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

Carole Biron

▶ **To cite this version:**

Carole Biron. 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. Archéologie et Préhistoire. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2019. Français. NNT : 2019BOR30032 . tel-02643016

HAL Id: tel-02643016

https://theses.hal.science/tel-02643016

Submitted on 28 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Bordeaux Montaigne

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

THÈSE DE DOCTORAT EN « SCIENCES ARCHÉOLOGIQUES »

Pigments et colorants dans l'art de l'estampe japonaise *ukiyo-e* (XVIII^{e} – XIX^{e} siècles)

Apports de l'imagerie hyperspectrale et de la spectroscopie infrarouge

Présentée et soutenue publiquement le 28 novembre 2019 par

CAROLE BIRON

Sous la direction des professeurs Rémy Chapoulie et Laurent Servant

Membres du jury

Rapporteurs

M. Christophe Marquet, Directeur d'études, École Française d'Extrême-Orient

Mme Maria João Melo, Professeure, Université Nouvelle de Lisbonne

Examinateurs

Mme Gwénaëlle Le Bourdon, Ingénieure de recherche, ISM, Bordeaux.

Mme Josefina Pérez Arantegui, Professeure, Université de Saragosse

Université Bordeaux Montaigne

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

THÈSE DE DOCTORAT EN « SCIENCES ARCHÉOLOGIQUES »

Pigments et colorants dans l'art de l'estampe japonaise *ukiyo-e* (XVIII^{e} – XIX^{e} siècles)

Apports de l'imagerie hyperspectrale et de la spectroscopie infrarouge

Présentée et soutenue publiquement le 28 novembre 2019 par

CAROLE BIRON

Sous la direction des professeurs Rémy Chapoulie et Laurent Servant

Membres du jury

Rapporteurs

M. Christophe Marquet, Directeur d'études, École Française d'Extrême-Orient

Mme Maria João Melo, Professeure, Université Nouvelle de Lisbonne

Examinateurs

Mme Gwénaëlle Le Bourdon, Ingénieure de recherche, ISM, Bordeaux.

Mme Josefina Pérez Arantegui, Professeure, Université de Saragosse

SOMMAIRE

VOLUME 1

Sommaire i

Avant-propos xiii

Remerciements xv

Liste des abréviations & acronymes xix

Repères chronologiques xxi

Introduction 3

CHAPITRE I Les « images du monde flottant ». Contexte de production et des techniques de fabrication des *ukiyo-e* 11

I.1. Ukiyo ou le monde flottant 13

I.1.1. Production picturale dans le Japon d'Edo et Meiji : œuvres imprimées et usage de la couleur 13

I.1.2. De la philosophie du « Monde flottant » aux images de la vie quotidienne - Naissance et essor de la production d'estampes *ukiyo-e* aux périodes Edo et Meiji (XVII^e – XIX^e siècle) 15

a. Naissance de l'estampe *ukiyo-e* : des rehauts peints aux estampes de brocart (2^e moitié du XVII^e – 2^e moitié du XVIII^e e siècle) 16

b. Des premières estampes de brocart à l'« Âge d'or » des *ukiyo-e* (2^e moitié du XVIII^e siècle) 19

c. XIX^e siècle : entre palette d'impression traditionnelle et intégration de nouveaux matériaux 22

I.2. *Ukiyo-e* et étude matérielle : Peintures et objets imprimés au Japon des époques Edo et Meiji 30

I.2.1. Système de production des *ukiyo-e* 30

a. Quelques aspects logistiques et économiques de la production des *ukiyo-e* 30

b. « The *ukiyo-e* quartet » 30

c. Organisation des ateliers : entre transmission orale et secrets d'ateliers 33

I.2.2. Étude matérielle des *ukiyo-e* 36

I.2.3. Autour des couleurs : entre cadre théorique des « Cinq Couleurs » et approche empirique des matériaux colorants 40

a. Brève introduction à la notion de couleur au Japon de la période d'Edo et de l'ère Meiji 41

b. Écrits sur la peinture de la période d'Edo 46

I.3. Matériaux et Techniques de l'estampe japonaise *ukiyo-e* 56

I.3.1. Étapes de réalisation d'une estampe 56

I.3.2. Matériaux employés dans la réalisation *d'ukiyo-e* 58

a. Bois gravés 58

b. Support : le papier japon 59

c. Apprêts et liants 62

d. Matériaux colorants 65

I.4. Synthèse intermédiaire 85

CHAPITRE II Approche méthodologique 87

II.1. Une étude matérielle des estampes rendue possible par l'évolution des techniques : du prélèvement aux mesures *in situ* sans contact 90

II.1.1. Des méthodes d'observation et du prélèvement 90

II.1.2. Aux stratégies analytiques non invasives 94

a. Spectroscopie d'absorption dans le visible et imagerie spectrale 97

b. Spectroscopie de diffusion Raman et analyse moléculaire 100

c. Fluorescence des rayons X 103

d. Spectrofluorimétrie 103

II.2. Spectroscopies infrarouges 106

II.2.1. La spectroscopie infrarouge : un regain d'intérêt récent 106

a. Premières études en spectroscopie infrarouge appliquées aux peintures 106

b. Infrarouge en mode réflexion : mesures sans contact et possibilité d'analyses *in situ* 107

II.2.2. Développements dans le proche infrarouge : analyses ponctuelles et imagerie hyperspectrale 109

a. Extension des analyses dans le proche infrarouge 109

b. Imagerie hyperspectrale 110

II.3. Approche méthodologique proposée 112

II.3.1. Stratégie analytique et méthodologie pour l'analyse des estampes japonaises *ukiyo-e*....112
II.3.2. Principes et mise en œuvre des méthodes 114
a. Observations microscopiques....114
b. Analyses spectroscopiques 115
c. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) 129
d. Traitements de données et chimiométrie 130
II.4. Matériaux de référence et préparation des échantillons en laboratoire : recettes et nuancier....134
II.4.1. Pigments de référence 134
a. Acquis dans le commerce....135
b. Production de pigments organiques en laboratoire 139
II.4.2. Réalisation des nuanciers 143
a. Choix des matériaux et de la constitution des nuanciers....143
b. Préparations annexes....144
c. Réalisation des nuanciers 146
II.4.3. Remarques techniques et matérielles....151
II.5. Synthèse intermédiaire....154
CHAPITRE III Échantillons modèles & recréations en laboratoire : des matériaux bruts aux couleurs des estampes 157
III.1. Résultats sur les modèles de laboratoire....159
III.1.1. Matériaux isolés....161
a. Papiers et liant....161
b. Caractérisation des matériaux colorants organiques....162
c. À propos des pigments inorganiques 176
III.1.2. Nuanciers 182
a. Nuanciers général et organique....183
b. Études de cas : détection de pigments à différentes concentrations et mélanges 220
III.2. Estampe *ukiyo-e* de référence.... 228
III.2.1. Description et observations macroscopiques 228
III.2.2. Identification des matériaux colorants 233

a. Localisation des points d'analyses 233

b. Résultats analytiques 235

c. Application des traitements statistiques 253

d. Imagerie hyperspectrale dans le visible et le proche infrarouge 255

III.2.3. Synthèse des matériaux colorants identifiés sur le triptyque Sakura 266

III.3. Synthèse intermédiaire 267

CHAPITRE IV Évolution de l'usage des pigments et colorants dans les *ukiyo-e* : étude de cas des estampes de la collection F. Torralba (Musée de Saragosse, Espagne) et contributions méthodologiques 269

IV.1. Applications aux estampes des époques d'Edo et Meiji de la collection Federico Torralba (Musée de Saragosse, Espagne) 271

IV.1.1. La collection d'Art Asiatique Federico Torralba 271

a. Historique de la collection et composition 271

b. Corpus d'estampes étudiées 273

c. État de conservation des estampes 275

IV.1.2. Identification des pigments et colorants 283

a. Matériaux colorants traditionnels et naturels (deuxième moitié du XVIII^e siècle – premier quart du XIX^e siècle) 289

b. Une « Révolution bleue » dans la palette de l'imprimeur ? (1830 – deuxième moitié du XIXe siècle 296

c. Une modernisation rapide de la palette de l'imprimeur (1880 – 1900) 306

IV.1.3. Synthèse sur l'usage des matériaux dans les estampes entre 1750 et 1900 313

IV.2. Apports méthodologiques 319

IV.2.1. Limitations et difficultés rencontrées lors de l'analyse en spectroscopie infrarouge des estampes 319

a. Les contraintes de l'analyse *in situ* 319

b. Les difficultés d'interprétation des données 321

IV.2.2. Application de la spectroscopie infrarouge : quels apports ? 324

Perspectives 331

Bibliographie 337

VOLUME 2 - ANNEXES

Annexe 1. Fiches Pigments et colorants 361

Encre de Chine 361

Description 361

Composition chimique 361

Méthode de préparation 361

Emploi 362

Blanc de coquille 363

Description 363

Composition chimique 363

Méthode de préparation 363

Emploi 364

Blanc de Plomb 365

Description 365

Composition chimique 365

Méthode de préparation 365

Emploi 366

Bois de Sappan 367

Description 367

Espèce et culture 367

Principes colorants 367

Méthode de préparation 368

Emploi 368

Carthame 371

Description 371

Espèces et culture 371

Principes colorants 372

Méthode de préparation 372

Emploi 379

Carmin / Cochenille 381

Description 381
Principes colorants 381
Méthode de préparation 381
Emploi 383
Garance japonaise 385
Description 385
Espèces et culture 385
Principes colorants 385
Méthode de préparation 386
Emploi 387
Autres sources de Garance 387
Garance des teinturiers (Rubia tinctorium L.) 387
Garance indienne / munjeet (Rubia cordifolia L. / rubia munjista Roxb.) 388
Minium / oxyde de plomb 389
Description 389
Composition chimique 389
Méthode de préparation 389
Emploi 390
Oxyde de fer/ Ocres rouge et brun 391
Description 391
Composition chimique 391
Méthode de préparation 391
Emploi 391
Rouges synthétiques 393
Description 393
Emploi 395
Sang-de-dragon 397
Description 397
Espèces et culture 397
Principes colorants 398

Méthode de préparation 398
Emploi 399
Vermillon / Cinabre 401
Description 401
Composition chimique 401
Méthode de préparation 401
Emploi 402
Bleu de Prusse 403
Description 403
Composition chimique 403
Méthode de préparation 403
Emploi 403
Comméline commune 405
Description 405
Espèces et culture 405
Composition chimique 405
Méthode de préparation 406
Emploi 407
Indigo japonais / Renouée des teinturiers 409
Description 409
Espèces et culture 409
Composition chimique/principes tinctoriaux 410
Méthode de préparation 410
Emploi 412
Curcuma 415
Description 415
Espèces et culture 415
Composition chimique 415
Méthode de préparation 415
Emploi 416

Gardenia 417
Description 417
Espèces et culture 417
Composition chimique 417
Méthode de préparation 418
Emploi 418
Gomme-gutte ou Jaune du Cambodge 419
Description 419
Espèces et culture 419
Composition chimique 420
Méthode de préparation : 420
Emploi 420
Karyasu 421
Description 421
Espèce et culture 421
Composition chimique 421
Méthode de préparation 421
Emploi 422
Kihada 423
Description 423
Espèces et culture 423
Composition chimique 423
Méthode de préparation 424
Emploi 424
Ocre jaune 425
Description 425
Composition chimique 425
Méthode de préparation : 425
Emploi 425
Orpiment / Sulfure d'arsenic 427

Description 427
Composition chimique 427
Méthode de préparation 427
Emploi 427
Sophora du Japon 429
Description 429
Espèces et culture 429
Composition chimique 429
Méthode de préparation 430
Emploi 430
Violets synthétiques 431
Description 431
Emploi 431
Annexe 2. Spectroscopies et principes théoriques 433
Notions d'oscillations 433
Phénomènes de réflexion 436
Notion de pseudo-absorption 438
Annexe 3. Préparations de pigment et de colorant de carthame 441
Recette 1 – Pigment : extraction directe 441
Recette 2 – Colorant : extraction à l'aide de tissu en coton 445
Recette 3 – Pigment : extraction directe après macération des pétales 449
Annexe 4. HSI SWIR – Images en fausses couleurs du nuancier général 451
Annexe 5. Résultats analytiques détaillés obtenus sur les estampes étudiées 455
49571_Harunobu 457
Brève description 457
Résultats analytiques 457
49577_Koryusai 463

Brève description 463
Résultats analytiques 463
49572_Koryûsai 469
Brève description 469
Résultats analytiques 469
49895_Eisen 473
Brève description 473
Résultats analytiques 473
49909_Senchô 477
Brève description 477
Résultats analytiques 477
49872_Kuniyoshi 481
Brève description 481
Résultats analytiques 481
52966_Hiroshige 487
Brève description 487
Résultats analytiques 487
49462_Hiroshige II 491
Brève description 491
Résultats analytiques 491
49225_Utamaro 495
Brève description 495
Résultats analytiques 495
49445_Utamaro 501
Brève description 501
Résultats analytiques 501
49148_ Koryûsai 505
Brève description 505
Résultats analytiques 505

49887_Chikanobu 511

Brève description 511

Résultats analytiques 511

49861_Yoshitoshi 517

Brève description 517

Résultats analytiques 517

49770_Shuntei 523

Brève description 523

Résultats analytiques 523

AVANT-PROPOS

Ce travail de thèse est le fruit des recherches menées pendant trois années au Centre de Recherche en Physique appliquée à l'Archéologie de l'Institut de Recherche sur les ArchéoMATériaux (IRAMAT-CRP2A, UMR CNRS 5060 Université Bordeaux Montaigne) et au sein du Groupe Spectroscopies Moléculaires de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM, UMR CNRS 5255 Université de Bordeaux). Il a été financé par l'Université Bordeaux Montaigne (ED 480 – École Doctorale Montaigne Humanités) grâce à une allocation du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation français.

Ces travaux de recherche doctorale s'inscrivent dans le cadre du projet de recherche porté par Floréal Daniel (IRAMAT-CRP2A) sur l'étude des matériaux colorants dans les estampes japonaises *ukiyo*-e pas des méthodes non invasives et portables. Ce projet s'insère dans le prolongement de recherches sur les peintures et le développement de méthodes portables et non invasives menée par l'IRAMAT-CRP2A, en collaboration avec l'ISM, depuis plus de 10 ans[1]. L'IRAMAT-CRP2A dispose d'une expérience de plus d'une quinzaine d'années sur l'étude des matériaux de la couleur (ocres préhistoriques, peintures de chevalet, peinture murale, enluminures, documents graphiques), concrétisée par le développement d'un parc analytique de laboratoire et de terrain non invasif et sans contact adapté à l'étude de ces objets fragiles, souvent conservés en musée.

L'idée de ce projet de recherche sur les estampes *ukiyo-e* a été initiée suite aux symposiums organisés en 2014 et 2015 entre les universités de Bordeaux (Idex – Initiative d'Excellence) et de Kyoto, dans le cadre d'un partenariat renforcé avec le Japon. Cette étude a pu voir le jour grâce à la coopération et les connexions fortes établies depuis de nombreuses années par l'IRAMAT-CRP2A avec l'université et le musée de Saragosse, ce dernier disposant d'une importante collection d'Art Asiatique.

Le projet a bénéficié de l'environnement et des ressources de plusieurs projets : *Aobana – colorants organiques des estampes japonaises ukiyo-e. Plantes tinctoriales procédés et analyse* (2018) et *Murasaki* (2019) (Fonds commun Nouvelle-Aquitaine/Aragon) co-portés par Floréal Daniel (IRAMAT-CRP2A) et Josefina Pérez Arantegui (Université de Saragosse), *Dayflower. Colours of the floating world* (partenariat Hubert Curien SAKURA entre la France et le Japon, 2018-2019) co-porté par Floréal Daniel (IRAMAT-CRP2A) et Keiko Kida (Center

1 Projet région Aquitaine Décors du bâti médiéval dans le Sud-Ouest, carreaux de pavement et dorure sur peintures murales, 2007-2010, porté par Ayed Ben Amara ; Projet région Aquitaine Étude multidisciplinaire des enluminures médiévales de la collection Marcadé (Trésor de la cathédrale de Bordeaux, 2012-2015, porté par Floréal Daniel ; Projet LaScArBx (Labex des Sciences Archéologiques de Bordeaux) HYPERSPECT. Imagerie hyperspectrale appliquée aux matériaux archéologiques (caractérisation, altérations, taphonomie), porté par Floréal Daniel.

for Conservation Science, Tokyo National Research Institute for Cultural Properties). Enfin, le support du labex bordelais des Sciences Archéologiques de Bordeaux (LaScArBx, Agence Nationale de la Recherche, programme Investissements d'avenir, ANR-10-LABX-52) a également été important au cours de ces trois ans en terme de valorisation, financement de missions, consommables et ressources humaines.

Ce travail de thèse a donc bénéficié d'un environnement de recherche privilégié, permettant de mener à bien les divers aspects abordés par le sujet proposé par Floréal Daniel dès le début du projet en 2016. Le sujet de thèse est construit autour de l'étude et de l'identification des matériaux colorants dans les estampes japonaises *ukiyo-e* de la collection F. Torralba du musée de Saragosse, mise à disposition pour les trois années d'étude, mais intègre également un fort aspect méthodologique en spectroscopie infrarouge pour l'identification des matériaux colorants. Par ailleurs, cette composante méthodologique fait suite aux travaux entrepris à l'IRAMAT-CRP2A sur les enluminures médiévales entre 2012 et 2015. Ces études ont permis le développement des analyses par spectroscopie infrarouge de manière non invasive et portable, qui a constitué le sujet de mon mémoire de recherche de Master.

REMERCIEMENTS

Ce travail n'aurait pu voir le jour et être mené à bien sans le concours de nombreuses personnes qui, durant ces trois ans, m'ont apporté leur aide et leur soutien ou qui ont accepté de partager une partie de leurs savoir et savoir-faire.

Je tiens à remercier en premier lieu les directeurs des deux laboratoires qui m'ont accueillie pendant mon doctorat : Pierre Guibert puis Philippe Lanos, directeurs de l'Institut de Recherche sur les Archéomatériaux (IRAMAT), et Éric Fouquet, directeur de l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM). Merci également à Rémy Chapoulie, directeur du Centre de Recherches en Physique Appliquée à l'Archéologie (IRAMAT-CRP2A), et Arnaud Desmedt, chef du Groupe Spectroscopie Moléculaire (ISM), qui m'ont plus particulièrement accueillie au sein de leurs équipes.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Maria João Melo et Christophe Marquet pour avoir accepté de rapporter ce travail, ainsi qu'à Josefina Pérez Arantegui et Gwénaëlle Le Bourdon d'avoir évalué et examiné cette étude.

Les recherches menées au cours de ces trois ans ont également bénéficié d'un important encadrement. Je tiens donc à remercier mes deux directeurs de thèse Rémy Chapoulie et Laurent Servant pour leurs conseils et leur aide constante depuis mon stage de master 2.

Ma reconnaissance va tout naturellement à Floréal Daniel, sans qui je n'aurai pu faire mon entrée dans le monde de la couleur et des pigments. Il a été à l'initiative de ce projet de recherche et à la conception du sujet de thèse. Un grand merci pour m'avoir accompagnée durant ces trois ans de travail, sa confiance, ses relectures patientes et avisées, pour son soutien sans faille dans la dernière ligne droite.

Mes remerciements s'adressent également à Gwénaëlle Le Bourdon pour son aide et son soutien au cours de mes pérégrinations « spectroscopiques » depuis mon master et les multiples explications qu'elle a pu me fournir, toujours avec patience et bienveillance. Nous avons passé ensemble un temps certain à comprendre et interpréter les résultats en infrarouge et en chimiométrie ! Je tiens aussi à remercier Aurélie Mounier, avec qui j'ai découvert le monde de l'hyperspectral, pour les multiples discussions enrichissantes au laboratoire et sur la route entre Bordeaux et Saragosse à propos des résultats, des analyses à mettre en œuvre et sur la gestion des manips *in situ*.

Leurs soutiens complémentaires et leurs encouragements m'ont permis de mener à bien mes recherches, de les valoriser et de les diffuser au travers de nombreuses communications et publications communes.

Au-delà de l'encadrement proche, j'ai pu bénéficier de nombreux conseils et remarques lors de mes comités de suivi de thèse. Je tiens donc à remercier sincèrement Josefina Pérez Arantegui, Christophe Marquet et Thierry Buffeteau d'avoir accepté de faire partie de ce comité et pour les discussions qui en ont découlé. Elles ont été constructives et ont nourri ma réflexion.

Cette étude a bénéficié de l'accueil, toujours simple et chaleureux, de l'équipe du musée de Saragosse. Je tiens donc à remercier le directeur du musée Isídro Aguilera Aragón, qui nous a autorisés à accéder aux estampes et à poser nos appareils dans les réserves de l'établissement. *Muchas gracias* à Nerea Díez-de-Pinos (je ne sais pas si mon espagnol s'est amélioré, mais je suis sûre que je le comprends mieux maintenant !), conservatrice-restauratrice, en charge de la collection d'estampes du musée. Elle s'est toujours montrée joviale et prévenante et a systématiquement cherché à soutenir nos analyses, parfois par le biais de montages improbables pour réaliser les mesures.

Mes remerciements vont également à David Almazán, historien de l'art à l'Université de Saragosse et spécialiste des estampes *ukiyo-e*, pour ses explications sur les estampes conservées au Musée de Saragosse.

Les recherches que j'ai menées se situent à l'interface de nombreuses disciplines : chimie, analyse des matériaux, histoire de l'art, histoire des techniques. J'ai eu ainsi l'occasion de travailler avec de nombreux chercheurs aux spécialités tout aussi diverses.

Le monde de l'estampe *ukiyo-e* et des matériaux colorants japonais a été pour moi une réelle découverte au début de ma thèse. J'ai pu combler mes lacunes sur la question grâce à deux missions au Japon et à un partenariat avec des collègues japonais. Je tiens donc à exprimer ma plus profonde gratitude à Keiko Kida (Centre for Conservation Science, Tokyo National Research Institute for Cultural Properties) et Mariko Ando (Musée National de Nara) pour leur accueil au Japon, leur sollicitude et l'énergie qu'elles ont déployée. En peu de temps, elles m'ont fait découvrir leur patrimoine imprimé et coloré grâce à la visite d'un atelier d'impression d'estampes, de studios de restauration (sculpture, peinture, laque) et d'une papeterie. Je remercie plus particulièrement Mariko qui a été un incroyable guide de sa ville de Nara !

Merci également à Ari Ide Ektessabi, professeur émérite de l'Université de Kyoto, et Setsuo Imazu, professeur à l'Université de Nara.

L'étude des matériaux colorants anciens au Japon conduit nécessairement à s'intéresser aux plantes tinctoriales. Un aperçu de cet univers complexe et magique de la transformation de feuilles, de fleurs ou de racines en couleurs chatoyantes et variées m'a été fourni par Sandrine Rozier, artiste teinturière et ancienne pensionnaire à la Villa Kujoyama à Kyoto. Nos discussions ont été riches de renseignements. Elle a permis des rencontres incroyables avec des teinturiers japonais comme Masaaki et Tomoko Aoki ou Yasuhiro Takahashi, tous

passionnés et passionnants. Ils ont été de véritables ressources vivantes sur les connaissances pratiques des matériaux colorants naturels.

Plus proche de nous, je tiens aussi à remercier Anne de la Sayette et Christine Brunet, du CRITT Horticole de Rochefort, pour nous avoir fourni des pigments organiques et des extraits de colorants de référence.

La réalisation des mesures et leur interprétation au cours de ce travail ont reçu le soutien, direct ou indirect, d'un certain nombre de personnes. Je remercie Christian Aupetit pour son aide lors des mesures à l'ISM ainsi que Sophie Sobanska et Damian Siepka, de l'ISM, Nathalie Dupuy, Sandrine Amat et Fabien Girard, de l'IMBE (CNRS - Aix Marseille Université) pour leur aide sur les traitements de données spectroscopiques et la chimiométrie. Merci également à Anne Delagnes et Alain Queffelec, du laboratoire PACEA (CNRS – Université de Bordeaux), pour nous avoir prêté le spectromètre infrarouge portable, indispensable pour cette étude. Ma reconnaissance va également à Laurence de Viguerie, du LAMS (CNRS - Université Pierre et Marie Curie) pour son aide lors d'un premier test en imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge.

Ces trois ans de thèse ont bénéficié d'un environnement de travail des plus agréables grâce au soutien de nombreux collègues, permanents et non permanents, avec qui j'ai pu travailler, discuter ou passer du temps lors de mission. Je tiens donc à remercier dans le désordre : Nadia, Ourida, Sophie, Petra, Maylis, Isabelle, Yannick, Pierre, Flavie, Claire…

Merci plus particulièrement aux doctorants et anciens doctorants du CRP2A avec lesquels j'ai pu partager cette incroyable aventure faite de découvertes permanentes, de stress périodiques, de joies inattendues, de doutes souvent, d'abattement parfois, d'espoir. Les pauses café et les fous rires autour d'un verre ont été de véritables soupapes de décompression, des moments précieux ! Merci à Marie-Claire, Léna, Brice, Arthur, Jean-Baptiste, Emmie, Estelle, Camille, Laura, Sri, Dante, Ninon.

Enfin, la vie continue en dehors du laboratoire. Je tiens donc à remercier mes proches et ma famille dont le soutien a été fondamental au cours de ses trois ans. Merci à Manon pour les « debriefs » plus ou moins réguliers, son soutien indéfectible et ses relectures. J'ai hâte de pouvoir relire ta thèse !

À mes parents et à mon frère, qui m'ont soutenue et épaulée durant ces longues études, merci tout simplement !

LISTE DES ABRÉVIATIONS & ACRONYMES

ACP	Analyse en Composantes Principales
CP	Composante Principale
CRP2A	Centre de recherches en Physique Appliquée à l'Archéologie
EDS	Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy
FORS	Fibre Optic Reflectance Spectroscopy
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HSI	Hyperspectral Imaging
IRAMAT	Institut de Recherche sur les Archéomatériaux
ISM	Institut des Sciences Moléculaires
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MIR	Moyen Infrarouge/Mid Infrared
MSI	Multispectral Imaging
NIR	Near Infrared
PACEA	De la Préhistoire à l'Actuel : Culture, Environnement et Anthropologie
PCA	Principal Component Analysis
PIR	Proche Infrarouge
PLS-DA	Partial Least Square Regression – Discriminant Analyses
SERS	Surface-Enhanced Raman Spectroscopy
SNV	Standard Normal Variate
SWIR	Short-Wave Infrared
VNIR	Visible-Near Infrared
XRF	X-Ray Fluorescence Spectroscopy

- **538 – 710 : Période Asakusa**
- **710 – 794 : Période de Nara**
- **794 – 1185 : Période de Heian**
- **1185 – 1333 : Période Kamakura**
- **1333 – 1573 : Période Muromachi**
- **1573 – 1603 : Période Momoyama**
- **1603 – 1868 : Période d'Edo**
    - *1638 : Expulsion des étrangers – période d'isolation*
    - *1661 : Publication du Ukiyo monogatari d'Asai Ryôi*
    - *v. 1700 : premiers rehauts peints sur les estampes ukiyo-e*
    - *1720 : importation de livres étrangers autorisée*
    - *v. 1744 : « invention » du kentô – premières benizuri-e*
    - *v. 1764 : premières nishiki-e*
    - *1820 – 1830 : intégration du bleu de Prusse dans les ukiyo-e*
    - *v. 1854 : ouverture du pays*
- **1868 – 1912 : Ère Meiji**

« Le Japon nous envoyait alors en vrac poteries, laques, étoffes, bronzes, objets d'art de toute sorte, des livres illustrés et surtout des estampes en couleurs qui faisaient notre enchantement. C'étaient des gravures sur bois, imprimées non pas comme chez nous avec des couleurs à l'huile, mais avec des couleurs à l'eau, tirées sans presse, à la main. Et c'est ainsi que j'avais résolu d'imprimer celles que je voulais graver. Mais par quels moyens ? J'en ignorais les tours de main d'encrage, d'impression, de repérage, et je me mis à chercher. »

Henri Rivière, *Les détours du chemin : souvenirs, notes et croquis* 1864 - 1951 [2].

[2] Henri Rivière, *Les détours du chemin : souvenirs, notes et croquis 1864 - 1951*, éd. par Philippe Le Stum, Equinoxe (Saint-Rémy-de-Provence, 2004), 65.

INTRODUCTION

Le XVII^e siècle a vu naître au Japon une nouvelle forme artistique d'expression basée sur l'impression d'estampes dites « *ukiyo-e* », dépeignant la vie quotidienne urbaine de la classe marchande émergente. Elles sont obtenues suivant une technique millénaire venue de Chine par impressions successives (motif puis couleurs) sur du papier à l'aide de planches de bois gravées en taille d'épargne qui laisse les parties à imprimer en relief. Ces images, produites en grande quantité et pour la plupart à bas prix, insérées dans des livres imprimés ou bien sur feuilles libres sont de véritables fenêtres sur le quotidien japonais de la période Edo (c.1600 – 1868) et de l'ère Meiji (1868 – 1912).

La période d'Edo qui s'ouvre au début du XVII^e siècle est une époque de paix intérieure au Japon imposée par le shogun (ou généralissime), chef militaire détenant le pouvoir dont la résidence se trouve à Edo (actuelle Tokyo), au prix d'une fermeture économique presque totale de l'archipel nippon. Le Japon est alors un état « fédéral » organisé en provinces appelées daimiats, contrôlées par des daimyos (seigneurs régionaux, propriétaires terriens) (Figure 0.1). Ces régions sont de tailles variables, d'une petite ville à un vaste territoire où le château est le cœur administratif. Les daimyos sont placés sous l'autorité directe du shogun Tokugawa. La période d'Edo est une phase d'essor urbain qui voit le développement de grands centres parmi lesquels Kyo (aujourd'hui Kyoto), Osaka et Edo. La classe marchande (*chonins*) s'enrichit et se développe. L'intérêt de cette bourgeoisie urbaine se porte sur de nouvelles activités de loisir. Une sorte de « société parallèle » friande de plaisirs éphémères, le « monde flottant » ou *ukiyo*, se développe, basée sur les divertissements offerts par les maisons vertes (quartiers de plaisirs, courtisanes), le théâtre populaire *kabuki* ou les combats de *sumo*.

Dans ce nouveau cadre, se développe une production artistique spécifique, tant dans la poésie, la littérature ou l'art pictural. Une nouvelle iconographie, illustrant ce monde flottant, voit le jour pour répondre à cette nouvelle demande[3]. Les *ukiyo-e,* littéralement image (*e*) du monde flottant (*ukiyo*), ont pour principaux thèmes des sujets familiers et populaires tels que des portraits d'acteurs de théâtre populaires *kabuki*, de belles femmes (*binjin-ga*), des scènes de vie urbaine ou de paysage qui vont évoluer en parallèle des changements et bouleversements politiques, économiques et sociaux que le Japon va connaitre au cours des trois siècles de production des estampes (entre le XVII^e et le XIX^e siècle).

Cette période est précédée par la mise en place d'une politique isolationniste dans le pays à partir de l'expulsion des étrangers en 1638. Le système shogunal bascule complètement dans

[3] Seiichirô Takahashi et Ryôzô (trad.) Matsumoto, *The evolution of ukiyoé : the artistic, economic and social significance of Japanese wood-block prints* (Yokohama: H. Yamagata, 1955).

les années 1850 avec l'ouverture économique forcée du pays par le Commodore Perry, marin américain. À partir de ce moment, le Japon lie des relations commerciales avec les grandes puissances occidentales (États-Unis, Grande-Bretagne, France) et connait une phase de modernisation et d'occidentalisation abrupte.

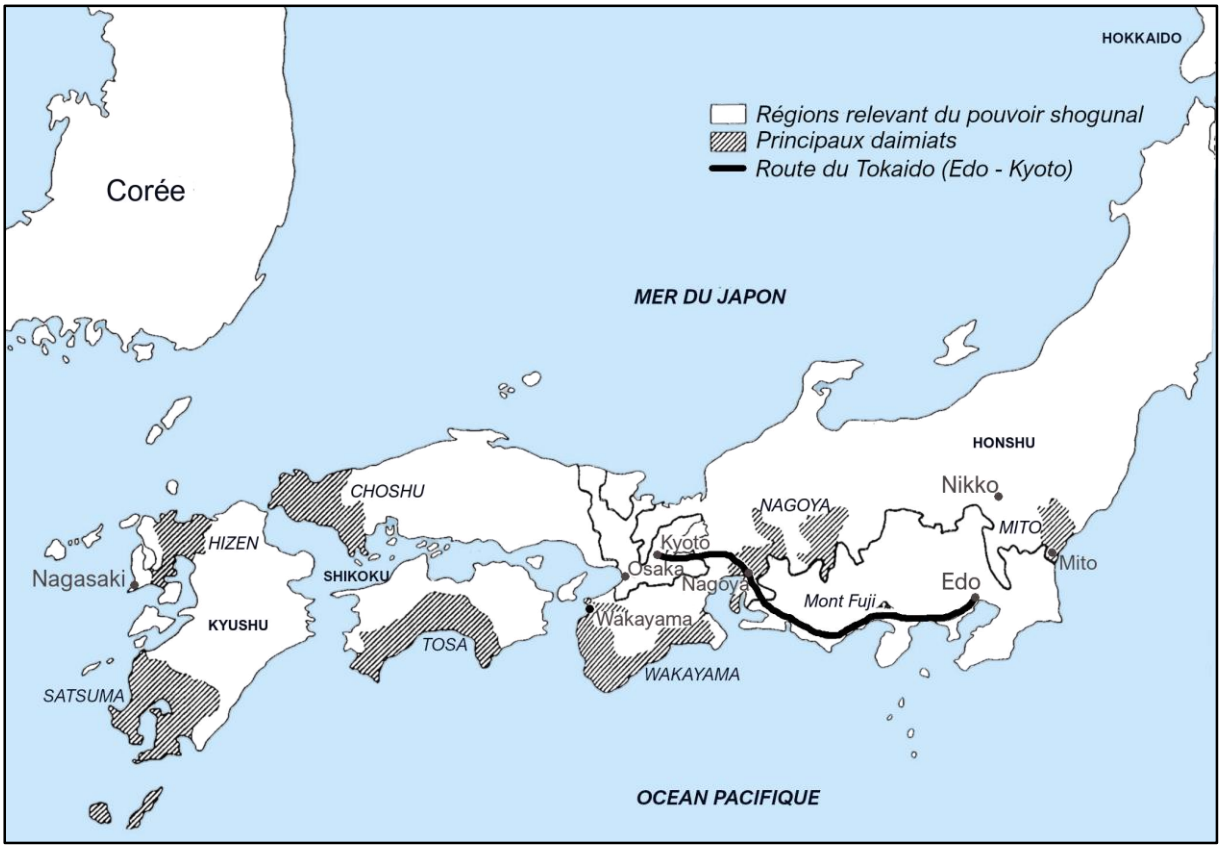


Figure 0.1. Carte du Japon à l'époque d'Edo (d'après Reischauer, 1997, p.98-99)

Tout au long de la période de production des estampes *ukiyo*-e, ces changements sont reflétés par l'iconographie. Reproduisant des scènes et des moments du quotidien, il s'agit de l'expression la plus directe des modifications qui s'opèrent dans la société. Les représentations s'adaptent au monde qui change autour des artistes *ukiyo-e,* mais également à la mode et à la demande du public.

Les premiers thèmes évoquaient les belles femmes et courtisanes, des scènes érotiques ainsi que les acteurs de théâtre. Les artistes vont enrichir progressivement les programmes iconographiques. Une première évolution est perceptible aux alentours de 1725 avec l'arrivée d'une nouvelle génération d'artistes, avec l'augmentation du nombre d'éditeurs et grâce à la popularité croissante des estampes *ukiyo-e*. Les artistes sortent des sentiers battus et s'emparent de sujets précédemment réservés aux livres tels que des scènes issues du célèbre roman du *Dit du Genji* ou encore des scènes quotidiennes de vendeurs de rue [Jenkins, 2005]. À partir du XIX^{e} siècle, les paysages vont devenir un genre prisé et atteignent leur âge d'or avec

les œuvres d'Hokusai ou d'Hiroshige. Souvent critiquées pour leur qualité moindre, les estampes produites à l'époque Meiji suivent les évolutions profondes de la société japonaise. En effet, depuis 1868, le pays est entré dans une phase de modernisation et d'occidentalisation, parfois forcenée, ce qui se traduit dans les représentations de villes modernes et d'évènements historiques. Cette évolution s'accompagne également de l'importation de nouvelles technologies, notamment de moyens de reproduction mécaniques (photographie, lithographie), mais surtout de nouveaux matériaux issus de l'industrie chimique, dont des pigments et des colorants.

Les estampes *ukiyo-e* ont donc été réalisées à une période de transition, durant laquelle le Japon change, évolue et entame sa modernisation. Ce phénomène, perceptible dans l'iconographie, l'est-il du point de vue des techniques ? La xylographie est une technique plusieurs fois centenaire au Japon, quelles places tiennent la tradition et l'innovation dans la production des estampes ? Y a-t-il eu des adaptations dans le processus d'impression, notamment du point de vue des couleurs pour suivre les tendances et modes en perpétuelles évolutions ?

Ici, ce n'est pas seulement l'art de l'estampe qui nous intéresse, mais bien l'art de produire des estampes. Ce sont les savoir-faire transmis ou intégrés par les différents artistes et artisans participant à la production des estampes sur lesquels nous souhaitons nous pencher. Cet intérêt part du constat du peu de documentation disponible sur les matériaux spécifiquement mis en œuvre dans les estampes *ukiyo-e* alors qu'il s'agit d'œuvres reproduites en plusieurs milliers d'exemplaires, conservées dans de très nombreuses collections. En fin de compte, les recherches se sont peu intéressées à l'aspect matériel des estampes.

Le processus de fabrication de l'estampe est bien documenté grâce à la transmission des méthodes au sein des ateliers, aujourd'hui encore en activité, à l'université[4] ou au sein d'institutions spécialisées[5]. De nombreuses publications décrivent le travail en atelier, la subdivision du travail entre les différents artisans spécialisés et les matériaux utilisés, du type de bois à graver à la qualité de papier préférée aux différentes époques de production des estampes *ukiyo-e,* de l'impression des couleurs. Cependant, force est de constater que la plupart du temps, les mentions relatives aux matériaux colorants sont rares ou inexistantes. Les connaissances artisanales relatives aux matériaux ne se sont pas transmises jusqu'à nous. L'adaptation des artistes et artisans aux tendances et à la consommation de masse des

[4] Nous pouvons citer à titre d'exemple les enseignements d'Akira Kurosaki à l'Université Kyoto Seika, dans le département impression et fabrication de papier

[5] Comme la fondation Adashi, établie en 1994, qui a pour objectif de promouvoir et préserver les techniques d'impression par planches de bois (xylographiques) par le biais de la recherche, du support de l'activité artisanale et de la valorisation des résultats auprès du grand public (https://foundation.adachi-hanga.com/en/)

estampes a initié une évolution des pratiques et des gestes au cours du temps tout en préservant la technique millénaire d'impression par planches de bois. Nous pouvons nous étonner qu'à cette époque où tous les moyens modernes permettant de documenter les techniques (écriture, imprimerie, photographie) existent, peu d'informations nous soient parvenues sur le processus de préparation et d'utilisation des couleurs au sein des ateliers malgré les manuels de peinture. Notre ambition réside dans le fait que les analyses permettent de dresser un véritable panorama des couleurs employées.

Les apports d'une étude matérielle sont multiples et viennent en renfort des études menées jusqu'à présent par les historiens de l'art. Les pigments et colorants peuvent être porteurs de renseignements sur les techniques mises en œuvre. Identifier les matériaux colorants permet également de renseigner les ressources et matières premières à disposition des artisans au moment de la réalisation de l'estampe. Cela peut également être révélateur de choix opérés par ces artisans ou par l'artiste pour la réalisation d'un motif : si deux pigments bleus étaient disponibles, quelle signification matérielle, technique, esthétique, économique, voire symbolique, revêt le fait de choisir tel pigment plutôt que tel autre ?

L'étude des matériaux peut également caractériser des pratiques spécifiques dans un cadre chronologique déterminé. Par ailleurs, certaines ressources n'étaient pas disponibles à toutes les époques. Il est également envisageable de proposer un cadre de l'usage des matériaux colorants en fonction d'une chronologie permettant d'aider à l'étude générale des estampes.

Enfin, la dégradation des estampes est avant tout une question de matériaux. Ce sont eux qui se détériorent dans le temps, naturellement ou suivant certains facteurs aggravants (lumière, humidité, etc.). Les connaitre améliore les capacités à mettre en place des protocoles de conservation préventive efficients et particulièrement adaptés aux objets.

Plusieurs questions se posent donc à propos des estampes *ukiyo-e* :

- *Les pratiques d'impression artisanales se sont transmises jusqu'à nous, ce qui n'est manifestement pas le cas des savoir-faire sur les couleurs. Qu'en était-il à la période d'Edo et à l'ère Meiji ?*
- *Quand se sont opérés les changements ? Correspondent-ils à des périodes spécifiques de l'histoire du Japon ?*
- *Du point de vue des matériaux, y a-t-il un usage préférentiel de certains matériaux parmi ceux à la disposition des artisans ?*
- *Comment sont-ils mis en œuvre ? Sous quelle forme (liquide, solide, en mélanges) ?*

- *Étudier les pigments et colorants c'est également avoir la possibilité de mettre en évidence certaines pratiques particulières telles que l'usage préférentiel d'un type de matériau pour tel type de représentation ?*

  Lors de l'étude des matériaux, il est important de garder à l'esprit le fait qu'il puisse y avoir une portée symbolique, une signification particulière liée à la couleur ou à la matière. Cependant, dans le cas des estampes japonaises, il convient de conserver un certain recul et de mettre de côté nos conceptions occidentales relatives à la couleur et à ses éventuelles significations. Le cadre culturel et symbolique japonais est complètement différent. Très peu d'études sur les conceptions des couleurs au Japon existent et aucune ne s'est jusqu'à présent penchée sur les estampes, certainement du fait du peu de données matérielles actuellement publiées.

Cependant, avant de pouvoir envisager de répondre à ces questions, il faut être en capacité d'identifier les matériaux. Les estampes sont des objets relativement fragiles actuellement conservés dans des musées. Il est donc exclu de réaliser le moindre prélèvement sur ces œuvres. Il n'est également pas possible de les déplacer jusqu'au laboratoire pour des raisons évidentes de bonne conservation des œuvres. D'autres questions, d'ordre méthodologique, émergent alors :

- *Existe-t-il des méthodes portables et non invasives permettant d'identifier les matériaux colorants ?*

  Une première réponse partielle peut être apportée à cette question grâce aux travaux et publications et à l'expertise du laboratoire IRAMAT-CRP2A sur ce type d'analyse appliquée aux peintures, précédemment cités. De nombreuses techniques adaptées aux analyses sans contact et non invasives sur les objets du patrimoine se sont développées ces dernières années. Des méthodologies impliquant des méthodes spectroscopiques, telles que la spectroscopie de réflectance dans le visible, la spectroscopie Raman ou la spectroscopie de fluorescence de rayons X, permettent d'identifier de nombreux matériaux. Elles présentent cependant des limites dans le cas de mélanges de pigments ou bien sur les matériaux organiques.

  À partir de ces constats, la spectroscopie infrarouge est apparue comme une technique d'analyse complémentaire intéressante. Ce constat fait suite aux résultats positifs obtenus sur des enluminures médiévales durant notre mémoire de master [Biron, 2015]. Par ailleurs, les récents développements dans les techniques d'imagerie hyperspectrale offrent des perspectives prometteuses et particulièrement adaptées à l'analyse des estampes.

- *Quels types d'information peut-on obtenir ?*
- *Quelles en sont les limites ?*

Pour répondre à ces nombreuses questions, le travail mené s'est organisé suivant quatre objectifs.

Le premier, qui nous est rapidement apparu indispensable, a consisté à faire la synthèse des connaissances actuellement disponible dans la littérature sur les matériaux colorants utilisés au Japon à la période d'Edo et à l'ère Meiji. Ce préalable à toute étude matérielle consiste à compulser les documents écrits disponibles. La littérature à ce propos est essentiellement composée d'études récentes, datant pour la plupart de moins de quarante ans, sur les analyses menées sur des objets patrimoniaux polychromes japonais (peinture sur tissus, sur papier, textiles teints, sculpture, estampes dans une moindre mesure). Le développement des textes imprimés au cours de la période d'Edo a favorisé la publication de traités et manuels de peinture par certains peintres japonais. Quelques renseignements sur les matériaux peuvent y être recueillis. Enfin, notre méconnaissance de la langue japonaise a constitué une limite certaine à l'accès aux sources primaires d'informations à ce propos. Pour pallier ces manques, deux voyages au Japon dans le cadre d'un partenariat Hubert Curien France-Japon (Sakura) ont permis de collecter de nombreuses informations. Nos partenaires japonaises, Keiko Kida (Tokyo National Research Institute for Cultural Properties) et Mariko Ando (Musée National de Nara) respectivement spécialisées dans le papier et les planches d'impressions d'estampes, nous ont apporté de nombreuses ressources documentaires et pratiques. Il nous a ainsi été donné l'occasion de rencontrer des chercheurs sur les matériaux colorants et les estampes *ukiyo-e*[6], artisans teinturiers[7] et imprimeurs[8], des restaurateurs du patrimoine enseignant à la Tokyo University of the Arts. Nous avons pu constater directement que les artisans imprimeurs et teinturiers ne disposent plus des connaissances des artisans de la période d'Edo[9]. Ils peuvent

[6] Riyo Kikuchi (Senior researcher. Tokyo national research institute for cultural properties. Department of intangible cultural heritage) qui effectue des recherches sur la comméline commune.
Asuka Yamato (Assistant, Tokyo University of the Arts, Japanese Painting Conservation Laboratory) spécialisée sur l'étude et l'analyse de *nishiki-e*

[7] Maasaki et Tomoko Aoki, Boutique-atelier : tezomeya 456-2F, Sasaya-cho, Nakagyou-ku, Kyoto-shi, Kyoto 604-0983 Japan
Takahasi Yasuhiro, Hirohiro Natural Dye, Daimonnzicyo Nakagyouku Kyoto 604-8315 Japan

[8] La localisation de l'atelier est maintenue secrète. Il n'a pas été possible d'obtenir plus d'information sur cet atelier auprès de nos partenaires japonais.

[9] La connaissance matérielle s'est perdue, mais la tradition de certains noms se poursuit. Ainsi, il nous a été donné l'occasion de rencontrer un artisan imprimeur d'estampe suivant la technique xylographique à Kyoto. Ce dernier imprimait à ce moment-là des papiers marqués d'un sceau rouge. Traditionnellement le sceau est réalisé à l'aide de vermillon, également appelé *shu*. Or, le vermillon, qui contient du mercure et de l'arsenic, est hautement toxique et aujourd'hui peut ou plus utilisé. Il semblerait étonnant que son emploi se soit poursuivi jusqu'à présent. Le terme *tan* a pu, par tradition orale, se poursuivre, mais le matériau changer pour un pigment moderne, d'une teinte similaire, moins toxique.

même avoir certains *a priori* qui peuvent modifier la perception de la palette disponible à cette époque. Ainsi, nous avons pu causer l'incrédulité d'artisans teinturiers japonais quand nous leur avons demandé si du carthame rouge pouvaient être utilisé dans les estampes. Le carthame rouge peut servir de pigment dans les peintures et estampes, son usage a été prouvé par des analyses, mais il est surtout employé en teinture, comme colorant relativement onéreux. Pour un teinturier, il n'est donc pas concevable qu'un colorant aussi cher puisse être utilisé dans des œuvres aussi peu luxueuses. Cette première approche a pour but d'établir une liste de matériaux plausibles, d'essayer d'en cerner l'usage et, leur fabrication et d'établir, si possible, le cadre pratique et théorique de l'emploi de ces matériaux à la période d'Edo et à l'ère Meiji.

Pour pouvoir mener à bien notre travail, le deuxième objectif est la mise en place d'une approche méthodologique adaptée à l'étude matérielle des estampes *ukiyo-e*. Les estampes *ukiyo-e* sont actuellement conservées dans des musées ce qui impose des contraintes analytiques particulières. En effet, outre le fait qu'il s'agisse d'œuvres fragiles, il n'est généralement pas permis de réaliser des prélèvements et les œuvres ne sont pas transportables du musée au laboratoire. Il faut donc mettre en œuvre des méthodes non invasives et sans contact. Nous avons mentionné l'intérêt de la spectroscopie infrarouge pour ce type d'application. Les derniers développements techniques permettent d'avoir accès à divers spectromètres dans le proche et le moyen infrarouge respectant les contraintes citées précédemment (spectroscopie en réflexion, Fibre Optic Reflectance Spectroscopy – FORS, imagerie hyperspectrale).

Le troisième objectif découle du précédent. En effet, définir une méthode utile ne signifie pas qu'il est possible de l'appliquer directement sur les œuvres, mais surtout que nous serons en capacité de comprendre et d'interpréter les résultats obtenus. Il est généralement nécessaire d'avoir un référentiel, une base de données, à laquelle confronter les résultats obtenus sur les œuvres, dont la composition nous est inconnue. Une importante partie de ce travail consistait donc au développement méthodologique de la spectroscopie infrarouge spécifiquement pour l'application aux estampes *ukiyo-e*. Ce développement devait passer par la construction d'une base de données dédiée, à partir de la liste de matériaux établie lors de la réalisation du premier objectif. Une attention particulière a été portée sur les matériaux colorants organiques, dont l'identification, de manière non invasive et sans contact, reste actuellement difficile. Des références de matériaux colorants et des nuanciers ont ainsi été fabriqués en laboratoire dans ce but. L'analyse de ces références ont permis de définir les paramètres d'acquisition les plus adaptés pour obtenir des résultats exploitables sur les estampes.

Enfin, nous avons eu accès à une collection d'estampes japonaises *ukiyo-e* datées entre 1750 et 1900, actuellement conservées au Musée de Saragosse (Espagne). Ces *ukiyo-e* ont été

réunies par Federico Torralba (1913 – 2012), collectionneur et historien de l'art espagnol, dans le cadre de la constitution d'une collection dédiée à l'Art Asiatique. Quinze estampes sur une centaine ont été rigoureusement sélectionnées avec l'aide de David Almazán, historien de l'art à l'Université de Saragosse qui a étudié la collection, et des collègues japonaises Keiko Kida, Mariko Ando et Junko Akiyama, afin d'être analysées pour identifier les matériaux colorants employés. Le choix de ces estampes a procédé de plusieurs critères : représentativité chronologique des diverses périodes couvertes par les œuvres de la collection ; diversité des couleurs imprimées ; attribution à divers artistes et éditeurs. Les résultats de cette étude matérielle ont permis de suivre l'évolution des matériaux colorants et de leur usage dans les estampes offrant la possibilité de proposer une chronologie de l'usage des pigments et colorants dans les *ukiyo-e*.

CHAPITRE I LES « IMAGES DU MONDE FLOTTANT ». CONTEXTE DE PRODUCTION ET DES TECHNIQUES DE FABRICATION DES *UKIYO-E*

I.1. UKIYO OU LE MONDE FLOTTANT

Le terme *ukiyo-e* signifie littéralement image (*e)* du monde flottant (*ukiyo*) et désigne les estampes produites entre le XVII^e^ et la fin du XIX^e^ siècle. Ce monde flottant a pour la première fois été défini par Asai Ryoi (1612 - 1691), écrivain et prêtre bouddhiste japonais, dans ses *Contes du monde flottant* (*Ukiyo monogatari*) publiés en 1661 [Bayou, 2011] :

> *« Vivre uniquement le moment présent, se livrer tout entier à la contemplation de la lune, de la neige, de la fleur de cerisier et de la feuille d'érable […] ne pas se laisser abattre par la pauvreté […], mais dériver comme une calebasse sur la rivière, c'est ce qui s'appelle ukiyo. »*

Initialement lié à la conception bouddhique de l'instabilité de la vie et du moment présent, le terme *ukiyo* prend rapidement une dimension plus matérielle, s'attachant à dépeindre la vie quotidienne de la classe marchande et urbaine japonaise émergente, friande de divertissements et de plaisirs éphémères. Ainsi, les principaux thèmes abordés par les *ukiyo-e* concernent les belles femmes (*bijin-ga*), les courtisanes des quartiers de plaisirs (ou Maisons Vertes) et les acteurs de théâtre populaire *kabuki*.

Les estampes *ukiyo-e* sont produites dans un contexte particulier voyant la mise en place d'une société commerçante et citadine dans les trois grandes villes de l'archipel, Edo (actuelle Tokyo), Kyoto et Osaka. Au cours du XIX^e^ siècle, des changements profonds s'opèrent également au moment de l'ouverture économique, forcée par le Commodore américain Perry en 1853 et ses « bateaux noirs », et de l'occidentalisation, voulue rapide par le gouvernement, dans la seconde moitié du XIX^e^ siècle. Avant tout développement sur les analyses physico-chimiques mises en œuvre au cours de cette étude, il convient de dresser les grandes lignes du paysage de création et de production de ces œuvres tirées en plusieurs milliers d'exemplaires à des fins commerciales et aujourd'hui considérées comme œuvres d'art, ayant toute leur place dans un musée.

I.1.1. Production picturale dans le Japon d'Edo et Meiji : œuvres imprimées et usage de la couleur

La réalisation de peintures et d'œuvres colorées est attestée par l'emploi de pigments au Japon depuis la Protohistoire [Yamasaki & Emoto, 1979]. Les premières œuvres sont des peintures murales réalisées dans les tombes (Tombe d'Ôtsuka, milieu du VI^e^ siècle, Tombe Takamatzuka, VII-VIII^e^ siècle) ou après l'introduction du bouddhisme au Japon au VI^e^ siècle, dans les temples bouddhistes. Les premières peintures sur papier ou sur soie apparaissent au VIII^e^ siècle (rouleaux peints ou e*makimono*).

De grandes écoles dominent la scène artistique et répondent aux commandes de la cour impériale et du shôgun. L'école Kanô, active du milieu du XV^e^ à la fin du XIX^e^ siècle, est la plus prestigieuse, puis vient l'école Tosa, protégée par la cour impériale. La pratique artistique des deux écoles est fortement influencée par le continent et se fonde sur des canons chinois, peinture basée sur l'emploi de l'encre et de lavis, qui cherche à développer un style plus ou moins japonais. Au contraire, l'école Rinpa cherche à se défaire de ses canons pour proposer une production typiquement japonaise (*yamato-e*).

D'autres courants existent tels que l'école du Sud, la peinture des lettrés (*bunjinga*) venant directement de Chine et basée sur la maîtrise presque unique du pinceau et de l'encre, ou encore la peinture occidentale, dite « peinture hollandaise », cherchant à reproduire les objets venus d'Occident, ainsi que les nouvelles techniques (perspective cavalière, peinture à l'huile, etc.) sans prendre toutefois une importance capable de concurrencer les autres productions.

La production graphique de l'époque d'Edo s'exprime à travers la peinture, mais aussi, et sans doute de manière plus large, par le biais d'images peintes et/ou imprimées sur feuilles libres ou dans des livres illustrés. Ces courants plus populaires appartiennent plus au domaine de l'« imagerie », comme le souligne Christophe Marquet à propos du type particulier des « images d'Ôtsu » [Marquet, 2011]. Ces images peintes, à thématique bouddhique, mais également profane, étaient vendues aux pèlerins dans la ville d'Ôtsu et ses environs, étape de la route du Tokaido reliant Edo à Tokyo (Figure 0.1).

Cette imagerie populaire se développe grâce à la technique de xylographie[10]. Elle se retrouve largement dans les livres de l'époque qui contiennent pour la plupart des illustrations, en association avec le texte, dont les tirages à large audience, initialement limités à 1000 ou 2000 exemplaires, pouvaient atteindre les 10 000 exemplaires en cas de succès [Macé & Macé, 2006, 175]. Cette association du texte et de l'image remonterait au XI^e^ siècle et à la rédaction du *Dit du Genji* (*Genji monogatari*) par Dame Murasaki Shikibu [Gen, 2011]. Des livres à visée populaire sont imprimés tels que les *yomihon*, livre à lire à haute voix (ou livres de lecture), ou les *ehon*, « livres illustrés » qui contrairement aux *yomihon*, étaient conçus pour être vus. À ces livres s'ajoutent également les « récits à quatre sous » (*kusa-zôshi*), regroupant plusieurs textes de la littérature populaire (contes pour enfants, récits héroïques, historiques, parodies, *etc.*) imprimés sur papier recyclé et largement illustrés, parfois par des imagiers appartenant à l'école *ukiyo-e* [Gen, 2011].

C'est dans ce contexte que l'école *ukiyo-e* émerge. Il s'agit d'un courant de production d'images concernant aussi bien les estampes que des peintures sur soie ou papier. Les *ukiyo-e*

[10] La xylographie est une technique de gravure sur bois en relief permettant l'impression de textes ou images.

peuvent prendre différentes formes : rouleaux, feuilles volantes, livres imprimés. Les thèmes abordés, majoritairement des courtisanes et des acteurs de *kabuki*, des scènes quotidiennes et de mœurs urbaines prennent leur source dans les productions picturales de Kyoto des écoles Kanô et Tosa à la fin du XVI^e^ siècle [Macé & Macé, 2006, p. 212] et connaissent un vrai succès à partir du XVIII^e^ siècle. Les estampes, produites en grande quantité, ont été mieux conservées que les peintures, issues de commandes privées.

L'image occupe une place prépondérante. Les artistes ne sont pas cantonnés à la production des seules estampes de genre *ukiyo-e*. Ils sont généralement peintres et peuvent participer à la conception de livres illustrés. Si les œuvres peintes sont produites en petite quantité, quand ce ne sont pas des œuvres de commandes uniques, l'impression permet l'essor des documents graphiques et favorise leur diffusion, ce qui profite largement au courant *ukiyo-e* jusqu'à la fin du XIX^e^ siècle. En effet, l'occidentalisation voulue par les dirigeants de l'ère Meiji (1868 – 1912), se traduit par une « modernisation » et l'importation de nouvelles techniques et technologies, telles que la photographie ou des moyens de reprographie plus rapides que l'impression traditionnelle avec des planches de bois gravés. Cette évolution conduit au déclin de l'*ukiyo-e*, amorcé pour certains, du point de vue de la qualité artistique des images, dès le début du XIX^e^ siècle [Takahashi, 1955].

I.1.2. De la philosophie du « Monde flottant » aux images de la vie quotidienne - Naissance et essor de la production d'estampes *ukiyo-e* aux périodes Edo et Meiji (XVII^e^ – XIX^e^ siècle)

Après avoir dressé de manière très succincte le contexte historique et artistique de l'époque de production des estampes *ukiyo*-e, notre propos se focalise plus particulièrement sur l'évolution des estampes. Les artistes de l'école *ukiyo-e* sont à l'origine et à la conception de peintures, estampes et livres illustrés. Néanmoins, le corpus étudié dans le cadre de ce travail concerne essentiellement la production d'estampes et, dans une moindre mesure, de livres illustrés imprimés. Ces derniers proposent notamment à partir du XIX^e^ siècle des illustrations riches et colorées à l'instar des estampes sur feuillets libres parfois signées par des noms célèbres de l'estampe *ukiyo-e* comme Hokusai [Gen, 2011].

Nous laisserons donc de côté à partir de maintenant les peintures, qui ne font pas partie de notre corpus d'étude, excepté quand il sera question de confronter les matériaux.

Dans cette partie, au contraire de la plupart des ouvrages sur la question, le propos n'est pas de faire l'histoire de l'*ukiyo-e* à travers les artistes, mais de dresser une chronologie de l'évolution de ces objets à travers les innovations techniques et matérielles qui ont été mobilisées pour leur création.

a. Naissance de l'estampe *ukiyo-e* : des rehauts peints aux estampes de brocart (2e moitié du XVIIe – 2e moitié du XVIIIe e siècle)

L'utilisation de l'impression afin de produire des images a longtemps été restreinte, voire réservée, aux monastères bouddhiques afin de réaliser des images religieuses. Les images et livres à caractère profane sont rares avant le XVIIe siècle, et sont généralement issus de publications privées, à l'instar des premiers traités de sciences et de médecine [Delay, 2012].

L'évolution des thématiques représentées dans les estampes imprimées qui conduit à la production des premières *ukiyo-e* relève de plusieurs facteurs qui concordent dans le courant du XVIIIe siècle. Le contexte culturel à la fin du XVIe siècle et début du XVIIe siècle est favorable. L'ère Genroku (1688-1704) correspond à une période de prospérité économique, de libéralisation des mœurs (quartiers de plaisirs et Maisons Vertes, théâtre *kabuki*) et d'effervescences culturelles qui va impacter le milieu de la littérature et de l'impression d'ouvrages, par l'importation de livres chinois notamment.

Des images peintes de la vie quotidienne, thématique abordée par quelques peintres des écoles Kanô et Tosa, connaissent un certain succès à Kyoto à la fin du XVIe siècle. Face à la demande croissante de la population urbaine, la technique d'impression est choisie afin de pouvoir produire de nombreuses pièces en moins de temps (Figure I.2) [Macé & Macé, 2006, p. 213].

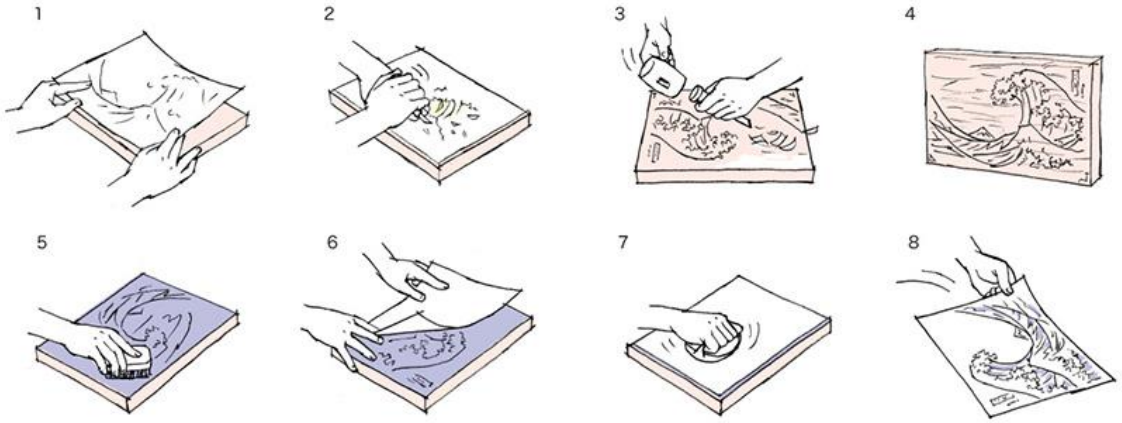


Figure I.2. Exemple schématique des étapes d'impression d'une estampe à l'aide d'une planche de bois gravée (1 à 4. Gravure du motif sur le bois à partir du dessin de l'artiste ; 5. Encrage de la plaque ; 6 à 8. Impression du motif par apposition du papier sur la plaque) © nippon.com

Ce phénomène va de pair avec la constitution de communauté d'artistes, calligraphes, amateurs d'art à Kyoto et Edo et la publication de romans, tels que la première édition en 1608 de l'*Ise monogatari* (Les contes d'Ise), roman japonais du Xe siècle ou encore l'*Ukiyo monogatari* (Contes du monde flottant) d'Asai Ryôi en 1661. À la fin du XVIIe siècle, de

véritables centres d'impression sont installés dans les trois grandes villes du pays que sont Edo, Kyoto et Osaka [Delay, 2012].

Par ailleurs, il ne faut pas négliger l'impact de sources extérieures et notamment chinoises. Même si le Japon s'isole officiellement en 1638, trois enclaves existent toujours où sont circonscrits Coréens (à Tsushima), Chinois et Hollandais (à Nagasaki). Au cours du XVI^e^ et du XVII^e^ siècle, des changements et innovations surviennent en Chine dans les estampes imprimées suivant la technique de la xylogravure. À l'instar du Japon, les estampes étaient essentiellement consacrées à la représentation de sujets et textes religieux. À partir de cette époque, les représentations se diversifient pour illustrer des textes aux thématiques larges comme des romans, des pièces de théâtre, des dictionnaires, des manuels, notamment de peinture qui auront un grand impact sur les écrits théoriques japonais ultérieurs, etc. [Jenkins, 2005].

L'un de ces artistes, considéré comme un des fondateurs de la production *ukiyo-e,* est Hishikawa Morunobu (? – 1694). Il participe à l'illustration de livres imprimés puis conçoit ses illustrations, non plus comme des accompagnements aux textes, mais comme des images à part entière [Jenkins, 2005]. Il pose ainsi les bases de l'estampe *ukiyo-e*, qui n'est pas encore colorée. Ces images monochromes sont appelées *sumizuri-e* et nécessitent peu de matériaux en dehors du papier et de noir *sumi* (encre obtenue avec du noir de fumée et de la colle), le blanc étant obtenu en laissant le papier apparent. Ces premières *ukiyo-e* sont imprimées sur du papier à l'aide d'une planche de bois gravée (Figure I.3).

Figure I.3. Exemple d'impression en noir et blanc à partir d'une planche de bois de cerisier gravée suivant un dessin d'Utamaro (1753-1806) © Bibliothèque Nationale de France

Les matériaux sont généralement de qualité médiocre et peu onéreux. Les estampes étaient vendues au départ dans des boutiques spécialisées, mais aussi par colportage. Cette pratique perdure jusqu'à la fin du XVIII^e^ siècle, comme le montre l'estampe attribuée à Torii Kiyonobu (Figure I.4) représentant un colporteur portant sur son dos une boîte avec les signes « Elegant Rouge Portrait ». Cette boite est surmontée d'un modèle réduit d'une maison close du

Yoshiwara. Il tient dans ses mains une baguette en bambou sur laquelle sont suspendues des estampes [Takahashi, 1955, p. 15].

Ces estampes en noir et blanc vont se complexifier au début du XVIII^e siècle, sous l'impulsion des élèves de Moronobu.

Torii Kiyonobu (1664-1729) expérimente les premières couleurs, particulièrement pour la représentation d'acteurs de *kabuki*. L'ajout de rehauts colorés se fait au pinceau, au sein des ateliers. Dans certains cas, ces rehauts sont réalisés après l'achat de l'estampe, par l'acheteur lui-même ou par un artisan suivant des indications sur les couleurs à utiliser [Takahashi, 1955, p. 6]. Les estampes, *tan-e* (*tan* faisant référence au rouge de minium, rouge au plomb) ou *beni-e* (*beni* étant le rouge organique de carthame), se couvrent de rouge comme l'indique leur nom (Figure I.4), ainsi que de vert clair ou de jaune, puis dans un second temps de rouge écarlate et de bleu. Des effets visuels ont également été tentés par l'ajout de laque (*urushi*) dans les noirs afin d'obtenir des effets de brillance sur les estampes, alors appelées *urushi-e*.

Figure I.4. Torii Kiyonobu II (attribué à), Marchand d'estampes ambulant, Vers 1730-1740, Musée national des Arts asiatiques-Guimet, Paris © RMN-Grand Palais (MNAAG, Paris) / Harry Bréjat

Un autre élève de Moronobu, Okumura Masanobu (1686-1764) apporte une grande contribution technique à l'*ukiyo-e* autour des années 1740 en combinant directement deux couleurs au moment de l'impression : le rouge et le vert (Figure I.5). Les couleurs de ces *benizuri-e* ne sont alors plus peintes, mais imprimées, ouvrant la voie à d'autres modifications techniques de la production des estampes qui conduit au milieu du XVIII^e^ siècle à l'impression des premières *nishiki-e* ou « estampes de brocart », aux multiples couleurs.

Figure I.5. Masanobu Okumura, Onoe Kikugorô dans le rôle de Yaoya Osichi et Nakamura Kiyosaburô dans le rôle de Kichisaburô, 1750, benizuri-e, The Metropolitan Museum of Art, New York

b. Des premières estampes de brocart à l'« Âge d'or » des *ukiyo-e* (2^e^ moitié du XVIII^e^ siècle)

La deuxième moitié du XVIII^e^ voit se succéder, au cours des différentes ères, période d'essor culturel soutenu par l'autorité et période d'austérité affectant directement la production artistique. Ainsi les ères Anei (1772-1780) et Tenmei (1781-1788) correspondent à des périodes de liberté artistique, impulsée par une administration éclairée, avec la publication de romans ou nouvelles, ayant parfois pour sujet les quartiers de plaisir, ou encore l'autorisation de publier des estampes érotiques (*shunga*), auparavant censurées [Delay, 2012, p. 87].

La production des *ukiyo-e*, dans ce contexte, connaît alors une évolution majeure avec l'intégration et la généralisation de l'usage du *kentô*, marque laissée sur les bois gravés afin de permettre le positionnement du papier de manière identique sur chaque bloc de bois (Figure I.6).

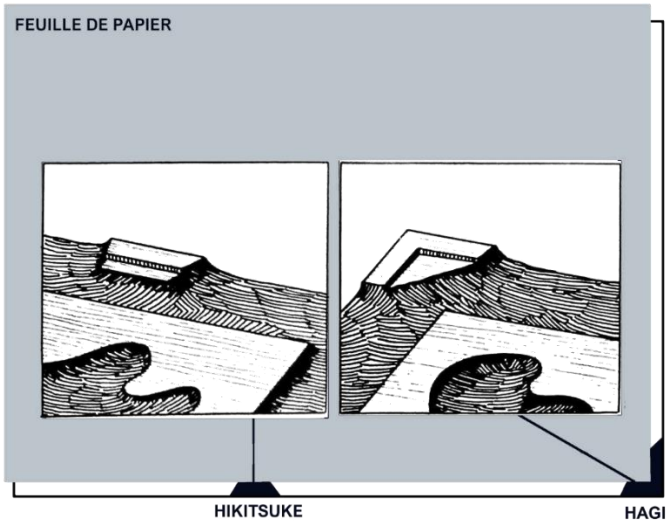


Figure I.6. Exemple schématique des kentô repères gravés dans la plaque de bois, pour aider à positionner la feuille de papier lors de l'impression des estampes (d'après Yoshida & Yuki, 1964)

La première mention de ce repère marqué à l'angle des bois daterait de 1744 par l'éditeur Uemura Kieshiemon. L'invention pourrait être antérieure [Delay, 2012]. Selon la date habituellement fournie dans la littérature, les premières *nishiki*-e ou estampes de brocart auraient été imprimées à partir de 1764, soit 20 ans après l'apparition du *kentô*. Au départ, les estampes imprimées reprennent les codes des estampes colorées à la main et sont largement dominées par la couleur rouge (*tan*) obtenue avec du minium. Néanmoins, la multiplication des couleurs permise par l'utilisation de plusieurs planches gravées, autorise l'impression d'estampes plus complexes, appelées *nishiki-e*, comprenant deux, trois voire cinq teintes différentes. Harunobu Suzuki (1725 – 1770) est généralement reconnu pour être le premier à avoir conçu des estampes mettant pleinement en jeu les possibilités colorées offertes par l'impression à l'aide du *kentô* dès les années 1760 [Huang, 2007]. Si l'iconographie reste classique, même si adaptée sur feuilles libres, les estampes peuvent contenir entre cinq et huit couleurs permettant divers effets artistiques (Figure I.7). Par ailleurs, des modifications s'opèrent sur les papiers et formats employés. Les feuilles de papier, apprêtées et plus épaisses qu'auparavant, au format *ôban* (c.38 x 25,5 cm) se généralisent. D'autres formats spécifiques existent tels que *hosoban* (c.33 x 14,4 cm) ou *hashira-e* (estampe-pilier, c. 72 x 12 cm) aux compositions verticales originales [Waterhouse, 2005]. Ces premières expériences de la couleur imprimée interviennent quelques années seulement après la reprise des importations de livres étrangers, dont des albums chinois imprimés en couleurs à Nagasaki, à l'instar du *Manuel de peinture du Jardin grand comme un grain de moutarde* (*Jieziyuan huazhuan*, Li Yu, 1701, première impression japonaise en 1748) [Jenkins, 2005].

Figure I.7. Harunobu Suzuki, Ise, série des Trente-six poètes immortels, 1767-1768, nishiki-e, Musée de Saragosse

Cette fin de XVIII^e^ siècle, période d'expérimentation technique et colorée, est considérée par nombre d'historiens de l'art comme l'âge d'or des estampes pour la finesse et la justesse des représentations de belles femmes (*bijin-ga*) ou d'estampes érotiques (*shunga*) auxquelles les noms de Harunobu, Koryûsai ou encore Utamaro restent attachés. Au contraire des estampes colorées à la main, les *nishiki-e* sont initialement des produits plus luxueux, imprimés sur du papier de meilleure qualité, mobilisant plusieurs matériaux colorants et techniques tels que le *karazuri* (technique de gaufrage du papier pour obtenir des effets de relief à l'aide de planche gravée, mais non encrée) ou encore la mise au point des *kirazuri*, ou estampe micacée. Cependant, la dernière décennie du XVIII^e^ est marquée par une crise économique et par un retour à une politique d'austérité, déjà éprouvée sous l'ère Kyôhô (1716 – 1736), et la publication d'interdits, connus sous le nom d'édits de l'ère Kansei (1789 – 1801). Ces mesures impactent directement les divertissements (jeux, prostitution), le théâtre, la littérature, l'édition et par conséquent le monde de l'*ukiyo-e*. Le luxe est proscrit ce qui se traduit dans les estampes par la limitation des couleurs et des matériaux utilisables et une incitation à la simplicité, comme le mentionne une directive officielle du gouvernement de Matsudaira Sadanobu parue en mai 1790 :

> *« The original simplicity should be adopted, as the expenses increase with the heightened effect in design, splendor and coloring. »* [Takahashi, 1955, p. 35].

Ces édits et interdictions suscitent un certain défi artistique et permettent l'émergence de solutions esthétiques alternatives se basant sur des contrastes de noir et blanc, des jeux d'ombres et de lumières ou encore sur l'utilisation de différents types de formats, annonçant la maîtrise technique des estampes produites au début du XIXe siècle.

C. XIXe siècle : entre palette d'impression traditionnelle et intégration de nouveaux matériaux

i. Passage à un système de production à grande échelle des ukiyo-e

Après les importantes avancées techniques du XVIIIe siècle qui permettent le passage d'estampes imprimées en noir et colorées à la main par l'ajout de rehauts aux estampes de brocart, la production des *ukiyo-e* des premières décennies du XIXe siècle s'appuie sur ces acquis. Comme le résume Timothy Clark : *« There is no clearly demonstrable technical "progress" in Ukiyo-e painting »* [cité dans Fitzhugh, 2003]. Pas de progrès technique, ni matériel si l'on en croit l'analyse des pigments de certaines peintures de l'école *ukiyo-e* réalisée par E.W. Fitzhugh [Fitzhugh, 2003] qui démontre que la palette en peinture ne change quasiment pas entre le XVIIIe et le début du XIXe siècle. Il en va certainement de même dans les estampes. La technique d'impression par multiples planches de bois est maîtrisée, il ne reste plus qu'à laisser libre cours à son imagination et au goût des acheteurs. Ces années sont ainsi principalement dominées par des évolutions d'ordre stylistique et iconographique avec le succès des paysages ou encore des scènes de fleurs et d'oiseaux, auxquels sont associés les noms les plus connus de l'estampe comme Utagawa Hiroshige (1797-1858) ou Katsushika Hokusai (1760-1849).

Néanmoins, une évolution majeure et technique touche le monde de l'*ukiyo-e*, à savoir le passage d'une production encore limitée d'estampes à un système de production de masse dans le courant du xixe siècle. S'il est difficile d'avoir des chiffres précis de la quantité d'estampes produites sur un temps donné à cause du manque de documents à ce propos, Chris Uhlenbeck donne une estimation de 300 millions d'estampes *ukiyo-e* produites entre 1765 et 1940 [Uhlenbeck, 2004]. Les premières *nishiki-e* étaient réalisées avec des produits coûteux et les tirages limités à un nombre réduit d'estampes, mais connaissent un succès certain dès la fin du XVIIIe. Ce passage à la production commerciale à grande échelle s'accompagne nécessairement d'une rationalisation technique et logistique de la chaîne de production, afin de servir des objectifs de vente et de rentabilité des estampes pour l'éditeur. Le système d'organisation du travail et de répartition des tâches entre plusieurs pôles spécialisés (éditeur, concepteur

d'image, graveur et imprimeur) fera l'objet d'une attention plus particulière ci-après. La mise en place de stratégies commerciales se traduit par des choix artistiques et techniques particuliers. Ainsi, les thématiques représentées évoluent et se diversifient afin de répondre aux goûts d'une large clientèle avec de nouveaux sujets (fleurs et oiseaux — *kachôga*, estampes comiques — *giga*, ou satiriques – *fûshiga*), parfois pour répondre à des modes fugaces, comme le mentionne J. Nelson Davis (2015) :

> *« Some printed matter, however, was clearly designed to capitalize upon a passing fad, to satirize a current event, or to promote an event – or in other words, to make a quick profit. »*

Les formats des estampes se modifient aussi [Tinios, 2005]. Des séries d'estampes, pouvant compter des dizaines de pièces, sont produites sur plusieurs mois et années suivant la demande des consommateurs. Dans ce contexte sont créées les fameuses séries des *Trente-six vues du Mont Fuji* de Hokusai, comprenant 47 dessins, ou encore les *Cinquante-Trois Stations du Tôkaidô* d'Hiroshige (1833 – 1834). D'autre part, les éditeurs conservent les bois ayant servi à imprimer les estampes, ce qui leur permet de réimprimer des séries d'estampes, plusieurs années après le premier tirage, en cas de regain d'intérêt des acheteurs pour certains dessins. Ces tirages successifs, identiques excepté dans les gammes de couleurs employées, posent actuellement problème dans l'établissement des chronologies et de la datation des estampes par les historiens de l'art. Des indices comme la dégradation de la netteté de contours entre deux estampes au motif similaire, associée à l'analyse de la complexité des techniques d'impression ainsi qu'à l'identification des pigments, révélant l'emploi de palette colorée plus ou moins complexe, permettent d'établir des relations d'antériorité entre estampes de tirages successifs [Uhlenbeck, 2005 ; Korenberg *et al.*, 2019].

Le volume d'estampes produites et vendues augmente de manière importante au cours de cette période. Ce paramètre est d'importance, car produire des estampes en nombre limité, environ plusieurs dizaines, ou en plusieurs milliers d'exemplaires n'implique pas les mêmes contraintes techniques, que ce soit dans l'impression des estampes ou même dans la gestion des matériaux. En effet, certains pigments peuvent nécessiter plus de préparation que d'autres ou s'avérer plus coûteux. Le XIX^e^ siècle est donc également marqué par l'introduction de nouveaux matériaux dans la palette traditionnelle de couleurs utilisée en imprimerie. Ces produits sont d'abord importés de l'étranger par le biais des comptoirs chinois et hollandais à Nagasaki et Deshima, puis à partir de 1858, et l'ouverture forcée du marché nippon par les Américains, des États-Unis, d'Angleterre et de France.

ii. Couleurs synthétiques : une nouvelle palette de couleurs à disposition des imprimeurs

L'évolution de la palette des pigments employés dans les estampes constitue une question centrale au XIX^e^ siècle. Deux bouleversements du point de vue des matériaux sont documentés pour cette période.

Le premier concerne l'intégration du bleu de Prusse dans la palette des imprimeurs au cours des années 1820. Il s'agit d'un nouveau pigment, découvert et synthétisé par erreur pour la première fois un siècle plus tôt, à Berlin en 1704 par H.E. Diesbach, dont la production se généralise dans les années 1730 [Perego, 2007, p. 118]. Le bleu de Prusse est connu en Chine et au Japon depuis la deuxième moitié du XVIII^e^ siècle. Il était importé en petite quantité par les Chinois et les Hollandais [Smith, 2005], mais, à cause de son coût élevé, n'était employé que dans des peintures chinoises et japonaises prestigieuses, généralement commandes impériales ou shogunales [Chen *et al.*, 2017 ; Hayakawa & Ota, 2010]. Son introduction est permise dans les estampes à partir du moment où son coût devient abordable pour les éditeurs d'*ukiyo-e*, dont le prix, rappelons-le, devait rester suffisamment bas pour être attractif. Le bleu de Prusse permet d'obtenir de nombreuses teintes de bleus, du bleu clair au bleu profond presque noir. Il se prête également bien à la technique d'impression, car sa granulométrie très fine permet l'impression des couleurs de manière homogène, et, contrairement à la comméline commune, bleu organique naturel typiquement japonais, est stable à la lumière. Ces atouts provoquent son adoption et son intégration rapide par les artistes et les imprimeurs. Il est utilisé en masse dans les estampes, notamment dans les estampes de paysage (*fûkeiga*) qui devient un genre majeur [Tinios, 2005]. L'utilisation généralisée du bleu de Prusse a pu être considérée comme une véritable révolution dans l'histoire de l'*ukiyo-e* [Smith, 2005]. En effet, certaines estampes ne sont plus réalisées qu'avec des teintes de bleu constituant un genre spécifique (*aizuri*) (Figure I.8). La production de ces « estampes bleues » s'est principalement développée lors de l'ère Tempô (1830 – 1844). Cette période est également marquée par un retour à des mesures d'austérité et de moralité, dans un contexte de crise économique et sociale au Japon, rappelant les édits de l'ère Kansei. La production des *ukiyo-e* est de nouveau touchée en 1842 par une restriction des couleurs utilisables et par une limitation à huit étapes d'impression maximum (application de la couleur et étapes de gaufrage) pour une estampe [Kornicki, 2005]. Les formats autorisés sont également réduits à des triptyques de feuilles de format *ôban* [Tinios, 2005]. Ces mesures forcent la nouvelle industrie de l'estampe *ukiyo-e* à trouver des solutions afin de continuer à répondre à la demande, toujours croissante, des acheteurs. L'intérêt pour ces estampes bleues, au-delà de la nouveauté et des qualités techniques et esthétiques du bleu de Prusse, a peut-être également constitué une solution efficace pour les éditeurs face aux restrictions et persécutions subies après la publication des édits de l'ère Tempô.

Figure I.8. Hokusai Katsushika, Kajikazawa dans la province de Kai, série des Trente-six vues du mont Fuji, 1830-1832, nishiki-e, Musée Guimet – musée national des Arts asiatiques, Paris ©RMN-Grand Palais (MNAAG, Paris) / Richard Lambert

Un deuxième changement majeur dans la palette traditionnelle des imprimeurs d'estampes s'opère dans la deuxième moitié du XIXe siècle. Après l'ouverture du Japon au commerce international en 1858, de nouveaux matériaux colorants récemment élaborés par l'industrie chimique occidentale ont progressivement intégré la palette des artistes, imprimeurs et teinturiers. En effet, depuis 1856 et la découverte accidentelle de la mauvéine par Perkin, de nouvelles matières colorées, couvrant une large gamme de teintes du rouge au bleu, apparaissent [Sonoda *et al.*, 1993]. Parmi ces nouveaux matériaux, les colorants organiques dits à l'aniline[11] sont rapidement intégrés dans les ateliers d'impression et de teinture. Du point de vue des teinturiers, les teintures traditionnellement obtenues au Japon provenaient de plantes et nécessitaient plusieurs étapes de préparation, plus ou moins complexes et longues. L'arrivée de ces nouvelles couleurs est assez rapide au Japon, car dès 1859 un magasin spécialisé ouvre à Kyoto et en 1862, Izutsuya Tadasuke, teinturier japonais spécialisé dans la teinture en violet, commence à utiliser ces colorants synthétiques [Parmal, 2004]. Ils restent néanmoins trop onéreux pour une utilisation à grande échelle qui ne sera possible qu'à partir de l'ère Meiji.

L'ère Meiji est une période de profonds bouleversements dans la société japonaise qui s'ouvre au monde extérieur et connaît une phase d'occidentalisation rapide. À la fin du XIXe siècle, les artistes perpétuent des thèmes iconographiques traditionnels (scènes urbaines, belles femmes, scènes satiriques, scènes de théâtre) (Figure I.9), mais intègrent également de

[11] Cette dénomination peut s'avérer réductrice voire incorrecte du point de vue chimique, ces colorants synthétiques ne contenant pas tous de composé aniline.

nouveaux sujets. Ces nouveaux thèmes sont révélateurs des changements s'opérant au Japon, comme des paysages urbains modernisés présentant de nouvelles technologies (bateaux à vapeur par exemple), les portraits de visiteurs étrangers ou des scènes représentant l'empereur et sa cour vêtus à l'occidentale (Figure I.10). Les estampes se parent de nouvelles teintes de rouge et de violet, vives et éclatantes, permises par les nouveaux colorants synthétiques produits par l'industrie chimique occidentale. Ces nouvelles couleurs ont alors l'avantage d'être peu onéreuses et faciles à mettre en œuvre. Elles sont en effet très solubles dans l'eau[12] et une petite quantité de poudre est nécessaire pour obtenir une teinte vive qui leur vaut leur nom d'*aka-e*, ou image rouge.

Ces estampes ont longtemps été jugées criardes et peu esthétiques[13], représentatives du déclin inexorable des *ukiyo-e*. Les *aka-e* ont été déconsidérées et estimées peu qualitatives esthétiquement jusqu'à récemment. Par conséquent, leur étude a longtemps été mise de côté avant de connaître un regain d'intérêt ces dernières années [Merritt, 2005]. Elles ont été produites en masse, dans un contexte où les tirages pouvaient n'être supervisés que par l'éditeur, en dehors des recommandations esthétiques de l'artiste. Comme nous l'avons déjà évoqué, le contexte d'impression de cette période fait que les tirages répondaient à une logique de rentabilité et de coût à la vente le plus bas possible. Les prix des matériaux employés pouvaient être fortement revus à la baisse dans les choix effectués par l'éditeur. Ces contraintes ont donc fortement bénéficié aux nouvelles teintes synthétiques, ce qui a pu se traduire par une perte de qualité des estampes, jugée moindre, voire médiocre, par rapport aux estampes du début du XIX^e^ siècle et avant. Par ailleurs, la baisse de qualité esthétique des œuvres est également expliquée par des conflits entre éditeurs, souhaitant à tout prix réduire les coûts de production, et les artistes, dont l'intérêt se portait sur la créativité et la mise au point de motifs complexes. L'une des conséquences a été le recours à des artistes moins talentueux produisant des œuvres plus simples, notamment à imprimer, répondant aux logiques de production des éditeurs [Oikawa, 2005a ; Takahashi, 1955, p. 46-47].

[12] Cette forte solubilité dans l'eau peut constituer un problème de conservation, car soumis à une humidité trop importante, ces zones colorées peuvent baver et décolorer sur d'autres estampes dans le cas d'un stockage d'estampes empilées les unes sur les autres. Par ailleurs, du fait de cette grande solubilité, ces colorants diffusent facilement dans le papier et le traversent. Les motifs réalisés à l'aide de ce type de matériau sont donc parfaitement visibles au verso des estampes. Il s'agit d'une propriété intéressante dans le cadre de l'analyse des estampes exploitées par la réalisation de mesures (voir Cesaratto *et al.*, 2017).

[13] Les propos écrits par Takahashi Seiichirô en septembre 1951 sont ainsi révélateurs de cet état d'esprit qui perdure jusqu'au XX^e^ siècle à propos des estampes réalisées à la fin de l'époque d'Edo et sous l'ère Meiji : « It is true that the only items that ukiyoé hunters would come across these days in print shops are garish, over-drawn pictures of the Meiji era or the vulgar, silly nishikié that came out in the last days of the last days of the Shogunate. » [Takahashi, 1955, p. 148-149].

Figure I.9. Toyohara Kunichika (1835 – 1900), Triptyque représentant une scène de la pièce Ono no Tôfû aoyagi suzuri avec les acteurs Kawarazaki Kunitarô III et Ichimura Uzaemon XIV (panneau de gauche), Kawarazaki Gonnosuke VII dans le rôle de Dotsuko no Daroku (panneau central) et Otani Tomoemon II dans le rôle d'Ono no Michizake, (panneau de gauche), 1869, nishiki-e, format ôban tate-e, Musée de Saragosse (n° 49108) © Musée de Saragosse

Figure I.10. Chikanobu Yôsû (1838 - 1912), L'empereur Meiji dans L'illustration de l'audition impériale de Shakkyô (Ko¯ki jo¯ran no Shakkyô no zu), 1880, nishiki-e, format ôban tate-e (n° 49887) © Musée de Saragosse

Enfin, l'ère Meiji correspond à une phase d'occidentalisation rapide qui se traduit dans les thématiques abordées, comme mentionnée précédemment. La modernisation amorcée s'accompagne de l'arrivée de nouveaux matériaux, comme les colorants synthétiques, mais également de nouvelles technologies, procédés de reproduction photomécaniques entrant en concurrence directe avec les estampes, telle que la lithographie, la typographie [Kornicki, 2005] ou encore la photographie, comme le résume Seiichirô Takahashi en 1955 :

> *« Though the statement may sound exagerated, I believe that this opening of Japan to foreign trade ruined ukiyoé color prints. Landscape color prints especially were deprived of much of their market with the introduction of photography [...] photos of beauties also took the place of prints of beauties. »* [Takahashi, 1955, p. 46-47].

La première photographie prise par un japonais date de 1857 et les thèmes photographiques reprennent rapidement ceux abordés par les estampes (vie quotidienne, vues urbaines, paysages, portraits). Des réponses techniques et artistiques ont pu être proposées par les artistes d'*ukiyo-e* pour imiter les images photographiques saisissant de manière hyperréaliste les instants de vie, en travaillant sur les effets de dégradés, d'ombre et de texture. Les techniques du *bokashi* ou de la surimpression des couleurs sont alors mises à contribution pour imiter des procédés modernes [Winkel, 2005]. Néanmoins, ces nouvelles méthodes de reproduction, plus rapides que le processus d'impression xylographique, précipitent le déclin des *ukiyo-e* telles qu'elles avaient été produites depuis plus d'un siècle. Des estampes continuent à être produites au cours du XX^{e} siècle, mais le marché est essentiellement basé sur la reproduction d'œuvres plus anciennes. Cependant, des artistes concepteurs d'images destinées à être imprimées par procédé xylographique perpétuent ces pratiques. Ils sont essentiellement formés dans des écoles d'art, mettant fin à la longue tradition d'apprentissage au sein d'ateliers de peinture, auprès de maîtres. Deux courants sont traditionnellement mis en avant pour cette période : *shin-hanga*, perçu comme la continuité de la tradition *ukiyo-e* où un éditeur engage un artiste et des artisans spécialisés dans la gravure et l'impression des couleurs ; *sôsaku-hanga* (estampes créatives), rompant avec la tradition et où l'artiste maîtrise toutes les phases de réalisation de son œuvre [Brown, 2005].

iii. Estampe ukiyo-e : du bien commercial de masse à l'œuvre d'art conservée en musée

Avant de refermer ce rapide tour d'horizon des trois siècles de production des estampes *ukiyo-e*, un dernier point reste à aborder. Les *ukiyo-e* au Japon étaient jusqu'à l'époque Meiji, avant tout des biens commerciaux, produits en de multiples exemplaires. Contrairement aux peintures *ukiyo*-e, les estampes n'ont bien souvent pas fait l'objet de soin et d'attention afin de les conserver correctement. Elles n'ont que rarement été collectionnées au Japon à la période

d'Edo. Les collectionneurs de la première heure étaient surtout des Européens comme Philipp Franz von Siebold (1796 – 1866) ou Isaac Titsingh (1745 – 1812), en lien avec le commerce hollandais et le comptoir de Dejima [Oikawa, 2005b].

L'ouverture du pays aux nations étrangères, notamment américaines et européennes en 1858 va conférer aux estampes un statut d'œuvres d'art, d'objets à collectionner. Cette modification de la perception s'est d'abord produite dans la deuxième moitié du XIXe siècle en Occident avec les amateurs d'art japonais, collectionneurs d'estampes, ayant donné naissance au courant appelé japonisme [Bayou, 2011].

Les estampes n'ont été reconnues au Japon comme des œuvres d'art que très tardivement, au XXe siècle. Comme le précise, Takahashi Seiichirô en 1955 :

> *« The nishikié which started merely as a cheap pastime object for common people, a plaything for women and children, finally attaining maximum development, was driven to its decline with the opening of the nation to foreign influence: no excellent works appeared in the last period of the Tokugawa regime nor in the first part of the Meiji era. On the contrary, along with its political reform, old color prints came to be recognized as valuable objects of art. It is hardly necessary to mention that it was Americans and Europeans who took the trouble to find rare and beautiful works of art from among the piles of these inexpensive commercial goods. The Japanese are a kind of people disposed often to remain unaware of the real value of things Japanese until such is pointed out by foreigners, while extolling some trivial objects are peerless. »* [Takahashi, 1955, p. 122].

I.2. *UKIYO-E* ET ÉTUDE MATÉRIELLE : PEINTURES ET OBJETS IMPRIMÉS AU JAPON DES ÉPOQUES EDO ET MEIJI

I.2.1. Système de production des *ukiyo-e*

Au début de la production des *ukiyo-e*, seul le motif noir était imprimé. L'ajout à la main des couleurs, principalement du rouge (*tan-e*, à base de minium) était réalisé *a posteriori*, possiblement par les acheteurs eux-mêmes ou alors par des artisans spécialisés. D'après Takahashi [1955, p. 16], environ 200 estampes pouvaient être imprimées en une journée et colorées à la main. Néanmoins, la cadence ne devait pas être suffisante et elles ont été rapidement remplacées par les estampes dont la couleur était imprimée.

a. Quelques aspects logistiques et économiques de la production des *ukiyo-e*

À notre connaissance, peu de textes, du moins en langue occidentale, font référence à l'aspect logistique et économique de la production des estampes *ukiyo-e*[14]. Ces objets devaient néanmoins être suffisamment rentables, autant du point de vue de la vente que de la production, afin que l'éditeur y trouve un intérêt économique, qu'il puisse payer les différents intervenants de la chaîne de production et en tirer quelques bénéfices. Les principaux coûts de production des estampes étaient dus aux matériaux (bois pour les planches gravées, papier et matériaux colorants) ainsi qu'à la main d'œuvre, les artisans et l'artiste étant rétribués pour leur travail et non selon les ventes des estampes. En fonction de l'argent investi par l'éditeur, l'imprimeur peut effectuer des effets colorés plus ou moins complexes, donc plus ou moins onéreux ; la technique du *bokashi*, ou dégradé, faisant partie des plus chères.

Les planches gravées étaient propriétés de l'éditeur, et possédaient une certaine valeur, ce qui permettait à ce dernier de réimprimer à volonté l'estampe si celle-ci rencontrait du succès.

b. « The *ukiyo-e* quartet »

Les estampes, comme les livres illustrés, sont donc des produits destinés à être commercialisés. À l'exception des *surimono,* estampes luxueuses, généralement réalisées à la suite de commandes spécifiques, les estampes sont vouées à une large diffusion et sont produites en séries. Plusieurs corps d'artisans spécialisés participent à la réalisation des estampes : éditeur, artiste, graveur et imprimeur. Il s'agit d'une organisation typique japonaise faisant appel à un groupe d'artistes et d'artisans afin de répondre à une demande ou une commande, à l'instar des ateliers de peinture de l'époque comme en témoigne le fonctionnement de l'école Kanô [Bayou, 2011 ; Gerhart, 2001].

[14] À ce sujet, voir principalement : Uhlenbeck, 2004 ; Kornicki, 2005 ; Nelson Davis, 2015.

Cette organisation s'articule autour de quatre pôles, également appelé *« ukiyo-e quartet »*, expression utilisée pour la première fois par Tijs Volker en 1949 [Volker, 1949] afin de décrire et d'analyser les interactions entre les différents protagonistes participant à la production des *ukiyo-e*. Le travail de groupe est initié par un éditeur (*hanmoto*), à la tête d'un atelier d'impression réunissant les différents artisans. L'éditeur fait appel à un artiste (*ukiyo-eshi*) pour concevoir et dessiner l'image à imprimer. L'artiste dessine le motif et peut donner des indications quant aux couleurs à imprimer. Le travail de réalisation est ensuite confié à un graveur (*horishi*) et un imprimeur (*surishi*) [Sasaki, 2005]. Dans le cas de livres illustrés un cinquième élément, l'auteur, se rajoute. Il assure le rôle d'organisateur matériel de la couverture, du texte et des illustrations qu'il peut élaborer lui-même [Gen, 2011].

Dans ce système, l'éditeur occupe une place prépondérante. Il est en relation avec tous les intervenants (Figure I.11). En effet, il décide des thèmes des estampes (anticipation des demandes du marché), investit dans leur production et doit mettre en place un modèle économique viable et rentable. La complexité des motifs, pouvant multiplier le nombre de bois gravés, et le coût des matériaux (bois, papier, pigments) représentait une part importante des dépenses et un risque financier pour les éditeurs [Bayou, 2011]. Ils s'occupaient également de la distribution et de la commercialisation des estampes. Pour les livres illustrés, participant du même processus de fabrication et d'impression, ils peuvent même prendre le pas sur l'autorité de l'auteur comme le souligne Takagi Gen [Gen, 2011] :

> *« Ainsi, dans le cas du roman populaire du XIX^e^ siècle, tous les éléments matériels qui composent le livre étaient réalisés sous la direction de l'auteur. Cependant, du fait que la notion de propriété littéraire n'était pas encore établie, on trouve parfois après parution de l'édition originale, des contrefaçons réalisées par les éditeurs […]. On peut donc considérer que dans le processus de fabrication du livre par l'éditeur, l'auteur est un simple « artisan », au même titre que le dessinateur, le copiste, le graveur ou l'estampeur. »*

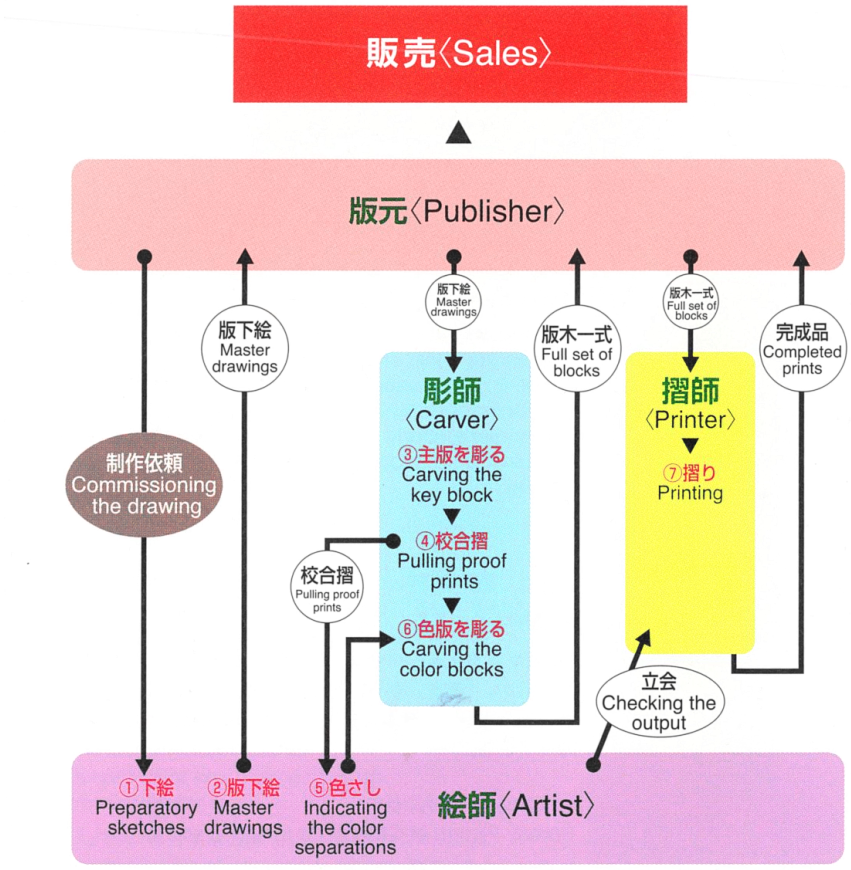


Figure I.11. Organigramme schématisant la chaîne de production des estampes ukiyo-e (d'après Hinohara, 2015, p. 94)

L'artiste, quant à lui, est le concepteur d'image, celui qui dessine le motif et indique les couleurs. Il travaille étroitement avec les ateliers de gravure et d'impression afin de mettre au point le lot de planches de bois gravées et la succession d'impression des couleurs. Cette dernière est d'importance, car certaines teintes sont obtenues par surimpression de deux couches colorées.

Plusieurs artisans pouvaient intervenir sur ces objets en fonction de leurs compétences et de leur expérience. Deux types de graveurs étaient distingués : les *kashirabori*, plus compétents et expérimentés, réalisaient les détails les plus fins et complexes (visages, traits des cheveux, mains). Les *dôbori*, moins expérimentés étaient dédiés aux tâches moins difficiles (motifs, fonds, corps) [Sasaki, 2005]. Comme indiqué par le schéma précédant (Figure I.11), l'éditeur est présent à chaque étape, de la validation des esquisses préparatoires de l'artiste à la récupération des bois d'impression. Ce processus terminé et l'estampe validée, une première série d'impressions peut être tirée.

La réduction de la production des estampes à seulement quatre pôles est nuancée par Julie Nelson Davis dans son étude sur l'organisation du travail autour des *ukiyo-e* et du marché des estampes, *Partners in print: artistic collaboration and the ukiyo-e market* [Nelson Davis,

2015]. Selon elle, réduire la production des estampes à l'éditeur, l'artiste ou concepteur d'image, le graveur et l'imprimeur est limitant et laisse de côté un certain nombre de protagonistes pourtant essentiel à l'aboutissement de ces projets. Ainsi le copiste qui recopie le dessin de l'artiste afin de pouvoir graver la première planche en bois, le papetier, le fournisseur de bois, le producteur d'encres et de matériaux colorants sont autant de collaborateurs également indispensables et à prendre en compte dans ce schéma collaboratif finalement plus complexe qu'il n'y paraît.

Dans cette organisation, seul le nom de l'artiste est reconnu et peut gagner en popularité. Le sceau de l'éditeur peut aussi être imprimé et parfois le nom du graveur, ce qui n'est généralement pas le cas de l'imprimeur. L'absence d'indication des noms des artisans coloristes soulève la question, pour l'instant sans réelle réponse, de la reconnaissance de cet acteur dans la chaîne artisanale de production des *ukiyo-e* vis-à-vis de l'artiste, de l'éditeur ou encore du graveur, et par conséquent de la considération apportée à la couleur dans le produit fini, pourtant incontournable.

c. Organisation des ateliers : entre transmission orale et secrets d'ateliers

On ne peut comprendre le processus d'impression des estampes et l'organisation des ateliers sans tenir compte des techniques relatives aux couleurs et à leur matérialité. Pour suivre l'évolution des usages, il est important de comprendre comment les gestes et les éventuelles recettes se sont transmis. Sur la période étudiée dans le cadre de nos travaux, soit environ 150 ans, le Japon connaît de nombreux bouleversements ayant influencé plus ou moins rapidement le monde artisanal, qui bascule rapidement dans une logique industrielle sous l'ère Meiji. Des changements s'opèrent également dans le mode d'apprentissage de la peinture et par conséquent des savoir-faire sur la couleur.

Peu d'écrits existent sur les méthodes d'apprentissage des artisans liés à la production des œuvres *ukiyo-e*. Néanmoins comme nous l'avons vu précédemment, à partir du XVII^e^ siècle, la multiplication des livres de peintures, rédigés pour certains par des peintres, fournit un aperçu des connaissances et du savoir-faire transmis au sein des ateliers.

Le système d'apprentissage traditionnel au Japon suit un schéma assez similaire à celui de l'artisanat ou de la peinture. Certainement basé sur une tradition orale et des manuscrits internes aux ateliers jusqu'à la période d'Edo, l'apprentissage se fait au sein d'ateliers, de maître à élève. L'exemple de l'école Kanô, spécialisée dans la peinture et dont les débuts remontent au XV^e^ siècle, fournit un témoignage de la conception d'apprentissage et de transmission par les écrits présents dans des manuels rédigés par certains maîtres [Gerhart, 2001]. Il s'agit d'une école familiale où les anciens transmettent aux plus jeunes leurs savoir-faire et connaissances. Les lignées sont identifiables par le partage d'une même partie du

patronyme qui se transmet à l'élève, avec l'accord du maître s'il le juge digne de son style. Il s'agit d'un principe. Dans les faits, un artiste peut se rattacher à plusieurs écoles, être en marge, etc. Comme en témoignent les lignées d'artistes, l'école *ukiyo-e* a suivi le même système. Il y eut différents Utagawa (Toyoharu, Toyohiro, Hiroshige, Kunisada ou Kuniyoshi)[15]. L'un des membres de la famille Kanô, Yasanobu théorise l'apprentissage au sein de son atelier à la fin du XVII^e^ siècle (*Gadô yôketsu*, *Les secrets pour réussir dans l'art de la peinture*, 1680). Il part du postulat simple qu'il existe deux formes de talent : le talent inné et celui qui s'acquiert par un travail d'apprentissage long et fastidieux. Le talent inné, s'il est à l'origine d'œuvres de premier ordre, représente un danger pour la survie de l'atelier, car il n'y a aucune garantie qu'il se transmettra de génération en génération. Au contraire, le talent gagné par l'apprentissage est un moyen plus sûr, et donc meilleur, pour le maintien d'une qualité constante dans la production des objets. Cet apprentissage est basé sur la copie des maîtres afin d'atteindre leur niveau [Gerhart, 2001].

Dans ce contexte d'école, la notion de transmission est essentielle afin de faire perdurer dans le temps les techniques, les savoir-faire relatifs à l'iconographie, ainsi qu'à l'usage de divers matériaux colorants, et les gestes spécifiques de cette école. Pendant plusieurs siècles, la transmission s'effectuait au sein des ateliers en préservant les méthodes d'enseignement secrètes. Des changements s'opèrent à partir du XVII^e^ dans les pratiques d'apprentissage avec la multiplication des livres dédiés à la peinture. La transmission des connaissances artistiques et picturales se dégage de la tradition orale et de l'enseignement tenu secret des ateliers grâce aux recommandations formelles, esthétiques et matérielles au sein de manuels [Marquet, 2014 ; Marquet, 2008a]. Néanmoins, la notion centrale de copie des maîtres afin d'atteindre leur niveau perdure. De nombreux manuels rappellent à ce propos les « Six lois » de la peinture, énoncée v. 500 par le chinois Xie He dans le premier traité chinois sur l'art *Guhua-pin lu*, puisque la sixième loi précise que la transmission doit se faire par la copie[16]. Au-delà de la copie, ces manuels, comme nous le verrons plus loin, fournissent également des indications sur les types de matériaux colorants à disposition du peintre et la manière de bien les utiliser. Des listes de pigments de base, de mélanges possibles, parfois des procédés de préparation sont consignés dans ces ouvrages. Ils nous permettent ainsi une première plongée dans l'univers des pigments et colorants japonais. Néanmoins, si une liste générale de matériaux

[15] Signatures utilisant les kanji toyo, hiro, kuni, sada, chika ou yoshi.

[16] La notion de copie semble indissociable au Japon de celle de transmission. En effet si l'on élargit notre perspective, la notion de copie est solidement ancrée dans celle de patrimoine. Dès le XVIIIe siècle, certains Japonais ont pris conscience de l'importance de transmettre et diffuser les « antiquités » (objets écrits, imprimés, peints) au plus grand nombre afin d'en garantir la pérennité dans la mémoire collective. Cette conservation n'est pas passée par la protection de l'œuvre originale, mais par la copie imprimée des peintures et textes jugés importants [Marquet, 2008b], au contraire de la conception occidentale avant tout basée sur la notion d'authenticité, d'ancienneté du patrimoine.

colorants peut être établie, gardons à l'esprit qu'il s'agit de recommandations pour la peinture. La technique d'impression impose des contraintes spécifiques et notamment une nécessaire finesse des pigments (granulométrie la plus petite possible) pour une impression homogène, ce que n'offrent pas certains pigments, comme la malachite ou l'azurite. D'autre part, au moins pour les œuvres *ukiyo-e*, ces recommandations n'ont apparemment pas constitué des canons obligatoires et sclérosants, en témoigne l'introduction successive de nouveaux matériaux colorants (bleu de Prusse, colorants synthétiques) au cours du XIX^e^ siècle.

Revenons sur les notions de copie, d'observation, de pratique et de reproduction des gestes pour aboutir à un résultat identique qui se trouvent au centre de la conception d'apprentissage. Si pour les peintres les manuels fournissent des indications, rappelons que la production repose également sur au moins deux autres protagonistes : le graveur de plaques d'impression et l'imprimeur.

Les imprimeurs, comme les peintres, devaient acquérir les pratiques et savoir-faire nécessaires à la manipulation et à l'impression des divers matériaux colorants. L'apprentissage se faisait en plusieurs étapes afin d'acquérir dextérité et expertise. Pour les peintres, des témoignages sur l'apprentissage par subdivision du travail en fonction de la dextérité des artisans remontent à la période Heian (794 – 1185), avec la réalisation de rouleaux peints (e*makimono*). Un peintre principal, *sumigaki*, dessinait à l'encre noire, décidait de la composition et indiquait les couleurs à utiliser. Ces notes étaient destinées aux spécialistes des pigments qui réalisaient les plages colorées. Le *sumigaki* réintervenait à la fin pour modifier d'éventuels détails et réaliser les visages [Mason, 2005, p. 117].

L'organisation au sein des ateliers d'imprimeurs et du travail d'imprimerie des estampes devait donc certainement être similaire à ce fonctionnement. De jeunes apprentis devaient être présents pour préparer les pigments nécessaires aux impressions, comme précisé pour les ateliers de peinture par Hayashi Moriatsu en 1712 (*Gasen*, *La nasse à peinture*) :

> *« La couleur travaillée par un disciple débutant sera fatalement plus épaisse que ne l'exige la tradition orale ou écrite et, dans ces circonstances, il est bon de savoir que l'on pourra progresser à condition de rendre la couleur plus transparente.»* [Linhartová, 1996, p. 261].

Par ailleurs, l'apprentissage de préparation des couleurs devait se doubler de l'acquisition des gestes nécessaires à l'impression de celle-ci suivant le niveau de difficulté : des grands aplats (*tsubushi*), d'abord de couleur pâle (gris, jaune) dont les défauts d'impression se voient moins que pour les couleurs foncées, aux techniques plus complexes comme celles du gaufrage (*karazuri*) ou du dégradé (*bokashi*).

L'apprentissage, au sein des ateliers spécialisés, pouvait prendre de nombreuses années avant d'aboutir à un résultat acceptable. La formation des artisans graveurs s'étendrait sur 10 ans [Takahashi, 1955, p. 51]. La première étape est la gravure de planche pour des livres illustrés, puis seulement après vient la gravure de planches destinées à imprimer en noir et en couleurs. Cette fois-ci, ce sont les différentes parties à tailler dans le bois qui constituent les étapes d'apprentissage, à l'instar des étapes d'apprentissage de la peinture : au début, travail sur le corps (*dôbori*) puis la tête et le visage (*kashira-bori*), parties les plus complexes. Dans le cas de la gravure d'un jeu de planches, le maître peut laisser à ses disciples la réalisation de différentes parties en fonction de la difficulté et du niveau de chacun.

I.2.2. Étude matérielle des *ukiyo-e*

Les estampes *ukiyo-e* étaient produites en grand nombre et constituaient des fenêtres ouvertes sur la vie quotidienne de la population urbaine de la période d'Edo et de l'ère Meiji. Ayant suscité un fort engouement de la part des collectionneurs occidentaux, notamment en France, dès le milieu du XIX^e^ siècle, leur étude d'un point de vue de l'histoire de l'art a été amorcée très rapidement avec la publication de plusieurs études [Put, 2005]. Une histoire de l'art de l'*ukiyo-e* se construit alors autour des grands noms : Morunobu, Harunobu, Koryûsai, Utamaro, etc. L'étude des *ukiyo-e* est longtemps restée du domaine des connaisseurs, des vendeurs et des collectionneurs, voire d'universitaires non-spécialistes.

L'étude des estampes a également été limitée d'une part en raison de la difficulté d'accès et de compréhension des sources textuelles primaires, car le plus souvent les premiers collectionneurs n'étaient pas capables de lire les textes japonais d'époque. D'autre part, les estampes *ukiyo-e* n'étaient pas reconnues comme œuvre d'art au Japon jusqu'à récemment [Reigle Newland & Uhlenbeck, 2005] (voir la partie I.2.c.iii). Cependant, les écrits se développent au début du XX^e^ siècle. De nombreuses publications populaires ou académiques, japonaises, en langue anglaise et française, paraissent [Jûzô, 2005]. Au-delà de l'énumération des artistes et de leur biographie, ces textes constituent des outils dans l'étude des *ukiyo-e* par la publication notamment de catalogue d'estampes. Des planches reproduisant les sceaux de censure, les sceaux des éditeurs ou encore les marques de fabrique sont également publiées, ce qui permet d'établir ou d'affiner la chronologie des estampes. Notons que ces livres sont utiles autant pour les chercheurs que pour les amateurs et collectionneurs. Des informations relatives aux matériaux employés peuvent être disséminées au fil du texte dans ces ouvrages, ainsi dans *Japanese Colour Prints*, de Laurence Binyon & J.J. O'Brien Sexton (1923 pour la 1^ère^ édition) des informations sur l'emploi du minium (*tan*) ou du rouge de carthame (*beni*) sont mentionnées [Binyon & O'Brien Sexton, 1960].

Les aspects matériel et technique des *ukiyo-e* suscitent ainsi rapidement l'attention, de manière plus ou moins approfondie. Cet intérêt plus poussé se traduit, dans un premier temps, par la compilation des écrits des artisans *ukiyo-e* des époques Edo et Meiji [Sasaki, 2005]. Ce travail se poursuit au XX^e^ siècle, avec la publication de manuels pour l'impression d'estampes. Ces derniers établissent des listes de matériaux, notamment de colorants, permettant de mener à bien l'impression de la gravure[17].

D'autre part, certains textes pionniers japonais ont été publiés dès la fin du XIX^e^ siècle et mentionnent les outils, les matériaux et les techniques relatifs aux *ukiyo-e* comme le *Nihon Seigin zusetsu nishiki-e* (*Nishiki-e : An Illustrated Catalogue of Japanese Arts and Crafts*), de Kô Eiichi (1833-1895), publié en 1877 ainsi que le *Bungei ruisan* (*Classified Collection of Arts,* vol.8, *Bungushika*) compendium écrit par Sakakibara Yoshino (1832-1881) publié en 1878 [Jûzô, 2005]. À ces deux textes peuvent s'ajouter, pour les textes en langues occidentales, deux rapports en anglais dont les auteurs sont japonais. Le mémoire de T. Takamatsu, étudiant en chimie du département de science de l'université de Tokyo, constitue un document précieux sur les pigments utilisés dans la peinture japonaise. Il fournit une liste de pigments de base, leur histoire, leur méthode de préparation, parfois leur provenance et quelques estimations de coût. L'intérêt de ce document réside notamment dans la présentation de résultats d'analyses chimiques afin de caractériser, voire d'identifier, ces matériaux. Ainsi dans le cas du *shoyenji*, rouge importé de Chine dont la composition semble inconnue, a été identifié comme étant un rouge organique sans doute de cochenille [Takamatsu, 1878]. Il s'agit à notre connaissance des premières analyses chimiques réalisées sur des pigments japonais. Le deuxième document, spécifiquement dédié à la technique d'impression par planche de bois, est intitulé *Japanese wood-cutting and wood-cut printing*. Il a été fourni par T. Tokuno, chef du *Insetsu-Kioku* (Bureau des Gravures et Estampes), du Ministère des Finances japonais, à la Smithsonian Institution (United States National Museum, Washington, en 1894) et décrit les étapes de préparation des estampes imprimées par xylographie [Tokuno, 1894]. Dans les quatre cas, il est intéressant de noter qu'il ne s'agit pas d'artisans, mais de personnes extérieures au monde de l'estampe, telles que des représentants du gouvernement ou des scientifiques. Dans le cas du texte de T. Tokuno, l'objectif est de répondre à des questions posées par le conservateur de la section des arts graphiques du United States National Museum, S. R. Koehler. L'envoi du rapport s'accompagne d'un cadeau officiel du gouvernement impérial japonais au Musée, à savoir une série complète de bois gravés et de gravures associées. Ce rapport témoigne ainsi de l'intérêt des conservateurs occidentaux pour les estampes et leur technique de fabrication.

[17] Plusieurs ouvrages ont été repérés dans la littérature, mais n'ont pas tous étaient consultés dans le cadre de ce travail. Mentionnons néanmoins le livre de Yoshida et Yuki, *Japanese Print-Making. A Handbook of Traditional & Modern Techniques* (1966, Vermont et Tokyo).

Les premières mesures chimiques sur les pigments étaient totalement destructrices constituant un frein non négligeable à l'étude des matériaux. L'étude matérielle des estampes a néanmoins suivi l'évolution des recherches sur les peintures en général et des techniques analytiques associées comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Les premières analyses sur les peintures japonaises remonteraient à la fin des années 1910 d'après Yamakasi et Emoto, qui ont eux-mêmes conduit une large étude sur les pigments de la peinture japonaise de la Protohistoire au XVII^{e} siècle [Yamasaki & Emoto, 1979]. En revanche, aucun texte spécifique sur l'analyse physico-chimique des estampes n'existe à notre connaissance avant les années 1970.

Depuis une quarantaine d'années, les *ukiyo-e* ont fait l'objet de campagnes d'analyses plus ou moins importantes. Des projets de recherches d'envergure ont été menées aux États-Unis où sont conservées parmi les plus importantes collections d'estampes *ukiyo*-e au monde. L'étude pionnière du genre a été lancée par R. J. Gettens à la Freer Gallery (Smithsonian Institution, Washington). L'objectif général concernait les pigments asiatiques, mais des centaines d'*ukiyo-e*, peintures et estampes, ont été analysées à partir de 1969 [Fitzhugh, 1979]. Le projet s'est étendu sur presque 40 ans et a abouti à de nombreuses publications de référence [Gettens *et al.*, 1974 ; Leona & Winter, 2001 ; Fitzhugh, 2003 ; Leona & Winter, 2003]. Dans la suite de ce projet, la collection d'estampes *ukiyo*-e uniquement de Mary A. Ainsworth a fait l'objet d'analyses physico-chimiques et sont reportées dans le catalogue [Keyes *et al.*, 1984]. Depuis quelques années, les recherches sur les estampes se renouvellent grâce au développement de méthodes non invasives et portables qui permettent leur étude directement en musée et sans prélèvement. Elles se poursuivent aux États-Unis (Metropolitan Museum de New York [Luo *et al.*, 2016a ; Cesaratto *et al.*, 2017 ; Zaleski *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.*, 2019], Museum of Fine Arts de Boston [Derrick *et al.*, 2017a ; Derrick *et al.*, 2017b], The Library of Congress, Washington [Karnes & Edwards, 2012]), mais également en Europe au British Museum de Londres [Korenberg *et al.*, 2019] et dans le cadre du présent projet entre le Musée de Saragosse et l'Université Bordeaux Montaigne [Mounier *et al.*, 2018 ; Pérez Arantegui *et al.*, 2018 ; Biron *et al.*, 2019 ; Biron *et al.*, 2018].

Enfin, dans la sphère japonaise, quelques études ont été menées d'une ampleur moins importante que pour les collections américaines. Elles restent ponctuelles et non systématiques[18]. Un travail universitaire semble actuellement être la référence en termes

[18] À ce propos, voir principalement les analyses menées depuis plus de 20 ans par S. Shimoyama et son équipe, dont quelques résultats ont été présentés récemment dans le cadre d'une exposition dédiée aux matériaux colorants dans la peinture et la gravure nipponne : « The Anatomy of Colors. Look closely and read the stories of colors of Edo in Kuniezu and Ukiyoe » (Musée de Meguro, Tokyo, 22 octobre – 18 décembre 2016).

d'étude et d'analyse des matériaux des *ukiyo-e* sur un large corpus d'œuvres datant du XIX^e^ siècle [Yamato, 2013[19]].

Ainsi, l'aspect matériel des estampes suscite l'intérêt des chercheurs depuis le début de l'étude des *ukiyo-e*. Les collectionneurs et historiens de l'art ont construit un cadre artistique où quelques pigments, perçus comme typiques de la production des estampes, comme les rouges (minium, carthame) ou encore les bleus (indigo, bleu de Prusse) sont mentionnés. Ils servent un discours sur la production artistique : minium et carthame étant des matériaux traditionnellement associés aux premières estampes imprimées ; alors que l'évocation des bleus est liée aux productions du début du XIX^e^ siècle et principalement à l'intégration de nouveaux matériaux dans la pratique des artistes *ukiyo-e*, dont le bleu de Prusse est symbolique [Smith, 2005].

Deux remarques découlent de ce constat. D'une part, l'absence de mention de nombreux pigments utilisés dans les estampes, comme pour la plupart des jaunes et des colorants organiques naturels et synthétiques. Les raisons de ces oublis sont certainement multiples, mais nous pouvons sans doute avancer le manque d'information concrète avant les récentes études ayant permis d'identifier les matériaux organiques. Il est aussi possible que les estampes de l'ère Meiji, peu appréciées et contenant des colorants synthétiques, aient été écartées de ces études.

Par ailleurs, la figure de l'artiste, qui concevait l'image et décidait des matériaux à employer, est centrale dans les monographies sur les *ukiyo-e*. Elle constitue un fil conducteur dans la plupart des études qui mettent de côté l'aspect logistique et technique de l'*ukiyo-e quartet*. Cette vision des choses évolue depuis quelques années et les recherches s'orientent sur le système complexe de la production des estampes (voir la partie I.2.1). De cette vision « artiste-centrée » découle, lors de la mention des couleurs, le concept de palette de l'artiste, qui est pertinent pour les peintures *ukiyo*-e, mais ne l'est pas pour les estampes. Couleurs et artistes sont à dissocier. Si le choix des teintes est effectué par l'artiste qui collabore avec l'imprimeur (Figure I.11), généralement dans le cas du premier tirage, il dépend également fortement des contraintes économiques et matérielles imposées par l'éditeur. Dans le cas de réimpressions plus tardives, l'artiste peut ne pas avoir voix au chapitre. En effet, l'éditeur reste propriétaire des bois gravés. Il garde la possibilité d'effectuer des retirages et d'être le seul à intervenir dans le choix des effets colorés. Dans le cas de l'étude des matériaux colorants d'estampes, il est donc nécessaire de sortir de la logique de palette de l'artiste, au contraire de la peinture. Le cadre de la couleur est différent puisque plusieurs acteurs interviennent, sans que l'artiste soit nécessairement impliqué dans les choix. Il serait plus logique de parler de palette d'atelier

[19] Les résultats de cette étude nous ont été présentés par A. Yamato à la Tokyo University of the Arts en juin 2018.

d'impression ou d'éditeur, même s'il reste difficile de déterminer les réelles connaissances techniques relatives aux couleurs de l'éditeur. Néanmoins, les imprimeurs n'apposant que très rarement un sceau sur les estampes et ne signant pas les planches, l'établissement de « palette d'imprimeurs » semble illusoire.

Beaucoup reste à faire du point de vue de l'étude des matériaux colorants, qu'ils soient traditionnels ou modernes (colorants synthétiques importés d'Occident tels que l'aniline). Outre leur identification, qui constitue le cœur de notre travail, le fait qu'ils ne soient, pour la plupart, plus utilisés conduit à leur méconnaissance. Certains artisans, universitaires ou amateurs tentent ainsi de remonter à la fabrication et à l'emploi de ces colorants traditionnels à l'instar des travaux d'Inuki Tachihara qui a travaillé plus de 40 ans sur les recettes de pigments et colorants de l'époque d'Edo et a reproduit de nombreuses estampes *ukiyo-e* avec les matériaux utilisés à cette époque [Furihata *et al.*, 2016].

Enfin, peu de réflexions ont été menées sur l'usage de ces pigments du point de vue d'une possible signification ou cadre théorique pictural donné. La production des estampes *ukiyo-e* s'apparente plus à une production artisanale à grande échelle qu'à une production artistique telle qu'on la conçoit pour la peinture, œuvre unique et généralement de commande. Néanmoins, l'hypothèse selon laquelle les artistes et artisans coloristes ne possédaient pas de conceptions spécifiques sur l'usage des couleurs paraît improbable.

I.2.3. Autour des couleurs : entre cadre théorique des « Cinq Couleurs » et approche empirique des matériaux colorants

Les *ukiyo-e* sont des œuvres graphiques polychromes. Même dans le cas des premières estampes imprimées en noir et blanc, mais rehaussées de peintures polychromes, la couleur reste indissociable des *ukiyo-e*, du point de vue esthétique, mais aussi technique. Les artistes participent certainement au choix des teintes pour le premier tirage en association avec l'éditeur tandis que les imprimeurs, artisans coloristes, gèrent concrètement les couleurs et leur impression. Ils disposent dans leur palette de toute une gamme de matériaux colorants d'origine minérale et végétale, qui seront abordés plus loin. Les artistes sont, pour la plupart, des peintres, formés au sein d'écoles et donc détenteurs des pratiques, traditions et théories picturales en cours à l'époque. Il est cependant difficile d'estimer le niveau de connaissances des imprimeurs à ce propos durant les périodes d'Edo et Meiji. Il nous semble important de rapporter quelques éléments de réflexion à propos de la couleur, du point de vue théorique, matériel et éventuellement symbolique. Quelles étaient la place et l'importance accordée à la couleur ? L'emploi des couleurs, et des matériaux, était-il codifié ? Existe-t-il une symbolique

des couleurs et, si oui, s'applique-t-elle à la production des *ukiyo-e* ? Autant de questions que pose nécessairement l'étude des couleurs d'une production picturale particulière.

a. Brève introduction à la notion de couleur au Japon de la période d'Edo et de l'ère Meiji

La couleur occupe une place particulière au Japon dans la vie terrestre et spirituelle, à l'image des temples bouddhistes peints de teintes vives. La question de la couleur au Japon constitue ainsi un passionnant sujet de recherche, mais complexe à traiter du fait de l'absence de ressources textuelles à ce propos. Quelques travaux se sont intéressés à ce problème et fournissent les rares synthèses en langue occidentale sur la couleur au Japon actuellement disponibles. Nous citerons ainsi les travaux de Mary M. Dusenbury sur l'utilisation des couleurs, principalement en teinture, pour les périodes antique et médiévale japonaises (périodes Asuka — 538-710, Nara — 710-794 — et Heian — 794-1185) [Dusenbury, 2004 ; Dusenbury, 2015a], de Věra Linhartová sur les écrits théoriques sur la peinture du XI^e^ au XIX^e^ siècles [Linhartová, 1996] ou encore les récents travaux de Marie Parmentier, dédiés à la question de la couleur pour les périodes qui nous intéressent, à savoir la période d'Edo et l'ère Meiji [Parmentier, 2012 ; Parmentier, 2015 ; Parmentier, 2016]. En recensant les travaux japonais s'intéressant à cette question, M. Parmentier souligne que, même si la couleur et la question de sa perception est abordée dans ces études, elle ne l'est que de manière partielle ou indirecte (limitations chronologiques ou méthodologiques – approches linguistique, historique, symbolique, matérielle souvent dissociées) [Parmentier, 2012, p. 9].

La couleur est une notion complexe à définir, regroupant des définitions variées et nombreuses, objectives et subjectives. Si nous nous fions à la définition fournie par le dictionnaire *Trésor de la langue française informatisé*[20], elle désigne la « *qualité de la lumière que renvoie un objet et qui permet à l'œil de le distinguer des autres objets indépendamment de sa nature et de sa forme* ». La couleur revêt alors plusieurs natures relevant de la matière et de la chimie (pigment, colorant, teinture) et de la lumière (couleur physique). Il s'agit avant tout d'une perception cérébrale, couleur physiologique, vécue comme une sensation construite par le système visuel pour leur donner un sens. Si la caractéristique matérielle et l'aspect particulier des matériaux colorants ont été intégrés par l'homme depuis la Préhistoire, les caractéristiques physiques (lumière et longueurs d'onde) et perceptives n'ont été formalisés qu'à partir du XVII^e^ siècle en Europe, avec les premières découvertes de Newton en 1616 (décomposition de la lumière à l'aide d'un prisme), et théorisées majoritairement au XIX^e^ siècle,

[20] Trésor de la langue française informatisé (TLFi), http://www.atilf.fr/tlfi, ATILF - CNRS & Université de Lorraine,

avec par exemple l'élaboration des théories soustractives et additives de la couleur [Valeur, 2017, p. 64-66].

Avant l'intégration de ces nouvelles définitions au Japon lors de son Occidentalisation à la fin du XIXe siècle et celles de nouvelles approches scientifiques, d'autres théories avaient cours afin de décrire la couleur et expliquer les phénomènes colorés.

Il serait compliqué de parler de la couleur sous la période d'Edo et l'ère Meiji sans revenir quelques siècles auparavant, quand elle tenait un rôle politique, social, artistique et philosophique. Un des exemples les plus anciens et parlants de ce rapport permanent à la couleur réside dans les écrits de dame Murasaki Shikibu et son *Genji monogatari,* ou *Dit du* Genji, publié au XIe siècle. Le texte ne compte pas moins de 80 noms de couleurs différents pour parler de l'importance du monde naturel (succession des quatre saisons, impermanence de la nature, humeurs changeantes), mais également des habits de la cour, hautement codifiés à cette époque [Yoshioka, 2010 ; Dusenbury, 2015d].

Deux façons de concevoir la couleur coexistent au Japon depuis plusieurs siècles. La première, d'origine japonaise, correspond à une perception matérielle fortement connectée aux ressources naturelles à disposition. Remontant aux périodes antiques et médiévales extrême-orientales, les couleurs étaient liées aux matériaux naturels permettant de les obtenir (minéral, roche, plantes…). Cette conception transparaît dans le nom de la plupart des couleurs, qui désignent au départ ces matériaux naturels, à l'instar du violet *murasaki*, nom initial du grémil, plante dont on tire une teinte violette.

À cette approche très pratique des couleurs, s'ajoute à partir du VIIe siècle une deuxième conception plus théorique cette fois-ci, provenant de Chine. Elle définit l'existence de « Cinq Agents » (japonais *gogyô*, chinois *wuxing*, feu, bois, terre, métal et eau) dont découlent les phénomènes expliquant le fonctionnement du monde. À la base de ce système explicatif se trouve le chiffre 5 permettant, à l'aide de plusieurs catégories, de décrire de nombreux phénomènes naturels, dont celui des couleurs (Tableau I.1) [Dusenbury, 2015b]. Les couleurs sont ainsi théoriquement divisées en « Cinq couleurs » (*goshiki*). En suivant ce cadre explicatif, « *la couleur est ainsi envisagée comme étant une seule et même chose et fonctionnant de la même manière, qu'elle existe sous forme de pigment ou qu'elle apparaisse, par exemple dans un nuage particulièrement coloré* » [Parmentier, 2012, p. 14]. Les « Cinq couleurs » permettent donc de fournir un cadre interprétatif plus large, relatif à tout phénomène coloré se produisant dans notre environnement. Elles définissent cependant cinq teintes principales, qui seront à la base de la pratique picturale japonaise.

Tableau I.1. Différentes catégories du concept de wuxing ou « Cinq agents » chinois (d'après Dusenbury, 2015b)

DIRECTION	SAISON	ÉLÉMENT	COULEUR	PLANÈTE	ANIMAL DIRECTIONNEL
Sud	Été	Feu	**Rouge**	Mars	Oiseau vermillon
Est	Printemps	Bois	**Bleu-vert**	Jupiter	Dragon azure
Nord	Hiver	Eau	**Noir**	Mercure	Serpent/Tortue noire
Ouest	Automne	Métal	**Blanc**	Vénus	Tigre blanc
Centre	Intermédiaire (entre été et automne)	Terre	**Jaune**	Saturne	Dragon jaune

Le cadre théorique des « Cinq couleurs » est retranscrit dans le monde physique et concret sous la forme de matériaux colorants, liant ainsi couleur métaphysique et pigment ou colorant. L'association de ces conceptions est perceptible par exemple dans le monde de la teinture par une codification de l'usage des couleurs dans les vêtements de cour au Japon (*kurai iro*). Une hiérarchie des costumes pour indiquer le rang et la position de la personne est mise en place en 603 comme le mentionne le *Nihonshoki* ou *Nihongi* (*Chroniques du Japon,* compilé en 720). La réglementation concerne les couleurs ainsi que les matériaux utilisés pour obtenir ces différentes teintes. Malgré quelques modifications au cours du temps, la liste comprenait : le *murasaki* (grémil) pour le violet et les rangs les plus élevés, le rouge de garance, plus tard remplacé par le rouge de carthame, le bleu indigo et enfin le vert obtenu à partir d'indigo et de jaune [Dusenbury, 2015c]. Les « Cinq couleurs » sont présentes (bleu- vert, jaune et rouge) ainsi que la relation couleur-matière (les couleurs doivent être obtenues à partir de plantes spécifiques). Par ailleurs une hiérarchie des couleurs et des matériaux voit le jour où le violet et le rouge, et par conséquent la teinture au grémil et au carthame, sont au sommet de la hiérarchie des couleurs pour les vêtements de cour. Les teintes saturées sont les plus prisées pour leur éclat, mais requièrent un temps de préparation, un degré de technicité de la part de l'artisan teinturier et présentent un coût important. Elles sont alors perçues de deux manières différentes en fonction de leur « luminosité », entre éclat et sombre, comme le résume Mary M. Dusenbury :

> *« The most highly prized colors were deeply saturated versions of the privileged court colors. These were perceived as being full of life and described as "radiant", even if they were so dark as to appear almost black.*

> *A deep shade of murasaki purple or safflower scarlet required a substantial investment in expensive dye materials, time, and skill, and represented the height of prestige, luxury, and elegance. Except when they were used for a deliberate effect within an otherwise colourful assemblage, very pale renditions of these same colors, appropriate for the final stages of mourning, or mourning for a distant relative, were generally described as colorless, unattractive, or simply uninteresting. […] These dull browns, grays, and blacks were associated with the feared worlds of death, desertion, pollution (kegare), exile, and the untamed wilds beyond the reach of the civilized and civilizing court. »* [Dusenbury, 2015d, p. 168]

L'association couleur-matière au cadre explicatif des « Cinq couleurs » est ainsi présente depuis presque un millénaire quand commence la production des *ukiyo-e*. Il est nécessaire de souligner que des changements et des évolutions ont eu lieu dans les théories relatives à la perception des couleurs. De fait, les conceptions ayant cours à la période Heian ne peuvent être appliquées à la période d'Edo. Néanmoins ce cadre explicatif double des couleurs perdure. La théorie des « Cinq couleurs » subsiste comprenant le noir, le blanc, le rouge, le jaune et le bleu (-vert) ainsi qu'une relation forte des couleurs aux matériaux dont ils proviennent, qu'ils soient d'origine minérale ou végétale. Cette approche, finalement très pratique et empirique pour un peintre ou un imprimeur qui manipule des matériaux dans le but d'obtenir une couleur spécifique, persiste jusqu'à l'arrivée des théories modernes au XIX^e^ siècle.

Ce cadre théorique connaît des modifications au cours de la période d'Edo puis de l'ère Meiji, par les contacts successifs avec les Occidentaux qui transportent avec eux les nouvelles théories scientifiques de la couleur. Après un contact initial pendant la présence des Jésuites sur l'archipel entre 1549 et 1639, les premiers textes relatifs à ces nouveautés arrivent au Japon dès 1720 date clé pour l'importation des livres de peinture, mais aussi pour des manuels scientifiques néerlandais, notamment de sciences naturelles et de physique moderne. La complète intégration de cette nouvelle perception des couleurs associées au rayonnement lumineux (basée sur les théories newtoniennes), plus « scientifique » que matérielle ou métaphysique, n'a lieu qu'au cours de l'ère Meiji et n'affecte que très peu, voire pas du tout, le champ artistique et donc la production des *ukiyo-e* [21]. Néanmoins, si les conceptions scientifiques n'ont que peu touché la production artistique, il convient de soulever le fait que, de manière empirique, les coloristes avaient déjà intégré dans leur pratique les notions de couleurs primaires et de synthèse soustractive à partir desquelles on pouvait obtenir les

[21] Comme le précise M. Parmentier (2012, p. 16) : *« En effet, la définition scientifique apportée à la couleur au cours de l'époque d'Edo ne touche absolument pas les coloristes japonais. Ces deux mondes n'interagissent pas et en fin de compte on ne peut dire s'ils se rencontrent jamais, au moins avant l'ère Meiji. »*

diverses couleurs secondaires. La définition des « Cinq couleurs » même si la traduction des couleurs peut varier, à l'instar du bleu-vert, propose comme couleur de base le rouge, le jaune et le bleu (-vert). Elles correspondent justement aux couleurs primaires définies de manière scientifique en Occident dès le début du XIXe siècle avec la théorie trichromatique de Young (v. 1802), qui émet l'hypothèse de l'existence de seulement trois récepteurs dans l'œil destinés à percevoir la couleur [Sève, 2009, p. 3]. Cette connaissance empirique est parfaitement soulignée par S. Koehler (conservateur à la section des arts graphiques, Smithsonian Institution) dans ses annotations du texte de T. Tokuno à propos de l'emploi des couleurs dans les estampes en 1894 [Tokuno, 1894, p. 241] **:**

> *« From the statement by Mr. Tokuno concerning the pigments used in characteristically Japanese color-printing, i.e., blue, yellow, and red, besides black and white, it would seem as if the whole system of this kind of printing were based upon the old three-color theory, which prevailed also with the early chromochalcographic and chromolithographic printers of Europe. It is nevertheless true that the Japanese printers do not, at present at least, produce the so-called secondary colors green, orange, violet, by printing the so-called primaries, i.e., blue and yellow for green, yellow and red for orange, and red and blue for violet, over one another. Wherever these "secondaries" are needed – and the same observation holds good also for the "tertiaries" – they are printed by themselves, although the "primaries" which enter into them may occur in the same picture. »*

Elle est basée sur une pratique picturale millénaire en Asie, n'est néanmoins jamais complètement théorisée au Japon avant l'arrivée des théories occidentales. Les peintres et coloristes avaient compris le système de mélange des couleurs, mais n'avaient pas établi de classification claire. Les pigments sont généralement traités dans les textes de la période d'Edo en dehors d'un cadre défini de couleurs abstraites (rouge, jaune, bleu, etc.). Le schéma explicatif double de la couleur, du domaine des idées (Cinq Couleurs) et de la pratique (matériaux colorants) reste très présent. Ce manque de système est remis en question à partir du milieu du XIXe siècle avec l'arrivée et la traduction des textes scientifiques occidentaux [Parmentier, 2012, p. 282-286]. Comme le souligne Marie Parmentier, aucune réelle classification systématique regroupant les matériaux colorés (pigments, colorants) dans de grandes catégories colorées (abstraites) n'a été proposée avant l'ère Meiji, l'application pratique n'en ayant pas besoin :

> *« Imperméables à toute nouveauté, se satisfaisant de leur façon de faire traditionnelle, éprouvée et adaptée à leurs besoins spécifiques (où la nature du pigment est prise en compte, etc.) les coloristes n'ont certainement*

> *jamais ressenti la nécessité de se pencher sur la nature de la couleur, ni de structurer de manière plus abstraite les relations entre pigments et encore moins de créer des modèles chromatiques classificatoires. »* [Parmentier, 2012, p. 282].

La couleur, utilisée par les peintres, les imprimeurs ou les teinturiers, possède une nature matérielle, à laquelle tout le monde peut se confronter en faisant l'expérience d'extraire du rouge des pétales de carthame, tout en respectant un cadre théorique de cinq couleurs de base. Aspects matériel (comment bien utiliser tel matériau colorant) et théorique (comment bien utiliser telle couleur pour tel objectif) sont certainement transmis dans les ateliers, mais, nouveauté de la période d'Edo, sont mis sur le papier grâce à l'impression et à la diffusion de manuels de peinture, au départ chinois puis japonais.

b. Écrits sur la peinture de la période d'Edo

S'il n'y a pas de cadre systématique d'organisation des matériaux colorants en fonction de couleurs abstraites, il existe cependant un cadre théorisé de bonnes pratiques picturales. Contrairement aux périodes précédentes, la période d'Edo est le théâtre d'une évolution majeure dans le monde de la couleur et de la peinture avec l'édition de nombreux livres (manuels pratiques et encyclopédies générales). Ils portent sur les ressources matérielles naturelles du Japon, mais aussi plus spécifiquement sur la peinture. Ces manuels de peinture se multiplient à la période d'Edo et permettent une diffusion des pratiques picturales au-delà des ateliers et des savoir-faire, parfois tenus secrets, qui se transmettaient de maître à apprenti.

Les premiers écrits sur la peinture seraient apparus en Chine au cours des IVe et Ve siècles. Au Japon ils remonteraient au IXe siècle [Linhartová , 1996, Avant-Propos]. À la période d'Edo, de nombreux textes sur la peinture fleurissent grâce à la conjonction de plusieurs évènements. Les XVIe et XVIIe siècles voient le développement de nombreux ateliers d'impression dans les grandes villes du pays, ce qui permet la reproduction de livres en de multiples exemplaires, jusque-là manuscrits ou accessibles uniquement dans les collections privées, impériale ou shogunale. D'autre part, à partir de 1720, les livres étrangers, à caractère non religieux, sont de nouveau autorisés à l'importation sur l'archipel. Des textes chinois sur la peinture arrivent ainsi au Japon et sont intégrés et assimilés. Des textes occidentaux arrivent également sur l'archipel, mais ont un effet plus perceptible à long terme. Les nouvelles théories scientifiques, dont celles propres à la couleur, sont importées pendant la période d'Edo, mais ne sont réellement intégrées qu'au cours de l'ère Meiji. En revanche, les nouveautés picturales occidentales n'impactent que peu la pratique japonaise, excepté pour quelques artistes curieux qui s'essaient par exemple à la peinture à l'huile.

Ces publications spécifiques, ou « livres de peinture » comme les définit C. Marquet [Marquet, 2014], prennent diverses formes (manuels techniques, encyclopédies, albums de modèles). En plus de la reproduction des textes chinois, les écrits japonais sur la peinture reprennent en grande partie le contenu et l'approche théorique développés en Chine quelques siècles plus tôt. De nombreux livres japonais de peinture ont été rédigés par des membres de l'école Kanô afin de structurer, de standardiser et de diffuser par des textes les théories et pratiques de l'école [Gerhart, 2001]. Servant de manuels pour l'apprentissage de la peinture, ils couchent également sur le papier secrets et traditions d'atelier, issus de plusieurs centaines d'années d'expérience et de maîtrise technique des artistes. Au-delà des peintres et des jeunes apprentis, divers publics étaient également « ciblés » tels que les artisans, comme les graveurs qui devaient acquérir des compétences en dessin [Marquet, 2014]. En effet, ces livres regroupaient des modèles et recommandations de composition pour les peintures, en fonction des thématiques (montagnes, roches, animaux, oiseaux…). Pigments, colorants et autres matériaux à l'usage des peintres se retrouvaient dans certains livres, donnant des indications sur leur emploi et parfois la manière de les fabriquer.

i. Cadre théorique d'origine chinoise

Notre propos n'est pas de fournir le cadre théorique exhaustif de la peinture japonaise de l'époque d'Edo, mais de donner quelques éléments de réflexion autour de la perception de la couleur et de sa mise en application concrète dans les peintures et par conséquent dans les estampes.

Du point de vue théorique, les textes japonais véhiculent, comme pour la description de la couleur, des conceptions chinoises qui s'organisent en différentes listes correspondant à des « lois », « principes », « méthodes », sorte de règles ou de recommandations au peintre. Ils sont issus de « textes canoniques » antérieurs au XIV^e^ siècle [Linhartová, 1996, p. 180-181]. Au sein de ces divers cadres, le principe des « Six lois » (également Six Principes ou Règles, *rikuhô*) de la peinture revient de manière récurrente. Il a été écrit par Xie He (v.500-535), peintre chinois, dans le traité l'*Évaluation des peintres anciens (Guhuapinlu*). En mettant de côté les problèmes de traduction, de compréhension et d'évolution de ces « Six Lois »[22], elles sont récapitulées dans le tableau ci-dessous avec la signification technique et pratique qu'elles pouvaient prendre à la période d'Edo.

[22] Ce problème est abordé par Marie Parmentier dans sa thèse, notamment pour la quatrième loi qui concerne la couleur [Parmentier, 2012, p. 59 – 83].

Tableau I.2. Les « Six lois » de la peinture selon Xie He

	« SIX LOIS » DE LA PEINTURE (XIE HE) [23]	INTERPRÉTATION À L'ÉPOQUE D'EDO PROPOSÉE PAR M. PARMENTIER[24]
1	Résonance des souffles qui donne vie et mouvement	Posture, caractéristique intrinsèque de l'artiste.
2	Méthode structurale dans le maniement du pinceau (méthode de l'ossature	Relatif au tracé, maîtrisé et dynamique (importance primordiale).
3	Fidélité à l'objet en figurant les formes	Interprétation technique, respect du thème traité
4	Conformité aux genres en **appliquant les couleurs**	Interprétation philosophique : saisie mentale de la couleur réelle à reproduire) Interprétation technique : utilisation des couleurs à bon escient pour les représentations (bonne couleur pour le bon motif, transposition sous la forme de pigments de la couleur saisie mentalement), adaptées au support (éviter les dégradations)
5	Arrangement convenable dans la composition	rapport des divers éléments les uns par rapport aux autres
6	Transmission par la copie	intégration dans l'apprentissage des artistes de la copie des maîtres, revêt également une signification relative à la conservation

Les différentes lois abordent des aspects propres à la peinture chinoise et japonaise, le souffle créatif ou l'importance du trait (de l'encre et du pinceau), qui ont fait l'objet d'études et d'analyses plus détaillées[25]. Nous soulèverons juste la présence de la quatrième loi, relative à la couleur. Cette loi souligne l'importance que revêt l'emploi de la couleur et son bon usage. Pour M. Parmentier (2012, p. 68), *« après que le peintre ait saisi le fonctionnement naturel des choses – de la couleur ici, ce dernier doit ensuite le reproduire sur le support conformément aux catégories de manière à ce que la création s'achève. Nous voyons bien qu'il s'agit de deux aspects (ou deux phases) d'une même idée : saisie spirituellement, la couleur doit être ensuite appliquée concrètement en reproduisant le principe créatif. Néanmoins, la conscience de cet achèvement semble disparaître au fur et à mesure et le quatrième principe*

[23] Traduction de Yolaine Escande [Escande, 2001, p. 178]

[24] Parmentier, 2012, p. 65

[25] Voir entre autres Escande, 2001, Linhartová, 1996, Parmentier, 2012 et les bibliographies associées.

se résumer à l'extrême à une application correcte de pigments selon des canons préétablis dont on mit de côté — volontairement ou non — l'origine. ».

Initialement d'ordre philosophique, le principe d'usage et d'application des couleurs devient essentiellement technique. Il se traduit dans les textes japonais en de longues descriptions de motifs à peindre associées aux couleurs (ici pigments, matériaux colorants) à employer accompagnées de conseils esthétiques, comme ceux prodigués dans l'*Ehon saishiki-tsû* d'Hokusai (1848)[26] qui décrit minutieusement comment réaliser divers oiseaux et plantes.

Ainsi, les concepts chinois ont été intégrés et adaptés à la production picturale japonaise pour prendre une acception plus technique. Les livres de peinture étant des manuels destinés à transmettre les bonnes pratiques, ces dernières sont décrites en se basant sur des règles anciennes chinoises adaptées au discours de l'époque.

Ces livres étaient des outils d'apprentissage des peintres des grandes écoles, telles que l'école Kanô, mais aussi d'artisans. Les artistes et artisans coloristes de l'école *ukiyo-e* ont certainement eu accès à ces ouvrages et à leur contenu. Cependant, si les grands thèmes de la peinture prestigieuse (paysages, fleurs et oiseaux) sont largement décrits dans ces textes en association avec les pigments à employer, ils ne constituent pas la base iconographique des *ukiyo*-e, qui s'attachaient à représenter des scènes de la vie quotidienne et urbaine. L'application directe à la production des estampes, si l'on met de côté les peintures, des recommandations et directives reste difficile à cerner de même que l'impact des choix économiques et techniques qu'ont pu imposer les éditeurs et la technique d'impression. Cependant, cette base théorique devait être intégrée et a alimenté la production des *ukiyo-e* sans pour autant la dénaturer comme le souligne Donald Jenkins [Jenkins, 2005, p. 90] :

> *« Yet, it must be stressed that Ukiyo-e artists – like artists anywhere – carefully appropriated those elements [à propos des concepts et écrits chinois] that they believed were applicable to their own cultural milieu. In other words, there was not a wholesale transfer of ideas and techniques, but a thoughtful reception and adaptation of foreign ideas and images into an already existing and vital native art form. In the end, the Chinese connection was undeniably important, and nurtured, but did not control, the growth and variety of the Japanese Ukiyo-e print tradition. »*

ii. Aspects techniques et pratiques de la peinture

Si la corrélation entre l'application de ces principes et le réel usage des matériaux colorants dans les *ukiyo*-e n'a pas encore été faite, ces textes constituent des sources précieuses

[26] La seule traduction en français a été faite par Joël Perrin [Perrin, 2008].

d'informations sur les matériaux et des techniques où la couleur est appliquée à l'aide de pinceau et non imprimée. Cette différence est importante du point de vue technique et limite, voire interdit, l'usage de certains pigments non adaptés. Néanmoins, les matériaux mentionnés dans ces textes sont ceux à disposition des artistes *ukiyo-e*, qui rappelons-le sont pour la plupart des peintres de formation. Ils constituent certainement par extension les matériaux à disposition des imprimeurs. La liste des pigments mentionnés dans ces textes est relativement restreinte. Elle se limite à quelques pigments et autres matériaux pour peindre, utilisés depuis plusieurs siècles sans connaître de modifications majeures, comme nous le verrons plus précisément dans la partie dédiée aux matériaux colorants.

Ces pigments sont généralement limités à des couleurs de bases, bleu-vert, jaune, rouge, blanc et noir (les « Cinq couleurs » évoquées précédemment), le reste des teintes possibles étant obtenues par mélange.

Certains textes ont eu un impact important au Japon. Nous n'aborderons pas de manière exhaustive les textes théoriques et techniques sur la peinture au Japon aux ères Edo et Meiji. Des études de ce genre ont déjà été menées et elles ne constituent pas le cœur de notre sujet[27]. Les textes écrits par les amateurs, mais surtout les praticiens, peintres tels que les membres de l'école Kâno ou encore Katsushika Hokusai, sont des documents précieux pour comprendre la manière dont étaient employés les matériaux. Les informations peuvent être purement pratiques ou esthétiques, les deux étant parfois confondues. Par exemple, un mélange de couleur peut devenir la norme esthétique, alors qu'au départ il s'explique par une affinité des pigments. Enfin l'aspect symbolique peut également être abordé. Nous avons choisi de sélectionner les textes qui disposent de traductions en français ou en anglais, contenant des mentions claires aux matériaux colorants et qui ont fait l'objet d'études sur les théories picturales, la transmission des connaissances à travers ces textes ou les savoir-faire pratiques relatifs aux pigments [Linhartová, 1996 ; Gerhart, 2001 ; Marquet, 2008a ; Parmentier, 2012 ; Marquet, 2014]. Ils nous permettront d'établir la liste des matériaux colorants employés en peinture et susceptibles d'avoir été utilisés dans l'impression des estampes.

Parmi les nombreux textes chinois importés au Japon, *Le manuel de peinture du Jardin grand comme un grain de moutarde* (chinois *Jieziyuan huazhuan,* japonais *Kaishen gaden,* 1re partie 1679, 2e et 3e parties 1701)[28] est connu au Japon dès l'ère Genroku (1688-1704) soit

[27] Voir notamment les travaux de V. Linhartová [Linhartová, 1996].

[28] Traduit en français par Raphael Petrucci, 2000 [1e édition : 1918]. *Kiai-Tseu-Yuan Houa Tchouan. Les Enseignements de La Peinture Du Jardin Grand Comme Un Grain de Moutarde : Encyclopédie de La Peinture Chinoise,* You Feng, Paris et en anglais par Mai-mai Sze, 1963 [1e édition : 1956], *The Tao of Painting : A Study of the Ritual Disposition of Chinese Painting with a Tanslation of the Chieh Tzù Yüan Chuan or Mustard Seed Garden Manual of Painting 1679 – 1701*, Pantheon books, Bollingen, New York.

seulement quelques années après sa parution en Chine. Il connaît une forte popularité en 1740 et 1780 et est publié en entier au Japon en 1817 [Marquet, 2008a]. Il propose un grand nombre de modèles, grâce à des planches en couleurs ce qui le distingue des autres manuels de l'époque [Linhartová, 1996, p. 291]. Une partie est dédiée aux couleurs et aux pigments. Elle est constituée d'explications théoriques (présentation des « Six lois » de la peinture notamment) et pratiques (préparation des pigments, utilisation en fonction des sujets représentés, mélanges, etc.).

De nombreux textes ont été rédigés par des membres de l'école Kanô. Parmi ces textes, nous pouvons mentionner :

- Le *Honchô gashi* (Histoire de la peinture de notre pays) date de 1678 et a été rédigé par Kanô Sansetsu (1589 – 1651) et Kanô Einô (1631 – 1691). Il est constitué en grande partie de biographies d'artistes et de l'histoire de la peinture au Japon. Il contient notamment une annexe à propos des outils et des matériaux pour la peinture [Parmentier, 2012, p. 91-92].
- Le *Gasen* (La nasse à peinture)[29] est écrit en 1712 (publié en 1721) par Hayashi Moriatsu. Il est considéré par C. Marquet comme le prototype du manuel de peinture [Marquet, 2014]. Il est le premier livre à révéler les secrets d'atelier de l'école Kanô et transcrit divers documents chinois sur la peinture. Il fournit notamment des informations relatives aux matériaux colorants, sur leur application ainsi que deux listes de pigments en annexe de l'ouvrage [Parmentier, 2012, p. 93].

Deux autres ouvrages japonais peuvent être mentionnés. Ils ont été écrits par des membres d'autres écoles de peinture :

- Le *Kanga shinan* (Guide de la peinture chinoise) par Tatabe Ryôtai (1719 – 1774) de l'école du Sud), date de 1779. Il contient deux passages relatifs aux couleurs, faisant explicitement référence au *Manuel de peinture du Jardin grand comme un grain de moutarde* (*Jieziyuan huazhuan*) et notamment des quantités pour les mélanges de pigments [Parmentier, 2012, p. 95].
- Le *Traité illustré du coloris* (*Ehon saishiki tsû*), publié en 1848. Écrit par Katsushika Hokusai, un artiste de l'école *ukiyo-e*, il s'agit d'un livre de peinture fournissant dès les premières pages une sorte d'inventaire des matériaux à l'usage du peintre ainsi que quelques techniques, sorte de glossaire aux recommandations du maître qui suivent dans les parties suivantes des deux livrets. De nombreux noms de matériaux et/ou de couleurs sont fournis, parfois difficiles à traduire et à associer à des matériaux connus (aspects qui

[29] V. Linhartová en propose une traduction dans son ouvrage *Sur un fond blanc : Écrits Japonais Sur La Peinture Du XI^e Au XIX^e Siècle* (1996, p. 247-267)

seront abordés plus en détail dans la partie 0)[30]. Hokusai donne des conseils pour réaliser les motifs (modelé des vêtements par exemple, Figure I.12. image de gauche), associé à l'emploi de pigments, ainsi que quelques recettes de préparation de pigments, le texte étant accompagné de schémas, comme pour l'indigo (Figure I.12, image de droite).

Figure I.12.Katsushika Hokusai (1760 – 1849), Manuel illustré sur l'usage de la couleur (Ehon saishiki tsû) (p.20v et p.23v), 1848, Bibliothèque Nationale de France, Paris

L'étude approfondie de M. Parmentier sur les noms de couleurs et de pigments mentionnés dans ces ouvrages, ainsi que leur association ou non, permet de dégager certaines informations quant à la manière dont les coloristes classaient les matériaux colorants [Parmentier, 2012, p. 147-159]. Comme mentionné précédemment, il n'existe pas de système d'organisation des pigments en grandes classes de couleurs (teintes rouge, bleu, jaune, etc.). Néanmoins, les listes de pigments publiées répondent à une organisation, non par teinte, mais par nature de pigment. En début de liste figurent les pigments inorganiques (minéral et synthétique confondu), puis les organiques (végétal et animal). Cette division serait en lien avec la valeur et le statut des matériaux et des couleurs, suivant plusieurs critères.

Le premier critère invoqué est d'ordre matériel et esthétique. Les peintres distinguent les pigments « lourds » des pigments « légers » [31]. Cette distinction correspond à la saturation des

[30] La seule traduction existante à notre connaissance, et en français, est celle proposée par Joël Perrin [Perrin, 2008]. Elle semble avoir été ardue, comme en témoignent les nombreuses notes du Joël Perrin dans sa traduction. Il propose parfois des interprétations étonnantes et des traductions de pigments souvent approximatives.

[31] Notion que l'on retrouve au XX[e] siècle dans l'ouvrage de Yoshida et Yuki, cité précédemment, qui mentionne les *« heavy mineral substances »* à propos de certains pigments inorganiques [Yoshida & Yuki, 1966, p. 55].

couleurs obtenues avec ces matériaux. Ainsi, les pigments inorganiques, généralement difficiles à broyer et opaques, seraient lourds, tandis que les pigments organiques, plus transparents et solubles dans l'eau, seraient légers. Ce propos est cependant à nuancer, car de manière pratique, l'indigo (organique) est relativement difficile à broyer au contraire du bleu de Prusse (inorganique)[32]. D'autre part, la rapide détérioration de la teinte obtenue avec des pigments organiques (perte de couleur après exposition à la lumière ou à l'humidité) a été constatée et pourrait justifier du classement des organiques après les inorganiques, plus résistants dans le temps.

Le deuxième critère, lié au premier, est d'ordre pratique et correspond à la fréquence d'usage et à la facilité de manipulation des matériaux. Par manipulation, on entend facilité de broyage et d'application des pigments. En effet, les techniques de préparation, la mise en œuvre dans la peinture et l'impression dépendent de la nature des matériaux colorants. Ceux de natures inorganiques nécessitent la plupart du temps un ajout de colle au moment du broyage pour obtenir une consistance suffisamment fine pour le rendu visuel souhaité ou pour pouvoir imprimer la matière.

Enfin les aspects pécuniaires et prestigieux sont également à prendre en compte. En haut de la liste, les pigments les plus onéreux sont tous inorganiques : azurite, malachite, cinabre (vermillon naturel). Néanmoins, cette subdivision pose problème, car cela impliquerait que les pigments organiques étaient plus accessibles. Ce n'est pas si sûr, car le rouge de carthame, sans doute peu économique, était réputé, notamment en teinture, comme le rappelle le classement des couleurs de la période Heian[33]. L'estimation du coût des matériaux au fil du temps est malaisée. En ce qui concerne le bleu de Prusse, il a été démontré que cette notion de coût a influencé son utilisation au Japon. Arrivé sur l'archipel dans la deuxième moitié du XVIII^e siècle, son usage ne s'est généralisé qu'à partir du moment où il est devenu bon marché [Smith, 2005]. Il est important de souligner qu'outre le bleu de Prusse plusieurs autres pigments pouvaient être importés de Chine sous forme de bâtonnets prêts à l'emploi ou encore de coton imbibé de colorant organique comme la cochenille ou la gomme-gutte. Le coût est alors difficile à établir, car il faut y ajouter l'importation des matières premières. T. Takamatsu fournit néanmoins une première idée sur le coût relatif des pigments employés en peinture (Tableau I.3) [Takamatsu, 1878]. Il apparaît ainsi que, au début de l'ère Meiji, l'azurite était le pigment le plus cher devant le carthame. La distinction entre organique et inorganique n'est pas franche. Par exemple, un minium de bonne qualité coûte environ 35 fois moins que la 2^e qualité

[32] Aspect qui dépend indice de réfraction, phénomène physique plus complexe que l'origine seule du pigment.

[33] Cette idée continue de se perpétuer actuellement et lors de discussion tenue avec des artisans teinturiers au Japon, force a été de constater leur étonnement, voire incrédulité, lorsque nous leur avons parlé de l'usage de carthame dans la production d'estampe *ukiyo-e*, arguant le coût trop élevé pour des objets non prestigieux.

de carthame. De même pour les jaunes, l'orpiment synthétique était plus abordable que la gomme-gutte (3 fois plus chère).

Tableau I.3. Coût relatif des pigments utilisés en peinture en 1878 (d'après Takamatsu, 1878)

COULEUR	PIGMENT	QUALITÉ	PRIX/*KIN* (600 G)	NATURE
Blanc	Blanc de Plomb (*oshiroi*)	Bonne	20 sen[34]	Inorganique
Rouge	Pâte de carthame (*Beni)*	1e qualité	10,56 yen	Organique
	Pâte de carthame (*Beni)*	2e qualité	8 yen	Organique
	Vermillon (*Shu*)	Moyenne	1,2 yen	Inorganique
	Minium (*tan*)	Bonne	22,5 sen	Inorganique
	Minium (*tan*)	Basse	20 sen	Inorganique
	Oxyde de fer rouge (*bengara*)	-	25 sen	Inorganique
Bleu	Pâte d'Indigo (*Ai*)	-	48 sen	Organique
	Azurite (*Konjo*)	-	60-80 yen	Inorganique
Vert	Malachite (*Iwarokusho*)	-	8 yen	Inorganique
Jaune	Gomme-gutte (*Shiwo*)	-	1,35 yen	Organique
	Orpiment synthétique (*Sekiwo*)	Qualité inférieure à l'orpiment importé de Chine	42 sen	Inorganique

Enfin, un dernier point sur la connaissance matérielle des artisans et artistes. Depuis le début, il est question de couleur-matière, de propriété colorée en fonction du type de matériau et de la distinction entre organique et inorganique. Néanmoins, certains pigments arrivaient directement conditionnés sous forme de bâtonnets, pâte, tissus imbibés, prêts à l'emploi, sans que l'artiste ou l'artisan ait entre les mains la matière première. Il est ainsi important de garder à l'esprit que, dans certains cas, la nature exacte du pigment pouvait ne pas être connue par l'artiste ou l'imprimeur, comme le souligne T. Takamatsu, à propos de la cochenille qu'il identifie grâce à des analyses chimiques :

> *« The nature of this substance [à propos du pigment rouge shoyenji, ou cochenille dans ce cas] has hitherto been unknown to the Japanese, as it is always imported from China in the form of flat cakes of cotton*

[34] 1 yen = 100 sen

by which the red colouring matter has been absorbed » [Takamatsu, 1878, p. 21].

Au final, du point de vue technique, les artisans développent leurs compétences au sein d'ateliers, par la pratique auprès de maîtres, soutenus par des traités spécialisés. Les connaissances sont donc plus empiriques que théoriques et dépendent des habitudes de chacun et des traditions d'ateliers. Ainsi, comme le résume T. Tokuno en 1894, à propos des artisans imprimeurs de la fin du XIX^e^ siècle :

« There is, however, no particular method of producing these colors; the result depends entirely on the practical experience of the printer, who can judge the exact proportions of the pigments to be mixed, without using either balances or measuring glass, and who does the mixing either in his color dishes or upon the blocks themselves. » [Tokuno, 1894, p. 227].

I.3. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES DE L'ESTAMPE JAPONAISE *UKIYO-E*

Le cadre artisanal de production des estampes et la chaîne de production générale étant posés, concentrons-nous plus particulièrement sur les aspects techniques et matériels.

I.3.1. Étapes de réalisation d'une estampe

La réalisation d'estampes repose avant tout sur la technique d'imprimerie utilisée, celle de planche de bois gravée en taille d'épargne, c'est-à-dire que les parties destinées à être imprimées sont laissées en relief. La xylographie est une technique d'impression importée de Chine aux VII^e^-VIII^e^ siècles.

Jusqu'au XVI^e^ siècle, les monastères bouddhiques en conservent le monopole et son utilisation est restreinte à l'impression de textes bouddhiques, notamment destinés aux offrandes. À partir du XVI^e^ siècle, les ateliers d'impression se multiplient et des textes à vocation profane, textes classiques ou contemporains, sont reproduits [Macé & Macé, 2006, p. 173].

Cette technique d'impression reste privilégiée jusqu'à la fin du XIX^e^ siècle où le passage aux techniques de reproduction modernes, telles que le daguerréotype (introduit dès 1842 à Deshima) puis la photographie ou les méthodes de reproduction photomécaniques, va supplanter les estampes [Delay & Ruspoli, 2012, p. 63 ; Brown, 2005 ; Winkel, 2005][35].

Le procédé de fabrication des estampes est l'aboutissement d'une pratique vieille de presque un millénaire. L'impression d'images par le procédé de la xylographie était donc considérée comme une pratique japonaise traditionnelle et artisanale dont les protagonistes avaient atteint un haut niveau de maîtrise [Bayou, 2011], comme en témoigne la finesse de certains détails gravés à l'aide d'outils spécialisés (Figure I.13).

Les estampes sont elles-mêmes des sources iconographiques documentant leur procédé de fabrication et les gestes utilisés, à l'instar d'un triptyque réalisé par Utagawa Kunisada vers 1840 (Figure I.14). L'estampe de Kunisada donne à voir le processus presque intégral de la fabrication des estampes et les outils utilisés par les artisans.

[35] Il est également important de noter que d'autres techniques d'impression d'estampes ont été testées sur l'archipel nippon, sans réelle postérité, telles que la technique des caractères mobiles, procédé mis au point par Gutenberg au milieu du XV^e^ siècle et importé au Japon par des missionnaires chrétiens dès le XV^e^ siècle, ou la gravure sur cuivre, introduite au début du XVII^e^ siècle [Macé & Macé, 2006, p. 174 ; Takahashi, 1955, p. 117]. Quelques *ukiyo*-e furent imprimées suivant ce procédé, notamment par Shiba Kôkan à la fin du XVIII^e^ [Delay & Ruspoli, 2012, p. 51 ; Macé & Macé, 2006, p. 211].

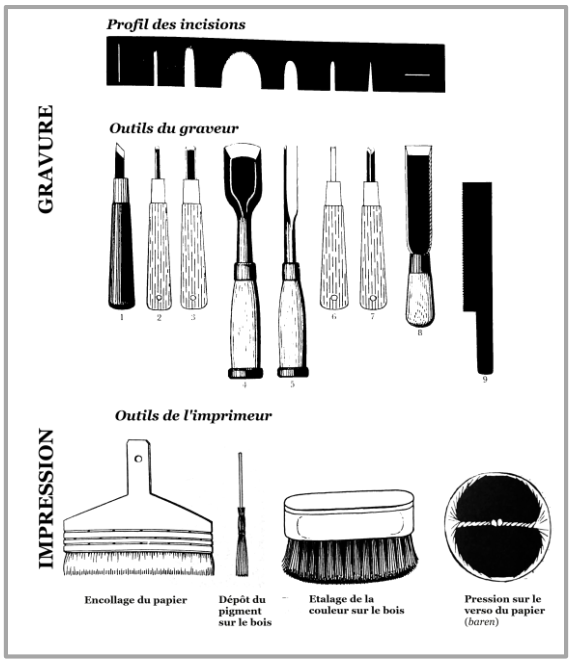


Figure I.13. Outils utilisés pour la gravure des planches et l'impression de l'estampe (d'après Yoshida et Yuki, 1966)

Figure I.14. Utagawa Kunisada (1786-1865), Artisans, série An Up-to-Date Parody of the Four Classes, c.1840, The Metropolitan Museum of art, New York

Plusieurs étapes sont nécessaires pour obtenir une estampe [Yoshida & Yuki, 1966][36] :

1. L'éditeur commande un dessin à un artiste.
2. L'artiste réalise un dessin (épreuve) qu'il soumet à l'éditeur. Si le dessin est accepté, il est envoyé au graveur (Figure I.14, personnage de droite).
3. À l'atelier de gravure, l'image finale (*hanshita*), composée uniquement des traits noirs, sans couleur et réalisée sur un papier fin (*gampishi* ou *minogami*), est collée sur un bloc de bois.

[36] Voir également le documentaire tourné en 1961 par Michaëla et Armand Denis dans un atelier de reproduction d'estampes japonaises, illustrant les différentes étapes de réalisation d'une estampe : « Tirages d'estampes », série Caméra en Asie, Institut National de l'Audiovisuel (lien) (consulté le 04/10/2019)

À la période d'Edo, ce travail était confié au graveur le plus expérimenté (*kashirabori*), car la feuille est très fine et difficile à manipuler. Quand la feuille est bien positionnée et bien collée sur les bois, elle est « pelée » à l'aide des doigts jusqu'à faire apparaître le dessin comme s'il avait été réalisé sur le bois.

4. Le sculpteur grave le bois en suivant les lignes (Figure I.14, personnage à l'intersection des panneaux de droite et du milieu). Ce premier bois est appelé *sumiban* (en anglais *key block*) et va permettre de tirer les autres bois pour les couleurs, ou *kyôgô* (en anglais *colour blocks*).
5. L'artiste intervient avant la gravure de chaque bois à couleur pour indiquer les zones à imprimer en couleur.
6. Le graveur évide les zones qui ne sont pas à imprimer sur chaque bois. La gravure est confiée à différents artisans en fonction de leur niveau de dextérité (*kashibori* pour les détails fins comme les visages, *dôbori* pour les parties plus grossières).
7. Des copies sont imprimées afin de vérifier les couleurs puis les instructions (*irosachi*) sont envoyées à l'imprimeur avec les blocs de bois.
8. Le travail d'impression peut commencer. Les feuilles sont d'abord encollées pour éviter aux couleurs de diffuser dans le papier (Figure I.14, panneau du milieu personnage du bas) et humidifiées avant impression.
9. L'imprimeur applique sur les planches de bois, également humidifiées, l'encre ou les pigments (broyés et mélangé avec un peu d'eau dans un bol) à l'aide de pinceaux spécifiques (Figure I.13). La feuille de papier est appliquée sur la planche et pressée à l'aide d'un *baren* pour obtenir une impression plus ou moins uniforme en fonction du rendu voulu. Le travail d'impression est également subdivisé en fonction de l'habileté des artisans et le niveau de difficulté (impression à l'encre noire, impression des couleurs, effets particuliers – dégradé, gaufrage, mica) (Figure I.14, poste de travail de l'imprimeur, personnage de gauche).

I.3.2. Matériaux employés dans la réalisation *d'ukiyo-e*

a. Bois gravés

Le procédé d'impression repose sur la réalisation des planches de bois gravé. Le bois choisi est généralement du bois de cerisier, présentant une texture fine et uniforme. Par ailleurs, il possède des propriétés de souplesse, nécessaire à la finesse de la gravure, et de résistance, utile pour des centaines d'impressions successives, adaptées à la technique de la xylographie [Yoshida & Yuki, 1966, p. 33-50]. D'autres espèces de bois pouvaient également être choisies

pour des raisons spécifiques à l'instar du buis (*tsuge*), plus tendre pour réaliser des détails plus fins, ou du zelcova (*keyaki*), dont le grain de bois présente des motifs circulaires particuliers et décoratifs [Sasaki, 2005]. Ces pièces de bois étaient insérées dans les plaques d'impression.

Initialement, et dans le but de ne reproduire que des textes ou des images en noir et blanc, une seule planche était nécessaire. Avec l'invention du *kentô*[37] au milieu du XVIII^e^, la technique s'est complexifiée pour permettre l'impression d'estampes colorées, ou *nishiki-e*. Le nombre de planches de bois gravé a donc augmenté afin d'avoir, en théorie, une planche par couleur à imprimer. Les planches pouvaient soit être gravées des deux côtés, soit un côté pouvait servir à l'impression de deux couleurs si les zones étaient suffisamment éloignées.

Les bois gravés étaient la propriété des éditeurs. Edo (Tokyo), Kyoto et Osaka étaient les grands centres d'édition. Aujourd'hui, à cause des divers incendies, tremblements de terre et guerres ayant frappé Edo et Osaka, la plupart des bois conservés se trouvent à Kyoto et Nara. D'autre part, quand des bois d'impression étaient trop usés pour être utilisés, ils pouvaient être grattés tel un palimpseste pour être gravés de nouveau et servir une deuxième fois, faisant disparaître de manière irrémédiable le premier motif [Kaneko, 2013].

Les bois ont été peu étudiés jusqu'à nos jours en raison de leur nombre restreint et de la difficulté à les localiser [Kaneko, 2018]. Actuellement, la plupart des bois conservés dans les musées se trouvent au Japon, l'intérêt pour les bois gravés étant récent en Occident[38]. Des projets d'étude de ces bois existent et se traduisent par la constitution de base de données et de numérisation des planches à des fins d'analyse et de conservation[39]. L'intérêt d'étudier ces objets, au-delà des résidus de pigments pouvant rester dans les gravures, est d'obtenir des informations sur les choix iconographiques et techniques qui n'apparaissent pas sur les estampes imprimées. En effet, des corrections pouvaient être réalisées directement sur le bois par l'incrustation de petites pièces de bois gravées (*ireki*). Elles pouvaient être utilisées pour remplacer des parties abîmées, pour corriger le motif ou encore pour faciliter la gravure dans le cas de zones trop dures à tailler (présence de nœuds) [Kaneko, 2018].

b. Support : le papier japon

Originaire de Chine, le papier est un élément central dans la production des estampes. Le papier est fabriqué à la main (papier *washi*), suivant une technique traditionnelle millénaire.

---

[37] Repères gravés sur les bords des planches afin de repositionner correctement la feuille à chaque fois.

[38] Des séries ont été conservées jusqu'à nos jours et font actuellement l'objet d'attention de la part des collectionneurs. Certaines d'entre elles peuvent atteindre plusieurs milliers de dollars aux enchères : https://www.fujiarts.com/cgi-bin/itemlist.pl?category=Wood%20Printing%20Blocks, consulté le 14/02/19.

[39] À ce propos, voir la base de données de l'Art Research Center (ARC) de l'université Ritsumeikan, construite dans le cadre du projet de recherche du Dr Takaaki Kaneko pour la numérisation des bois d'impression conservés au musée de Nara et comptant environ 5800 bois numérisés : http://www.dh-jac.net/db/hangi/, consulté le 24/06/2019

Plusieurs régions japonaises sont spécialisées dans la fabrication de papier, dont la plus connue et l'une des plus anciennes, est peut-être la région de Mino (actuelle préfecture de Gifu) [Masuda, 1985]. Le papier *washi* est obtenu à partir de fibres de divers buissons. Trois principales plantes sont utilisées pour obtenir les fibres à papier : le *kozo* (arbustes de l'espèce *broussonetia*), le *mitsumata* (arbustes de l'espèce *edgeworthia*) et le *gampi* (arbustes de l'espèce *Wilkstroemia*). À chaque type de plante correspond des propriétés physiques différentes du papier. Le *kozo* apporte la souplesse qui permet la pénétration de l'encre dans les fibres, mais également une densité ne permettant pas aux couleurs de se diffuser largement. Le *mitsumata* donne un papier plus sec et craquant [Winter, 2008].

La recette peut comprendre plusieurs autres ingrédients tels qu'un mucilage végétal, *neri*, obtenu à partir de diverses plantes [Yoshida & Yuki, 1966], pour mieux disperser les fibres, de l'amidon de riz, pour améliorer la souplesse et la blancheur du papier [Sasaki, 2005], ou des charges minérales comme du kaolin (*hakudo*) ou du carbonate de calcium (*gofun*) [Winter, 2008], agents blanchissants.

Le procédé de fabrication du papier peut être subdiviser en cinq étapes [Yoshida & Yuki, 1966] :

1. Récolte des plantes à papier et élimination des éléments indésirables : les branches des buissons sont récoltées et l'écorce retirée afin de ne conserver que la partie blanche.
2. Récupération de la cellulose par traitements chimiques et mécaniques : afin d'obtenir la pâte à papier, la cellulose est récupérée en cuisant les fibres dans une solution alcaline (à base de lessive de cendres ou d'alcalins plus forts) afin d'éliminer les pectines et l'hémicellulose.
3. Dispersion des fibres dans l'eau : à ce stade, des additifs peuvent être ajoutés comme un mucilage ou encore une charge inorganique.
4. Formation de la feuille : les fibres en suspension dans l'eau sont collectées à l'aide d'un écran ou d'un moule et laissées à s'égoutter afin d'obtenir une feuille.
5. Séchage et pressage de la feuille : La feuille est démoulée, déposée sur une pile de feuilles (environ une centaine), pressée afin d'éliminer l'eau et mise à sécher au soleil.

Les feuilles obtenues contiennent de longues fibres, adaptées à la peinture et à l'impression.

Le papier couramment employé dans les *ukiyo-e* est le papier *hoshô* car il présente les propriétés de résistance et de souplesse nécessaires à l'impression d'une estampe. En effet, il doit être capable de retenir le pigment et de supporter plusieurs passages de *baren* sans se déformer [Yoshida & Yuki, 1966, p. 52].

Le procédé de fabrication permet d'obtenir une feuille qui sera par la suite mise aux dimensions désirées (*dosabiki*). Dans le cadre des *ukiyo-e*, plusieurs formats de papier étaient employés, même si la plus fréquente est le format *ôban* (Figure I.15)[40].

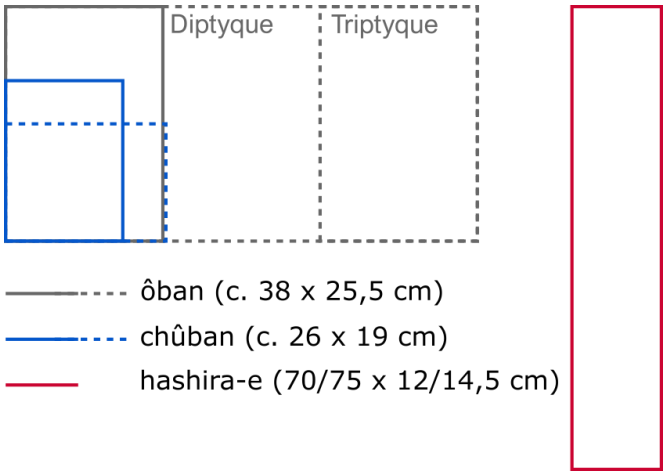


Figure I.15. Principaux formats des papiers employés dans les estampes ukiyo-e

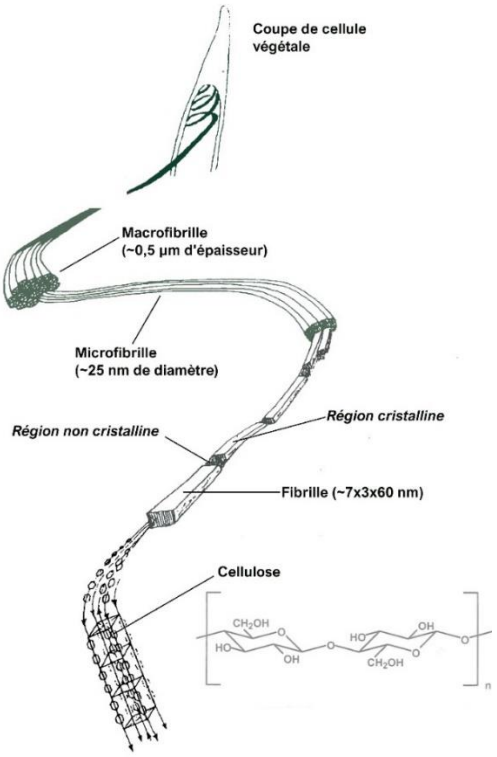


Figure I.16. Structure moléculaire et fibrillaire de la cellulose (d'après Roberts, 1996 et Winter, 2008)

Du point de vue chimique, le papier est principalement composé de cellulose constituant majeur des parois des cellules végétales. Il s'agit d'un polysaccharide, polymère naturel, formé

[40] Pour une liste complète des types de formats de papier en fonction des techniques (couleurs peintes ou imprimées) voir Sasaki, 2005.

de longues chaînes linéaires de 5 à 15 000 unités de glucose (D-glucose), organisées en structure fibrillaire (Figure I.16).

En plus des fibres de cellulose, les végétaux sont également constitués d'hémicelluloses enrobant ces fibres, de lignine et de pectines [Roberts, 1996, p. 11-25].

Les papiers sont donc composés principalement de cellulose. Suivant les recettes, les traitements appliqués lors de la préparation du papier permettent d'éliminer une partie de l'hémicellulose (utilisation de solutions alcalines) et des pectines (extraction à l'aide d'eau chaude ou de solutions faiblement acides). Néanmoins, des résidus, notamment de lignine et d'hémicellulose, peuvent subsister dans les papiers japonais [Calvini *et al.*, 2006 ; Calvini & Gorassini, 2002].

Du point de vue de la conservation et de manière très générale, le papier est susceptible de perdre en résistance au cours du temps et de changer de couleur (décoloration, jaunissement…). La cellulose étant relativement stable chimiquement dans le temps, ces détériorations sont dues à d'autres facteurs. En effet, elle est sensible à des environnements acides provoquant l'hydrolyse des chaînes moléculaires (scission des chaînes) et la perte de résistance du papier. Cependant, les papiers japonais sont peu soumis à ce type de dégradation, car préparés dans un environnement alcalin. Le jaunissement quant à lui est provoqué par la présence d'autres composés dans le papier, comme la lignine (jaunissement) ou l'hémicellulose (brunissement) [Winter, 2008, p. 149-153].

c. Apprêts et liants

Deux types d'adhésifs ont été employés dans la production des estampes *ukiyo-e* : la colle de peau (*nikawa*) et l'amidon de riz (*himenori*). Leur emploi répond à des besoins différents. La colle de peau était employée afin d'apprêter la surface du papier, mais aussi dans la préparation des pigments.

La colle de peau est préparée à partir de peaux d'animaux (principalement vache et renne) cuites dans de l'eau bouillante. Un gel est obtenu, découpé ou moulé en fonction des besoins, et laissé à sécher pour qu'il durcisse. La colle de peau peut se présenter sous divers aspects : en granulé, en plaque ou en bâtons (Figure I.17).

Figure I.17. Colle de peau (nikawa) de vache sous forme de bâton (environ 30 cm de long)

Du point de vue chimique, la colle de peau est un matériau protéinique, composée de collagène. Le collagène est une protéine linéaire constituée de plusieurs fibres torsadées. Ces faisceaux de fibres mesurent entre 20 et 200 µm de diamètre suivant les types de collagène observés et la profondeur de la peau. Ils se divisent en fibres plus fines (1 à 5 µm de diamètre) puis en fibrilles (100 à 150 nm). Ces fibrilles sont la réunion de plusieurs molécules de collagène, composées de trois chaînes de tropocollagène formant une triple hélice caractéristique (Figure I.18). Ces longues chaînes polypeptidiques de tropocollagène sont composées d'assemblages d'acides aminés formant l'unité de base de l'assemblage. Tous les acides aminés sont formés d'un groupe carboxyle (- COOH), d'un groupe amine primaire (- NH2) et d'une chaîne latérale présentant une composition particulière à chaque acide aminé.

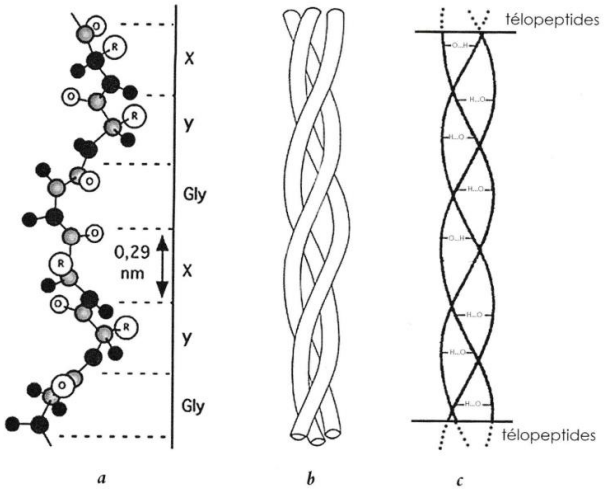


Figure I.18. Structure de la molécule et de la fibre de collagène, a) chaîne peptidique (hélice α), b) triple hélice de la molécule de collagène, c) liaisons hydrogène reliant les hélices α et télopeptides aux extrémités de la molécule (d'après Chahine, 2013)

Le premier usage de la colle de peau est l'apprêt du papier, afin de rendre sa surface moins poreuse et plus résistante pour supporter les multiples passages du *baren*. Le papier est un matériau fibreux, poreux et qui a une affinité chimique avec les pigments et colorants dispersés ou dissouts en milieu aqueux. Sans apprêt, l'encre et les divers pigments pourraient diffuser dans les fibres résultant dans la perte de netteté des traits et contours (Figure I.19). L'apprêt est appelé *dosa*. Il est obtenu à partir de colle de peau d'animal additionnée d'eau et d'alun (*myoban*). Les plus anciennes mentions du *dosa* se trouvent dans les livres de peinture de l'époque d'Edo comme dans le *Gasen* (*La Nasse à peinture*, 1712) :

> *« Pour faire une image, on utilise un fond d'alun qu'il s'agisse de soie ou de papier quand il s'agit de peinture polychrome. On n'en utilise pas dans la peinture à l'encre. Pour en fabriquer, on met un peu de colle et un peu d'alun dans de l'eau que l'on fait infuser sur un feu*

et quand le mélange est bien dissout, on le filtre à travers le tissu et on l'applique à l'aide d'une brosse. » [Parmentier, 2012, p. 128].

Le *dosa* est appliqué chaud sur les deux faces du papier à l'aide d'une large brosse (Figure I.13) [Yoshida & Yuki, 1966 ; Grantham, 2006]. L'alun est employé pour plusieurs raisons :

- En association avec la colle de peau il provoque la dénaturation des protéines de colle et donc le durcissement au moment du séchage. La contrepartie est que l'alun rend la colle moins soluble et donc plus difficile à manipuler [Grantham, 2006, Winter, 2008, p. 85].
- La deuxième raison n'est pas présentée dans les divers ouvrages consultés, mais a été constatée de manière empirique. L'alun est un mordant bien connu en teinture, autrement dit il permet à la couleur de se fixer sur les fibres textiles. Il pourrait avoir un rôle similaire dans les estampes dans le cas de l'emploi de couleurs organiques nécessitant un mordant : l'exemple du bois de sappan est parlant. Ce rouge organique est obtenu à partir de bois. La couleur du colorant après extraction par chauffe est rouge-marron. Le pH influe sur la couleur. Cette différence est observable grâce à la teinte du dépôt après impression sur papier sans *dosa* et avec *dosa*, qui apparaît complètement différente. La couleur rouge rosée n'est obtenue que dans le cas où de l'alun est présent (Figure I.19). Ainsi l'alun jouerait également le rôle de « mordant » pour les colorants organiques, ou du moins permettrait de fixer et de préserver la couleur désirée.

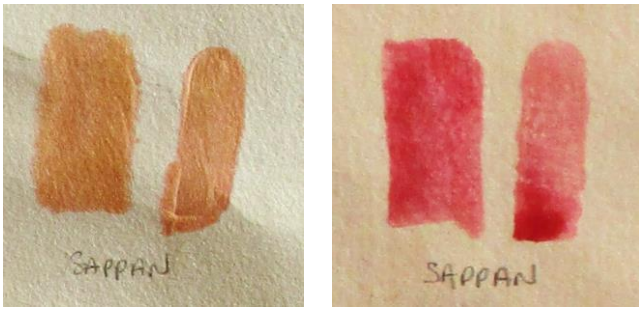


Figure I.19. Comparaison entre des dépôts (peints à gauche et imprimés à droite) de bois de sappan sur papier washi sans dosa et avec dosa

La colle de peau intervient également dans la préparation des pigments. En effet, l'ajout de la colle permet de faciliter le broyage de certains pigments, comme le cinabre ou l'orpiment. Les pigments étaient mélangés à la colle de peau puis conditionnés sous forme de petits bâtonnets de couleurs [Grantham, 2006 ; Takamatsu, 1878].

Le deuxième adhésif employé systématiquement dans les estampes est la colle de riz. Elle intervient au moment de l'impression des couleurs sur le papier. Elle sert de liant à la peinture et est appliquée sur le bois afin de donner de la consistance au pigment, de l'empêcher

d'adhérer à la planche d'impression au lieu du papier[41] et de garantir son application uniforme sur le papier.

La pâte (*himenori*) est fabriquée à partir de riz et d'eau [Yoshida & Yuki, 1966, p. 55-56]. Le riz est laissé pendant plusieurs jours dans de l'eau. Lorsque l'eau est entièrement absorbée, le riz est broyé à l'aide d'un mortier puis placé dans une casserole pleine d'eau. Le mélange est chauffé et remué en permanence jusqu'à ce qu'il commence à bouillir, à devenir translucide puis à épaissir jusqu'à la bonne consistance[42]. Afin d'éliminer tout résidu de riz, la colle est filtrée.

La colle de riz est essentiellement composée d'eau et d'amidon. L'amidon est majoritairement composé d'amylose et d'amylopectine (Figure I.20), deux polysaccharides dont l'unité de base est le D-glucose, à l'instar de la cellulose. L'amylopectine présente une structure ramifiée, tandis que l'amylose est organisée en chaîne [Winter, 2008, p. 87-88].

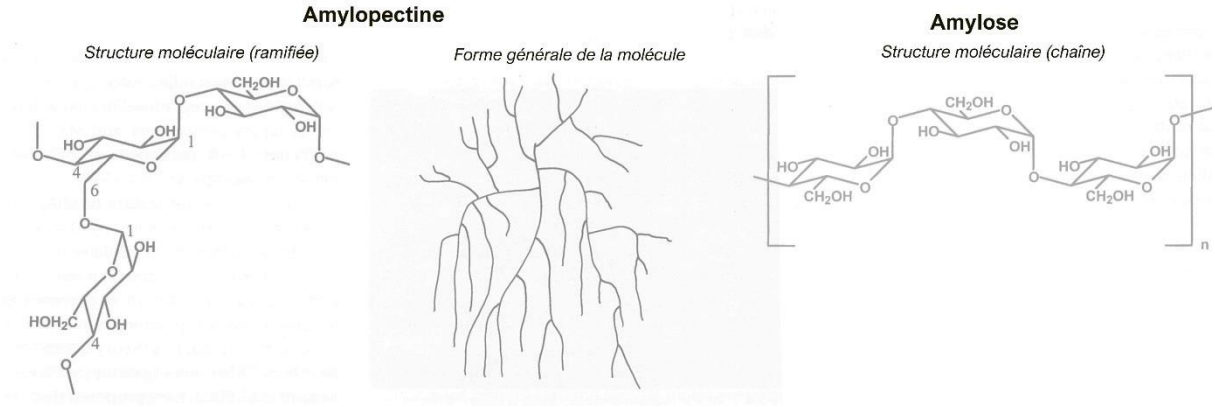


Figure I.20. Structures moléculaires de principaux composants de l'amidon : l'amylopectine et l'amylose (d'après Winter, 2008, p. 87)

d. Matériaux colorants

i. Quelques notions de vocabulaire propre aux matériaux colorés

Jusqu'à présent, nous avons employé sans réelle distinction les termes de « matériaux colorants » et de « pigments ». Néanmoins avant de se pencher plus en avant sur les questions de couleurs et de matériaux utilisés pour obtenir les différentes teintes souhaitées, il convient de faire un arrêt sur des questions de vocabulaire qui sera utilisé par la suite.

[41] Une trop grande quantité d'amidon déposée sur la planche d'impression provoquera cependant l'adhésion trop forte du papier et aura l'effet contraire, le dépôt ne pourra se faire uniformément.

[42] D'après les remarques de Yoshida et Yuki (1966, p. 56) : *« If it were boiled, it would soon lose the requisite consistency later on. It should be sufficiently fluid to be poured into another container, but thick enough so a drop smaller than thumb-tip size clings to the end of a stick. »*

En effet, si l'expression « matériau colorant » permet de désigner toute substance conférant un aspect coloré, les termes pigments et colorants réfèrent à des notions physiques plus précises.

Un **pigment** est une poudre colorée ou blanche qui n'est pas ou peu soluble dans le milieu de dispersion dans lequel il est utilisé. Cette poudre entre dans la composition des crayons, encres, enduits, pastels et peinture. La taille des grains varie généralement entre 0,01 et 1 µm. En cela, le pigment diffère du **colorant** qui est soluble dans son milieu de dispersion ou des encres, généralement utilisées en couches fines, transparentes ou opaques [Perego, 2007]. À partir des colorants et par différents procédés et recettes, il est possible d'obtenir des **laques** ou des **teintures**.

Le terme **laque** peut porter à confusion, car il désigne plusieurs choses comme la résine végétale utilisée notamment au Japon réaliser les objets laqués ou laques. Cette laque du Japon, obtenue à partir de latex des « arbres à laque » (famille des Anacardiacées), est appelée *urushi*.

La laque désigne également un pigment, donc sous forme de poudre insoluble dans son milieu de dispersion, obtenu à partir d'un colorant organique fixé sur un substrat inorganique et généralement incolore ou blanc. Le terme pigment laqué, portant moins à confusion, peut également être employé [Perego, 2007]. Le principe colorant est précipité ou adsorbé sur un substrat inorganique insoluble : soit un cation métallique appelé mordant (alun), soit du carbonate de calcium. Il se forme alors un complexe, autrement dit des liaisons de coordination entre le colorant et le substrat se mettent en place pour former un matériau hybride organique inorganique [Clementi *et al.*, 2008 ; Sanyova, 2001]. Ces substrats inorganiques sont à différencier des additifs ou charges inorganiques (type carbonate de calcium), n'intervenant pas dans la couleur, qui peuvent être ajoutés ultérieurement pour des raisons techniques et esthétiques (augmenter le pouvoir couvrant, diminuer le pouvoir colorant) et/ou économiques (augmenter le poids de la poudre colorée à moindre frais pour en augmenter le prix de revient). Tous les pigments d'origine organique ne sont pas des laques. Par exemple, l'indigo ou du curcuma ne nécessitent pas de fixation sur un substrat. Le curcuma est obtenu en broyant la racine séchée de la plante *curcuma longa*, quant à l'indigo, le bleu est obtenu par précipitation de l'indigotine en particules grâce à l'oxydation du colorant [Baran *et al.*, 2010].

Enfin, une couleur rouge, la lac-laque (appelée ainsi en Occident pour la différencier de la laque-résine), peut être obtenue sous forme de pigment laqué à partir d'insectes, la cochenille à laque (*Kerria lacca*).

La **teinture**, quant à elle, désigne une substance colorée absorbée par le support. Les molécules colorantes s'unissent chimiquement aux molécules qu'elles colorent.

Enfin un dernier point de vocabulaire pour la bonne description des matériaux colorants. Au-delà de leur subdivision en fonction de leur nature organique ou inorganique, les pigments et colorants proviennent également de deux types de sources, naturelles (que l'on trouve directement dans notre environnement immédiat) ou non naturel. Pour les matériaux considérés comme non naturels, deux termes peuvent être employés : artificiels et synthétiques.

Même si tous les matériaux non naturels sont produits par l'homme par synthèse chimique[43], ces deux termes peuvent ne pas recouvrir exactement le même sens. Les matériaux artificiels sont des matériaux produits par l'homme, mais qui possèdent un équivalent naturel, autrement dit l'homme recréé un produit qu'il peut trouver dans la nature. Par exemple, le cinabre est un pigment rouge minéral issu de l'exploitation de minerais de mercure, tandis que le vermillon, de même composition que le cinabre, est obtenu par réaction du soufre sur le mercure. Sont synthétiques, les matériaux colorants n'existant pas dans la nature, principalement issus de l'industrie chimique moderne à l'instar du bleu de Prusse, matériau bleu découvert au début du XVIII^{e} siècle.

ii. Sources textuelles mentionnant les principales sources de matériaux colorants

Au-delà des témoignages iconographiques sur la réalisation des estampes, qui ne fournissent que peu d'information sur la nature des matériaux employés, d'autres témoignages de l'époque existent sur les techniques et les gestes grâce à des traités et manuels de peinture. Ces écrits étaient à destination des apprentis et participaient de la transmission des connaissances.

Ces manuels traitent avant tout de l'art de bien peindre, regroupent des modèles à copier pour les compositions et la représentation de certains sujets. Cependant, des parties concernent les pigments et donnent, parfois, la manière de les préparer et très rarement, des recettes, autrement dit des proportions.

Outre ces livres de peinture, d'autres sources textuelles existent telles que :

- Des traités sur les ressources naturelles, ce qui inclut les minéraux et minerais et par conséquent certains pigments inorganiques (azurite, malachite, cinabre…) [Geerts, 1863].

[43] Le terme synthèse, dans son sens chimique, est défini comme : « Opération par laquelle on combine des corps simples pour obtenir un composé (synthèse totale) ou des composés relativement simples pour obtenir un composé plus complexe (synthèse partielle), qui sert à obtenir des produits industriels, pharmaceutiques, chimiques à moindre coût ou qu'on ne pourrait obtenir ou extraire à l'état naturel. *Synthèse de l'indigo, de l'amidon, du diamant, de l'or; synthèse du caoutchouc; synthèse chimique*. » (Trésor de Langue française, Centre National de Ressources Textuelles et Linguistiques, CNRTL, occurrence « Synthèse », http://www.cnrtl.fr/definition/synth%C3%A8se, consulté le 27/02/2019)

- Des études et rapports en langue anglaise de la fin du XIXe siècle sur les pigments utilisés en peinture et dans les gravures, dont nous avons déjà eu l'occasion de parler [Tokuno, 1894 ; Takamatsu, 1878].
- Des écrits d'artisans ayant perpétué la technique d'impression au XXe siècle [Yoshida & Yuki, 1966].
- Les publications faisant le compte-rendu des analyses physico-chimiques réalisées directement sur les peintures et estampes *ukiyo-e* au XXe et XXIe siècle.

Excepté pour la liste d'articles scientifiques rapportant les analyses sur les estampes que nous espérons la plus exhaustive possible et qui fera l'objet d'une attention plus détaillée dans le chapitre suivant, les autres sources textuelles utilisées dans cette étude n'ont pas vocation à être exhaustives sur la question. Néanmoins, il nous est vite apparu que ces différents textes fournissaient des listes de pigments et colorants employés dans les peintures et les estampes similaires. Afin d'avoir un aperçu le plus large possible sur les matériaux colorants utilisés en extrême orient, nous avons également inclus quelques références relatives à la teinture et aux matériaux organiques spécifiquement. Les mentions de ces divers matériaux sont recensées dans le tableau suivant.

Tableau I.4. Liste des matériaux colorants utilisés en peinture, imprimerie et teinture au Japon et en Chine[44,45]

		Noir			Blanc			
		Organique		Inorganique				
		Encre de Chine	Noir de carbone	Carbonate de plomb	Carbonate de calcium	Calomel	Kaolin
Honchô gashi, 1678	*Peinture*	*		*	*		
Jieziyuan huazhuan, 1679	*Peinture*	*	*	*	*		
Gasen, 1712	*Peinture*	*		*	*		
Wakan sansai zue, 1712	*Peinture*	*		*	*		
Kanga shinan, 1779	*Peinture*						
Ehon saishiki-tsû, 1848	*Peinture*	*			*		*
Takamatsu, 1878	*Général*			*	*	*	
Tokuno, 1894	*Estampe*						
Yoshida & Yuki, 1966	*Estampe*	*			*		
Fitzhugh, 1979	*Peinture*			*	*		
Feller et al., 1984	*Estampe*				*		
Illouz, 1985	*Peinture*			*	*	*	*
Leona & Winter, 2001	*Peinture*						
Shimoyama, 2002	*Estampe*	*		*	*		
Fitzhugh, 2003	*Peinture*			*	*		
Fiske & Morenus, 2004	*Estampe*						
Connors et al., 2005	*Estampe*						
Sasaki, 2005	*Estampe*	*		*	*		
Eremin et al., 2006	*Peinture*		*	*	*		
Grantham, 2006	*Peinture*	*			*		
Huang, 2007	*Peinture*				*		
Winter, 2008	*Général*	*		*	*		
Kida et al., 2010	*Estampe*	*?			*		
Yoshioka, 2010	*Teinture*						
Grzywacz et al., 2010	*Général*	*	*				
Delay, 2012	*Estampe*	*	*	*	*	*	*
Cardon, *Le* 2014	*Teinture*						
Derrick et al., 2017	*Estampe*						
Cesaratto et al, 2018	*Estampe*						
Zaleski et al, 2018	*Estampe*						

[44] Les lignes surlignées en bleu correspondent aux livres de peinture étudiées par Marie Parmentier ("L'évolution de La Perception et Des Théories Relatives Aux Couleurs Dans Le Japon de l'époque d'Edo (1603 - 1868) et de l'ère Meiji (1868 – 1912), 2012, p. 134-159) : Einô Kanô, *Honchô gashi (Histoire de la peinture de notre pays)*, 1678; Yu (Li Liweng) Li, *Jieziyuan huazhuan (Manuel de peinture du jardin grand comme un grain de moutarde)*, 1679; Moriatsu Hayashi, *Gasen (La nasse à peinture)*, 1712; Ryôan Terajima, *Wakan sansai zue (Encyclopédie universelle illustrée des choses chinoises et japononaises)*, 1712; Ryôtai Tatabe, *Kanga shinan (Guide de la peinture chinoise)*, 1779; Hokusai Katsuchika, *Ehon saishiki-tsû (Traité illustré du coloris)*, 1848.

[45] Les lignes grisées correspondent aux textes présentant des résultats d'analyses dont le but est d'identifier les pigments et colorants.

		Rouge											
		Inorganique			Organique								
		Cinabre/ Vermillon	Minium	Ocre/oxyde de fer	Carthame	Rouge à l'aniline	millepertuis	Cochenille/ carmin	Laque	Garance	Bois de Sappan	Sang dragon
Honchô gashi, 1678	*Peinture*	*	*		*			* ?			* ?	
Jieziyuan huazhuan, 1679	*Peinture*	*		*	*			*				
Gasen, 1712	*Peinture*	*	*	*	*		*	* ?			* ?	
Wakan sansai zue, 1712	*Peinture*	*	*		*						* ?	
Kanga shinan, 1779	*Peinture*			*								
Ehon saishiki-tsû, 1848	*Peinture*	*	*	*	*			* ?			* ?	
Takamatsu, 1878	*Général*	*	*	*	*			*				
Tokuno, 1894	*Estampe*											
Yoshida & Yuki, 1966	*Estampe*	*	*	*	*							
Fitzhugh, 1979	*Peinture*	*	*	*	*				*	*		
Feller et al., 1984	*Estampe*	*	*	*	*			*		*	*	
Illouz, 1985	*Peinture*	*	*	*	*							
Leona & Winter, 2001	*Peinture*											
Shimoyama, 2002	*Estampe*	*		*	*							
Fitzhugh, 2003	*Peinture*	*	*	*	*			*	*			
Fiske & Morenus, 2004	*Estampe*				*			*			*	
Connors et al., 2005	*Estampe*				*							
Sasaki, 2005	*Estampe*	*	*	*	*							
Eremin et al., 2006	*Peinture*	*	*	*								
Grantham, 2006	*Peinture*	*			*			*				
Huang, 2007	*Peinture*	*										
Winter, 2008	*Général*	*	*	*	*			*	*			
Kida et al, 2010	*Estampe*			*	*							
Yoshioka, 2010	*Teinture*				*					*		
Grzywacz et al., 2010	*Général*				*				*	*	*	*
Delay, 2012	*Estampe*	*	*	*	*	*	*	*				
Cardon, 2014	*Teinture*				*					*	*	
Furihata et al. (ed.), 2016	*Peinture et estampe*	*	*	*	*			* ?		* ?		
Derrick et al., 2017	*Estampe*				*					*		
Cesaratto et al, 2018	*Estampe*	*		*	*	*		*				
Zaleski et al, 2018	*Estampe*											

		Bleu					
		Inorganique				Organique	
		Azurite	Lapis lazuli/outremer	Smalt	Bleu de Prusse	Indigo	Comméline
Honchô gashi, 1678	*Peinture*	*				*	
Jieziyuan huazhuan, 1679	*Peinture*	*				*	
Gasen, 1712	*Peinture*	*				*	
Wakan sansai zue, 1712	*Peinture*					*	
Kanga shinan, 1779	*Peinture*					*	
Ehon saishiki-tsû, 1848	*Peinture*	*			*	*	
Takamatsu, 1878	*Général*	*		*		*	
Tokuno, 1894	*Estampe*				*	*	*
Yoshida & Yuki, 1966	*Estampe*		*			*	*
Fitzhugh, 1979	*Peinture*	*	*	*	*	*	
Feller et al., 1984	*Estampe*		*		*	*	*
Illouz, 1985	*Peinture*	*	*			*	*
Leona & Winter, 2001	*Peinture*				*	*	
Shimoyama, 2002	*Estampe*					* ?	*
Fitzhugh, 2003	*Peinture*	*		*	*	*	
Fiske & Morenus, 2004	*Estampe*						
Connors et al., 2005	*Estampe*				*	*	*
Sasaki, 2005	*Estampe*				*	*	*
Eremin et al., 2006	*Peinture*						
Grantham, 2006	*Peinture*	*				*	
Huang, 2007	*Peinture*			*		* ?	* ?
Winter, 2008	*Général*	*		*	*	*	
Grzywacz et al., 2010	*Général*					*	
Kida et al, 2010	*Estampe*				*		
Yoshioka, 2010	*Teinture*					*	
Delay, 2012	*Estampe*				*	*	
Cardon, 2014	*Teinture*					*	
Furihata et al. (ed.), 2016	*Peinture et estampe*	*			*	*	*
Derrick et al., 2017	*Estampe*						
Cesaratto et al, 2018	*Estampe*				*		
Zaleski et al, 2018	*Estampe*		*		*	*	

		Jaune									
		Inorganique			Organique						
		Orpiment	Réalgar	Ocre Jaune	Gomme-gutte	Curcuma	Phellodendron	Epine-vinette du Japon	Miscanthus	Sophora du Japon	Gardenia jasminoïde
Honchô gashi, 1678	*Peinture*	*		*							
Jieziyuan huazhuan, 1679	*Peinture*	*			*						
Gasen, 1712	*Peinture*			*	*						
Wakan sansai zue, 1712	*Peinture*	*		*	*						
Kanga shinan, 1779	*Peinture*	*			*						
Ehon saishiki-tsû, 1848	*Peinture*	*		*	*						
Takamatsu, 1878	*Général*	*		*	*						
Tokuno, 1894	*Estampe*										
Yoshida & R. Yuki, 1966	*Estampe*	*			*	*					
Fitzhugh, 1979	*Peinture*	*		*	*						
Feller et al., 1984	*Estampe*	*			*	*	*		*	*	
Illouz, 1985	*Peinture*	*	*	*	*						
Leona & Winter, 2001	*Peinture*										
Shimoyama, 2002	*Estampe*				*						
Fitzhugh, 2003	*Peinture*	*		*	*						
Fiske & Morenus, 2004	*Estampe*										
Connors et al., 2005	*Estampe*										
Sasaki, 2005	*Estampe*	*			*	*	*				
Eremin et al., 2006	*Peinture*			*	*						
Grantham, 2006	*Peinture*										
Winter, 2008	*Général*	*		*	*		*				
Grzywacz et al., 2010	*Général*				*	*	*	*	*	*	*
Kida et al, 2010	*Estampe*			* ?		*					
Yoshioka, 2010	*Teinture*								*		
Delay, 2012	*Estampe*	*				*					
Cardon, 2014	*Teinture*					*		*	*	*	*
Furihata et al. (ed.), 2016	*Peinture et estampe*	*		*	*	*					
Derrick et al., 2017	*Estampe*					*		*		*	*
Zaleski et al, 2018	*Estampe*	*									

		Vert				Violet		Marron		
		Inorganique				Organique		Organique		Inorganique
		Malachite	Atacamite	Vert de gris	Vert Émeraude	Grémil	Violet de méthyle/Violet de cristal	Marron organique	Briar (Malus sieboldii)	Terres brunes/ocres
Honchô gashi, 1678	*Peinture*	*								
Jieziyuan huazhuan, 1679	*Peinture*	*								
Gasen, 1712	*Peinture*	*								
Wakan sansai zue, 1712	*Peinture*	*								
Kanga shinan, 1779	*Peinture*									
Ehon saishiki-tsû, 1848	*Peinture*									
Takamatsu, 1878	*Général*	*		*						*
Tokuno, 1894	*Estampe*						* ?			
Yoshida & Yuki, 1966	*Estampe*							*		*
Fitzhugh, 1979	*Peinture*	*	*	*	*			*		*
Feller et al., 1984	*Estampe*									*
Illouz, 1985	*Peinture*	*								*
Leona & Winter, 2001	*Peinture*									
Shimoyama, 2002	*Estampe*									
Fitzhugh, 2003	*Peinture*	*		*	*			*		*
Fiske & Morenus, 2004	*Estampe*									
Connors et al., 2005	*Estampe*									
Sasaki, 2005	*Estampe*								*	*
Eremin et al., 2006	*Peinture*		*							*
Grantham, 2006	*Peinture*	*								
Winter, 2008	*Général*	*	*	*		*		*	*	*
Grzywacz et al., 2010	*Général*					*		*		
Kida et al, 2010	*Estampe*									
Yoshioka, 2010	*Teinture*					*		*		
Delay, 2012	*Estampe*									*
Cardon, 2014	*Teinture*					*		*	*	
Furihata et al. (ed.), 2016	*Peinture et estampe*	*								
Derrick et al., 2017	*Estampe*								*	
Cesaratto et al, 2018	*Estampe*						*			
Zaleski et al, 2018	*Estampe*									

La liste des pigments, qu'ils soient inorganiques ou organiques, est par conséquent bien connue en tout cas pour la peinture. Une quarantaine de matériaux colorants ont été recensés, mentionnés à l'usage de la peinture, de la teinture et de l'impression. Tous n'ont probablement pas été employés dans les estampes pour de multiples raisons (technique, coût, facilité d'accès…), mais ils fournissent un cadre général des matériaux de la couleur aux périodes qui nous intéressent.

Par exemple, la mention de l'azurite dans les listes de pigments relève certainement de la tradition de la peinture, car ce pigment nécessite une granulométrie assez grossière pour conserver une belle couleur bleue. Ceci est incompatible avec l'impression des couleurs à l'aide de planche de bois, sous peine de déposer de gros amas inesthétiques de peinture. Par ailleurs, ce pigment était sans doute trop cher pour être employé dans les estampes (Tableau I.3).

Les estampes étant des objets à vocation essentiellement commerciale et participant d'une logique de rentabilité, certains matériaux trop onéreux (pigments ou feuilles métalliques) n'étaient pas utilisés dans les tirages en grand nombre. Ils étaient réservés pour les commandes privées et les tirages restreints, à l'exemple des *surimono*.

L'utilisation d'autres matériaux, comme le rouge de millepertuis, nous semble également assez improbable. Il s'agit d'une traduction du terme *Shôenji*, nom également utilisé dans la littérature pour le rouge obtenu à partir d'insecte (carmin, cochenille). À notre connaissance, le millepertuis ne fournit pas de couleur rouge, du moins employé en peinture ou dans l'imprimerie. La même remarque est valable pour le bois de santal, traduction proposée par Marie Parmentier (2012), pour le même terme *shôenji*/*enji*. Même si le bois de santal peut être utilisé pour extraire du rouge, il n'est pas mentionné dans les autres documents relatifs aux pigments et colorants employés au Japon, au contraire du bois de sappan et de la cochenille.

Les verts et les violets peuvent être obtenus directement grâce à des matériaux colorants spécifiques (malachite ou vert de gris pour les verts, grémil pour le violet) ou par mélanges, de bleu et de jaune pour le vert, de bleu et de rouge pour le violet. Le tableau ci-dessus mentionne uniquement les pigments et colorants fournissant directement ces teintes. Cependant, leur emploi n'est pas indiqué dans le cadre des travaux spécifiques portant sur les estampes. Des mélanges leur étaient préférés et sont récapitulés dans le Tableau I.5.

Tableau I.5. Mélanges de pigments et colorants pour l'obtention des verts et violets

COULEUR (NOM JAPONAIS)	PIGMENT/COLORANT		RÉFÉRENCES
VERTS			
Kusanoshiru	Indigo	Gomme-gutte	Fitzhugh, 2003 Eremin *et al.*, 2006 Perrin, 2008
		Jaune organique	
		Orpiment	Takamatsu, 1878 Fitzhugh, 2003 Eremin *et al.*, 2006
	Bleu de Prusse	Gomme-gutte	Fitzhugh, 2003
		Orpiment	Sakamoto *et al.*, 2012
VIOLETS			
	Comméline	Carthame	Sasaki, 2005
Murasaki[46]	Indigo	Carmin/Cochenille	Delay, 2012
		Cinabre/Vermillon	Fitzhugh, 2003 Winter, 2008
	Bleu de Prusse	Carmin/Cochenille	Tokuno, 1894

De manière surprenante, les colorants synthétiques rouges et violets arrivés au Japon à l'ère Meiji sont très peu mentionnés dans les sources de cette époque et postérieures. T. Tokuno évoque leur existence sans pour autant les inclure dans la liste des matériaux colorants employés pour l'impression des estampes. Il écrit :

> *« There is a brilliant purple (violet) in 'Yinaka genji' which has been taken for an aniline color, although no aniline color has been used in the printing of this picture. The color in question was obtained by boiling a certain quantity of red (scarlet) and blue (Prussian blue), such as those just described, with water, and with proper treatment a bright purple (violet) can be obtained, almost the same as aniline purple. »* [Tokuno, 1894, p. 227].

Ces colorants étaient pourtant employés depuis plus de 15 ans au moment de l'écriture de ce rapport, d'après la frise chronologique établie par Cesaratto *et al.* (2018).

La liste est bien connue, mais des vides subsistent dans la mention des matériaux colorants. Ainsi les colorants organiques (naturels et synthétiques) sont moins cités et identifiés dans la peinture et les estampes, au contraire de la teinture[47]. Deux éléments de réponse peuvent

[46] Ce nom fait généralement référence au violet de *murasaki* obtenu à partir de grémil, aussi connu sous le nom d'« herbe violette » (*Lithospermum erythrorhyzon*), plante tinctoriale spécifiquement japonaise.

[47] Concernant la teinture en Asie, un récent projet de recherche du Getty Conservation Institute (2003 – 2010) a mis en évidence une centaine de sources possibles de colorants organiques (plantes fraîches, sèches, résines, insectes). Une base de données a été constituée et des analyses non invasives et en chromatographies ont été menées (Agnew, Neville, ed. 2010. Conservation of Ancient Sites on the Silk Road: Proceedings of the Second International Conference

éclairer ce fait. D'une part, les colorants organiques sont généralement plus complexes à identifier que les pigments inorganiques. Les récents développements de méthodes d'analyse non invasives permettent, depuis quelques années, une meilleure identification de ces matériaux. D'autre part, en ce qui concerne les colorants synthétiques, les estampes de l'ère Meiji, dépréciées jusqu'à une époque récente, ont fait l'objet de peu d'études et, par conséquent, d'analyses physico-chimiques. Le seul texte de l'ère Meiji dédié aux estampes auquel nous avons eu accès ne mentionne qu'à peine ce type de colorants.

iii. À propos des problèmes de traduction

Néanmoins, cette liste de noms de matériaux colorants, en apparence bien établie, nous a posé au début certains problèmes. En effet, les termes japonais traduits passent par le filtre interprétatif des traducteurs et peut conduire à certaines approximations Cette interprétation a parfois été pour nous une source d'interrogations en raison soit de la complexité soulevée par le traducteur de fournir une traduction correcte des termes japonais relatifs à la couleur, soit simplement par méconnaissance des matériaux par les traducteurs ou commentateurs.

Ce problème de la traduction est soulevé dans nombre des textes en langue occidentale pour la compréhension des termes japonais : utilisation de nombreux noms différents pour finalement désigner la même chose, descriptions variables et, comme le souligne Marie Parmentier, niveau de connaissance inégal des auteurs eux-mêmes sur ces types de matériaux.

Nous laisserons l'épineuse question de la traduction aux spécialistes. Néanmoins, elle constitue parfois un véritable casse-tête, car de nombreux noms peuvent être employés pour désigner le même matériau ou au contraire des noms génériques existent et ne désignent parfois pas la même chose. Prenons les exemples des termes *gofun* et *enji*. *Gofun* désigne de manière générale le blanc, mais est aussi le nom donné au blanc de coquille (carbonate de calcium) obtenu à partir de coquilles d'huîtres broyées [Illouz, 1985]. Le terme *enji* (ou *shôenji*) est également source de confusion, car il désigne les rouges organiques et a pu être traduit et employé pour divers matériaux colorants (ou non) divers : carthame [Illouz, 1985], cochenille/carmin [Winter, 2008 ; Takamatsu, 1878], bois de santal (ou plutôt bois de sappan ?) [Parmentier, 2012] ou rouge de millepertuis [Delay, 2012 ; Parmentier, 2012, Perrin, 2008]. Il devient alors assez difficile de s'y retrouver et d'identifier correctement le matériau colorant dont il est question.

Néanmoins, ces remarques s'appliquent également aux traducteurs eux-mêmes. L'une des difficultés rencontrées dans ce travail fut de saisir ce qu'ont compris les traducteurs, qui, pour

---

on the Conservation of Grotto Sites, Mogao Grottoes, Dunhuang, People's Republic of China, June 28-July 3, 2004. Los Angeles, CA: Getty Conservation Institute. http://hdl.handle.net/10020/gci_pubs/2nd_silkroad cf. part 9)

la plupart, ne sont pas spécialistes des matériaux colorants, de leur « nature chimique » et/ou des procédés de fabrication. Ainsi, il a fallu composer avec certaines approximations relatives aux noms de pigments comme nous venons de l'évoquer[48], aux sources de pigments (minérale/végétale/animale), à la nature botanique[49] ou chimique des matériaux (type de chromophore à l'origine des couleurs)[50].

Tout lecteur néophyte en matière colorante pourrait ainsi confondre de nombreuses et différentes sources de matériaux colorants. Dans la liste établie, nous avons essayé de faire le tri en recoupant les informations des divers textes consultés avec les rares indications de procédés de fabrication mentionnées dans les textes. Nous avons choisi de ne laisser que les pigments dont l'usage est attesté dans les peintures, estampes ou teintures, excepté le millepertuis, mentionné à trois reprises pour désigner soit une source de rouge organique [Delay, 2012 ; Parmentier, 2012] soit l'arbre fournissant la gomme-gutte [Perrin, 2008, note de bas de page 34]. Dans la suite de ce travail, nous ferons leur distinction par leur nature chimique et le type de matériaux (organique, inorganique, minéral, végétal, animal, synthétique).

iv. La palette japonaise : des pigments traditionnels à l'importation de colorants synthétiques

La palette du peintre, et plus encore celle de l'imprimeur, est limitée à quelques pigments que l'on retrouve dans les textes sur la peinture, d'origine chinoise ou japonaise, complétés par les récentes analyses physico-chimiques menées sur des *ukiyo-e*, estampes et peintures comprises. D'après le tableau établi, sur la quarantaine de matériaux mentionnés, il est possible de réduire cette liste à une dizaine de pigments et colorants de base. Une description plus détaillée de chaque matériau, sous forme de fiche, est proposée en annexe 1 de ce manuscrit.

Cette palette, jusqu'à la période d'Edo et l'intégration de nouveaux matériaux au XIX^e^ siècle, ne semble pas avoir connu beaucoup de changements. Elle se compose de pigments, de colorants et d'encre (*sumi*) ou de noir de carbone même si leur présence n'est pas attestée systématiquement dans les estampes. Les couleurs sont principalement obtenues à partir de

[48] Par exemple, l'emploi de cinabre et vermillon pour désigner deux pigments de natures différentes : le sulfure de mercure (HgS, cinabre sous sa forme naturelle et vermillon sous sa forme synthétique, japonais *shu*) et le rouge de plomb (ou minium, japonais *tan*).

[49] Il est fréquent de voir la mention du safran à la place du carthame (aussi appelé safran bâtard ou safran des teinturiers). Nous pouvons également renvoyer à l'exemple du millepertuis ou encore du bois de santal évoqué précédemment.

[50] Nous avons relevé à plusieurs reprises l'emploi du terme « acide carthaminique » pour désigner la molécule chromophore à l'origine du rouge de carthame et de la cochenille/carmin [Illouz, 1985 ; Delay, 2012 ; Parmentier, 2012]. En réalité, la couleur de ces deux rouges organiques est issue de deux molécules différentes : la carthamine pour le carthame et l'acide carminique pour la cochenille.

matériaux colorants rouges, bleus et jaunes. Peu de matériaux fournissent directement des teintes vertes et violettes, excepté la malachite et des verts à base de cuivre (vert de gris, atacamite, chrysocolle…) et le grémil (*murasaki*) fournissant du violet. Ces matériaux n'ont pas été inclus dans la liste des matériaux colorants de base car considérés comme trop onéreux (grémil, malachite) ou trop difficiles à mettre en œuvre dans une impression (granulométrie trop importante pour la malachite). Ils sont par ailleurs bien peu – voire pas du tout – mentionnés dans les textes (voir le Tableau I.4), ils n'ont pas été inclus dans la liste des matériaux colorants de base. Ces teintes étaient habituellement présentes dans les estampes et dans les peintures *ukiyo-e* par le mélange ou la surimpression de deux couleurs (Tableau I.5). Rappelons les qualités nécessaires de matériaux colorants pour être employés en imprimerie, résumés par Yoshida et Yuki dans leur manuel *Japanese print-making. A handbook of traditional and modern techniques*, publié en 1966 (p. 54):

> *« The ideal qualities of the pigments required particularly for color printing are the following: (1) a uniform fineness with exceedingly small particules; (2) a certain translucence like that of viridian or carmin; and (3) a readiness to mix with water, which is invariably the base used throughout the entire process. A color endowed these qualities will appear best in the print, since it will be adequately absorbed by the fiber of hôsho. Vegetal pigments are very good in this respect, but some of them are rather likely to fade or change.* »

Quatre rouges sont employés en peinture depuis de nombreux siècles, et dans les estampes depuis les premières *ukiyo-e* colorées, peintes (*tan-e*, *beni-e*) ou imprimées (*benizuri-e*). Trois pigments sont d'origine inorganique : le minium, le cinabre (ou vermillon) et l'ocre rouge (*bengara*) qui peut également fournir des teintes marron. Le quatrième est le rouge de carthame, colorant organique également employé en teinture. Le cinabre est un sulfure de mercure naturel, issu de l'exploitation de mines. Le vermillon est sa version synthétique. Le minium, ou rouge de plomb, est généralement un pigment de synthèse de couleur rouge brique. À l'instar du cinabre et de l'ocre rouge, le minium a été employé assez tôt au Japon dans des peintures murales datant du VIII^e^ siècle. Ils se retrouvent dans les productions picturales jusqu'à la période d'Edo [Fitzhugh *et al.*, 2003 ; Fitzhugh, 1979 ; Yamasaki & Emoto, 1979 ; Yamasaki, 1954].

Le rouge de carthame (*beni*), obtenu à partir des pétales de la fleur de *carthamus tinctorius*, apparaît pour la première fois dans la liste des couleurs officielles pour les habits de cour en 685 (empereur Tenmu, règne de 673 à 686, *Nihonshoki*,). Il ne s'agit pas d'une couleur « correcte » au sens de la conception chinoise du *wuxing*, ou des « Cinq couleurs ». Le carthame a pourtant été introduit dans cette liste au Japon. Comme la majorité des teintures,

la matière première (pétales) et la technologie, complexe, associée à sa production, a certainement été importée du continent (comme pour le grémil – *murasaki* – et l'indigo à l'origine) [Dusenbury, 2015c]. Malgré la complexité de son procédé de préparation et son coût, le rouge de carthame est le colorant organique rouge le plus employé entre 1700 et le milieu du XIX^e^ siècle au Japon [Fiske & Morenus, 2004]. Il devait être possible d'obtenir du rouge de carthame de manière peu onéreuse pour son utilisation dans les estampes. Des témoignages chinois présents dans le *Tiangong kaiwu* de Song Ying Xing (1637, japonais *Tenkô kaibutsu*, « *Exploitation des œuvres du ciel* », cité par M. Parmentier [Parmentier, 2012, note de bas de page 112]) présentent des solutions pour obtenir du rouge à partir de déchets de teinturerie et donc à moindre coût :

> *« Carmin : en ce qui concerne l'ancienne méthode de fabrication, la teinture d'un tissu avec le ziguan [jp. shikô] était la meilleure. [La teinture] à l'aide des jus de carthame et de grenadier sauvage [ou azalées] venait en deuxième position. Ces derniers temps, dans la région du Shantung, on le fabrique à l'aide du mou de carthame qui reste après la teinture. Le coût est extrêmement faible. Ce résidu, une fois séché, se nomme zifen [jp. shifun ; « poudre violette »], et les peintres l'utilisent. Les teinturiers qui le considèrent comme un simple dépôt le jettent. ».*

Au Japon, il aurait donc pu se passer la même chose, les couleurs végétales étant récupérées dans les déchets de production tinctoriale. Néanmoins, peu d'informations existent à propos de la préparation du carthame à destination de l'impression d'estampes.

D'autres plantes tinctoriales fournissant du rouge ont pu être utilisées pour les estampes, mais de manière épisodique, en tout cas moins fréquemment que les rouges déjà mentionnés : garance, bois de sappan, insectes à carmin (l'insecte à laque ou plus tardivement la cochenille) identifiés dans des estampes [Derrick *et al.*, 2017a ; Mounier *et al.*, 2018]. À cette liste peut également être ajouté le sang de dragon, résine rouge obtenue à partir de fruits d'arbres de type *deamonorops* poussant dans le sud-est de l'Asie [Grzywacz *et al.*, 2010].

En ce qui concerne les bleus, si l'on exclut l'azurite pour des raisons techniques et certainement pécuniaires, l'indigo (*ai* ou *tade ai*) fait partie de la palette traditionnelle depuis de nombreux siècles puisqu'il est mentionné dans les textes codifiant l'usage des couleurs (et teintures associées) des habits de cour (*kurai iro*) mis en place au VII^e^ siècle [Dusenbury, 2015c]. La présence d'indigo est également attestée dans les peintures du IX – X^e^ siècle en association avec de l'ocre pour obtenir un vert, peut-être pour se substituer à l'azurite quand il était peu ou pas accessible [Winter, 2008, p. 29 ; Yamasaki & Emoto, 1979]. L'indigo, au-delà de son large usage en teinture, a également été utilisé en peinture en tant que pigment, dans

les peintures et estampes *ukiyo-e* notamment [Korenberg *et al.*, 2019 ; Mounier *et al.,* 2018 ; Leona & Winter, 2003 ; Leona & Winter, 2001].

Le deuxième bleu traditionnel spécifique aux estampes et à la technique d'impression est le bleu obtenu à partir de comméline commune, dont la plante (*aobana*) produit des fleurs aux pétales bleus. On en extrait le colorant qui, pour éviter sa dégradation, est immédiatement absorbé sur du papier *kozo* (*aobana-gami*).

Les jaunes sont principalement l'orpiment (*sekiô*, inorganique) et la gomme-gutte (*tô-ô* ou *gambôji*, organique). La gomme-gutte est une gomme-résine obtenue à partir d'entailles sur le tronc des arbres de l'espèce *garcinia* poussant en Asie du Sud et du Sud-Est. Produite en Chine, elle est importée très tôt au Japon. Des analyses ont permis de l'identifier dans des œuvres conservées au Shôsoin de Nara, datant du VIII^e^ siècle ainsi que sur des rouleaux (*Dit du Genji*) et des peintures *ukiyo-e* de la période d'Edo [Winter, 2008, p. 24-26 ; Eremin *et al.*, 2006 ; Fitzhugh, 2003]. L'orpiment est un pigment inorganique naturel (orpiment natif). Il peut également être synthétisé par mélange d'arsenic et de soufre. L'orpiment aurait été utilisé dans la peinture japonaise à partir du XVII^e^ siècle, car il est mentionné dans les livres de peinture de cette époque. Il est également identifié dans des peintures et estampes *ukiyo-e* du XVIII^e^ siècle et est largement employé, sous sa forme synthétique bon marché, dans la seconde moitié du XIX^e^ siècle [Derrick *et al.*, 2017a ; Luo *et al.*, 2016a ; Fitzhugh, 2003].

Comme pour les rouges, de nombreux jaunes organiques issus de plantes tinctoriales sont disponibles au Japon et ont pu être employés, ponctuellement, dans les estampes. Citons le curcuma (*ukon*), le fruit du gardénia (*kuchinashi*), le sophora (*enju*), l'« herbe jaune » du miscanthus (*karyasu*) et le bois jaune de l'*amur cork tree* (*kihada*) [Sasaki, 2005 ; Connors *et al.*, 2005]. L'ocre jaune fait également partie de la palette du peintre, et a été identifiée dans d'anciennes peintures murales du VI^e^ siècle ainsi que dans des peintures *ukiyo-e* dès le XVII^e^ siècle [Fitzhugh, 2003 ; Yamasaki & Emoto, 1979], mais aucune occurrence n'est relevée dans des estampes.

L'arrivée de nouveaux matériaux colorants ont enrichi cette palette de nouvelles teintes, plus vives, plus saturées, prêtes à l'emploi, car déjà sous forme de poudre fine parfaitement adaptée aux techniques d'impression.

Parmi ces nouveaux matériaux, le plus emblématique est le bleu de Prusse. Ce pigment a été synthétisé pour la première fois en Europe entre 1704 et 1710. Il arrive au Japon quelques décennies plus tard grâce aux importations des Hollandais et des Chinois à Nagasaki dès 1747 ou à partir des années 1780 suivant les sources [Hayakawa & Ota, 2010 ; Smith, 2005]. Les importations se font d'abord en petites quantités. Son coût élevé en limite l'usage à des peintures précieuses en Chine (à Canton) et au Japon [Giaccai & Winter, 2005 ; Smith, 2005 ;

Screech, 2000]. Le bleu de Prusse a été identifié sur des peintures du dernier quart du XVIII^e siècle en Chine et au Japon [Bailey, 2012 ; Hayakawa & Ota, 2010]. À partir des années 1820, grâce aux importations chinoises, les prix chutent. Le bleu de Prusse est rapidement intégré à la production d'estampes *ukiyo-e*, comme en témoigne la « *Blue Revolution* » selon l'étude menée par H. Smith [Smith, 2005]. L'utilisation du bleu de Prusse a été mise en évidence dans les *ukiyo-e*, peintures et estampes, à partir des années 1830, même si quelques peintures datées d'avant 1830 présentent des zones bleues réalisées avec du bleu de Prusse [Connors *et al.*, 2005 ; Leona & Winter, 2003 ; Leona & Winter, 2001].

Le bleu de Prusse ouvre la voie à l'introduction de nouveaux pigments qui ont plus ou moins de succès. Le bleu outremer, synthétisé et produit à partir des années 1830 en Europe, a également été utilisé dans les estampes, mais son identification reste rare [Zaleski *et al.*, 2018 ; Pérez Arantegui *et al.*, 2018]. L'emploi du carmin n'est pas bien documenté et la nature exacte de l'insecte à l'origine du rouge (insecte à laque asiatique ou cochenille américaine) n'est généralement pas précisée ou inconnue [Takamatsu, 1878]. D'après Feller *et al.* (1984), la cochenille aurait été importée de Chine en remplacement du carthame et employée dans les estampes tardives, ce qui est confirmé par les quelques études sur les rouges organiques qui ont démontré l'absence de carmin dans les estampes du XVIII^e siècle [Derrick *et al.*, 2017a] au contraire des estampes tardives [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Mounier *et al.*, 2018].

Un deuxième bouleversement « coloré » intervient au cours de l'ère Meiji, après la « révolution » du bleu de Prusse, avec l'introduction très rapide des colorants synthétiques à l'aniline et azoïques. Le premier colorant à l'aniline, la mauvéine, est synthétisé par W.H. Perkin en 1856. À la même époque est synthétisée la fuchsine (ou rosaniline) qui fournit un rouge vif. À partir de ces premiers composés, de nombreux autres ont été produits permettant d'obtenir des teintes du bleu foncé au violet, et de vert. Les premiers colorants azoïques apparaissent dans les années 1860 [Perego, 2007, p. 240-243].

Ils se présentent sous la forme de poudre soluble dans l'eau et disposent d'un fort pouvoir colorant. Une petite quantité de poudre permet d'obtenir une teinte vive et saturée. Ils ont ainsi rapidement été adoptés au Japon à l'ère Meiji et dans la palette des imprimeurs et des teinturiers [Parmal, 2004]. De récentes analyses sur plusieurs estampes de la seconde moitié du XIX^e siècle ont permis d'établir une frise chronologique de l'introduction de ces nouvelles couleurs synthétiques dans les *ukiyo-e*. La fuchsine, ou magenta (rosaniline/pararosaniline), est employée dès le début des années 1860 et les colorants azoïques remplacent rapidement les autres rouges (notamment le carthame et le carmin) à partir des années 1890 [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.*, 2017].

v. Précisions utiles concernant les pigments et colorants organiques

La liste des matériaux colorants ainsi établie montre la diversité des matières premières employées et de leur nature. Deux grandes catégories se distinguent et ont déjà été mentionnées précédemment : les pigments inorganiques et les pigments et colorants organiques.

Les procédés de fabrication sont également connus et décrits pour les pigments inorganiques (broyages, purification des minerais, fabrication des pigments synthétiques tels que le vermillon ou l'orpiment). Leur préparation pour l'utilisation en peinture ou en imprimerie est presque toujours identique. Afin d'obtenir une consistance suffisamment fine, ils sont mêlés à de la colle de peau au moment du broyage et additionnés d'eau avant d'être utilisés.

Concernant les colorants et pigments organiques, les informations sont plus éparses et floues et méritent d'arrêter notre attention le temps de quelques remarques.

Certains pigments sont très bien connus, car ils sont largement utilisés depuis les origines de l'art des estampes : le carthame (*beni*), l'indigo (*ai*), la comméline commune (*aobana*, *tsuyukusa*). Les diverses recettes et procédés de fabrication recensés en témoignent (voir les fiches dédiées en Annexe 1).

Plusieurs autres plantes tinctoriales étaient également utilisées au Japon et ont pu constituer des sources de couleurs pour les estampes. Les mentions de leur préparation sont plus rares, mais leur usage ne peut être exclu. Ces colorants végétaux étaient extraits sous forme liquide afin de constituer initialement les bains de teinture, mais dans la plupart des cas il est possible de les obtenir sous forme de pigment, directement comme l'indigo, le carthame, le curcuma, ou bien par la préparation d'une laque comme la garance ou la cochenille, par exemple.

Plusieurs conséquences découlent de leur préparation. Les imprimeurs utilisaient des bols de couleurs où ils mélangeaient les matériaux colorants avec de l'eau (voir la représentation du poste de l'imprimeur sur le panneau de gauche du triptyque de Kunisada, Figure I.14). L'utilisation des colorants (donc sous forme liquide initialement) ou de pigments (broyés et mélangés à de l'eau) ne pose techniquement aucun problème. La présence d'alun employé dans le *dosa*, permet d'employer des colorants, comme le sappan, ayant besoin d'un mordant pour se fixer (Figure I.19). Si les colorants sous forme liquide ne posent pas de souci à l'impression, d'autres contraintes subsistent comme la possible complexité d'extraction et de préparation de ces colorants, et surtout leur faible conservation. Les pigments organiques, après séchage, ne présentent pas le risque de se dégrader dans le temps, excepté du point de vue de leur couleur, nous y reviendrons. Cependant, dans le cas du liquide, juste après extraction, les qualités de

conservation sont moindres. Ils peuvent rapidement moisir s'ils ne sont pas conservés dans de bonnes conditions thermohygrométriques et, même dans ces conditions, au bout d'un certain temps ils ne sont plus utilisables. L'emploi des colorants sous forme liquide implique donc un emploi rapide et certainement la préparation de ces couleurs au jour le jour.

La durée de conservation soulève également la question de leur stabilité, un des problèmes majeurs de ces matériaux. En effet, la plupart des couleurs organiques obtenues à partir de plantes ou d'animaux sont sensibles à la lumière ou à l'humidité ou aux deux, ce qui provoque leur dégradation et la perte de leur teinte initiale qui s'affadit ou devient grise (*fading*). De nombreuses études ont été menées sur les colorants pour comprendre dans quelles conditions ils se dégradaient préférentiellement, surtout à la lumière et à l'humidité[51]. Ainsi, le bleu de comméline devient gris très rapidement dans le temps, et le bleu obtenu à partir d'*aobana-gami* datant de plusieurs années fournit un bleu-gris.

Du point de vue analytique, ces différentes caractéristiques rendent difficile l'identification des pigments et colorants organiques. Leur dégradation est un premier problème : si la couleur n'est plus présente, une première source d'information est perdue. Les molécules à l'origine de la couleur sont également dégradées ce qui rend plus difficile leur caractérisation. D'autre part, les chromophores initialement présents dans les colorants et pigments organiques ont un fort pouvoir colorant. Autrement dit, il faut assez peu de matière pour obtenir une couleur vive. Par conséquent, dès l'origine, la concentration en colorant dans les estampes est assez faible. Il s'agit d'une deuxième limite à leur identification, car il n'y a parfois pas suffisamment de matière pour être détecté lors des analyses. Enfin, la possible utilisation de colorants ou de pigments laqués a des conséquences sur les possibilités d'identification de ces matériaux. La présence du substrat inorganique (alumine, carbonate de calcium, etc.) peut modifier les données enregistrées empêchant l'identification du colorant, son absence peut donc être un atout. Néanmoins, si le chromophore n'est pas présent en quantité suffisante pour être détecté, aucune information ne pourra être obtenue dans le cas de l'emploi de colorant, au contraire du pigment laqué où, *a minima*, des informations sur le substrat pourront être obtenues et donc sur les possibles recettes de préparation employées [Clementi *et al.,* 2008 ; Kirby *et al.*, 2005].

Ainsi, de nombreuses sources de couleurs étaient disponibles au Japon sous forme de minéraux, de pigments artificiels, de végétaux et d'animaux. La palette traditionnelle de base de l'imprimeur est restreinte à une dizaine de matériaux sur la quarantaine recensée. Elle comprend à égale proportion des colorants et pigments organiques. Ces derniers sont des

[51] Voir à ce propos, et de manière non exhaustive : Padfield & Landi, 1966 ; Bullock, 1978 ; Crews, 1982 ; Saunders & Kirby, 1994. Et plus spécifiquement sur les colorants asiatiques et japonais, voir : Feller *et al.*, 1984 ; Whitmore & Cass, 1988 ; Ye *et al.*, 2000 ; Fiske & Morenus, 2004 ; Sasaki & Coombs, 2005 ; Connors *et al.*, 2005 ; Webber, 2005.

composés complexes, dont la préparation peut comprendre de nombreuses étapes et ingrédients et sur lesquels nous avons, au final, le moins d'information. Ils s'avèrent ainsi plus difficiles à identifier dans les estampes. Leur difficulté d'identification peut expliquer le déficit en information par rapport aux pigments inorganiques.

I.4. Synthèse intermédiaire

Produite sur une période d'environ trois siècles, les estampes *ukiyo-e* s'inscrivent dans un contexte économique et social particulier. La période d'Edo est en effet une période de paix sans conflit interne au pays qui voit le développement de centres urbains où vit une classe marchande qui développe ses propres intérêts et divertissements. Littérature, poésie et imagerie associée fleurissent et constituent le cadre de ce « monde flottant », univers iconographique dont s'emparent les *ukiyo-e* et qui va suivre les évolutions du pays au cours notamment des XVIIIe et XIXe siècles, des belles femmes et courtisanes de la période d'Edo aux représentations urbaines montrant la modernité et l'occidentalisation du pays sous l'ère Meiji.

À cette demande de nouvelles images est associée une évolution des moyens techniques mis en œuvre pour les réaliser. Initialement imprimées suivant un technique millénaire en noir et blanc, les estampes vont se parer de couleurs pour représenter ce nouveau monde : du rouge, du vert, puis toutes les autres, du bleu au violet en passant par le jaune. L'impression des couleurs modifie de façon durable la production des estampes de multiples manières. Plus rapides à produire, elles peuvent être diffusées à grande échelle. Cette nouvelle envergure cristallise le système de production autour d'au moins quatre grands protagonistes : l'éditeur, l'artiste, le graveur et l'imprimeur. L'éditeur et l'artiste conçoivent les images, du point de vue artistique, mais également en tant que produit commercial. Il faut que les estampes se vendent et suivent la tendance.

Malgré l'utilisation de procédés traditionnels, ce statut d'objet commercial a un impact sur la tradition et les procédés artisanaux par la nécessaire adaptation au marché, à la mode et à la concurrence de nouvelles techniques et de nouveaux matériaux dès la fin du XIXe siècle (photographie, techniques de reproduction photomécaniques, pigments). Néanmoins la grande force des estampes xylographiées réside dans la capacité à imprimer un grand nombre de couleurs, rapidement et de manière standardisée, à s'adapter à la demande iconographique et dans la grande maîtrise des artistes et artisans, capables de s'adapter et d'innover pour assurer la pérennité de leurs pratiques [Brown, 2005].

Peu de textes d'époque existent sur l'aspect matériel des estampes. Il nous faut alors construire un portrait en creux pour reconstituer, en parallèle de l'évolution stylistique et iconographique, une trame technique de ces objets. Les manuels de peinture imprimés à la période d'Edo nous fournissent des éléments théoriques relatifs aux couleurs, mais surtout un cadre pratique de l'usage des pigments en peinture. Ces textes nous permettent de dresser une liste des matériaux colorants disponibles pour les peintres, et par voie de conséquence pour les imprimeurs. Elle a été complétée par les colorants mentionnés dans les textes codifiant l'usage des teintures pour les vêtements de cours aux époques antique et médiévale japonaises. Les

mentions dans la littérature des pigments et colorants identifiés par analyses physico-chimiques sur des objets japonais (peintures, textiles) ont également été recensées. Au final, la liste établie des matériaux colorants employés au Japon pour peindre et teindre potentiellement disponibles durant la période d'Edo et l'ère Meiji compte plus d'une quarantaine de pigments et colorant

CHAPITRE II APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE

La partie précédente a permis de définir notre objet d'étude. Les premières recherches sur les *ukiyo-e* étaient menées par des collectionneurs-connaisseurs. Elles se sont orientées par la suite vers les productions par artistes ainsi que sur les aspects iconographiques. Peu d'études se sont concentrées sur les aspects matériels, la nature des matériaux utilisés en fonction des époques, ou bien sur la signification des couleurs.

Il existe peu d'ouvrages monographiques sur la couleur dans les *ukiyo-e*. Nous n'en connaissant qu'un seul, en Japonais et malheureusement non traduit (excepté pour le résumé en anglais), *The Anatomy of Colors. Look closely and read the stories of colors of Edo in Kuniezy & Ukiyoe* [Furihata *et al.*, 2016], catalogue d'une exposition qui s'est tenue à Tokyo, au Musée Meguro (22 octobre – 18 décembre 2016). D'autres ouvrages synthétiques sur les pigments en Asie existent, mais ils sont plus généraux, du point de vue chronologique et des types d'œuvres (peinture sur soie et papier, peinture murale, estampes), sans réellement prendre en compte les spécificités techniques relatives à l'impression par planches de bois [Winter, 2008 ; Jett *et al.*, 2005 ; Dusenbury, 2015a].

Les études concernant les matériaux des estampes se sont plus particulièrement focalisées sur les couleurs. Le support papier a fait l'objet de recherches à part. D'après ces études, plusieurs méthodologies analytiques ont été appliquées. Elles ont évolué au cours du temps en fonction du développement des méthodes, des appareillages et des sujets de recherche (affinement de la connaissance des types de matériaux). En effet, l'étude des estampes, mais plus généralement des documents graphiques et peintures, a vu une évolution importante depuis les années 1960, passant de tests microchimiques invasifs et destructifs pour l'échantillon prélevé à des mesures non invasives et sans contact effectuées directement sur les lieux de conservation des objets. Si l'analyse des matériaux inorganiques se révèle efficiente grâce à de nombreuses méthodes analytiques de routine (spectroscopie d'absorption visible, spectroscopie de fluorescence de rayons X, spectroscopies vibrationnelles Raman et infrarouge), l'identification des matériaux organiques constitue toujours un défi.

La méthodologie proposée dans ce travail envisage donc la possibilité d'étudier les pigments et colorants inorganiques et organiques employés dans les estampes. Elle doit également nécessairement répondre aux contraintes analytiques relatives aux objets de musée :

- Mesures sans contact
- Mesures non invasives, c'est-à-dire ne nécessitant pas de prélèvement
- Mesures portables afin de ne pas avoir à déplacer les objets sur de longues distances
- Mesures rapides afin de rester dans les limites environnementales compatibles avec la bonne conservation des œuvres : humidité relative, température et lumière (durée

d'exposition, intensité des sources lumineuses utilisées dans les méthodes spectroscopiques).

Après avoir abordé les matériaux colorants au travers des sources historiques et les contraintes techniques de l'impression xylographiques, revenons sur les possibilités analytiques actuelles pour identifier les couleurs des œuvres d'art. Notre propos, dans ce chapitre, se focalise sur les applications spécifiques aux estampes *ukiyo-e* afin de dresser un panorama des méthodologies déjà mises en œuvre, de cerner leurs éventuelles limites et les enjeux analytiques associés. À partir de ce constat, une méthodologie d'analyse des estampes *ukiyo-e* entièrement non invasive et sans contact sera proposée.

II.1. UNE ÉTUDE MATÉRIELLE DES ESTAMPES RENDUE POSSIBLE PAR L'ÉVOLUTION DES TECHNIQUES : DU PRÉLÈVEMENT AUX MESURES *IN SITU* SANS CONTACT

II.1.1. Des méthodes d'observation et du prélèvement…

Les premières études portant exclusivement sur l'analyse et l'identification des matériaux colorants dans les *ukiyo-e* datent des années 1990.

Néanmoins, l'intérêt pour les pigments employés dans les peintures japonaises est plus ancien. Yamasaki et Emoto [Yamasaki & Emoto, 1979] mentionnent deux études japonaises publiées en 1920 et 1933 portant sur des peintures murales et des textiles. Les méthodes analytiques mises en œuvre ne sont malheureusement pas mentionnées [Yamasaki & Emoto, 1979]. Un peu plus tard, en 1937, Charles Ainsworth Mitchell utilise la photographie infrarouge pour étudier les encres asiatiques employées en calligraphie et en peinture. Il remarque à cette occasion que le bleu de Prusse apparaît noir sous rayonnement infrarouge (absorption du rayonnement) tandis qu'au contraire, l'indigo est transparent, de même que la laque de cochenille ou le vermillon [Fiske & Morenus, 2004]. Les photographies sous lumière ultra-violette (UV) permettent d'identifier les pigments et colorants fluorescents sous UV tels que le carthame ou la garance et ont été appliquées aux estampes [Fiske & Morenus, 2004 ; Feller *et al.*, 1984]. L'usage de la photographie sous différents rayonnements est donc une première étape pour distinguer deux matériaux présentant des couleurs similaires en se basant sur leur nature chimique sans avoir à prélever d'échantillons[52].

[52] Notons également l'emploi dans les années 1950 de la radiographie sous rayons X afin de distinguer les pigments contenant des éléments lourds comme le sulfure de mercure (cinabre/vermillon) ou encore le blanc de plomb. Ces derniers absorbent les rayons X au contraire des éléments légers, comme le carbone contenu dans les matériaux

Ces techniques sont toujours employées aujourd'hui en tant que première approche non invasive des œuvres d'art et ouvrent certaines perspectives dans l'étude des estampes. En effet, si ces approches s'avèrent rapidement limitées pour l'identification des pigments, elles permettent d'obtenir des informations sur les techniques d'impression employées et leur complexité. Elles peuvent également être corrélées à des informations d'ordre chimique grâce à des techniques d'imagerie spectrale développées ces dernières années sur lesquelles nous reviendrons dans la partie suivante.

Les récents travaux de C. Korenberg et de ses collaborateurs au British Museum impliquant ces techniques photographiques sur deux estampes conçues par Hokusai ont permis d'établir une relation d'antériorité de l'une par rapport à l'autre [Korenberg *et al.*, 2019]. En effet, les estampes ayant connu un succès certain, comme celles d'Hokusai, ont pu être tirées à plusieurs milliers d'exemplaires. Ces multiples impressions s'accompagnent généralement d'une baisse de qualité d'impression. Plusieurs signes permettant d'estimer la qualité de l'impression fournissent alors des repères chronologiques relatifs, comme le relève C. Uhlenbeck dans ses conseils aux collectionneurs pour identifier les réimpressions d'estampes par rapport aux premiers tirages [Uhlenbeck, 2005] :

- L'utilisation de planches de bois gravées usées par l'impression répétée des motifs et la pression exercée par le passage du *baren*. Cette usure est perceptible pour la planche principale par la dégradation de la netteté des contours des lignes du motif. Pour les planches secondaires, ce sont les contours des aplats colorés qui se dégradent et des lignes blanches ou des débordements des lignes noires peuvent être observés.
- La réduction du nombre de couleurs employées : si une estampe rencontrait du succès, l'éditeur continuait à la faire imprimer, mais, afin d'accroître ses profits, pouvait choisir de réduire le nombre de couleurs employées pour diminuer le coût de production.
- L'absence de techniques complexes d'impression comme les dégradés (*bokashi*).

Les techniques photographiques permettent d'identifier ces éléments, mais n'apportent que rarement des informations sur les matériaux colorants. Il faut donc utiliser des techniques complémentaires.

Jusqu'aux années 2000, période qui constitue un tournant dans l'application de méthodes non invasives pour l'analyse des matériaux colorants, les analyses étaient essentiellement basées sur l'observation au microscope et les tests microchimiques réalisés sur des

organiques, ou encore le calcium du carbonate de calcium (*gofun*). Une image en niveau de gris est ainsi obtenue permettant de cartographier les zones présentant des atomes lourds dans des rouleaux peints du XII[e] siècle : Kazuo Yamasaki, "Technical Studies on the Pigments Used in the Ancient Paintings of Japan," *Proceedings of Japan Academy* 30, no. 8 (1954): 781–85.

prélèvements. Cela explique que l'étude des estampes, œuvres fragiles sur lesquelles il était impossible de prélever des échantillons suffisamment volumineux, est mise de côté pendant plusieurs décennies. En revanche, quelques travaux ont été menés sur les peintures *ukiyo-e,* aux États-Unis et principalement à la Freer Gallery de Washington.

Dans les années 1950, R.J. Gettens initie une étude d'envergure sur les pigments asiatiques dont une collection d'œuvres *ukiyo-e,* composée de centaines de peintures (rouleaux, paravents ou dessins). En 40 ans, plusieurs articles sur l'identification des colorants ont été publiés dont deux concernent les peintures *ukiyo-e* [Fitzhugh, 2003 ; Fitzhugh, 1979].

La méthodologie était essentiellement basée sur le couplage d'observations au microscope et de tests microchimiques. La microscopie optique permet d'observer l'apparence du pigment sous lumière transmise ou polarisée. Des propositions d'identification sont émises grâce à l'observation des propriétés optiques des échantillons telles que la couleur sous les différentes lumières, la forme et l'apparence (lamellaire, fibreuse, ronde, hexagonale, etc.), la granulométrie (taille de grain, variabilité de la taille) et les indices de réfraction. Les différentes propriétés optiques des pigments employés dans les peintures *ukiyo-e* ont été recensées par Elizabeth W. Fitzhugh [Fitzhugh, 2003].

À ces observations sous microscope étaient généralement couplées des analyses chimiques afin de confirmer l'identification du pigment. Les premières analyses de pigments étaient réalisées par des tests chimiques. Chaque élément était étudié de manière sélective par l'étude de réactions chimiques (ajout d'acides ou de bases, précipitation, chauffe, changement de couleur). Ces méthodes ont été appliquées dès le XIX^{e} siècle, comme le démontrent les tests effectués par T. Takamatsu pour l'analyse du carmin ou de l'indigo par exemple [Takamatsu, 1878], mais demandaient de grandes quantités de matière. À partir des années 1960, des tests microchimiques sont employés. Moins gourmands en termes de taille d'échantillons, ils ne permettent de caractériser que les pigments inorganiques. Les analyses sont conduites sous loupe binoculaire afin d'identifier les éléments chimiques d'intérêt comme le plomb, le soufre, le fer ou le calcium [Flieder, 1968].

Ces analyses sont généralement limitées, car elles ne permettent de discriminer que des pigments dont les éléments chimiques sont différents. Ainsi, identifier deux pigments à base de cuivre comme la malachite et le vert-de-gris peut poser quelques difficultés. Ces analyses doivent donc être complétées par d'autres méthodes nécessitant des prélèvements : la diffraction de rayons X, qui permet de caractériser la structure cristalline des échantillons, et la microscopie électronique à balayage couplé à un système de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS), afin de combiner l'imagerie à fort grandissement et l'analyse chimique élémentaire.

Des analyses par MEB-EDS sur prélèvements sont encore en usage aujourd'hui pour les études sur les estampes *ukiyo-e*. Des fibres couvertes de pigments sont prélevées afin d'identifier les types de particules. Cette méthode d'observation est parfois nécessaire pour déterminer si certains pigments inorganiques sont naturels ou artificiels. Par exemple, l'orpiment et les sulfures d'arsenic utilisés dans les estampes *ukiyo-e* ont fait l'objet d'une étude complète au Metropolitan Museum de New York afin de documenter l'usage de l'orpiment naturel et l'orpiment synthétique et l'évolution de leur utilisation au cours du XIX^e^ siècle [Zaleski *et al.*, 2018 ; Luo *et al.*, 2016a].

D'autres approches se sont développées dans la méthodologie appliquée à l'étude des documents graphiques et des peintures pour identifier ces colorants et pigments. La chromatographie, méthode séparative, est la plus adaptée pour l'identification des composés organiques[53]. Néanmoins, cette méthode n'a pas été employée dans l'étude des estampes, car elle est peu adaptée. Malgré la diminution constante de la taille des échantillons nécessaires, elle reste invasive et destructrice de l'échantillon prélevé.

La problématique d'identification des matériaux organiques a d'abord été abordée dans le cas des estampes par le biais de la dégradation des couleurs, prolongement naturel des observations visuelles. En effet, comme nous l'avons rapidement évoqué dans le chapitre précédent, des dégradations des couleurs peuvent être observées, en particulier dans le cas des matériaux d'origine organique. Dès les années 1980, la décoloration, également appelée *fading*, a fait l'objet de nombreuses études dont quelques-unes ont porté spécifiquement sur les estampes [Connors *et al.*, 2005 ; Sasaki & Coombs, 2005 ; Feller *et al.*, 1984]. Les plus anciennes estampes imprimées, telles que les *benizuri-e,* présentent des couleurs qui peuvent paraître défraichies. Elles ont été réalisées majoritairement à l'aide de teintes organiques, comme le rouge de carthame (*beni*) et d'un vert obtenu à partir du mélange d'indigo et de jaune (sans doute organique). Le rouge de carthame et les jaunes organiques sont connus pour être peu stables dans le temps à la lumière [Feller *et al.*, 1984]. Les estampes ont pu perdre certaines couleurs, notamment celles obtenues à partir de jaunes organiques, de comméline ou de carthame. Outre les aspects de conservation, le *fading* de ces couleurs modifie la perception des estampes, notamment lorsque ces couleurs sont associées à d'autres, plus résistantes, comme l'indigo [Fiske & Morenus, 2004]. L'observation de ces contrastes permet de suspecter l'emploi de couleurs d'origine organique. D'autre part, cela peut fournir des informations sur les conditions de conservation. Si les couleurs sont bien conservées, cela peut signifier qu'elles ont été peu exposées à la lumière. D'autre part, certains thèmes iconographiques favorisent la

[53] La chromatographie est utilisée depuis le début des études sur les enluminures pour l'identification des laques et des principes colorants (Masschelein-Kleiner & Heylen, 1968). L'obligation de prélever et la destruction de l'échantillon en interdisent l'utilisation.

bonne préservation des couleurs. Ainsi les couleurs employées pour les *shunga* (estampes érotiques) sont généralement mieux conservées, car, souvent cachées, elles ont donc été moins exposées à la lumière.

Depuis une vingtaine d'années, les techniques spectroscopiques qui se sont développées permettent des analyses non invasives et *in situ*. Ce changement dans les pratiques est perceptible au travers des publications dès le début des années 2000. Il est intéressant de noter qu'avec l'article d'E. W. Fitzhugh de 2003 [Fitzhugh, 2003], utilisant une méthodologie invasive, était également publié un autre article portant sur la même étude générale menée à la Freer Gallery. Ce travail portait sur l'analyse de peintures d'Hokusai, par des méthodes non invasives, et illustrait l'évolution des méthodologies analytiques en réponse aux besoins des analyses sur les œuvres de musées. Les auteurs, M. Leona et J. Winter, remarquaient eux-mêmes à propos de cette nouvelle approche des peintures japonaises : *« We are not aware of such a method having been investigated for applications to East Asian paintings. »* [Leona & Winter, 2001].

II.1.2. Aux stratégies analytiques non invasives

L'archéométrie dispose depuis une vingtaine d'années d'une gamme de méthodes d'analyses variées, plus ou moins invasives et (trans) portables, pour l'étude des peintures et documents graphiques : spectroscopies de rayons X (XRF - Fluorescence de Rayons X, PIXE – Proton-Induced X-ray Emission, DRX - Diffraction de rayons X, spectroscopie visible (VIS), spectroscopies vibrationnelles (Raman et infrarouge) pour n'en citer que quelques-unes [Vandenabeele & Donais, 2016 ; Madariaga, 2015]. Habituellement mises en œuvre de manière ponctuelle (un point d'analyse pour une information chimique, donnée spectrale), ces techniques sont également développées pour réaliser des cartographies (plusieurs points d'analyses sont associés afin de reconstituer une image chimique de la zone ou l'œuvre analysée, données spectrales et spatiales) [de Viguerie *et al.*, 2016].

L'étude des estampes japonaises a ainsi bénéficié de ces travaux qui se sont principalement focalisés sur l'élaboration de stratégies analytiques ou de méthodes adaptées afin d'identifier les pigments et colorants utilisés dans les peintures (enluminures notamment) en général [Mulholland *et al.*, 2017 ; Daniel *et al.*, 2016 ; Kogou *et al.*, 2015 ; Mounier *et al.*, 2014 ; Aceto *et al.*, 2011 ; Ricciardi & Delaney, 2011 ; Moura *et al.*, 2007].

Elles sont principalement basées sur trois techniques non invasives : la spectroscopie de fluorescence de rayons X (XRF) qui fournit des informations élémentaires (identification des éléments chimiques), la spectroscopie Raman et la spectroscopie visible [Cesaratto *et al.,* 2018 ; Mounier *et al.*, 2018 ; Pérez Arantegui *et al.*, 2018 ; Luo *et al.*, 2016b ; Kogou *et al.*,

2015 ; Sakamoto *et al.*, 2012 ; Bruni *et al.*, 2008 ; Smith & Clark, 2004 ; Clark, 1995], qui fournissent des informations moléculaires. Elles ont été les principales méthodes non invasives mises en œuvre sur les estampes au cours des vingt dernières années comme le résume le Tableau II.1.

Tableau II.1. Tableau synthétisant les méthodes analytiques employées dans les diverses études consultées sur la matérialité des ukiyo-e

Référence	Type œuvre	Photo (UV, IR)	Tests chimiques	Microscopie optique		MEB-EDS	DRX	XRF	Fluorimétrie	Visible (FORS, Imagerie, Fading)	Raman	Raman SERS	Infrarouge	
		NI	*I/D*	*I*		*I*	*I*	*NI*	*NI*	*NI*	*NI*	*Micro-I*	*I (transmission)*	*NI*
Fitzhugh, 1979	*Peinture*		*	*			*							
Feller et al., 1984	*Estampe*									*				
Whitmore, Cass, 1988	*Estampe*									*				
Shimoyama et al., 1998	*Estampe*								*					
Leona, Winter, 2001	*Peinture*									*				
Shimoyama, 2002	*Estampe*							*	*					
Leona, Winter, 2003	*Peinture*							*		*			*	
Fitzhugh, 2003	*Peinture*		*	*		*	*							
Connors et al., 2005	*Estampe*									*				
Sasaki, Coombs, 2005	*Estampe*									*				
Shimoyama et al., 2006	*Estampe*									*				
Huang, 2007	*Peinture*	*		*									*	
Kida, Kitada, 2010	*Estampe*			*		*	*			*			*	
Karnes, Edwards, 2012	*Estampe*	*		*				*			*			
Sakamoto et al., 2012	*Estampe*										*			
Benedetti et al., 2014	*Estampe*											*		
Luo et al., 2016	*Estampe*					*		*			*			
Shimoyama et al., 2016	*Estampe*							*	*	*				
Cesaratto et al., 2017	*Estampe*										*	*		
Derrick et al., 2017	*Estampe*							*	*	*				
Minamikawa et al., 2017	*Estampe*										*			
Zaleski et al., 2018	*Estampe*					*		*			*			
Cesaratto et al., 2019	*Estampe*							*		*	*	*		
Korenberg et al., 2019	*Estampe*	*						*		*				
		-	*In*	*In*		*In*	*In*	*In*	*Or*	*Or/In*	*Or/In*	*Or/In*	*Or/In*	*Or/In*

I = invasif, NI = non invasif, D = destructif, In = inorganique, Or = organique

a. Spectroscopie d'absorption dans le visible et imagerie spectrale

La spectroscopie d'absorption visible est la première technique spectroscopique non invasive à avoir été mise en œuvre pour l'étude des *ukiyo-e*. Elle est employée à partir des années 1980 pour l'étude du vieillissement et de la décoloration à la lumière et à l'ozone des pigments et colorants organiques, mais également pour leur identification (indigo, comméline et carthame) [Whitmore & Cass, 1988 ; Feller *et al.*, 1984]. Dans les années 1980, l'application de cette technique aux objets du patrimoine, et notamment les peintures, connaît un véritable essor grâce à la mise au point d'appareils utilisant des fibres optiques (Fibre Optic Reflectance Spectroscopy, FORS). Ils permettent d'effectuer les mesures en réflectance, non invasives et *in situ* [Bacci, 1995 ; Bacci *et al.*, 1987]. À partir des années 2000 et l'étude pionnière de Leona et Winter [Leona & Winter, 2001], la spectroscopie est introduite dans la méthodologie analytique pour l'identification des pigments et colorants dans les peintures et estampes *ukiyo-e* comme le démontrent les nombreuses occurrences dans le Tableau II.1. Les mesures par spectroscopie de réflectance dans le visible couplée à des fibres optiques permettent des mesures *in situ* rapides et pour tout type de configuration d'objet (plan ou non en fonction de la taille du spot d'analyses, positionnement horizontal, vertical, oblique, etc.). Cependant, elles sont ponctuelles et ne permettent donc d'obtenir que des informations spectrales localisées.

Afin d'acquérir des informations spectrales associées à des données spatiales (imagerie chimique), des systèmes de caméras spectrales, initialement issues du monde de la télédétection aérienne militaire et civile, ont été adaptés à l'étude des peintures. Les imageries hyperspectrale et multispectrale fournissent des informations spectrales et spatiales : à chaque pixel de l'image correspond un spectre de réflectance de la lumière, dans le cas des analyses réalisées dans le visible. D'autres gammes spectrales peuvent être employées, notamment l'infrarouge comme nous le verrons par la suite.

La différence entre les deux systèmes réside dans l'enregistrement des spectres. Dans le cas de l'imagerie multispectrale, les spectres sont enregistrés à partir d'une sélection discontinue de longueurs d'onde du spectre électromagnétique. Pour l'imagerie hyperspectrale, ces bandes sont beaucoup plus nombreuses et sont considérées comme continues, ce qui permet notamment d'améliorer la résolution des spectres [Fischer & Kakoulli, 2006] (Figure II.1).

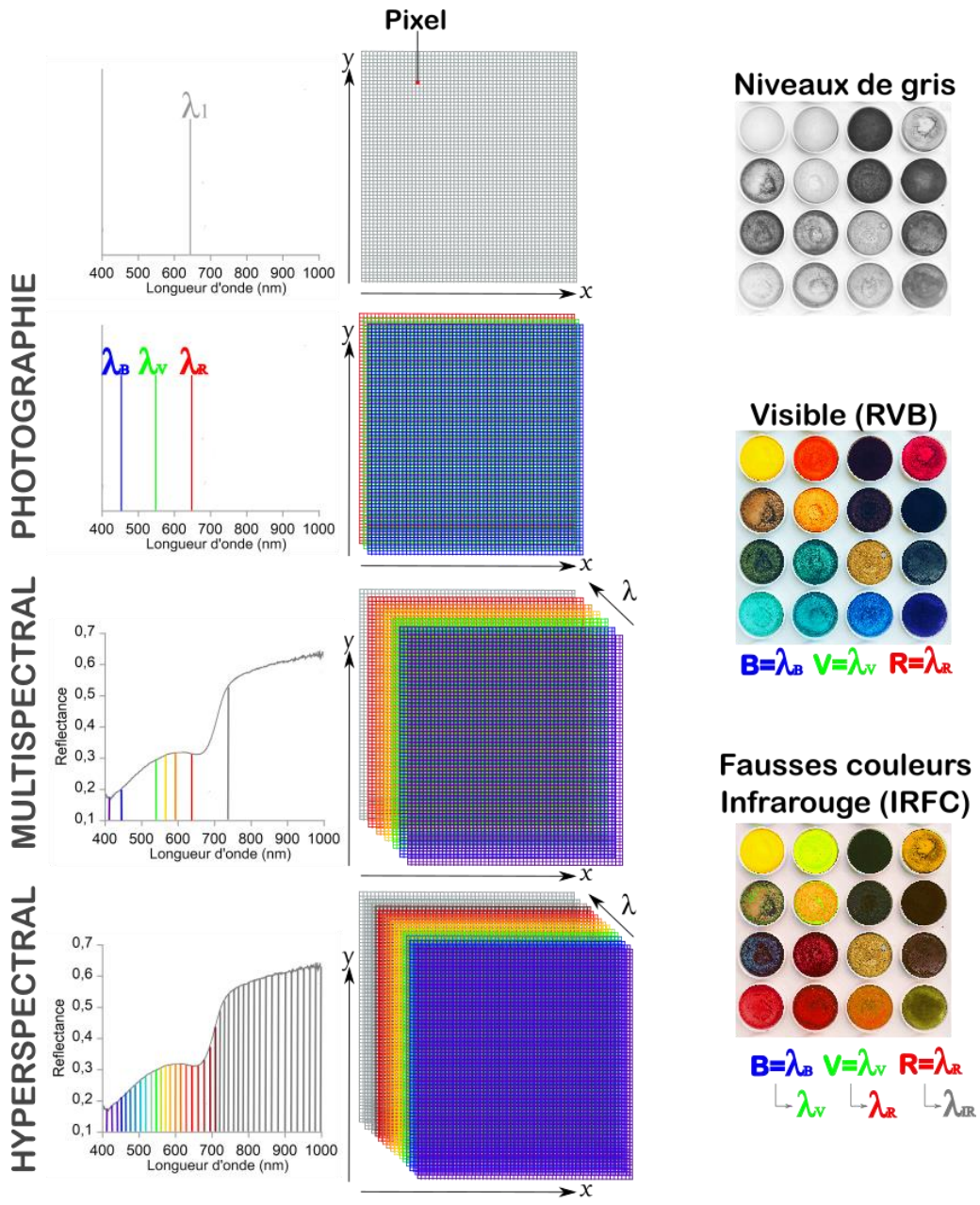


Figure II.1. Schématisation des diverses techniques d'imagerie et des types d'images obtenues en fonction des coordonnées chromatiques (longueurs d'onde) choisies (les couleurs pour l'illustration de l'image en fausses couleurs infrarouges sont arbitraires (© Maureen Sgro (Unsplash)))

Il est possible d'exploiter les spectres individuellement, comme dans le cas du FORS, afin d'identifier les caractéristiques spectrales propres aux matériaux colorants. L'enregistrement d'un grand nombre de données associées à des informations spatiales permet aussi de faire de l'imagerie, ainsi que des traitements statistiques poussés comme nous le verrons plus tard.

Les images hyperspectrales sont obtenues par combinaison de trois couleurs de base, utilisées également en photographie : le rouge, le vert et le bleu. Leur association permet d'obtenir toutes les autres couleurs. Ces trois couleurs correspondent à des longueurs d'onde spécifiques du spectre de la lumière : le rouge (R) est situé vers 600 nm, le vert (v) vers 550 nm

et le bleu (B) vers 450 nm. L'image obtenue est comparable à celle qui est perçue visuellement. En modifiant les valeurs de longueurs d'onde, par exemple en donnant au rouge une longueur d'onde située dans le proche infrarouge, on génère une nouvelle l'image où une des composantes comprend la contribution du spectre dans le proche infrarouge. Cette image en fausses couleurs infrarouge (en anglais *Infrared False Colours* ou IRFC) peut être exploitée pour l'identification des pigments et colorants, car les fausses couleurs dépendent de leurs caractéristiques spectrales et donc de leurs compositions chimiques. Ainsi, comme l'ont démontré T. Moon et ses collaborateurs, en IRFC, le bleu de Prusse et l'indigo peuvent être différenciés, l'un apparaissant noir et l'autre rouge en IRFC [Moon *et al.*, 1992]. A. Hayem a par ailleurs démontré que, grâce aux multiples bandes spectrales (différentes longueurs d'onde) offertes par l'imagerie hyperspectrale, plusieurs combinaisons de coordonnées chromatiques pouvaient être choisies afin d'affiner et d'optimiser les possibilités de discrimination de deux pigments de même couleur dans le visible [Hayem, 2015].

L'imagerie hyperspectrale permet également d'obtenir une classification par type de spectres enregistrés. En d'autres termes, différents groupes sont formés en fonction de l'allure des spectres, suivant diverses procédures (classification interne ou par comparaison à une base de données) [Mounier *et al.*, 2014 ; Delaney *et al.*, 2010]. À chaque groupe est associée une couleur de manière aléatoire. À chaque pixel de l'image correspond un spectre, associé à un groupe et donc une couleur. Une nouvelle image est alors générée en fonction des nouvelles couleurs produisant une cartographie chimique de l'objet analysé.

Pour l'étude des estampes japonaises, jusqu'à présent, l'imagerie multispectrale et hyperspectrale n'a été employée que pour obtenir des images en fausses couleurs. Karnes et Edwards n'ont utilisé que les possibilités offertes par l'imagerie multispectrale. Les images en fausses couleurs infrarouges ont permis l'identification de minium et d'indigo [Karnes & Edwards, 2012]. Korenberg et ses collaborateurs ont également exploité les possibilités offertes par l'imagerie multispectrale pour identifier et comparer les matériaux employés dans deux tirages différents d'une représentation du Mont Fuji par Hokusai [Korenberg *et al.*, 2019]. Les images obtenues ont permis l'identification d'orpiment, d'indigo et d'ocre, complétée par des mesures spectrales dans le visible à l'aide d'un FORS. Cette étude a également montré l'intérêt de générer des images pour l'étude des estampes. En effet, cela permet d'étudier la répartition des zones colorées, liées parfois à des techniques particulières et plus ou moins complexes. Comme mentionné précédemment, l'identification des techniques d'impression particulières ou de l'emploi de plusieurs couleurs est d'importance pour les *ukiyo-e,* car ce sont autant d'arguments pour identifier les premiers tirages ou des tirages ultérieurs.

À notre connaissance, l'imagerie hyperspectrale n'a pas été employée sur les estampes avant l'étude dans laquelle s'insère ce travail [Mounier *et al.,* 2018 ; Pérez Arantegui *et al.*, 2018].

La spectroscopie de réflectance dans le visible n'est pas suffisamment sélective pour discriminer tous les pigments, notamment quand ils sont employés en mélange. De fait, quand la couche de couleur (peinte ou imprimée) comprend plusieurs espèces colorantes, leur caractérisation par l'unique emploi de leur signature spectrale dans le visible devient difficile du fait de la superposition de leurs larges bandes d'absorption. Cette superposition peut conduire à des décalages de bandes et des incertitudes dans l'interprétation et donc leur attribution. D'autres paramètres tels que la taille des particules de pigments, la concentration en pigment ou encore la nature du liant ou du support, peuvent aussi affecter les positions de bandes et par conséquent rendre d'autant plus complexe l'identification des matériaux colorants [Pronti *et al.*, 2018 ; Maynez-Rojas *et al.*, 2017 ; Mulholland *et al.*, 2017 ; Aceto *et al.*, 2014 ; Cavaleri *et al.*, 2013].

b. Spectroscopie de diffusion Raman et analyse moléculaire

Sensible, avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre et pouvant être couplée à un microscope ou à des fibres optiques pour des analyses *in situ*, la spectroscopie Raman est généralement adaptée à l'étude des pigments dans les documents graphiques, comme les enluminures ou les peintures [Vandenabeele *et al.*, 2007 ; Clark, 1995].

La spectroscopie de diffusion Raman appartient au groupe des spectroscopies dites moléculaires, comme la spectroscopie infrarouge. Le principe de la méthode repose sur l'interaction d'un rayonnement lumineux monochromatique avec la matière. De manière pratique, elle consiste à irradier un matériau à l'aide d'un faisceau laser et à analyser la lumière diffusée. L'onde diffusée après interaction avec la matière peut être élastique (les photons diffusés ont la même énergie que les photons incidents) : il s'agit de la diffusion Rayleigh, ou être inélastique (présenter une énergie différente des photons incidents) dans le cas de la diffusion Raman. Ce décalage en énergie (et donc en longueur d'onde) correspond à un échange d'énergie entre la lumière incidente et la matière, et est caractéristique des états d'énergie vibrationnels et rotationnels d'un matériau.

En effet, ces liaisons chimiques vibrent suivant différents modes et à des fréquences (et donc des longueurs d'onde) différentes en fonction des atomes engagés dans la liaison. Le spectre Raman enregistré présente des bandes spécifiques de ces vibrations moléculaires et fournit une signature spécifique pour chaque type de molécule (association de plusieurs bandes), sorte d'empreinte digitale du matériau analysé, complémentaire des données obtenues par spectroscopie infrarouge, comme nous le verrons par la suite [Smith & Clark, 2004].

Les applications aux objets du patrimoine de la spectroscopie Raman ont connu une forte expansion grâce aux nombreuses évolutions techniques des 20 dernières années : couplage à

un microscope (meilleure résolution spatiale), couplage avec des fibres optiques (caractère transportable des équipements et mesures *in situ* possibles), miniaturisation des appareils qui peuvent maintenant tenir dans une main [Pozzi *et al.*, 2019 ; Vagnini *et al.*, 2017 ; Vandenabeele *et al.*, 2014 ; Vandenabeele *et al.*, 2007].

Dans le cas des pigments, la spectroscopie Raman permet une identification des matériaux inorganiques et organiques, basée sur leur configuration moléculaire. Elle est particulièrement bien adaptée à l'identification des pigments inorganiques, car ils sont composés pour un grand nombre de groupes chimiques spécifiques tels que les carbonates, les silicates ou encore les ferrocyanures, qui présentent un fort signal de diffusion Raman [Smith & Clark, 2004].

Dans le cas des colorants organiques, la situation est plus compliquée. Les molécules qui les composent étant complexes, l'identification des marqueurs spécifiques dans leurs signatures spectrales est ainsi plus ardue. D'autre part, la présence de composés organiques comme les liants peut induire une émission de fluorescence masquant, sur les spectres, les bandes spécifiques des matériaux colorants.

Plusieurs solutions ont été proposées pour améliorer les capacités de détection des composés organiques par spectroscopie Raman. La première réside dans le choix du laser. Les lasers dans le proche infrarouge (à 785 et 1064 nm) sont généralement préférés, car ils permettent de limiter l'émission de fluorescence au moment de l'acquisition [Vandenabeele *et al.,* 2007]. Dans les études menées en Raman sur les estampes japonaises, le choix d'un laser à 785 nm est quasi-systématique [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Zaleski *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.*, 2017 ; Luo *et al.*, 2016a ; Sakamoto *et al.*, 2012]. La seule exception est l'étude menée par Minimikawa *et al.* où un laser à 532 nm est employé. Dans cette étude, le problème de fluorescence est contourné par un traitement des données permettant de séparer le spectre Raman de la fluorescence [Minamikawa *et al.*, 2017]. Cesaratto *et al.* ont démontré que la longueur d'onde d'excitation à 785 nm était la plus appropriée pour l'analyse de colorants et pigments dans les estampes *ukiyo-e*, limitant suffisamment la fluorescence pour identifier les divers composés, notamment les colorants organiques synthétiques (colorants azoïques) [Cesaratto *et al.*, 2017]. Les matériaux colorants identifiés par spectroscopie Raman dans les *ukiyo-e* sont néanmoins essentiellement inorganiques : orpiment, bleu de Prusse, minium, outremer. Seuls l'indigo et des rouges synthétiques (azoïques), organiques, ont été détectés par spectroscopie Raman [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Zaleski *et al.*, 2018].

Une deuxième approche s'est également développée ces dernières années : la technique SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy ou Diffusion Raman Exaltée de Surface). Les molécules organiques sont adsorbées sur des colloïdes métalliques permettant d'intensifier le signal Raman et d'améliorer la détection des bandes de vibrations [Pozzi & Leona, 2016]. Cette

technique, nécessitant de solubiliser les matériaux colorants, est principalement dédiée à l'identification des colorants organiques naturels et synthétiques dans divers objets : par exemple les peintures à l'huile [Roh *et al.*, 2016], les textiles [Brosseau *et al.*, 2009], les enluminures médiévales [Castro *et al.*, 2014] et les estampes japonaises [Cesaratto *et al.*, 2019 ; Cesaratto *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.*, 2017 ; Benedetti *et al.*, 2014]. Les études ont également beaucoup porté ces dernières années sur l'analyse d'échantillons modèles de différentes molécules colorantes (en teinture, pigment ou peinture à l'huile) afin d'établir le meilleur protocole d'extraction, le laser le plus adapté et constituer des bases de données de spectres de référence[54].

Du point de vue des analyses SERS sur les estampes japonaises, à notre connaissance, les seules études existantes ont été menées au Metropolitan Museum de New York au sein de l'équipe de Marco Leona [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.*, 2017 ; Benedetti *et al.*, 2014]. Elles ont porté spécifiquement sur les colorants synthétiques organiques (azoïques et anilines) introduits dans la production des estampes *ukiyo-e* à la fin du XIX^e^ siècle (56 estampes datant d'entre 1859 et 1894). Ces colorants présentent la propriété d'être très solubles dans l'eau et donc parfaitement adaptés à l'extraction à l'aide d'une solution colloïdale, employée en SERS. Cette forte solubilité est également perceptible sur les impressions. En effet, ces colorants pénètrent très facilement dans le papier et le traversent[55]. Ce phénomène peut alors être exploité afin de réaliser les mesures en Raman traditionnel sans contact avec l'œuvre, mais également pour extraire ces colorants. La technique de prélèvement est décrite dans Cesaratto *et al.* (2018) : un papier filtre imbibé d'eau est mis en contact avec le verso de l'estampe afin d'extraire les colorants synthétiques.

Si la technique permet d'identifier et de discriminer les divers rouges et violets synthétiques, elle reste micro-invasive par l'application d'une solution colloïdale directement sur l'œuvre ou par application d'eau au contact de l'œuvre. La méthodologie qui nécessite l'extraction de l'échantillon et la manipulation de produits chimiques plus ou moins dangereux (acide nitrique, acide fluorhydrique) apparaît difficile à mettre en œuvre sur des œuvres de musées éloignés du laboratoire d'analyse. D'autre part, elle n'est pas non plus la plus adaptée du point de vue de la conservation des œuvres, car elle requiert l'apposition de produits sur les estampes (colloïdes) ou alors la mise en contact avec de l'eau, ce qui est généralement déconseillé sur les *ukiyo-e* du fait de la forte solubilité et sensibilité à l'eau de certains colorants [Webber, 2005].

[54] Voir de manière non exhaustive : Cesaratto *et al.*, 2016 ; Zaffino *et al.*, 2016 ; Cañamares *et al.*, 2014 ; Bruni *et al.*, 2011a ; Cañamares *et al.*, 2010 ; Cañamares & Leona, 2007 ; Cañamares *et al.*, 2006.

[55] Cette forte dispersion du colorant dans le papier pose des problèmes de conservation. En effet, dans le cas où plusieurs estampes auraient été conservées empilées, des taches rouges ou violettes, dues aux colorants de l'estampe supérieure, peuvent se former sur les estampes inférieures.

Par exemple, la comméline commune perd sa couleur bleue pour une teinte grise sous l'effet de l'humidité.

c. Fluorescence des rayons X

La fluorescence de rayons X est la technique communément employée dans une approche mobile, non invasive et sans contact. Basée sur l'irradiation de l'échantillon par des rayons X provoquant des rayonnements de fluorescence dont les énergies sont spécifiques pour chaque élément chimique en présence, elle permet d'obtenir la composition chimique élémentaire en éléments majeurs, mineurs et traces (ppm) de l'échantillon. Cette technique est utile pour détecter, de manière qualitative ou (semi) quantitative, la présence d'éléments chimiques particuliers tels que l'arsenic pouvant indiquer la présence de l'orpiment ou le mercure pour le cinabre. Cependant, il ne s'agit pas d'une méthode d'analyse de surface. En effet, les rayons X peuvent traverser le papier ce qui ne permet pas l'étude de la seule couche picturale [Aceto *et al.*, 2014]. De plus, la XRF (en anglais pour X-Ray Fluorescence) reste une technique élémentaire. Elle n'identifie pas un composé, mais les éléments chimiques dont le numéro atomique est supérieur à 11 [Janssens *et al.*, 2016]. Tous les matériaux organiques ne pourront donc pas être identifiés. Si des techniques d'imagerie par spectroscopie de fluorescence de rayons X sont utilisées actuellement, notamment pour l'étude de peinture de chevalet ou d'enluminures, elles n'ont pas été appliquées, à notre connaissance, pour l'étude des estampes.

Pour les estampes, comme pour les peintures et documents graphiques en général, l'usage de la XRF est habituellement restreint à l'identification de certains éléments chimiques spécifiques (plomb, mercure, arsenic, soufre). La non-détection de ces éléments chimiques peut permettre de supposer la présence de matériaux organiques [Korenberg *et al.*, 2019 ; Derrick *et al.*, 2017a ; Luo *et al.*, 2016a ; Leona & Winter, 2003]. La détection de certains éléments comme le calcium ou encore l'aluminium peut être indicateur de la présence d'un substrat inorganique dans le cas d'une laque (alumine Al (OH)3 ou carbonate de calcium $CaCO_3$) [Clementi *et al.,* 2008].

d. Spectrofluorimétrie

La dernière méthode non invasive d'analyse employée dans le cadre de l'analyse des estampes est la spectrofluorimétrie ou spectroscopie de fluorescence.

Cette méthode est basée sur le fait que certaines molécules, appelées fluorophores, ont la propriété d'émettre de la lumière lorsqu'elles sont soumises à un rayonnement lumineux. Ce phénomène est appelé fluorescence. Il est possible de détecter et enregistrer cette lumière émise, ou fluorescence. La gamme spectrale du spectre d'émission de fluorescence peut aller de l'ultraviolet (UV) au proche infrarouge. Parmi les chromophores, molécules à l'origine de la couleur des pigments et colorants notamment organiques (flavonoïdes, anthraquinones,

indigoïdes par exemple), certains peuvent également fluorescer quand ils sont soumis à un rayonnement UV ou visible. Les analyses par spectrofluorimétrie, très sensibles, permettent ainsi d'identifier les composés organiques même présents à l'échelle de traces [Valeur, 2017].

À partir des années 1980, la fluorescence de certains chromophores organiques a été exploitée dans l'étude des peintures [Romani *et al.*, 2010]. Dans les années 2000, les études par spectrofluorimétrie se sont développées pour l'étude des pigments laqués et liants organiques [Matteini *et al.*, 2009 ; Claro *et al.*, 2008], notamment dans les enluminures médiévales [Mounier *et al.*, 2016a ; Melo *et al.*, 2014 ; Romani *et al.*, 2010]. Des équipements portables ont également été mis au point permettant l'acquisition des données *in situ* [Mounier *et al.*, 2016 b ; Miliani *et al.*, 2010].

Cette méthode est appliquée depuis de nombreuses années par les équipes japonaises pour l'analyse des objets patrimoniaux, notamment sur les textiles anciens [Nakamura *et al.*, 2009 ; Shimoyama & Noda, 1992]. Les premières analyses, à notre connaissance, réalisées par S. Shimoyama et son équipe sur les estampes *ukiyo-e* remontent à la fin des années 1990 et au début des années 2000 et mettaient en œuvre des analyses par spectrofluorimétrie tridimensionnelle (3D) [Shimoyama *et al.*, 2006 ; Shimoyama, 2002 ; Shimoyama *et al.*, 1998]. Elles ont permis d'identifier des matériaux colorants organiques dans quelques estampes, tels que l'indigo (déjà identifiable par spectroscopie visible et spectroscopie Raman), mais également le carthame, la comméline, la gomme-gutte ou le curcuma [Furihata *et al.*, 2016 ; Shimoyama, 2002]. Une étude plus poussée sur les colorants rouges et jaunes, employés au Japon et potentiellement dans les estampes japonaises du XVII^e^ et XVIII^e^ siècle, a été entreprise récemment par Derrick *et al.* (2017a). Cette étude a démontré l'emploi de plusieurs sources organiques de rouges (carthame, garance et bois de sappan) et de jaune (curcuma, gomme-gutte et flavonoïdes indéterminés), employés seuls ou en mélange.

La technique de la spectrofluorimétrie offre ainsi une approche analytique intéressante pour l'étude des composés organiques, mais n'a été que peu mise en œuvre dans l'étude des estampes *ukiyo-e*. La complexité d'interprétation des données peut en expliquer l'usage parcimonieux. En effet, il est parfois difficile de distinguer la fluorescence du colorant à celle du support papier, de l'apprêt (colle), du liant (amidon de riz) ou d'un mélange de colorants. Le développement récent d'appareils portables permettra sans doute d'en démocratiser l'usage. Un effort particulier est aussi à mener dans le traitement des spectres afin de dissocier les diverses sources de fluorescences.

Si nous revenons à la synthèse des méthodes employées pour l'analyse des estampes *ukiyo-e* fournie dans le Tableau II.1, nous constatons que les estampes ne font l'objet d'analyses que depuis une trentaine d'années. Avec le développement de méthodes non

invasives, plus adaptées à l'analyse de documents graphiques fragiles et non déplaçables, le nombre d'études sur les *ukiyo-e* a augmenté. Une méthodologie globale se dessine avec l'utilisation, généralement combinée, de la spectroscopie visible et de la spectroscopie de fluorescence des rayons X. Des études plus spécifiques sur des types de pigments ou colorants (orpiment, rouges et violets synthétiques) ou sur l'identification de composés organiques existent également et mettent en œuvre des méthodes plus ciblées comme la spectrofluorimétrie ou la spectroscopie Raman.

Exceptée la spectrofluorimétrie, dont l'usage est assez restreint, les trois autres techniques sont principalement employées pour identifier les composés inorganiques et peuvent présenter des limites lors de la présence de composés organiques (fluorescence en spectroscopie Raman, manque de sélectivité en spectroscopie visible, inadaptation de la XRF) ou dans le cas de mélanges. Cet état de la recherche sur les *ukiyo-e* a également mis en avant un manque dans les approches analytiques : la quasi-inexistence d'études par spectroscopie infrarouge. Comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur les types de liaisons moléculaires en présence, véritables empreintes digitales des matériaux analysés, qu'ils soient organiques ou inorganiques. Depuis plusieurs années des dispositifs portables et non invasifs existent. Or d'après notre étude bibliographique, seules trois études mettent en œuvre de la spectroscopie infrarouge pour l'étude des peintures et estampes *ukiyo-e*. Dans les trois cas, il s'agit d'analyses en transmission nécessitant le prélèvement d'échantillon [Kida & Kitada, 2010 ; Huang, 2007 ; Leona & Winter, 2003]. L'usage de la spectroscopie infrarouge dans le cadre de l'étude des peintures semble néanmoins particulièrement intéressant pour les problématiques analytiques et matérielles posées par les estampes *ukiyo-e* et complémentaire de la méthodologie déjà appliquée, au vu des développements de ces dernières années.

II.2. SPECTROSCOPIES INFRAROUGES

Les études récentes sur les matériaux des documents graphiques, et plus particulièrement des estampes, proposent une stratégie analytique principalement basée sur l'usage combiné de trois techniques non invasives : la spectroscopie visible, la spectroscopie Raman et la spectroscopie de fluorescence des rayons X [Mulholland *et al.*, 2017 ; Luo *et al.* 2016a ; Kogou *et* al., 2015 ; Sakamoto *et al.*, 2012 ; Fitzhugh, 2003 ; Leona & Winter, 2003 ; Leona & Winter, 2001]. Jusqu'à présent, les études ont démontré leurs capacités à identifier principalement les pigments inorganiques. En revanche, la discrimination des matériaux organique reste complexe.

Parmi les techniques portables ne nécessitant pas de prélèvement d'échantillon, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF ou FTIR en anglais, Fourier Transform InfraRed) présente des spécificités intéressantes au regard nos problématiques. En effet, elle fournit des signatures des vibrations moléculaires hautement spécifiques caractéristiques des matériaux et est adaptée à l'identification des composés inorganiques et organiques.

Elle reste pour l'instant sous-exploitée pour l'analyse des estampes japonaises. À ce jour, elle est limitée à une seule étude ayant nécessité des microprélèvements sur les œuvres [Kida & Kitada, 2010]. Depuis presque 10 ans, alors que de nombreuses études sur les estampes ont été menées, aucune n'a fait appel à la spectroscopie infrarouge (Tableau II.1) qui, sur la même période, a connu un regain d'intérêt pour l'étude des peintures et documents graphiques grâce au développement des mesures en réflexion et de divers appareils adaptés à ce type d'analyse comme nous allons le voir.

II.2.1. La spectroscopie infrarouge : un regain d'intérêt récent

Jusqu'à récemment, les études se sont principalement focalisées sur la gamme du moyen infrarouge. Quelques études dans l'infrarouge lointain ont été menées, mais restent rares [Kendix *et al.*, 2009 ; Kendix *et al.*, 2008]. L'extension dans le proche infrarouge a fait l'objet de plus d'intérêt comme nous le verrons.

a. Premières études en spectroscopie infrarouge appliquées aux peintures

Le potentiel de la spectroscopie infrarouge, notamment pour les pigments organiques et les liants, a été exploité à partir des années 1960. En 1968, L. Masschelein-Kleiner & J.-B. Heylen l'utilisent en tant qu'analyse préliminaire pour l'étude des laques rouges [Masschelein-Kleiner & Heylen, 1968], tandis que F. Flieder n'intègre l'infrarouge dans sa méthodologie que pour

identifier les laques et les liants, car l'étude des pigments inorganiques est menée par des méthodes microchimiques [Flieder, 1968].

Les premières applications de la spectroscopie FTIR ont été réalisées essentiellement sur des matériaux organiques tels que des laques (garance) et des liants comme le blanc et le jaune d'œuf [Low & Bear, 1997]. En 1979, Newman démontre que l'infrarouge est également capable de fournir des spectres de bonne qualité de pigments inorganiques (azurite, malachite, blanc de plomb, calcite) permettant leur discrimination et leur identification [Newman, 1979]. Si de bons résultats sont obtenus, les analyses restent destructives, car les acquisitions se font en transmission sur des microéchantillons mis en pastilles avec du bromure de potassium (KBr). Les études portent sur des coupes stratigraphiques de peinture de chevalet [Shearer *et al.*, 1983], des coupes stratigraphiques reconstituées pour l'acquisition de spectres de référence [Derrick *et al.*, 1992] et sur des enluminures médiévales [Lang *et al.*, 1992].

À partir des années 1980, l'instrumentation en infrarouge connaît de nombreuses modifications, notamment du point de vue de l'échantillonnage. La méthode est mieux adaptée à l'étude des œuvres d'art, car elle devient plus rapide, nécessite peu ou pas d'échantillon, sa résolution spatiale s'améliore grâce à la microspectroscopie [Casadio & Toniola, 2001]. Jusque-là, la plupart des études nécessitaient la préparation d'échantillons (dispersés dans du KBr ou du Nujol) pour des mesures en transmission ou en réflexion. Grâce à la microspectroscopie, des microprélèvements, issus d'objets fragiles comme des textiles [Gillard *et al.*, 1994] ou des enluminures [Bruni *et al.*, 1999], sont désormais analysables, sans préparation préalable.

b. Infrarouge en mode réflexion : mesures sans contact et possibilité d'analyses *in situ*

Dans les années 2000, différentes techniques offertes par la réflexion se développent pour l'étude des matériaux du patrimoine. Les mesures en réflexion, en fonction du mode d'acquisition choisi, sont non invasives (pas de prélèvement d'échantillon), portables, et nécessitent ou non un contact avec l'objet.

Parmi ces techniques, nous pouvons citer les mesures en réflexion spéculaire, en réflexion diffuse (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFTS) et en réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance, ATR). Les mesures en ATR restent peu utilisées, car elles nécessitent de presser l'échantillon contre un cristal ce qui laisse des marques au dos des œuvres, notamment sur papier ou parchemin [Zoleo *et al.*, 2014 ; Bruni *et al.*, 2011a ; Baran *et al.*, 2010]. Les mesures en DRIFTS sont généralement invasives, car elles imposent la dispersion de l'échantillon dans du KBr [Navas *et al.*, 2008 ; Silva *et al.*, 2006]. Cependant une récente étude a montré la possibilité de faire des acquisitions de manière non invasive, mais

les résultats restent pour l'instant limités à la construction d'une base de données [Manfredi *et al.*, 2017].

La réflexion spéculaire est la plus adaptée techniquement à l'étude des peintures et des documents graphiques : l'analyse se fait sans contact avec l'objet et offre également la possibilité de faire des cartographies [Rosi *et al*, 2011]. Cette configuration pourrait expliquer le vif intérêt pour la spectroscopie FTIR en mode réflexion spéculaire et le nombre croissant de publications depuis quelques années. Deux dispositifs ont été mis au point : le couplage d'un spectromètre à des fibres optiques ou l'utilisation d'un module de réflexion externe permettant de positionner le spectromètre directement devant la zone à analyser.

Les premières recherches ont été menées par des équipes italiennes qui ont cherché à développer des appareils équipés de fibres optiques afin de pouvoir effectuer des analyses *in situ* de peintures. Une première proposition d'appareillage a été effectuée dès 2001 avec un spectromètre de réflectance équipé de fibres optiques dans le moyen infrarouge pour l'étude des couches picturales [Fabbri *et al.*, 2001a ; Fabbri *et al.*, 2001b]. Une deuxième proposition, publiée en 2007 par Constanza Miliani et son équipe [Miliani *et al.*2007], est intégrée, après quelques améliorations (augmentation de la gamme spectrale, diminution du diamètre de faisceau), au MOLAB (Mobil Laboratory européen) [Miliani *et al.*, 2010].

La deuxième option a été développée dans les années 2010, notamment avec la mise sur le marché par Bruker du spectromètre alpha équipé de plusieurs modules permettant de faire des mesures en réflexion (ATR, DRIFTS) [Vetter & Schreiner, 2011]. L'appareil, assez léger (quelques kilos), peut être installé sur un support trépied, ce qui permet de réaliser des mesures directement et sans contact avec les œuvres (distance d'environ 2,5 cm).

Les applications de la spectroscopie en réflexion spéculaire ont porté sur des enluminures médiévales [Zaffino *et al.*, 2015 ; Doherty *et al.*, 2013], des codex mésoaméricains [Buti *et al.*, 2018 ; Miliani *et al.*, 2012a], des peintures modernes [Rosi *et al.*, 2009a] ou des tissus anciens [De Luca *et al.*, 2015]. Les résultats montrent l'efficacité de l'infrarouge pour l'identification de certains pigments inorganiques, tels que les sulfates (gypse), les carbonates (blanc de plomb, blanc de calcium, azurite, malachite) ou les silicates (kaolin, palygorskyte) [Zaffino *et al.*, 2015 ; Buti *et al.*, 2013 ; Miliani *et al.,* 2012b]. Ce système a également fait l'objet de montages spécifiques afin de réaliser des cartographies chimiques de peintures. Les résultats, comparés à des cartographies réalisées par XRF, permettent de localiser les pigments inorganiques (ocres, bleu de Prusse, vermillon) grâce à la cartographie des éléments chimiques spécifiques [Legrand *et al.*, 2018 ; Ricciardi *et al.*, 2016 ; Legrand *et al.*, 2014].

Du point de vue des matériaux organiques, les données infrarouges enregistrées ont permis, dans la plupart des cas, d'identifier les liants employés [Rosi *et al.,* 2009 b]. Concernant les

matériaux colorants, peu d'attention leur a été portée excepté dans l'étude de De Luca *et al.* (2015) où, à l'aide de traitements spectraux spécifiques pour extraire les signaux des colorants, les auteurs arrivent à discriminer indigo, alizarine ou acide tannique ainsi que les différents types de fibres employées.

Le recours à des procédures de traitements des spectres, voire à des traitements statistiques, est une nécessité de la méthode en réflexion. En effet, les spectres acquis dans ces conditions présentent généralement des distorsions des bandes fondamentales les plus intenses, dues à des phénomènes optiques particuliers, compliquant leur identification (Miliani *et al.*, 2007 ; Faccri *et al.*, 2001a]. D'autre part, les peintures et impressions sont généralement des matériaux composites. Les signaux des divers composés sont présents simultanément sur le spectre global et se superposent, rendant la discrimination de chaque élément difficile. Les questions de traitements spectraux seront abordées dans une partie ultérieure.

II.2.2. Développements dans le proche infrarouge : analyses ponctuelles et imagerie hyperspectrale

Comme nous le mentionnions précédemment, la gamme habituellement utilisée en infrarouge est le moyen infrarouge. Néanmoins, il est possible d'étendre cette gamme au proche infrarouge (800 – 2500 nm).

a. Extension des analyses dans le proche infrarouge

Le domaine du proche infrarouge (PIR) est employé dans l'univers industriel depuis plusieurs décennies, notamment en pharmacie, en agronomie et en agroalimentaire (voir les divers articles dans Burns & Ciurczak, 2008). Son application à l'étude des objets patrimoniaux est plus récente et remonte aux années 1990, grâce au développement du FORS [Bacci, 1995 ; Orlando *et al.*, 1995] et, plus récemment, grâce aux caméras multi- et hyperspectrales [Delaney *et al.*, 2010 ; Delaney *et al.*, 2005].

Les spectres enregistrés en proche infrarouge sont connus pour être moins sélectifs qu'en moyen infrarouge. En effet, les bandes d'absorption sont généralement larges et correspondent à des combinaisons (additions) ou à des harmoniques (multiples) des bandes fondamentales (notamment des groupes NH, CH et OH), ce qui rend leurs attributions complexes.

Cependant, la spectroscopie PIR présente plusieurs avantages. Elle est facile à utiliser, rapide et ne nécessite pas de préparation d'échantillons. Les études en PIR sur les œuvres polychromes se sont principalement orientées sur l'identification des pigments inorganiques, des liants et supports organiques. Par exemple, quelques travaux mentionnent l'identification de composés minéraux comme l'azurite, la calcite ou le gypse [Mulholland *et al.*, 2017 ; Pottier *et al.*, 2017 ; Aceto *et al.*, 2014 ; Dooley *et al.*, 2013 ; Vagnini *et al.*, 2009 ; Bacci, 1995].

Concernant les composés organiques présents dans les peintures, la possible discrimination des liants (lipides, protéines, polysaccharides, résines) a été discutée dans plusieurs publications et de nombreux spectres de références, seuls ou associés à des pigments, ont été publiés [Carlesi *et al.*, 2017 ; Dooley *et al.*, 2013 ; Vagnini *et al.*, 2009 ; Jurado-López & Luque de Castro, 2004]. La spectroscopie PIR a également démontré son utilité dans l'étude des papiers historiques et de leur dégradation, notamment pour le papier japonais *washi* [Yonenobu *et al.*, 2009 ; Yonenobu *et al.*, 2003], ou pour la distinction de différentes fibres naturelles dans les tissus teints [Maynez-Rojas *et al.*, 2017 ; Delaney *et al.*, 2016].

L'application de la spectroscopie PIR à l'identification des pigments et colorants organiques est beaucoup plus limitée. À notre connaissance, deux mentions peuvent être trouvées dans Delaney *et al.* (2005, étude nomment de l'indigo) et dans Carlesi *et al.* (2013), qui identifient des colorants jaunes organiques synthétiques dans des peintures modernes.

Depuis les années 2010, les études sur les documents graphiques et les peintures incluant la spectroscopie proche infrarouge se multiplient notamment pour les enluminures médiévales [Aceto *et al.*, 2014], les aquarelles [Mulholland *et al.*, 2017], les codex mésoaméricains ou les peintures modernes [Anselmi *et al.*, 2017 ; Carlesi *et al.*, 2013]. Ces études n'identifient généralement qu'une gamme restreinte de pigments, et surtout l'azurite connu pour avoir des bandes assez intenses en PIR [Aceto *et al.*, 2014].

b. Imagerie hyperspectrale

Comme nous l'avons vu précédemment pour la spectroscopie visible, l'imagerie multi ou hyperspectrale a connu un fort développement ces dernières années dans les applications aux objets du patrimoine culturel.

Les travaux de J. Delaney et de ses collaborateurs à la National Gallery of Art de Washington sont parmi les premiers à avoir étendu la gamme d'analyse, du visible au proche infrarouge. Une étude paraît en 2005 où l'imagerie multispectrale dans le proche infrarouge [56] est employée pour cartographier les pigments bleus (indigo, bleu de Prusse, outremer, bleu de cobalt) d'un tableau de Van Gogh [Delaney *et al.*, 2005]. Cinq ans plus tard, la même équipe publie les résultats obtenus sur un tableau de Picasso, cette fois-ci à l'aide d'une caméra hyperspectrale couvrant la gamme de 895 à 1749 nm. L'étude démontre l'intérêt de coupler la gamme du visible au proche infrarouge pour affiner l'identification des pigments, essentiellement inorganiques, et particulièrement les blancs [Delaney *et al.*, 2010]. Plusieurs études suivent, appliquées notamment à l'étude des enluminures et aux peintures à l'huile.

[56] Pour les caméras hyperspectrales dans le proche infrarouge uniquement, nous retrouverons également dans la littérature la dénomination SWIR pour Short Wave Infrared Spectroscopy, permettant de la distinguer des caméras dans le visible — proche infrarouge (Visible — Near Infrared, VNIR).

Comme pour les résultats des méthodes ponctuelles, les données acquises permettent la plupart du temps d'identifier les pigments inorganiques, dont l'azurite [Delaney *et al.*, 2014 ; Ricciardi *et al.*, 2013].

L'exploitation de l'imagerie est cependant pour l'instant limitée. En effet, les spectres en proche infrarouge sont complexes à interpréter du fait des larges bandes et de la superposition de signatures spectrales provenant de plusieurs composés : couches de peinture (pigment et liant) et support. La possibilité d'obtenir des informations sur les liants et les types de supports, généralement inenvisageable en spectroscopie visible ou en XRF, a ainsi été privilégiée. K. Dooley *et al.* ont, après traitement des spectres pour distinguer les signatures spectrales différentes, généré des images en fausses couleurs pour cartographier la distribution des liants dans des peintures du XV^e^ et du XX^e^ siècle [Dooley *et al.*, 2017 ; Dooley *et al.*, 2013]. Ces informations sont d'intérêt pour reconstituer les choix techniques des artistes en fonction du type de liant, mais également pour détecter d'éventuelles restaurations et l'usage de matériaux contemporains. Cette approche a également été tentée sur des fibres textiles employées dans des tapisseries du XVI^e^ siècle [Delaney *et al.*, 2016].

L'imagerie en proche infrarouge a donc prouvé son utilité pour l'étude des matériaux organiques. Le travail sur les images en fausses couleurs mené dans le visible (choix de différentes coordonnées RVB) n'a, à notre connaissance, pas été étendu à l'infrarouge.

La spectroscopie dans le proche et le moyen infrarouge présente ainsi un intérêt pour l'étude des peintures et documents graphiques, et par conséquent, des estampes japonaises. Elle est théoriquement capable de distinguer plusieurs matériaux, inorganiques et organiques, au sein d'un mélange ou d'un système présentant plusieurs couches comme certaines peintures. Plusieurs équipements non invasifs et portables, développés pour permettre leur mise en œuvre sur ces objets, de manière ponctuelle ou pour de l'imagerie, semblent adaptés à l'étude des estampes *ukiyo-e*.

II.3. APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE PROPOSÉE

Suite à ce tour d'horizon de l'évolution des méthodes analytiques appliquées à l'étude des estampes, nous avons pu établir que les études non invasives et *in situ* des estampes *ukiyo-e* sont assez récentes et, finalement, peu nombreuses. Par ailleurs, les matériaux colorants organiques utilisés dans les estampes ont rarement fait l'objet d'analyse en raison des limitations techniques des appareils employés. Les équipements permettant de ne pas prélever d'échantillons sur les objets sont généralement plus adaptés à l'étude des matériaux inorganiques, comme la XRF ou la spectroscopie Raman. Les matériaux colorants organiques sont donc sans doute sous-représentés dans la littérature.

Le point principal de ce travail réside dans l'identification des matériaux colorants dans les estampes par l'application de techniques spectroscopiques infrarouge. L'objectif méthodologique est d'en cerner les potentialités sur ce type d'œuvre et d'obtenir des informations en complément des autres techniques usuellement employées. Néanmoins, les méthodes infrarouges ne peuvent pas être appliquées isolément, déconnectées d'une approche méthodologique réfléchie impliquant d'autres sources d'informations, auxquelles les données infrarouges pourront être confrontées.

Cette partie définit ainsi une approche méthodologique mettant en œuvre des techniques d'observation et de caractérisation moléculaire et élémentaire des matériaux. Après avoir présenté de manière générale la succession des étapes choisies pour identifier les matériaux dans les estampes, nous donnerons brièvement les informations techniques relatives aux techniques employées.

II.3.1. Stratégie analytique et méthodologie pour l'analyse des estampes japonaises *ukiyo-e*

La méthodologie proposée dans le cadre de ce travail résulte des pratiques éprouvées depuis des années par nombre d'équipes de recherches sur les estampes et documents graphiques, et notamment au sein de l'IRAMAT-CRP2A. En effet, l'étude non invasive, sans contact et *in situ* des peintures et documents graphiques est un sujet développé depuis de nombreuses années au sein du laboratoire. La méthodologie proposée a ainsi pu être éprouvée sur des enluminures médiévales (Projet région Aquitaine « Enluminures », 2012 – 2015) [Mounier *et al.*, 2014]. Notre travail de mémoire de Master, faisant partie intégrante de ce projet, portait sur les possibles applications de la spectroscopie infrarouge à l'analyse des enluminures et avait permis de compléter la stratégie analytique établie [Biron, 2015].

La méthodologie proposée comprend cinq étapes principales d'analyses, résumée dans la Figure II.2.

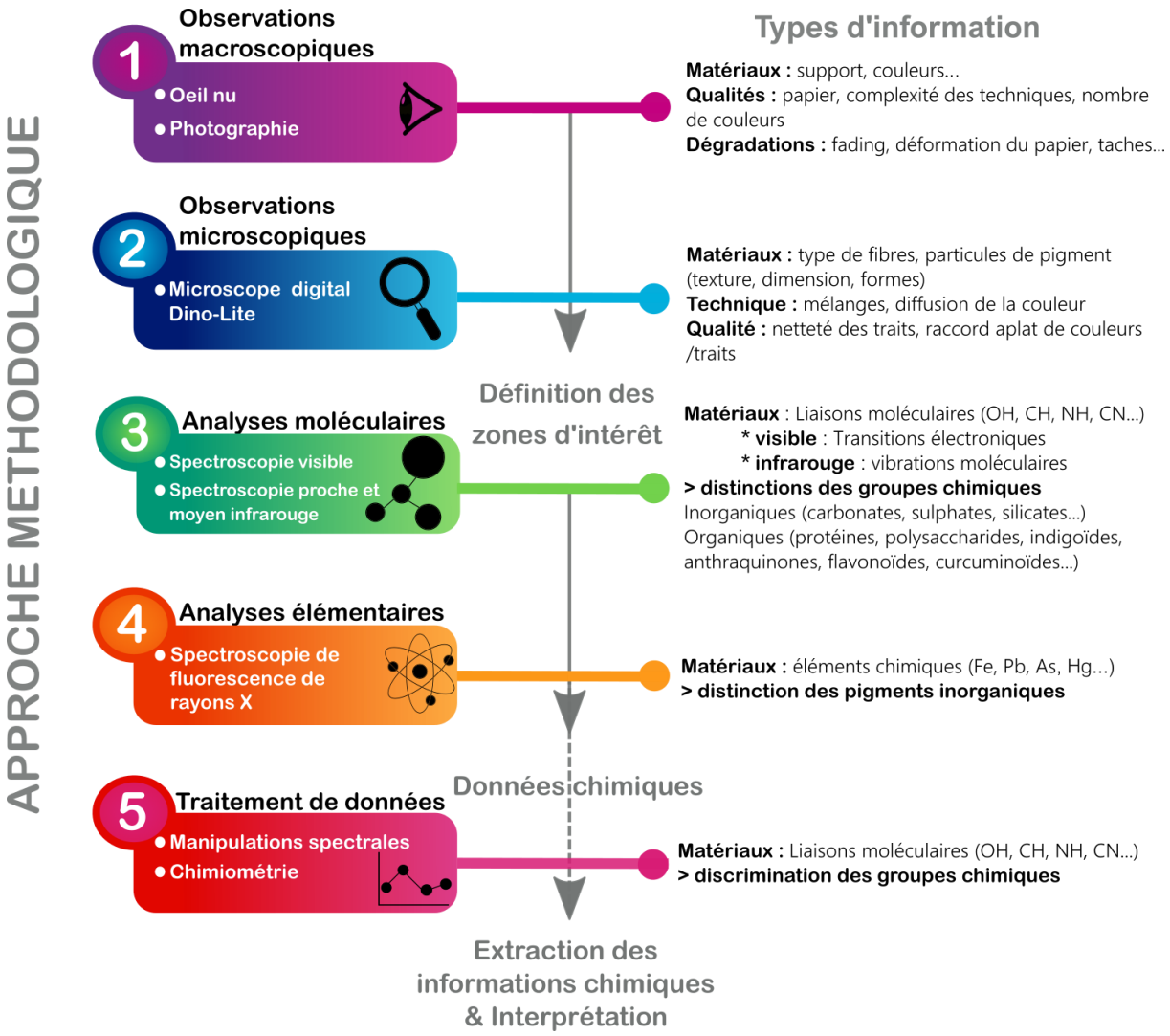


Figure II.2. Méthodologie mise en œuvre au cours de ce travail

Toute une équipe a été réunie afin d'appliquer cette méthodologie. Le travail de thèse s'est concentré principalement sur le développement et l'application de la spectroscopie et de l'imagerie hyperspectrale dans l'infrarouge. Nous avons également réalisé les observations microscopiques.

Les mesures et la presque intégralité des interprétations spectrales en imagerie hyperspectrale dans le visible ont été réalisées par Aurélie Mounier (ingénieure de recherches, IRAMAT-CRP2A), mais nous avons utilisé les résultats afin de les comparer avec les données infrarouges et confronter les interprétations.

Les analyses *in situ* sur les estampes en XRF, et leur interprétation, ont été réalisées au cours de diverses campagnes de mesures par des chercheurs de l'université du Pays Basque

(Espagne) et de l'université de Valence (Espagne). Elles ont également servi d'éléments de comparaison avec les données infrarouges afin de compléter ou conforter ces résultats.

II.3.2. Principes et mise en œuvre des méthodes

La première étape de toute analyse matérielle sur des œuvres d'art passe par une observation visuelle afin de dresser un premier constat d'état. Cette première phase d'observation est riche en informations qui peuvent conditionner les analyses suivantes. Elle permet, bien sûr, d'identifier l'œuvre à analyser (thème représenté, numéro d'inventaire), mais également d'avoir une première approche des matériaux en présence tels que le type de support (dans le cas des estampes *ukiyo-e,* il s'agit exclusivement de papier) ou encore la variété de couleurs afin d'avoir une première estimation de la quantité de zones d'intérêt à analyser. Il est important également de relever les dimensions de l'œuvre qui peuvent, parfois, être limitantes pour les analyses, certains montages d'appareils n'autorisant pas une grande liberté de déplacements et donc d'accès à certaines zones des œuvres. L'utilisation de certains types de techniques ou encore la netteté des traits sont de potentiels indicateurs du type de tirage de l'estampe (voir partie II.1.1. Des méthodes d'observation et du prélèvement…). L'observation macroscopique est ainsi un moyen de relever ce type d'indice, permettant d'enrichir les informations sur la production de l'estampe avant tout autre type d'analyse.

a. Observations microscopiques

Les informations macroscopiques sont complétées à la deuxième étape par les observations microscopiques. Outre l'observation plus fine de la netteté des contours, les observations microscopiques permettent d'avoir un aperçu plus précis des pigments. En effet, des particules peuvent être présentes en surface dans le cas de pigment ne se diffusant pas bien dans les fibres du papier. Au contraire, dans le cas où aucune particule n'est observée, des indications sur la finesse du pigment (ou du colorant) sont recueillies. Par ailleurs, la présence de particules de différentes couleurs ou encore de particules colorées sur un fond d'une couleur différente est un bon indice sur l'emploi de mélanges.

Appareil utilisé

Les observations microscopiques ont pu être menées, sans contact avec les estampes, à l'aide d'un microscope digital Dino-Lite Premier AM7013MZT connecté à un ordinateur par câble USB. Il dispose d'un capteur de 5 Mégapixels (résolution 2592x1944 pixels), d'une fonction de polarisation, et d'un grossissement allant jusqu'à 230x en fonction de la distance de travail. Un cache en plastique transparent permet de positionner l'appareil à une distance optimale de l'échantillon. La lumière d'éclairage est fournie grâce à des LED intégrées au boîtier.

Ce microscope peut être tenu à la main ou fixé sur un pied afin de le positionner au-dessus de l'échantillon à observer. Dans le cas des estampes, deux méthodes d'acquisition des images ont été mises en œuvre. Le microscope a été positionné soit directement sur l'estampe, protégée par un film polyester melinex®, soit à une distance d'environ 1 cm de l'estampe à l'aide d'un support (Figure II.3). Les observations ont été faites à deux grossissements différents (environ 50x et 200x).

Les images enregistrées ont été traitées à l'aide du logiciel fourni avec le microscope, DinoCapture 2.0 qui permet notamment de mesurer les objets observés (diamètre des fibres, dimensions des particules, etc.).

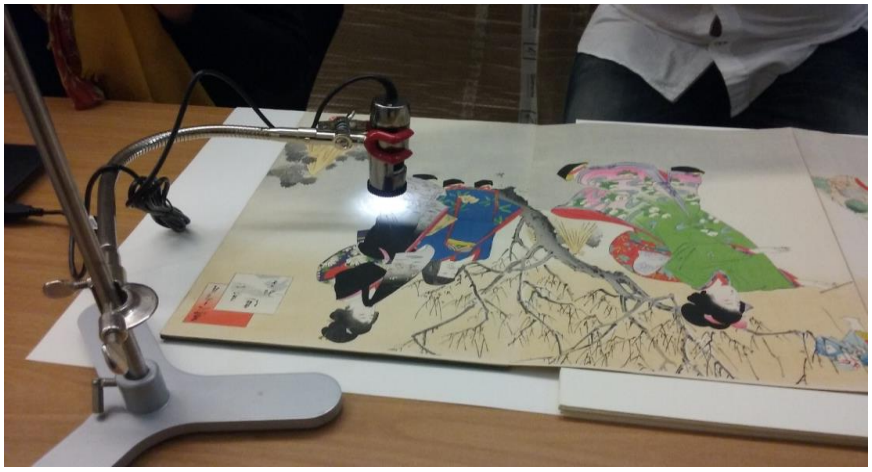


Figure II.3. Montage du microscope DinoLite pour l'étude in situ des estampes au Musée de Saragosse

b. Analyses spectroscopiques

Ces méthodes sont toutes basées sur un principe d'interaction de rayonnements lumineux (des rayons X à l'infrarouge) avec la matière (Figure II.4). La matière en fonction de ses composants absorbe, transmet ou réfléchit une partie du rayonnement. Les rayonnements transmis et réfléchis peuvent être collectés à l'aide de détecteurs et permettent d'enregistrer un spectre, signature spécifique de matériaux analysés. Les mesures en transmission nécessitent la plupart du temps la préparation d'échantillon et donc le prélèvement de matière. Dans le cas d'analyses non invasives, les mesures sont généralement effectuées en réflexion.

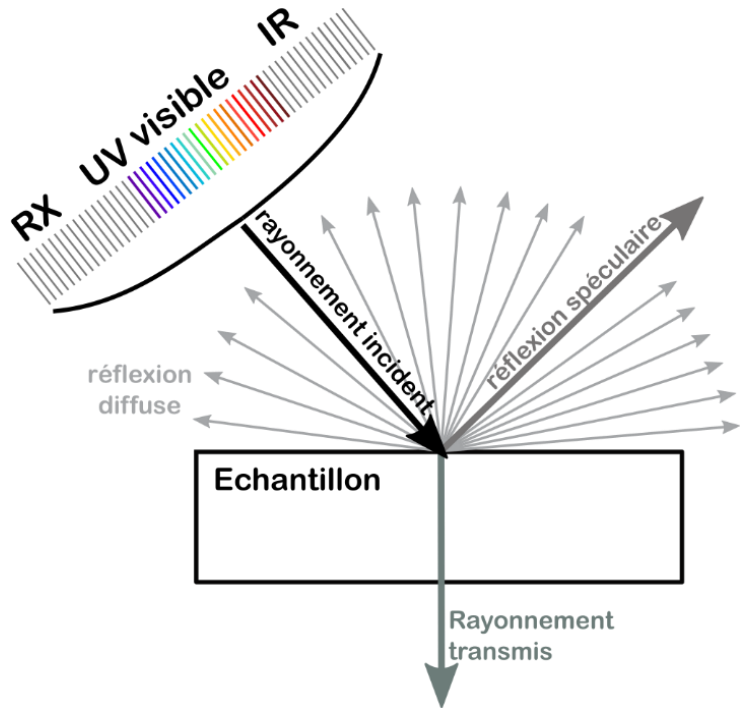


Figure II.4. Schématisation des phénomènes ayant lieu lors de l'interaction d'un rayonnement avec un échantillon

i. Spectroscopie de réflectance visible et imagerie hyperspectrale (HSI VNIR, Hyperspectral Imaging in the Visible Near Infrared Range)

Principe

La spectroscopie d'absorption visible est une technique basée sur l'interaction du rayonnement visible (400 – 800 nm) avec la matière. Cette interaction se situe au niveau des couches d'électrons périphériques des atomes. Elle met en jeu des transitions électroniques ui permettent d'enregistrer un signal (spectre) spécifique de la matière sondée [Picollo *et al.*, 2018]. Il est ainsi possible de différencier deux matériaux d'une même couleur à l'aide des spectres s'ils présentent des allures différentes. La gamme du rayonnement visible peut également être étendue aux ultraviolets (UV) et à une partie du proche infrarouge (800 – 1100 nm)[57].

[57] À propos de la nomenclature et des acronymes employés pour désigner les diverses gammes de l'infrarouge, plusieurs formes sont trouvées dans la littérature. Dans le cadre de ce travail, nous utiliserons les termes visible (VIS) pour la gamme comprise entre 400. L'infrarouge est subdivisé en trois grandes gammes : le proche infrarouge (PIR ou *near infrared* en anglais, NIR) compris entre 800 et 2500 nm, le moyen infrarouge (MIR ou *mid infrared* en anglais), compris entre 2,5 et 25 µm et l'infrarouge lointain (IRL ou *far infrared* en anglais, FIR), compris entre 25 µm et 1 mm. La dénomination du proche infrarouge peut varier et être subdivisée à nouveau en langue anglaise par *near infrared* (NIR) pour la gamme comprise entre 800 et 1000 nm et *short wave infrared* (SWIR) pour la gamme allant de 1000 à 2500 nm. Dans le cadre de ce travail, aucune distinction ne sera faite entre ces deux gammes et le terme générique de proche infrarouge (ou *near infrared*) sera employé, excepté dans le cas de l'imagerie hyperspectrale où le terme communément employé dans la littérature pour la gamme uniquement comprise dans le proche IR est SWIR.

En pratique, les spectres sont obtenus en mesurant l'intensité du rayonnement transmis ou réfléchi (Figure II.4) (Annexe 2). Les mesures en transmission nécessitent de disposer d'échantillons laissant passer la lumière. Elles ne sont donc pas envisageables pour l'étude des objets opaques comme les estampes. Les mesures sont alors réalisées en réflexion afin d'obtenir des spectres de réflectance. Ils expriment le taux de réflexion de l'échantillon, compris entre 0 et 100 % de réflectance. Pour calculer cette réflectance, il est nécessaire d'avoir une référence blanche (B_{ref}, 100 % de réflectance) et une référence noire (N_{ref}, bruit de fond électronique).

La réflectance (R) est alors calculée par la formule suivante, à partir du rayonnement réfléchi (I)

$$R = \frac{I - N_{ref}}{B_{ref} - N_{ref}}$$

Équation II.1

La réflectance peut être convertie en pseudo-absorbance (A') par la relation suivante [Aceto *et al.*, 2014] :

$$A' = log(\frac{1}{R})$$

Équation II.2

Appareils employés

Les mesures en spectroscopie de réflectance dans le visible ont été réalisées à l'aide de deux caméras hyperspectrales développées par SPECIM (Finlande) couvrant la gamme du visible et une partie du proche infrarouge (400 – 1000 nm).

La première caméra (HSI VNIR) est équipée d'une caméra CCD (HS-XX-V10E) constitué de 1600 x 840 pixels. La résolution spectrale est de 2,8 nm. Elle est montée sur un support composé d'un bâti et d'un rail de translation permettant de réaliser les mesures horizontalement et verticalement (Figure II.5).

La deuxième caméra (HSI VNIR IQ) est ultraportable (1,3 kg) est d'un détecteur CMOS constitué de 512 pixels (taille de pixel 17,58 µm²) pour 204 bandes spectrales. La résolution spectrale est de 7 nm. Elle est positionnée sur un trépied (Figure II.5).

L'échantillon est éclairé par deux lampes halogènes orientées à 45° par rapport à l'échantillon. La référence blanche mesurée pour chaque scan est une barre ou une plaque de Spectralon®, positionnée de manière à couvrir toute la hauteur de l'image. Le noir de référence est obtenu en fermant l'obturateur (shutter) de la caméra.

Les données ont été acquises à l'aide du logiciel spectral IDAQ. Le traitement du cube de données est réalisé avec le logiciel de traitement ENVI 5.2+IDL (conversion des données en spectres de réflectance, traitement des spectres, imageries en niveaux de gris ou en fausses couleurs).

Pour identifier les matériaux, les spectres peuvent être extraits du cube de données et exploités un par un, suivant la technique usuelle de comparaison avec une base de données pour identifier les matériaux. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, les spectres présentés dans la suite de ce travail sont le résultat de la moyenne d'un ensemble de pixels (10 x 10).

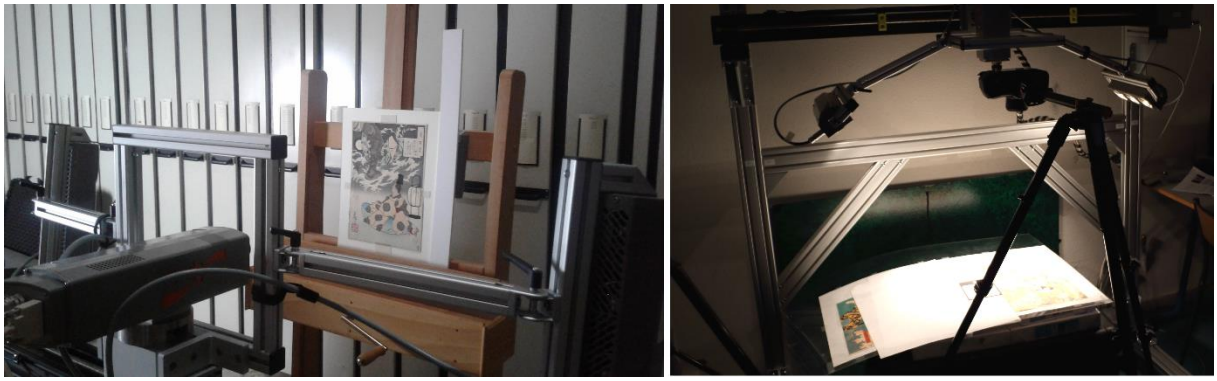


Figure II.5. Caméras hyperspectrales : à gauche, caméra HSI VNIR montée sur rail © A. Mounier ; à droite, caméra HSI VNIR IQ sur trépied © C. Biron

Suivant la méthodologie éprouvée sur les enluminures médiévales, les mesures ont également permis de générer des images en fausses couleurs en déplaçant la longueur d'onde du rouge dans le proche infrarouge (R = 900 nm, V = 550 nm, B = 450 nm) [Mounier *et al.*, 2016a ; Mounier *et al.*, 2014].

ii. Spectroscopie infrarouge

La méthodologie mise en œuvre au cours de ce travail repose principalement sur l'application de la spectroscopie infrarouge. L'infrarouge correspond au domaine spectral situé entre 800 nm et 1 mm. Il est subdivisé en trois domaines : le proche infrarouge entre 800 et 2500 nm (13000 à 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge entre 2500 nm et 25 µm (4000 à 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge entre 25 et 1000 µm (400 à 10 cm^{-1}) (Figure II.6).

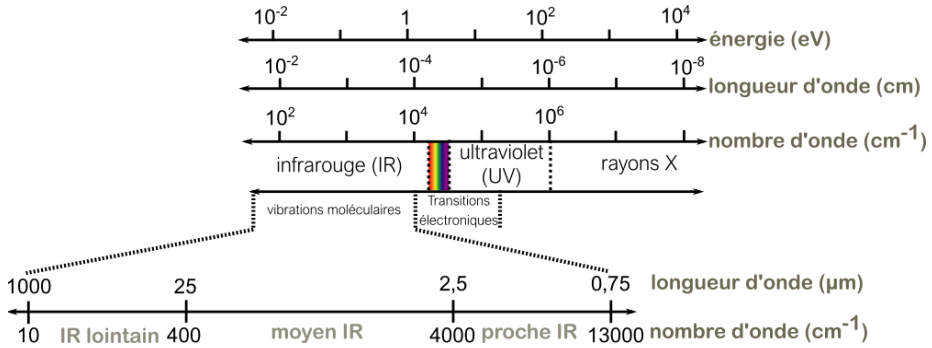


Figure II.6. Les divers domaines spectraux du rayonnement électromagnétique et, plus particulièrement, de l'infrarouge (d'après Humbert et al., 2012)

Principes

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse dite moléculaire. Son principe de fonctionnement repose sur l'interaction de rayonnement infrarouge avec les molécules. La matière absorbe une partie du rayonnement incident donnant lieu à des bandes d'absorption sur le spectre enregistré en transmission ou en réflexion. Cette absorption se produit quand la fréquence du rayonnement incident est de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration de la molécule étudiée. Il est d'usage de distinguer deux types de modes de vibration : les modes de vibration d'élongation affectant la longueur des liaisons, notés ν, laissant les angles fixes, et les modes de vibration de déformation affectant les angles formés par les liaisons, notés δ, laissant les longueurs de liaisons fixes (Figure II.7). Cependant le fait d'avoir des fréquences du même ordre de grandeur que celles du rayonnement incident ne suffit pas pour qu'il y ait absorption. Il doit également y avoir une variation du moment dipolaire au sein de la liaison considérée par la modification de la distribution des charges électriques au cours de la vibration considérée. Une partie de l'énergie fournie est consommée par la vibration. Si ces règles de sélection sont respectées, une bande d'absorption est observée sur le spectre mesuré en spectroscopie infrarouge à la fréquence spécifique de la liaison. La combinaison de plusieurs bandes d'absorption, spécifiques à différents groupements chimiques, est caractéristique du matériau analysé.

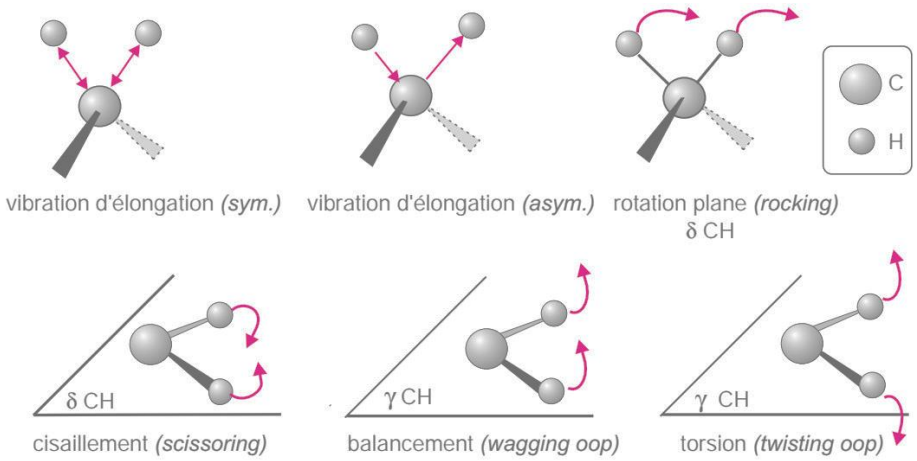


Figure II.7. Types de vibrations moléculaires pour un groupement CH_2 (d'après Rouessac & Rouessac, 2004)

Les bandes enregistrées dans le moyen infrarouge correspondent aux bandes fondamentales des composés, par exemple les liaisons CH, OH ou NH (voir l'annexe 2 pour une explication plus détaillée). Elles sont notamment situées entre 1800 et 1000 cm^{-1}, zone appelée « domaine des empreintes digitales (ou *fingerprint region*). Le domaine du proche infrarouge permet d'observer des modes de vibration « harmonique » (fréquences multiples des vibrations fondamentales 2ν, 3ν…), mais également des modes de vibration de combinaison (somme de vibrations $n.\nu_1+p.\nu_2$). Les bandes obtenues dans le proche infrarouge sont d'intensités plus faibles que les bandes fondamentales correspondantes présentes dans le moyen infrarouge. Elles apportent néanmoins des informations qualitatives impliquant notamment les élongations dues aux groupes C–H, N–H et O–H.

Le spectre obtenu permet d'obtenir deux types d'informations :

- D'ordre qualitatif : la reconnaissance des signatures spectrales permet d'identifier les matériaux présents dans l'échantillon. En cela, la spectroscopie infrarouge est qualifiée de méthode très sélective puisqu'elle est capable de distinguer deux molécules différentes à partir de leurs spectres propres.
- D'ordre quantitatif : l'intensité de l'absorption est directement reliée à la concentration dans l'échantillon du groupement à l'origine de l'absorption.

En pratique, les spectres sont obtenus par des mesures en réflexion ou en transmission. La transmission consiste à mesurer l'intensité du rayonnement transmis par l'échantillon I (λ) par rapport au rayonnement incident I_0 (λ).

La t**ransmission** est définie par :

$$T = 10^{-\varepsilon.C.l}$$

Équation II.3

Avec ε le coefficient d'extinction molaire, caractère intrinsèque du matériau ne dépendant pas de la concentration

C la concentration en pigment, par exemple

l l'épaisseur de l'échantillon

La transmission ainsi mesurée est généralement exprimée en absorbance suivant la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert permet d'évaluer l'**absorbance** A définie par :

$$A = -(logT) = \varepsilon.C.l$$

Équation II.4. Loi de Beer-Lambert

Cependant, les mesures en transmission nécessitent de disposer d'échantillons laissant traverser une partie du rayonnement infrarouge. Les mesures en transmission ne sont donc pas envisageables pour l'étude des estampes qui sont opaques et les mesures en réflexion leur seront préférées.

Le phénomène de réflexion a lieu lorsque le rayonnement incident arrive sur une interface séparant deux milieux d'indice de réfraction différents (voir annexe 2).

À partir de la réflectance, qui est liée à l'absorbance (voir annexe 2), il est possible de calculer une **pseudo-absorbance** (Équation II.5).

$$A' = \log\left(\frac{1}{R}\right)$$

Équation II.5

Les analyses en réflexion permettent ainsi différents types de mesures : en réflexion spéculaire et en réflexion diffuse (réflexion externe), ou en réflexion totale atténuée [Derrick *et al.*, 1999]. Parmi ces trois types de mesures, la réflexion spéculaire semble la plus adaptée à l'analyse des estampes puisqu'elle permet des analyses totalement non invasives et sans contact avec l'échantillon.

Stratégie analytique spécifique et appareils utilisés

Dans l'optique d'une construction méthodologique propre à l'identification des matériaux des estampes, plusieurs étapes sont incontournables avant l'analyse directe et *in situ*. Il est nécessaire de disposer d'une base de spectres de référence en proche et moyen infrarouge afin

de pouvoir comparer les données enregistrées sur les estampes (matériaux inconnus) à des signatures spectrales de référence (matériaux connus). D'autre part, dans le cas du moyen infrarouge, les appareils de mesure portable disponibles permettent des mesures en réflexion spéculaire uniquement. Or, en réflexion externe, des déformations sur les spectres, dues à des phénomènes optiques particuliers (Annexe 2), peuvent être observées comme des inversions de bandes pour les signaux les plus intenses et des bandes ayant une forme dérivative [Miliani *et al.,* 2012 ; Servant *et al.*, 2011 ; Fabbri *et al.,* 2001a]. Les spectres acquis en réflexion spéculaire sont alors complexes à interpréter.

Concernant le proche infrarouge, la question de la base de données est également cruciale, car il n'existe pas de base de données sur les colorants organiques actuellement disponibles. Pour les pigments inorganiques, certaines bases existent, mais seuls certains pigments minéraux naturels sont recensés[58]. Notre base de données a été constituée à l'aide de mesures ponctuelles. Cette première étape était nécessaire avant d'effectuer les mesures en imagerie hyperspectrale, afin de traiter les données et de faire les attributions.

Une stratégie analytique, mettant en jeu différentes techniques d'échantillonnage, a donc été définie afin de constituer une base de données spectrales et d'être en capacité d'identifier les bandes spécifiques des différents matériaux potentiellement présents dans les estampes (Figure II.8). Plusieurs appareils, de « paillasse » ou/et portables, ont donc été utilisés au cours de cette étude ce qui a permis de répondre à différentes méthodes d'échantillonnage (Attenuated Total Reflection – Fourier Transform Infrared spectroscopy – ATR-FTIR, spectroscopie infrarouge couplée à un microscope - µFTIR, FTIR portable - pFTIR, Fourier Transform Near Infrared Fibre Optic Reflectance Spectroscopy, FT-NIR FORS, Hyperspectral Imaging – Short Wave InfraRed - HSI SWIR).

[58] Voir notamment la base spectrale de l'USGS (United States Geological Survey), accessible en ligne et proposant des spectres d'espèces minéralogiques de la gamme du visible au moyen infrarouge : https://crustal.usgs.gov/speclab/QueryAll07a.php (accédé le 25/07/19)

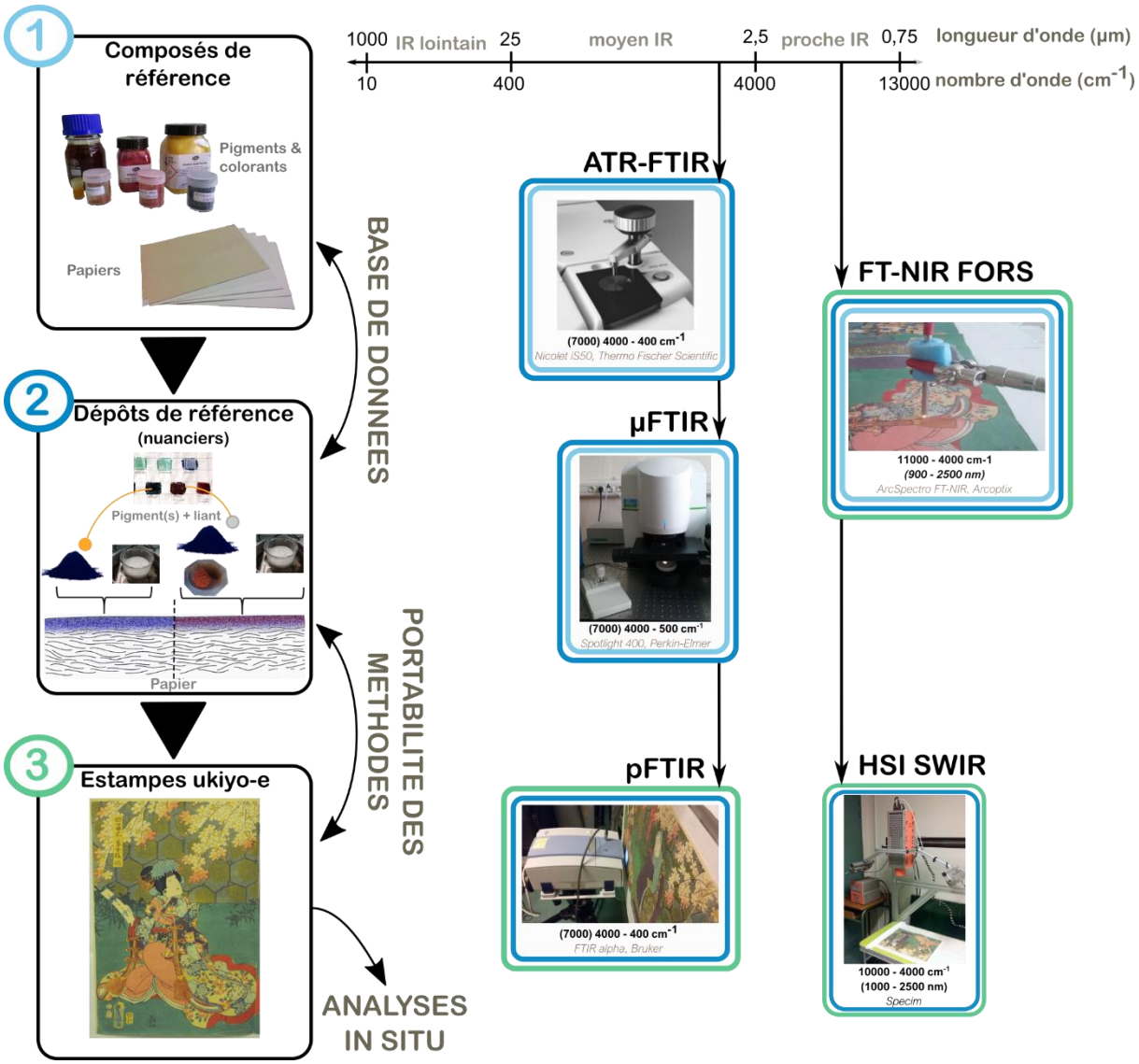


Figure II.8.Stratégies analytique et d'échantillonnage mises en place pour les mesures en spectroscopie infrarouge

Réflexion Totale Atténuée (Attenuated Total Reflectance FTIR spectroscopy (ATR-FTIR))

Principe de la réflexion totale atténuée

L'ATR est une technique d'échantillonnage sondant la surface des échantillons, particulièrement adaptée à l'analyse des échantillons trop fortement absorbants pour être analysés en transmission. Les échantillons peuvent être solides (poudre, couche mince sur substrat) ou liquides, et ne nécessitent pas de préparation préalable.

La spectroscopie ATR est basée sur un phénomène optique de réflexion totale de la lumière dans un milieu d'indice de réfraction élevé (Figure II.9). Ce phénomène se produit lorsque le faisceau incident se propageant dans un milieu (1) d'indice élevé (cristal, indice n1) est réfléchi par un milieu (2) d'indice de réfraction plus faible (échantillon, indice n2). Il existe dans ce cas

un angle d'incidence au-delà duquel la réflexion du faisceau incident est totale. Dans ces conditions, l'onde ne peut pas se propager dans l'échantillon, à l'exception d'une partie du rayonnement (onde évanescente) qui pénètre dans le second milieu (échantillon) sur une épaisseur d de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement incident (de l'ordre du micromètre) [Humbert *et al.,* 2012]. C'est cette onde évanescente qui permet de sonder l'échantillon. Elle est en effet en partie absorbée par l'échantillon, et la réflexion n'étant alors plus totale on parle de réflexion totale atténuée (ATR).

Dans la pratique, l'échantillon est pressé sur un cristal ayant un indice de réfraction élevé (diamant d'indice n=2,4 ou germanium d'indice n=4). Le rayonnement est envoyé dans le cristal suivant un angle d'incidence spécifique (voir Annexe 2) afin de rendre possible la réflexion totale (Figure II.9). Le rayonnement réfléchi à l'interface cristal/échantillon est dirigé vers le détecteur qui est situé à l'autre extrémité de l'accessoire. Un spectre infrarouge en réflectance est ainsi obtenu. Il peut être exprimé en pseudo absorbance (log (1/R)).

L'application d'une presse sur l'échantillon implique un contact et une contrainte mécanique sur l'échantillon.

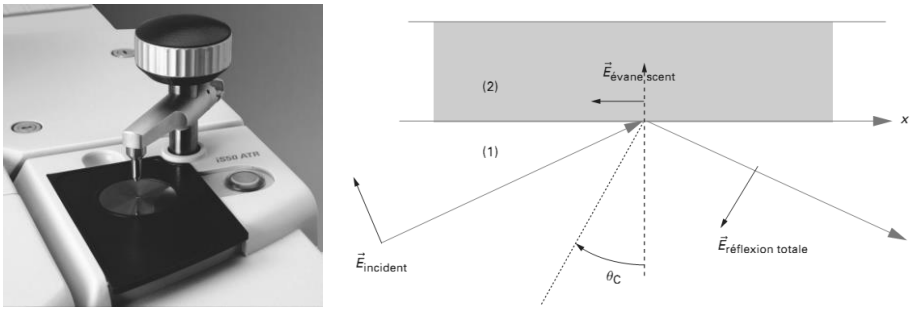


Figure II.9. À gauche, module iS50 ATR utilisé à l'ISM (© Nicolet) ; à droite, schéma du phénomène de réflexion totale atténuée avec en (1) le cristal et en (2) l'échantillon (d'après Humbert et al., 2012)

Appareil employé

Le spectromètre FTIR utilisé est un spectromètre Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific) muni d'un détecteur DTGS (Deuterated Triglycine Sulfate)[59]. Le spectromètre est équipé d'un module ATR iS50 (cristal en diamant d'indice n=2,4 et angle d'incidence de 45°) et d'une tour de pression équipée d'une presse en acier inoxydable mécanique située perpendiculairement par rapport au cristal (Figure II.9).

Les spectres ont été acquis dans la gamme du moyen infrarouge (4000 – 400 cm-1) pour une résolution de 4 cm^{-1}. Chaque spectre est le résultat de 200 accumulations (ou scans) pour un temps d'acquisition d'environ 5 minutes.

[59] Cet équipement est localisé à l'Institut des Sciences Moléculaires (UMR 5255, CNRS – Université de Bordeaux, Groupe Spectroscopies Moléculaires).

Avant chaque série d'acquisitions, un spectre de référence, ou background, est enregistré directement à l'interface cristal/air. Chaque échantillon (poudre, liants, dépôt sur parchemin) a ensuite été pressé sur le cristal afin d'obtenir un contact uniforme entre l'échantillon et le diamant. Dans le cas des échantillons liquides (colorants, colle de riz), une goutte a été déposée à la surface sans utiliser la presse. Le diamant et le porte-échantillon ont été nettoyés à l'éthanol entre chaque acquisition.

Les spectres obtenus ont été traités avec le logiciel OMNIC. La ligne de base a été corrigée afin de redresser le spectre.

Microspectroscopie FTIR (µFTIR) par réflexion externe

Le mode d'échantillonnage en réflexion permet l'analyse de matériaux sans contact et sans prélèvement. Dans le cas de la microspectrométrie, des zones d'analyses inférieures au mm² sont atteintes tout en donnant la possibilité de les observer et d'évaluer ainsi l'état de surface de la couche picturale à l'échelle micrométrique.

L'appareil utilisé est un microspectromètre Spotlight 400 Perkin-Elmer (Figure II.10)[60]. En mode réflexion, un objectif de type Cassegrain permet de conduire le faisceau infrarouge et de collecter le faisceau réfléchi.

Figure II.10. Microspectromètre Spotlight 400 (Perkin-Elmer) de l'ISM © C. Biron

Deux modes d'acquisition sont possibles : le mode point ou le mode imageur, adapté à la réalisation de cartographies. Le mode point a été privilégié au cours de ce travail afin d'acquérir

[60] L'équipement utilisé appartient au Groupe Spectroscopies Moléculaires (Institut des Sciences Moléculaires, UMR 5255, CNRS – Université de Bordeaux).

des spectres de meilleure qualité. Le détecteur utilisé dans le cadre de la mesure en mode point est un détecteur MCT (Tellurure de Mercure – Cadmium) refroidi à l'azote liquide. Le microscope est équipé d'une platine motorisée et d'un capteur vidéo classique permettant la production d'images visibles.

Les mesures ont été réalisées sur une gamme spectrale allant de 7500 à 500 cm^{-1} afin de couvrir le moyen infrarouge et une partie du proche infrarouge. Les mesures ont été réalisées sur des zones mesurant 100 par 100 µm (soit 0,01 mm^2). Chaque spectre est le résultat de 200 accumulations pour un temps d'acquisition d'environ 5 minutes résolution de 4 cm^{-1}).

Avant chaque série d'acquisitions, un spectre de référence, ou background, a été enregistré sur un miroir d'or, matériau donnant lieu à une réflexion spéculaire totale.

Les spectres ont été acquis via le logiciel Spectrum (Perkin Elmer) qui effectue la conversion réflectance – pseudo absorbance. Les corrections et traitements mathématiques ont été effectués grâce au logiciel OMNIC.

Spectroscopie FTIR portable par réflexion externe (pFTIR)

Le spectromètre FTIR portable utilisé est le modèle Alpha de Bruker, équipé d'un détecteur DTGS et du module de réflexion externe (Figure II.11)[61]. Le rayonnement infrarouge est focalisé à l'aide de miroirs présents dans le module à un angle d'incidence de 45°. Le faisceau généré est d'environ 5 mm de diamètre.

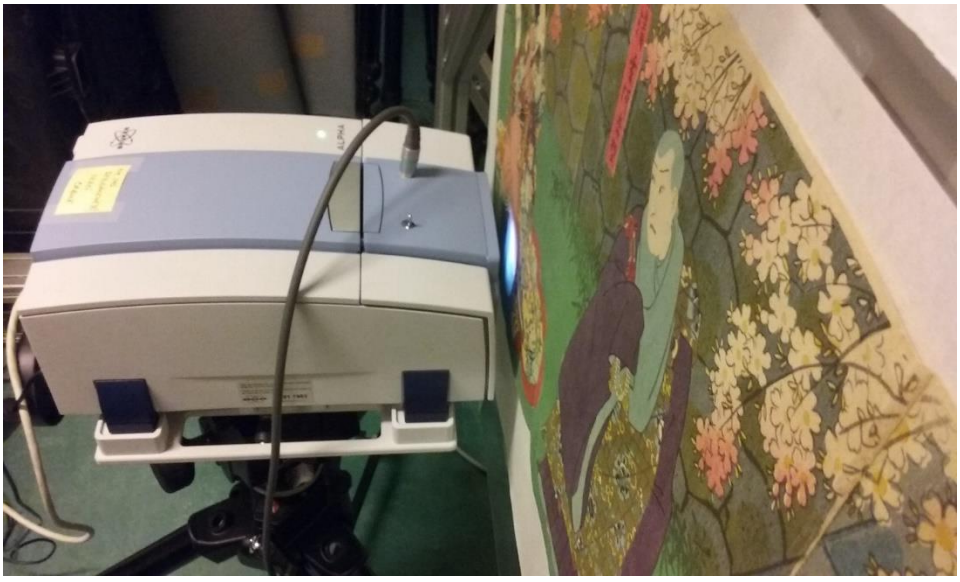


Figure II.11. Spectromètre FTIR ALPHA portable (Bruker) prêté par le laboratoire PACEA © C. Biron

[61] Cet équipement portable a été emprunté, le temps des mesures en laboratoire et au musée, au laboratoire PACEA (UMR 5199, CNRS – Université de Bordeaux).

L'appareil est positionné à une distance de travail d'environ 2,5 cm de l'échantillon. Le positionnement de la zone d'échantillonnage est contrôlé par caméra et une photographie est enregistrée pour chaque acquisition.

Les mesures ont été réalisées sur une gamme spectrale allant de 6000 à 400 cm^{-1} afin de couvrir le moyen infrarouge et une partie du proche infrarouge.

Le nombre d'accumulations par spectre a varié au cours de l'étude. Les premières mesures sont le résultat de 128 scans et concernent certains échantillons de référence (matériaux seuls de référence et nuancier) et les estampes analysées lors de la première campagne d'analyse. Néanmoins pour améliorer le rapport signal sur bruit, le nombre d'accumulations a été augmenté. Ainsi, les mesures suivantes sont le résultat de 200 accumulations pour un temps d'acquisition d'environ 5 minutes. Ces paramètres expérimentaux seront rappelés lors de la présentation des résultats.

Un spectre de référence, ou background, est enregistré préalablement à chaque série d'acquisitions sur un miroir d'or. Les spectres ont été acquis via le logiciel OPUS (Bruker) qui effectue la conversion réflectance – pseudo absorbance. Les corrections et traitements spectraux ont été effectués grâce au logiciel OMNIC.

Fibre Optic Reflectance Spectroscopy in Near Infrared (FT-NIR FORS)

Le FORS utilisé est un montage composé d'une source lumineuse halogène HL2000 fournie par Ocean Optics (ampoule de 20 watts), optimisée pour le visible et le proche infrarouge (360-2400 nm). La lampe est munie d'un atténuateur FVA-UV pour contrôler l'intensité lumineuse. Le spectromètre proche infrarouge à Transformée de Fourier ArcSpectro FT-NIR (Arcoptix) est équipé d'un détecteur de type photodiodes InGaAs (Indium-Gallium-Arsenic) (Figure II.12).

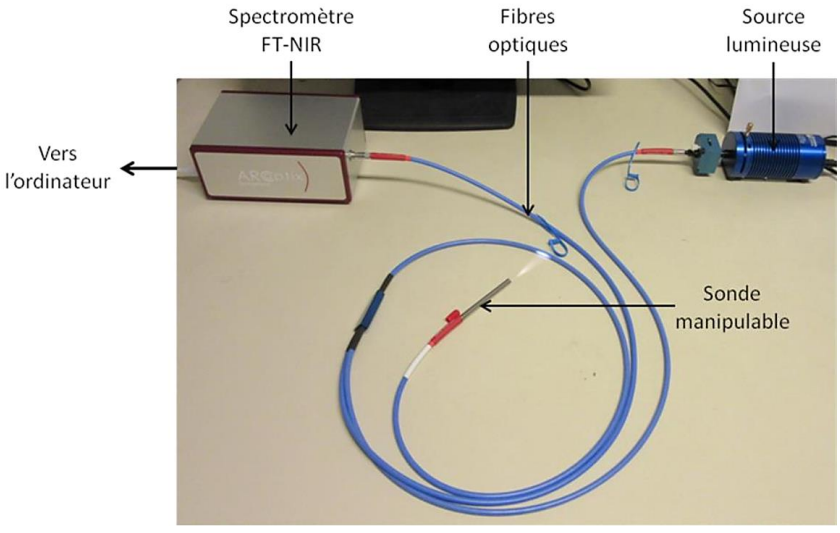


Figure II.12. FT-NIR FORS (ArcOptix) du CRP2A utilisé au cours de cette étude © C. Biron

Le détecteur et la source lumineuse sont reliés par fibres optiques en forme de Y (Ocean Optics) se terminant par une sonde envoyant et collectant le faisceau lumineux. Six fibres, de 400 µm de diamètre, entourant la fibre centrale collectant le faisceau réfléchi, envoient le faisceau infrarouge. La taille du spot est d'environ 3 mm. Le spectromètre opère dans la gamme comprise entre 11 000 – 3800 cm^{-1} (900 et 2600 nm) pour une résolution de 8 cm^{-1}.

La sonde peut être positionnée dans toutes les configurations géométriques possibles. La sonde a été positionnée perpendiculairement à la surface afin de recueillir la composante spéculaire du rayonnement réfléchi [Picollo *et al.*, 2000].

Le nombre d'accumulations par spectre a varié au cours de l'étude. Les premières mesures sont le résultat de 30 scans et concernent certains échantillons de référence (matériaux de référence et nuancier) et les estampes analysées lors de la première campagne d'analyse. Néanmoins pour améliorer le rapport signal sur bruit, le nombre d'accumulations a été augmenté. Ainsi, les mesures suivantes sont le résultat de 200 accumulations pour un temps d'acquisition d'environ 3 minutes. Ces paramètres expérimentaux seront rappelés lors de la présentation des résultats. La calibration de l'appareil a été réalisée sur un Spectralon® blanc.

Les spectres ont été enregistrés en réflectance et en absorbance (log (1/R)) en fonction de la longueur d'onde via le logiciel ArcSpectro Rocket (ArcOptix). Les logiciels OMNIC et PANORAMA ont été utilisés pour effectuer les corrections et traitements spectraux.

Pour l'acquisition des spectres, les poudres de pigments ont été déposées sur lame en verre et tassées pour avoir une surface relativement plane. Pour les liants, nous avons utilisé les films réalisés sur lame en verre. Les liquides (colorants) ont été déposés sous forme de goutte sur une lame en verre concave et laissés à sécher. Le résidu sec a été gratté et analysé.

Imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge (Hyperspectral Imaging in the Short Wave Infrared Range, HSI SWIR)

L'imagerie hyperspectrale a été appliquée à un nombre restreint d'échantillons de référence (nuanciers et estampe).

La caméra hyperspectrale employée a été développée par SPECIM (Finlande) (Figure II.13). Elle opère dans le proche infrarouge (1000 à 2500 nm/10000 à 4000 cm^{-1}). Elle est équipée d'un spectrographe N25E et d'un détecteur MCT (Tellurure de mercure-cadmium) d'une résolution spatiale de 384 pixels (mesurant 24x24 µm) pour une résolution spectrale de 288 bandes. La caméra, montée sur un rail de translation, est flanquée de deux lampes halogènes, orientées à 45° par rapport à l'échantillon. Le système permet des mesures de manière horizontale ou verticale. La référence blanche mesurée pour chaque scan est une barre de Spectralon®, positionnée de manière à couvrir toute la hauteur de l'image. Le noir de référence est obtenu en fermant le *shutter* de la caméra. Les données ont été acquises à l'aide du logiciel

spectral LUMO. Le traitement du cube de données obtenues a été réalisé avec le logiciel de traitement ENVI 5.2+IDL (conversion des données en spectres de réflectance, traitement des spectres, imagerie en niveaux de gris ou en fausses couleurs).

Figure II.13. Caméra HSI SWIR (Specim) du CRP2A © C. Biron

Les spectres peuvent être extraits du cube de données et exploités un par un, suivant la technique usuelle de comparaison avec une base de données pour identifier les matériaux. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, les spectres présentés dans la suite de ce travail sont le résultat moyen de 10 x 10 pixels.

c. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF)

Principe

La spectroscopie de fluorescence de rayons X est basée sur l'interaction de rayonnements X avec la matière. Soumis à un rayonnement d'une énergie comprise entre 5 et 100 keV, les atomes émettent en retour une fluorescence située dans le domaine des rayons X. Le rayonnement X incident provoque l'arrachement d'électrons internes, sur les différentes couches électroniques (K, L, M, N) et conduit à l'excitation des atomes. Afin de retrouver un état stable, il se produit une réorganisation des électrons dans les différentes couches électroniques, possédant une certaine énergie en fonction de l'atome. L'atome réémet alors une partie de l'énergie acquise sous la forme de photons de fluorescence. Les photons réémis possèdent des énergies caractéristiques pour chaque type d'atome et transitions électroniques [Rouessac & Rouessac, 2004]. Le spectre enregistré du rayonnement émis est donc composé de plusieurs raies dont les énergies sont spécifiques pour chaque élément chimique et permettent de l'identifier.

Appareil employé

Les analyses XRF en laboratoire ont été réalisées avec le spectromètre de fluorescence de rayons X à dispersion d'énergie Seiko 6000vx (Seiko Instruments, Allemagne) (Figure II.14). Il est équipé d'une source rhodium (50 kV/1 mA) et d'un détecteur SDD Vortex. Un flux d'hélium est utilisé afin de détecter les éléments légers (> Na). Le détecteur SDD (50 mm^2 ; résolution 155 eV) est refroidi par effet Peltier. La platine motorisée permet le repositionnement de l'échantillon avec une précision d'environ 5 µm. Il permet des analyses qualitatives et quantitatives (à l'aide de standards) ainsi que la réalisation de cartographies.

Des analyses qualitatives ont été menées à 15 kV sans filtre pour la détection des éléments légers (≥ Na) et à 50 kV avec un filtre (Pb) pour les éléments lourds (≤ U). Deux collimateurs ont été utilisés, de taille 3 x 3 mm et 1,2 x 1,2 mm, afin de s'adapter aux différentes tailles de zones accessibles et à la finesse de certains détails. Les spectres enregistrés sur l'estampe « modèle » acquise par le laboratoire ont été systématiquement comparés avec ceux d'éléments présélectionnés dont la présence est plausible (« éléments clés »).

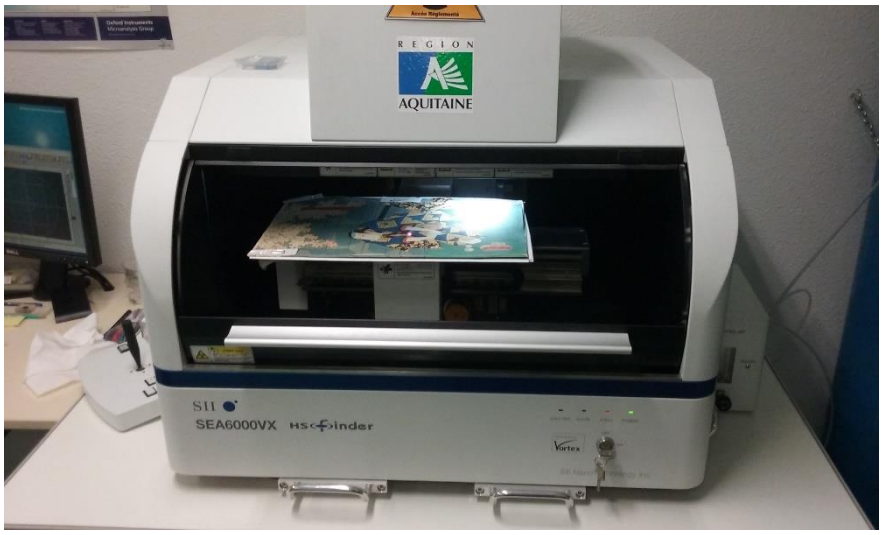


Figure II.14. Spectromètre de Fluorescence de rayons X Seiko 6000vx (Seiko Instruments) du CRP2A

© C. Biron

d. Traitements de données et chimiométrie

L'objectif principal de ce travail est de tester les capacités d'identification de la spectroscopie infrarouge dans le but de compléter les informations fournies par les autres techniques d'analyse usuellement appliquées sur les estampes.

Bien qu'il s'agisse de méthodes sélectives et sensibles, les spectroscopies dans le proche et le moyen infrarouge présentent des limitations, notamment quand elles sont employées en mode réflexion. La première difficulté réside dans la superposition de signatures spectrales

spécifiques de plusieurs composés. Le système d'interprétation spectre par spectre, par comparaison avec une base de données atteint alors rapidement ses limites.

De plus, comme nous l'avons déjà souligné précédemment, les spectres enregistrés en réflexion spéculaire peuvent présenter des perturbations spectrales comme l'inversion des bandes les plus intenses.

Face à la complexité des matériaux analysés qui sont souvent composites et qui, par conséquent, fournissent des signatures spectrales compliquées à attribuer, d'autres moyens d'aide à l'interprétation des données ont dû être mis en place. Plusieurs manipulations mathématiques sur les spectres sont possibles, afin de travailler sur les spectres individuellement et d'aider à l'identification des signatures spectrales comme le lissage des spectres, la soustraction spectrale, le calcul de dérivées des spectres [Carlesi *et al.,* 2012 ; Derrick *et al.*, 1999]. La technique de la soustraction est utilisée dans le traitement des spectres dans le cas de mélanges (impliquant divers composés), comme dans le cas des peintures.

Le spectre d'un composé de référence, supposé présent dans la signature globale enregistrée est multiplié par un facteur dans le but d'éliminer sa contribution par soustraction [Derrick *et al.*, 1999]. Le spectre ainsi obtenu est examiné pour repérer les éventuelles bandes résiduelles, qui peuvent être dues à la présence d'agents colorants ou d'additifs. La soustraction spectrale s'avère notamment utile sur les spectres en proche infrarouge afin d'éliminer les bandes du substrat papier (présent systématiquement) et de faire ressortir les bandes spécifiques dues aux pigments et colorants.

En plus de la soustraction, le calcul de dérivées (première ou seconde) est couramment employé. La première dérivée est utile pour discriminer des bandes, présentes notamment sous forme d'épaulements dans le spectre initial. Les bandes présentes sur la dérivée première du spectre correspondent aux changements du signe de la pente du spectre initial et non aux maxima d'absorption. Les maxima et minima d'absorption ont une ordonnée égale à 0. La dérivée seconde est utilisée pour déterminer la position des bandes d'absorption, notamment quand elles apparaissent sous forme d'épaulement. Le spectre en dérivée seconde, au contraire du spectre en dérivée première, conservent la position des bandes du spectre initial et présente des structures plus fines, évitant ainsi le chevauchement des bandes.

Le calcul de dérivées, notamment de la dérivée seconde, sera utilisé dans le cas des spectres infrarouges complexes à interpréter. Cependant, il augmente le niveau de bruit du spectre. Nous avons choisi d'utiliser l'algorithme développé par Savitzky et Golay pour le calcul. Ce traitement inclut une étape de lissage avant dérivation des spectres, pour conserver un rapport signal sur bruit adéquat. Le choix des paramètres de calcul (degré du polynôme, nombre de

points de la fenêtre mobile) est important, car un lissage trop important peut conduire à une perte d'information.

Cependant, ces manipulations spectrales peuvent s'avérer limitées pour traiter une très grande quantité de spectres, à l'exemple du cube de données généré en imagerie hyperspectrale. Depuis quelques années se développent ainsi des approches statistiques à destination des problématiques archéologiques et d'analyses des matériaux du patrimoine. Les traitements mathématiques et statistiques appliqués aux données chimiques, ou chimiométrie, ont été développés notamment pour les applications en infrarouge pour extraire le plus d'informations possible de ces données complexes. Ces applications concernent principalement l'identification, et parfois la quantification, des liants organiques (de nature lipidique ou protéinique comme les huiles ou les colles animales) [Manzano *et al.*, 2010 ; Manzano *et al.*, 2009 ; Rosi *et al.*, 2009a ; Navas *et al.*, 2008]. Le cas des pigments organiques et leur utilisation dans des mélanges ont été peu discutés [Marengo *et al.*, 2005]. La spectroscopie en proche infrarouge est moins employée pour l'analyse des matériaux du patrimoine que la spectroscopie en moyen infrarouge, cependant l'application de la chimiométrie pour interpréter les larges bandes d'absorption est connue depuis de nombreuses années dans les applications industrielles, notamment pour l'étude de la composition des papiers (calcul de la teneur en lignine, en cendres ou en aluminium, mesure du pH ou du degré de polymérisation) ou des liants organiques [Pallipurath *et al.*, 2013 ; Vagnini *et al.*, 2009 ; Trafela *et al.*, 2007 ; Blanco & Villaroya, 2002].

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est la méthode d'analyse multivariée la plus couramment employée pour la discrimination des matériaux colorants [Madariaga, 2015]. Elle constitue un outil de base en chimiométrie afin d'explorer (ou de décrire) les données et de réduire le nombre de variables. Cette réduction est porteuse d'informations sur les données, qu'elles soient chimiques ou physiques. La réduction des données est effectuée à partir de la proximité (ou non) des différents échantillons analysés [Cordella, 2010]. L'ACP peut donc également constituer un premier outil d'identification de groupes au sein du jeu de données et aider à la discrimination entre plusieurs échantillons, et donc dans notre cas de matériaux colorants [Šuštar *et al.*, 2014 ; Miguel *et al.*, 2012 ; Sarmiento *et al.*, 2011 ; Manzano *et al.*, 2009 ; Rosi *et al.*, 2009a ; Navas *et al.,* 2008]. L'avantage de l'ACP est qu'il s'agit d'une méthode non supervisée, c'est-à-dire que seules les données spectrales sont utilisées et nécessaires, sans *a priori* sur les échantillons. Cette configuration est parfaitement adaptée à l'étude d'échantillons anciens dont la composition est inconnue.

Quelques études d'applications de la spectroscopie infrarouge sur des matériaux du patrimoine ont mis en œuvre d'autres méthodes de classification et de clustering[62] pour identifier les matériaux (inconnus) des objets analysés : identification de polymères historiques par plusieurs méthodes (Analyse Discriminante Linéaire - ADL, méthode des k plus proches voisins, machine à vecteurs de support et arbres de décision) [Šuštar *et al.*, 2014], authentification de peintures chinoises (Analyse Discriminante – Régression des moindres carrés partiels ou en anglais PLS-DA ; machine à vecteurs de support ; Classification Ascendante Hiérarchique – CAH) [Chen *et al.*, 2017]. Elles restent cependant assez rares. En comparaison, plusieurs études se sont concentrées sur l'identification, la discrimination et la quantification des liants des peintures appuyées par des méthodes chimiométriques [Hayes *et al.*, 2014 ; Mas *et al.*, 2014 ; Miguel *et al.*, 2012].

Par conséquent, la dernière étape proposée dans le cadre de cette méthodologie consiste à appliquer des post-traitements spectraux et chimiométriques aux données infrarouge complexes à interpréter.

[62] Une méthode de classification repose sur les spectres, mais également sur la connaissance des variables (informations sur l'échantillon) et donc des *a priori* (méthodes supervisées). Au contraire, les méthodes de *clustering* ne nécessitent pas de connaissances préalables, comme pour l'ACP (méthodes non supervisées).

II.4. MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS EN LABORATOIRE : RECETTES ET NUANCIER

L'identification des divers composés d'un échantillon repose avant tout sur la comparaison avec des spectres de composés de références. Une des étapes nécessaires de cette étude a donc consisté à construire une base de données incluant les matériaux potentiellement présents dans les estampes. Dans un premier temps, comme nous l'avons rappelé dans la Figure II.8, nous avons construit la base de données en acquérant les spectres de composés de références seuls (papiers, pigments, colorants, liants, additifs). Lors d'un second temps, des nuanciers ont été reproduits en laboratoire avec ces composés de référence afin d'obtenir des échantillons reproduisant au mieux les systèmes complexes que sont les estampes.

II.4.1. Pigments de référence

Les pigments et colorants utilisés sont relativement bien connus et une liste a pu être établie dans le premier chapitre.

Les procédés de fabrication sont également connus et décrits pour les pigments inorganiques (broyage, purification des minerais, fabrication des pigments synthétiques tels que le vermillon ou l'orpiment).

Concernant les colorants et pigments organiques, les informations sont plus éparses et floues. Certains pigments sont très bien connus : carthame (*beni*), indigo (*ai*), comméline commune (*aobana* pour l'espèce hybride, *tsuyukusa* pour l'espèce sauvage). D'autres plantes étaient utilisées au Japon notamment en teinturerie et sans doute aussi dans les estampes. Les mentions de leur préparation et de leur utilisation sont plus rares, mais leur usage ne peut être exclu. Les couleurs peuvent être obtenues à partir des écorces d'arbres, de fleurs, de graines, de racines, d'herbes…

Soulignons toutefois que ces connaissances, généralement reprises de traité en traité, sont essentiellement théoriques. Les estampes résultaient de la collaboration de plusieurs artisans et artistes. Les artisans plus directement impliqués dans les choix liés à la couleur étaient les imprimeurs, tandis que les textes sont généralement rédigés par des peintres ou par des scientifiques érudits. Or, peindre au pinceau ne pose pas les mêmes contraintes techniques que l'impression par planches. Les connaissances des imprimeurs étaient avant tout empiriques. Une grande partie des pratiques ont dû se transmettre oralement au sein des ateliers. Peu d'informations nous sont ainsi parvenues sur les traditions des ateliers d'imprimerie, notamment sur la préparation et le conditionnement des couleurs en atelier d'impression.

Ainsi plusieurs questions se posent : sous quelle forme arrivaient les pigments dans les ateliers : matériaux bruts ou déjà préparés, et dans ce cas, comment se présentaient-ils : poudre, bâtonnets de couleurs, liquide, tissus imbibés de teintures ?

Des questions se sont notamment posées pour les matériaux organiques à propos de l'extraction des principes colorants (recettes, quantités nécessaires, *etc.*), mais surtout à propos de l'état physique dans lequel ils étaient employés. En effet, ils peuvent fournir de la couleur sous deux formes : liquide (colorant) ou solide (pigment, qui peut imposer l'utilisation d'un substrat inorganique pour fixer la couleur). Nous disposons d'éléments de réponse pour certains matériaux. La gomme-gutte était importée sous forme de bâtonnets solides, par la suite dilués dans l'eau [Winter, 2008]. La comméline était conditionnée sous forme d'*aobana-gami*, papier imbibé du colorant bleu. Le colorant était extrait en plongeant des bandes de papier dans de l'eau et utilisé sous forme liquide [Sasaki & Webber, 2002]. Les informations sont plus éparses pour d'autres colorants comme l'indigo, le carthame ou la cochenille. Les techniques d'extraction de l'indigo et du carthame à partir des plantes, mais également de tissus teints, sont connues (voir chapitre I, Partie I.3.2) et ont pu être exploitées par les imprimeurs pour préparer la couleur.

Pour cette étude, une partie des pigments de référence, notamment les pigments inorganiques, ont été acquis dans le commerce. Pour les matériaux inorganiques, la plupart du temps, seules les matières premières (feuilles, écorces, racines) étaient disponibles dans le commerce. Il a donc fallu les préparer en laboratoire et effectuer certains choix quand aucune information relative à leur préparation au Japon n'existait pour un usage en impression (et non en teinture). Ces divers aspects sont présentés dans la suite.

a. Acquis dans le commerce

Les composés de références couvrent de nombreux types de matériaux. Outre les pigments et colorants, sur lesquels nous reviendrons par la suite, nous avons pris en compte les papiers, les liants, les additifs ainsi que les molécules de référence de certains chromophores présents dans les matériaux colorants organiques. En effet, contrairement aux pigments inorganiques où les composés à l'origine de la couleur sont généralement seuls accompagnés de quelques impuretés, les colorants organiques sont des mélanges de plusieurs types de molécules.

L'ensemble des composés de référence sont listés dans le tableau suivant (Tableau II.2). Les molécules associées aux différents composés organiques sont en Annexe 1. Les travaux menés précédemment au CRP2A sur les enluminures médiévales ont permis de dresser une base de données assez conséquente sur les pigments inorganiques, dont une grande partie était également employée au Japon. Parmi les matériaux organiques, une laque rouge organique de

bois de Brésil avait été préparée au laboratoire. La recette de sa préparation a été publiée dans Mounier *et al.* (2014).

Nos recherches se sont principalement concentrées sur les matériaux colorants organiques. Une majorité des références a été acquise dans le commerce auprès de revendeurs spécialisés (Sigma-Aldrich[63], Kremer Pigmente GmBH[64], Ôkhra[65], CRITT Horticole[66], Les Papiers de Lucas, Atlantis Stouls[67]) ou encore d'artisans spécialisés dans la fabrication de pigments suivant des recettes anciennes (Mireille et Renaud Marlier[68]).

Deux cas sont à mentionner. La comméline, sous forme d'*aobana-gami*, nous a été fournie par Riyo Kikuchi (Senior Researcher, Department of Intangible Cultural Heritage, Tokyo National Research Institute for Cultural Properties, Tobunken, Tokyo). Elle provient de la Préfecture de Shiga, principal lieu de production à la période Edo. La kaolinite prise comme référence est un échantillon collecté lors de prospections géologiques par Emmie Beauvoit et Ayed Ben Amara (CRP2A) à Hiriuxerieta (Louhossoa, Pyrénées-Atlantiques, France).

[63] https://www.sigmaaldrich.com/france.html, consulté le 29/07/19
[64] https://www.kremer-pigmente.com/fr, consulté le 29/07/19
[65] http://okhra.com/, consulté le 29/07/19
[66] Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie, Rochefort, http://www.critt-horticole.com/activite/colorants-vegetaux/, consulté le 29/07/19
[67] https://les-papiers-de-lucas.com/, consulté le 29/07/19
[68] Atelier de recherches et d'applications. Enluminures médiévales et peintures traditionnelles, https://enluminure-peinture.fr/, consulté le 29/07/19

Tableau II.2. Composés de références acquis dans le commerce ou prêt-à-l 'emploi utilisés pour la construction de la base de données.

Échantillon				
Dénomination		**Formule/botanique**	**Provenance**	**État**
Chromophore	Alizarine	$C_{14}H_8O_4$	Sigma-Aldrich 122777-100G	poudre
	Alizarine	$C_{14}H_8O_4$	Kremer 23600	poudre
	Purpurine	$C_{14}H_8O_5$	Sigma-Aldrich 229148-5G	poudre
	Acide carminique	$C_{22}H_{20}O_{13}$	Sigma-Aldrich 11298-25MG	poudre
	Braziline	$C_{16}H_{14}O_5$	Sigma-Aldrich SML2132-5MG	poudre
	Curcumine	$[HOC_6H_3(OCH_3)CH{=}CHCO]_2CH_2$	Sigma-Aldrich 08511-10MG	poudre
	Acide Gambogique	$C_{38}H_{44}O_8$	Sigma-Aldrich PHL80455-10MG	poudre
Pigment	Indigo	Indigofera tinctoria	Kremer 36000	poudre
	Indigo japonais	*Polygonum tinctorium*	Kremer	poudre
	Comméline commune	*Commelina communis*	Tobunken, Tokyo	Papier imbibé
	Bleu de Prusse	$M^+Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6.nH_2O$	Kremer 45202	poudre
	Outremer	$Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$	Kremer 45010	poudre
	Smalt	SiO_2, K_2O, Al_2O_3, CoO	Kremer 10000	poudre
	Azurite naturelle	$Cu_3[(CO)_3|(OH)_2]$	Kremer 10200	poudre
	Sang de dragon	*Daemenorops draco*	Kremer 37000	poudre
	Carmin/Cochenille Naccarat	*Coccus cacti*	Kremer 42100	poudre
	Bois de brésil	*Caesalpinia echinata*	Ôkhra	poudre
	Laque de Garance	*Rubia tinctorium L.*	Marlier	poudre
	Minium	Pb_3O_4	Marlier	poudre
	Cinabre de Chine	HgS	Kremer 10620	poudre
	Ocre rouge	Fe_2O_3 (hématite) + argiles + silices	Ôkhra	poudre
	Eosine Y	Xanthène ($C_{20}H_8Br_4O_5$)	Sigma-Aldrich E4009-5G	poudre
	Ponceau 4R / New Coccine	Naphtol ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$)	Sigma-Aldrich 199737-25G	Poudre
	Magenta / Fuchsine basique	Aniline ($C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$)	Sigma-Aldrich 215594-25G	poudre
	Fuchsine acide	Aniline ($C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$)	Sigma-Aldrich F8129-25G	poudre
	Violet de cristal	Aniline ($C_{25}H_{30}N_3Cl$)	Sigma-Aldrich	poudre
	Violet de méthyle	Aniline ($C_{24}H_{27}N_3.ClH$)	Sigma-Aldrich 69710-25G	poudre
	Gomme Gutte	*Garcinia morella*	Kremer 37050	poudre
	Curcuma	*Curcuma longa*	Ôkhra	poudre
	Ocre jaune	FeO(OH) (goethite) + argiles + silices	Ôkhra	poudre
	Orpiment	As_2S_3	Kremer 10700	poudre
	Chrysocolle	$CuSiO_3$	Kremer 10350	poudre
	Vert émeraude	Monoazo-Phtalocyanine (+ZnO)	Old Holland (Classic Oil Colours)	peinture à l'huile
	Malachite naturelle	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	Kremer 10300	poudre
	Acétate de cuivre	$Cu(CH_3COO)_2H_2O$ /$Cu(CH_3COO)_2$	Marlier	poudre
	Gofun	CaCO3	Kremer	poudre
	Blanc de Plomb	$PbCO_3$ /$PbCO_3.Pb(OH)_2$	Marlier	poudre
	Noir de graphite	carbone	Kremer 47710	poudre

Additif	Mica	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	Kremer 53100	poudre
	Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Échantillon géologique	poudre
	Carbonate de Calcium (99,999 %)	$CaCO_3$	Sigma-Aldrich 481807-5G	poudre
Liant	Colle d'amidon de riz	poudre d'amidon	Kremer 63440	poudre
Papier	K78	Kozo (cuisson cendres)	Atlantis Stoul	Feuille
	K14	Kozo (cuisson chaux)	Atlantis Stoul	Feuille
	M20	Mitsumata (cuisson soude caustique)	Atlantis Stoul	Feuille
	Unryu blanc	80 % kozo, 20 % pâte	Papiers de Lucas	Feuille
	Sekishu blanc	80% kozo	Papiers de Lucas	Feuille
	Kizuki naturel	70 % kozo, 30 % pâte	Papiers de Lucas	Feuille
	Zairei crème	20% kozo	Papiers de Lucas	Feuille
	Gampi Kitakata Select Awagami	90% gampi	Papiers de Lucas	Feuille
	Kizuki	95% kozo	Papiers de Lucas	Feuille
	Kozo blanc	60% kozo	Papiers de Lucas	Feuille
	Okawara shi	50% kozo	Papiers de Lucas	Feuille
	Mingeishi Awagami	40% kozo	Papiers de Lucas	Feuille
	Shin inbe Awagami	Kozo, chanvre	Papiers de Lucas	Feuille
	Genshi	60 % kozo, chanvre	Papiers de Lucas	Feuille
	Bunkoshi naturel	30% kozo, 70% cellulose	Papiers de Lucas	Feuille
	Masa	Cellulose	Papiers de Lucas	Feuille
	Satogami blanc	60 % kozo, 20 % bambou	Papiers de Lucas	Feuille
	Kitakata select	90% gampi	Papiers de Lucas	Feuille
	Shirabaka blanc	Cellulose	Papiers de Lucas	Feuille
	Shiramine blanc	30 % kozo, 15 % chanvre	Papiers de Lucas	Feuille
	Happa blanc	Cellulose	Papiers de Lucas	Feuille
	Bambou	30 % kozo, 70 % bambou	Papiers de Lucas	Feuille
	Whatman	100 % cellulose	GE Whatman	Feuille

b. Production de pigments organiques en laboratoire

La liste, incomplète pour les matériaux organiques, a été augmentée par des préparations en laboratoire à partir de végétaux achetés dans le commerce (Kremer, Tanaka Nao[69]) ou à partir de plantes cultivées au laboratoire à partir de graines fournies par le Conservatoire National des Plantes à Parfum, Médicinales et Aromatiques (CNPMAI [70]). Les plantes tinctoriales utilisées afin d'extraire les colorants ont été choisies en fonction des références bibliographiques [Grzywacz *et al.,* 2010 ; Sasaki, 2005 ; Feller *et al.*, 1984] et sont récapitulées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3. Plantes utilisées pour extraire les colorants en laboratoire

Dénomination commune	Nom Japonais	Nom latin	Fournisseur	Partie utilisée
Amur cork tree	*Kihada*	*Phellodendron amurense*	Tanaka Nao	Écorce broyée
Gardenia Jasminoïde	*Kuchinashi*	*Gardenia jasminoïdes*	Tanaka Nao	Fruit
----	*Karyasu*	*Miscanthus tinctorius*	Tanaka Nao	Feuilles
Sophora du Japon	*Enju*	*Sophora japonica L.*	Tanaka Nao	Bourgeons de fleurs
Bois de Sappan	*Suwo*	*Caesalpinia sappan L.*	Tanaka Nao	Écorce broyée
Garance Indienne		*Rubia Cordifolia*	Tanaka Nao	Racines broyées
Carthame rouge	*Beni*	*Carthamus tinctorius*	Kremer	Pétales de fleurs
Carthame jaune		*Carthamus tinctorius*	Kremer	Pétales de fleurs
Comméline commune	*Tsuyukusa*	*Commelina communis*	CNPMAI	Pétales de fleurs

Le carthame et la comméline ont fait l'objet de préparations à part.

Il est relativement facile d'extraire le colorant de la fleur de comméline. Il suffit de malaxer les pétales des fleurs juste écloses et d'imbiber du papier avec le jus obtenu afin de conserver sa couleur bleue (Tableau II.4). S'il reste sous forme liquide, le colorant devient jaunâtre.

L'extraction du carthame est plus complexe et nécessite de nombreuses étapes. Contrairement aux autres colorants préparés en laboratoire, le carthame permet une teinture directe, c'est-à-dire qu'il ne nécessite pas de mordant. Il est possible de le faire précipiter sous forme de pigments sans utiliser de substrat inorganique (alun, carbonate de calcium).

[69] Boutique spécialisée à Kyoto dans la vente de produits destinés à la peinture et à la peinture : https://www.tanaka-nao.co.jp/, consulté le 29/07/19

[70] https://www.cnpmai.net/fr/, consulté le 30/07/19

Plusieurs recettes ont été testées au cours de ce travail afin d'extraire le colorant rouge puis d'obtenir un pigment. Elles sont présentées plus en détail en annexe 3. Nous nous contenterons dans cette partie d'en donner de manière synthétique dans le Tableau II.4 les grandes étapes.

Pour les six autres plantes, la préparation a été identique (Tableau II.5) et suit les diverses étapes proposées dans Derrick *et al.* (2017a). Les plantes ont été mises dans un bécher afin d'obtenir un volume de chaque espèce d'environ 20 mL (masse en grammes également indiquée dans le Tableau II.5) auxquels ont été rajoutés 40 mL d'eau.

1. Chauffe à environ 100 °C pour faire bouillir le mélange, excepté la garance (~75 °C [Cardon, 2014]), afin d'accélérer l'extraction de colorant pendant 30 min.
2. Décantation pendant une nuit.

   Filtration à l'aide d'une gaze stérile afin de retirer les résidus solides (Papier-filtre Rotilabo®, type 11A, 100 % cellulose, Teneur en cendres 0,007 %, diamètre 90 mm, Épaisseur 0,18 mm, > 15 µm).
4. Concentration par évaporation à température ambiante, dans des boites de pétri pendant une semaine (protection à l'aide de film plastique percé de trous).
5. Dans le cas de la garance, la solution a été divisée en deux parts égales. La première a été laissée telle quelle. Son pH est d'environ 6. De la lessive de cendres a été ajoutée à la deuxième solution afin d'en augmenter le pH à environ 9. Ceci dans le but d'en renforcer la couleur, qui vire au rouge orangé plus soutenu.

Tableau II.4. Cas spécifiques du carthame et de la comméline commune

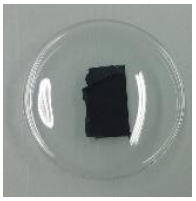
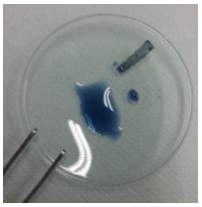
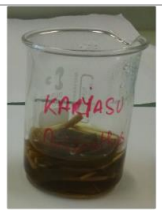
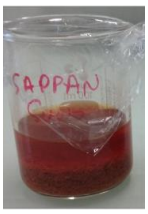
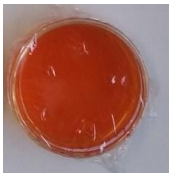
Dénomination commune	Étape 1	Étape 2	Étape 3	Étape 4	Produit final
Carthame jaune	Récupération du colorant jaune	Extraction du colorant rouge *(Na_2CO_3)*	Précipitation du pigment *(Acide acétique)*	Filtration	Avant séchage Après séchage et broyage
Comméline commune	Comparaison avec la comméline concentrée d'*aobana-gami*				

Tableau II.5. Étapes principales d'extraction des colorants organiques

Dénomination commune	Préparation de base	Après quelques minutes	Après chauffe	Après macération d'une nuit	Colorant final
Amur cork tree	5 g + 40 mL eau distillée + chauffe jusqu'à ébullition				
Gardénia	4 g + 40 mL eau distillée + chauffe jusqu'à ébullition				
Miscanthus	1,9 g + 40 mL eau distillée + chauffe jusqu'à ébullition				
Sophora	6,7 g + 40 mL eau distillée + chauffe jusqu'à ébullition				
Bois de Sappan	6 g + 40 mL eau distillée + chauffe jusqu'à ébullition				
Garance Indienne	4,1 g + 40 mL eau distillée + chauffe jusqu'à ébullition pH6 + ajout de lessive de cendres[71] pH9				

[71] La lessive de cendres a été préparée en mélangeant de la cendre de chêne avec de l'eau bouillante. Le liquide obtenu, ou lessive de cendres, a été filtré et laissé à refroidir avant utilisation.

II.4.2. Réalisation des nuanciers

a. Choix des matériaux et de la constitution des nuanciers

Les matériaux de références servent à constituer la base de données. Néanmoins, ils ne sont généralement pas suffisants pour affiner nos capacités d'identification des matériaux dans le cas de matériaux composites comme les peintures ou les estampes où plusieurs matériaux différents ont été employés. Dans ce cas, lorsque les signatures spectrales sont complexes, il est nécessaire de connaître le comportement des matériaux colorants en mélange (avec d'autres pigments et des liants) et d'établir une liste de marqueurs spectraux, bandes spécifiques à un matériau permettant de le distinguer des autres.

Plusieurs nuanciers ont ainsi été réalisés afin de créer une base de données des matériaux colorants en mélange (Tableau II.6). Un nuancier principal a été établi dès le début de ce travail de recherche à partir de la majorité des pigments recensés dont la présence est plausible dans les estampes. Il a été conçu de manière à permettre l'identification des bandes spécifiques des pigments dans un cadre relativement simple. En effet, le papier choisi est du papier joseph composé de 100 % de cellulose, afin d'éliminer les éventuelles bandes spécifiques d'autres composants du papier (lignine, hémicellulose, additifs). Aucun apprêt n'a été appliqué et le liant utilisé est la colle de riz. Des dépôts des pigments seuls ainsi que de mélanges de pigments ont été considérés suivant les mentions retrouvées dans la littérature et déjà abordées dans le chapitre I (tableau I.5).

Ce nuancier ne comprend que des pigments se présentant initialement sous forme de poudre. Les colorants organiques n'ont pas été pris en compte. Des nuanciers spécifiques aux matériaux colorants organiques ont donc été réalisés. Quatre nuanciers ont été réalisés à partir de papier joseph ou de papier Japon, apprêtés ou non. Le choix du papier Japon s'est porté sur un papier fabriqué à la main à partir de fibres de *kozo* (feuille initiale de dimension 73 x 102 cm, recoupée suivant les besoins), de 69 g/m², dont la cuisson a été réalisée avec du mortier de chaux ($CaCOH_2$) et qui a été séché sur panneau de bois[72].

Enfin, quatre nuanciers spécifiques ont été réalisés sur papier Joseph et sans apprêt afin d'étudier le comportement de trois pigments : l'indigo, le bleu de Prusse et la gomme-gutte. Ces nuanciers comportent plusieurs dépôts d'un même pigment (ou du mélange d'indigo et de bleu de Prusse) à différentes proportions (même quantité de liant, masses de pigments différentes). L'objectif est de cerner les limites de détection des spectroscopies infrarouges sur deux pigments organiques dont la présence est attestée dans les estampes (indigo et gamboge),

[72] Papier Nao, référence K78, Description d'après le catalogue 2015 des produits fournis par Atlantis France : http://www.cxd-france.com/

mais également pour un mélange organique inorganique déjà identifié dans des peintures *ukiyo-e* (indigo-bleu de Prusse).

Tableau II.6. Récapitulatif des nuanciers de référence

NUANCIER	PAPIER	LIANT	APPRÊT	TYPE MATÉRIAU COLORANT	NOMBRE MATÉRIAUX COLORANTS
Nuancier général	100 % cellulose	Colle de riz		Organique/Inorganique	27
Nuancier Organique 1	*Kozo*	Colle de riz	*Dosa*	Organique	19
Nuancier Organique 2	100 % cellulose	Colle de riz	*Dosa*	Organique	19
Nuancier Organique 3	*Kozo*	Colle de riz		Organique	19
Nuancier Organique 4	100 % cellulose	Colle de riz		Organique	19
Nuancier Indigo	100 % cellulose	Colle de riz		Organique	1
Nuancier Bleu de Prusse	100 % cellulose	Colle de riz		Inorganique	1
Nuancier Indigo-Bleu de Prusse	100 % cellulose	Colle de riz		Organique/Inorganique	2

b. Préparations annexes

i. Préparation de la colle de riz

Pour la préparation de chaque nuancier, de l'amidon de riz en poudre (Kremer) a été employé pour confectionner la colle de riz qui sert à mélanger les pigments colorants sur la plaque d'impression afin de garantir leur application uniforme sur le papier.

La colle a été préparée en diluant, le jour même des impressions, 1 g de poudre d'amidon de riz dans 10 mL d'eau dans un bécher. La solution obtenue est ensuite mise à chauffer sur une plaque chauffante (150 °C) et mélangée en permanence à l'aide d'un agitateur magnétique. Lorsque des bulles commencent à se former dans le fond du bécher et que la solution devient presque transparente, la température de chauffe est abaissée (50 °C) et le liquide est mélangé à l'aide d'une spatule jusqu'à son épaississement (texture crémeuse selon les recommandations de Yoshida et Yuki, 1966). La colle est ensuite laissée à refroidir avant d'être utilisée.

ii. Préparation du dosa et apprêt du papier

Afin de réaliser un nuancier au plus près des productions imprimées japonaises, le *dosa*, apprêt à base de colle de peau (*nikawa*) et d'alun, a été préparé et a été utilisé pour les

nuanciers organiques 1 et 2. La colle de peau renforce le papier, tandis que l'alun le rend moins absorbant afin d'éviter aux couleurs de baver lors de l'impression. L'application du *dosa* au pinceau est recommandée sur les deux faces du papier afin de permettre au pigment d'adhérer de manière uniforme sur une face et de faciliter le passage du *baren* sur l'autre face (Yoshida et Yuki, 1966). La recette suivie est décrite dans Derrick *et al.* (2017) (Figure II.15).

1. Pesée des différents matériaux : 250 mL d'eau distillée, 16 g de colle de peau (*nikawa*[73]), 7 g d'alun.
2. La colle de peau est mise à ramollir pendant une nuit dans l'eau distillée.
3. Quand la colle est suffisamment ramollie/gonflée, elle est mise à chauffer sur une plaque chauffante à environ 100 °C, plus ou moins fort afin de ne pas atteindre le point d'ébullition. Initialement, le mélange était remué à l'aide de deux baguettes. Dans le cas présent, un agitateur magnétique a été utilisé.
4. Quand la colle est complètement dissoute dans l'eau, l'alun est ajouté.
5. Lorsque tout est dissout, la solution, encore chaude, est appliquée au pinceau sur le papier, suivant l'orientation des fibres. L'encollage a été réalisé sur les papiers.
6. Les papiers ont ensuite été mis sous presse afin d'aplanir leur surface notamment pour le papier joseph qui n'est visiblement pas adapté au regard des déformations (gondolements, plis) observées après séchage et mis sous presse (Figure II.15).

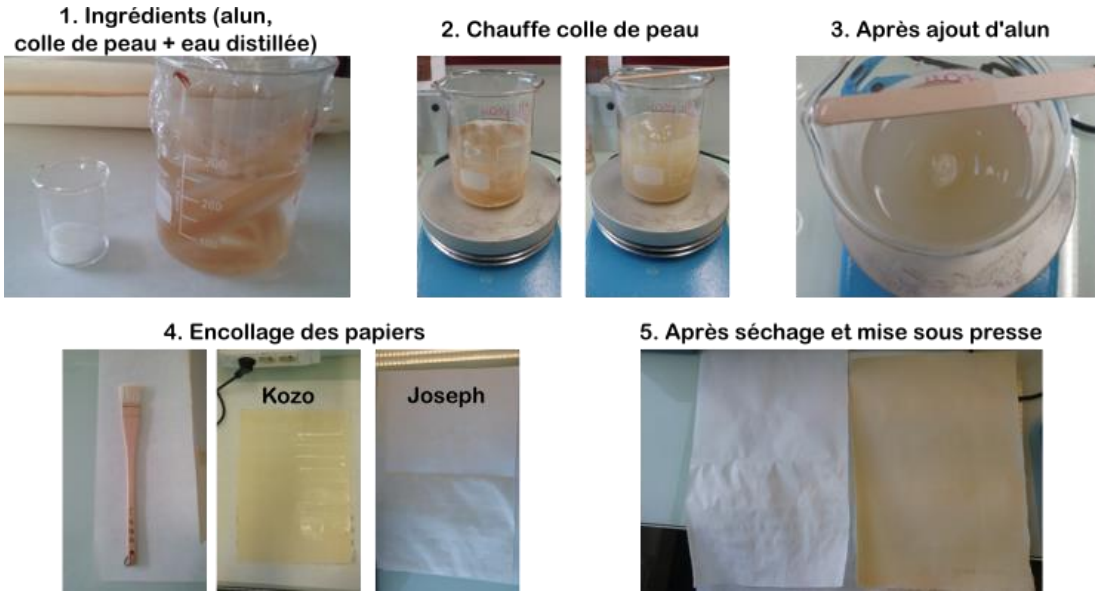


Figure II.15. Préparation du dosa et apprêt des papiers

[73] Les bâtons de colle de peau ont été achetés à Kyoto dans une boutique spécialisée dans le matériel traditionnel de peinture.

c. Réalisation des nuanciers

i. Nuancier général

Le nuancier général a été réalisé en mélangeant les poudres de pigments (équivalent d'une petite spatule) dans un pilulier avec de la colle de riz (Figure II.16). Le mélange a ensuite été déposé sur des cubes de bois, préalablement poncés et nettoyés, et imprimé sur le papier (Figure II.17).

Figure II.16. Préparation du nuancier général à l'aide de cube de bois

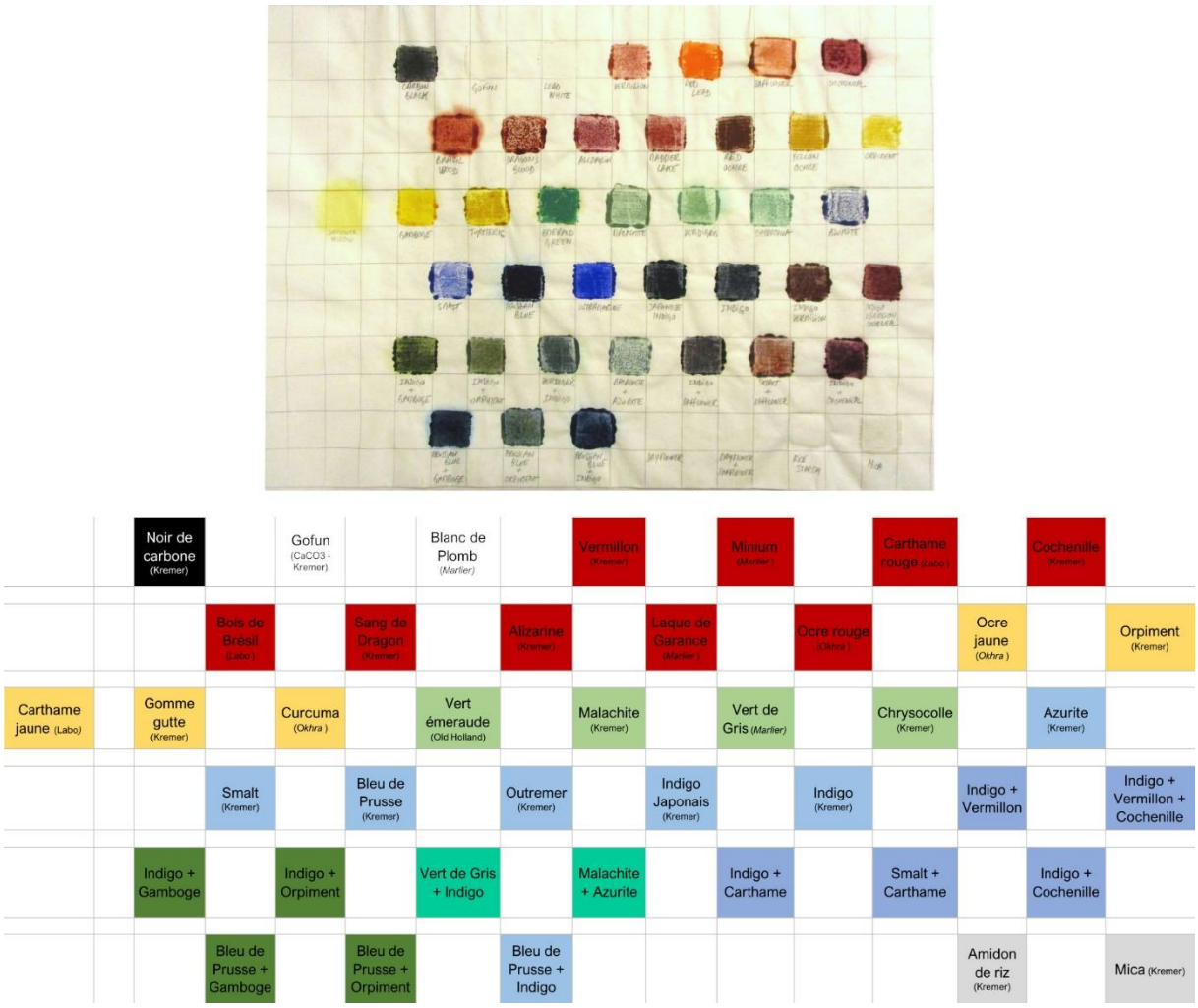


Figure II.17. Nuancier général et composition des dépôts ©C. Biron

ii. Nuanciers organiques

Le procédé d'impression a connu quelques changements après la réalisation du premier nuancier. Les cubes de bois ont été remplacés par des petits bâtonnets. Avant leur utilisation ils sont trempés dans de l'eau distillée comme l'étaient les blocs de bois de cerisier [Derrick *et al.*, 2017a ; Yoshida & Yuki, 1966]. Les colorants ont été versés dans des verres de montre avant de les utiliser (Figure II.18). De l'amidon était déposé sur les bâtonnets de bois et à l'aide d'un pinceau le colorant était mélangé sur le bois avant d'être imprimé sur les papiers, préalablement humidifié à l'aide de papier absorbant imbibé d'eau. Cette technique a été appliquée pour les quatre nuanciers spécifiquement dédiés aux colorants et pigments organiques (Figure II.19). Chaque dépôt a été doublé par une application au pinceau avec le restant de pigment/colorant employé pour l'impression. Ces dépôts peints ont pu être exploités dans le cas où l'impression n'était pas de qualité suffisante ou peu colorée (pour l'éosine Y notamment).

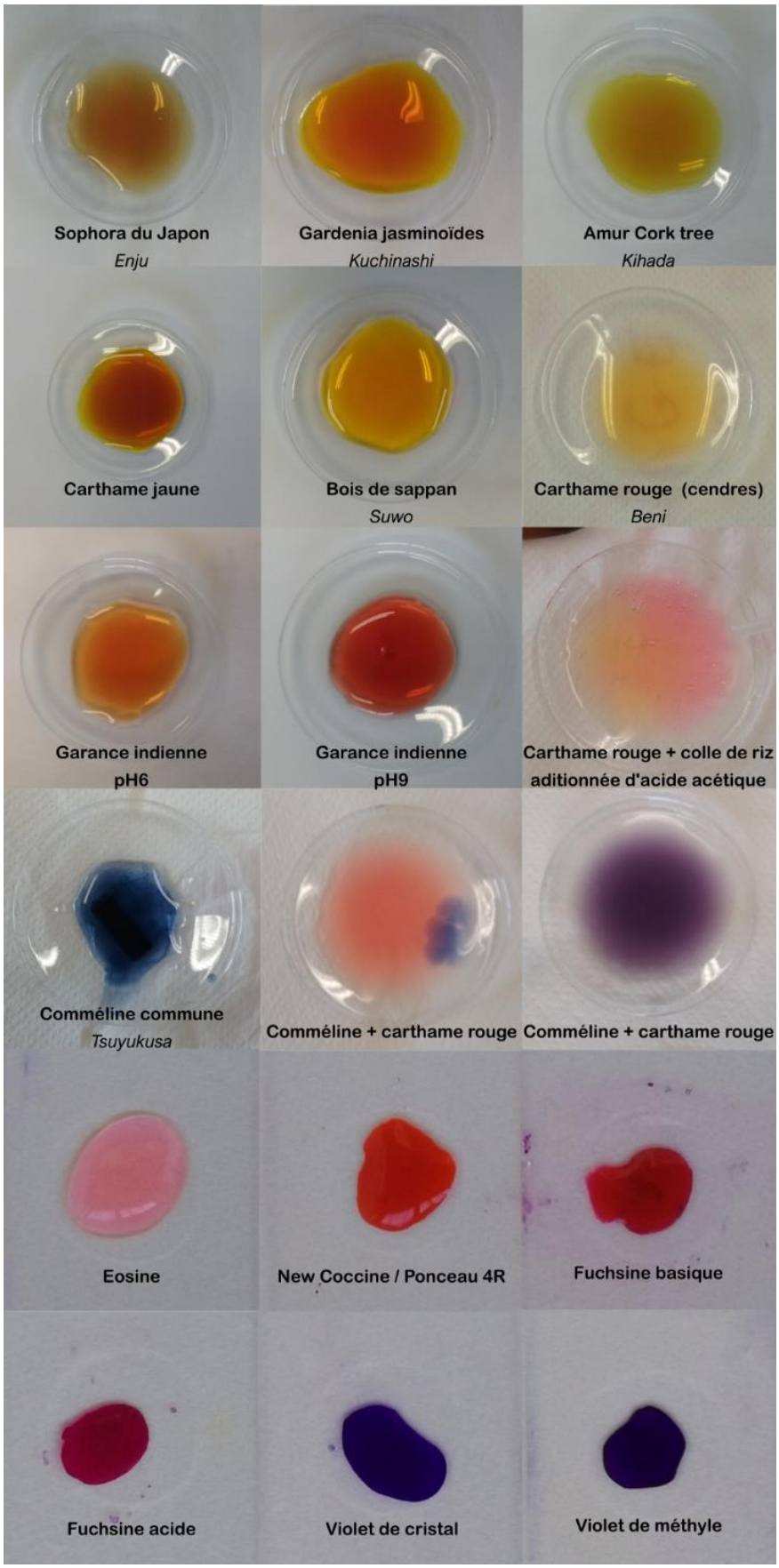


Figure II.18. Colorants avant impression (manque le miscanthus) © C. Biron

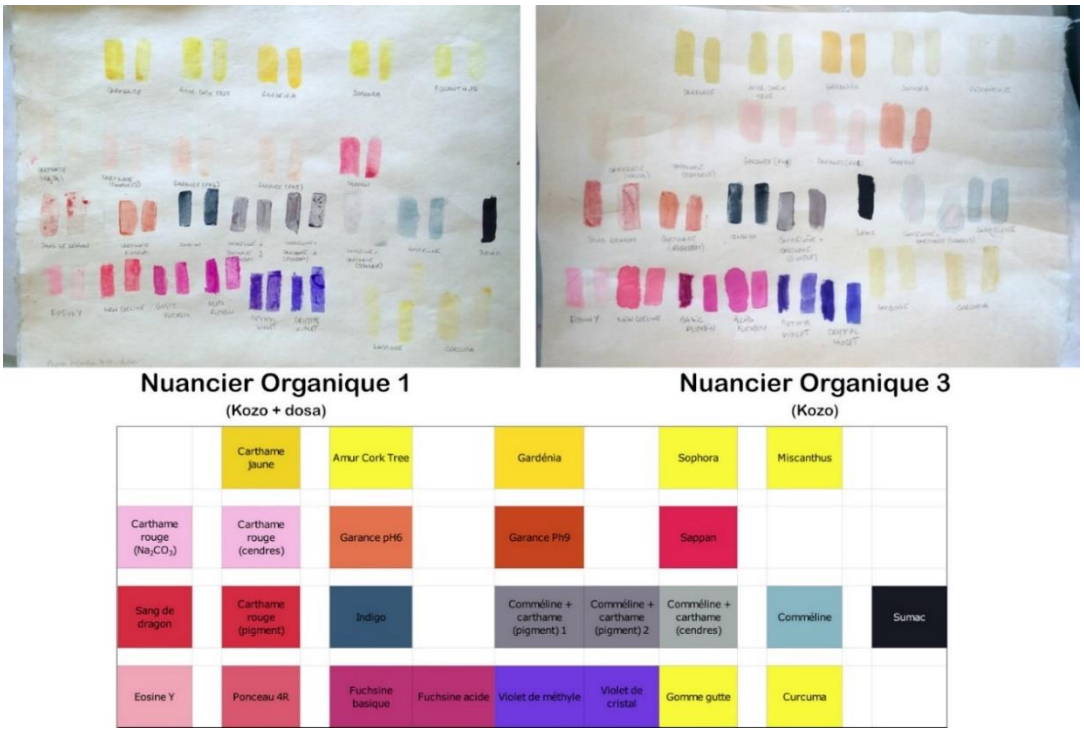


Figure II.19. Nuanciers obtenus sur papier Kozo ©C. Biron

iii. Nuanciers spécifiques à différentes proportions de pigments

Excepté pour le nuancier indigo-bleu de Prusse dont les dépôts ont été réalisés avec un pilon en agate, le procédé d'impression des autres nuanciers est similaire à celui des nuanciers organiques.

Le pigment, préalablement pesé suivant les proportions indiquées dans le Tableau II.7, est broyé dans un mortier en agate avec 0,2 mL d'eau distillée. La quantité d'eau est mesurée à l'aide d'une seringue graduée d'une contenance totale de 6 mL.

Tableau II.7. Proportions de pigments employées pour chaque dépôt

Pigment seul (Indigo, bleu de Prusse)		Indigo-Bleu de Prusse		
# dépôt	Poudre de pigment (mg)	# dépôt	Indigo (mg (% m))	Bleu de Prusse (mg (% m))
1	2	1	200 (100)	0 (0)
2	10	2	198 (99)	2 (1)
3	40	3	190 (95)	10 (5)
4	60	4	180 (90)	20 (10)
5	80	5	150 (75)	50 (25)
6	100	6	140 (70)	60 (30)
7	120	7	120 (60)	80 (40)
8	140	8	100 (50)	100 (50)
9	160	9	80 (40)	120 (60)
10	180	10	60 (30)	140 (70)
11	200	11	50 (25)	150 (75)
		12	20 (10)	180 (90)
		13	10 (5)	190 (95)
		14	2 (1)	198 (99)
		15	0 (0)	200 (100)

L'amidon est déposé à la spatule sur le bâtonnet en bois, en quantité variable afin d'obtenir une consistance adaptée à l'impression. Le pigment mélangé dans l'eau est ensuite appliqué et mélangé sur le bâtonnet à l'aide d'un pinceau (nettoyé à l'éthanol et à l'eau distillée, séché en partie à l'air comprimé) (Figure II.20).

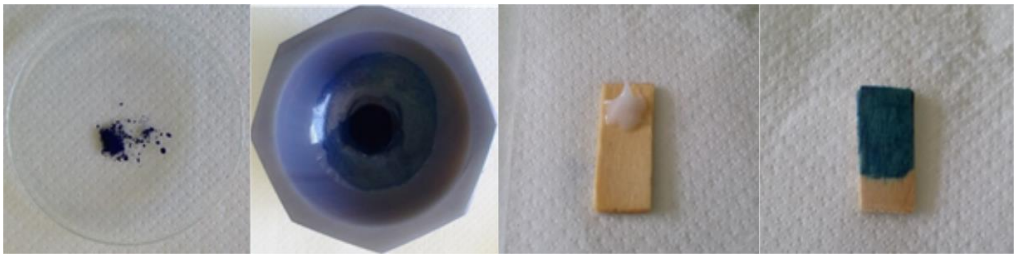


Figure II.20. Différentes étapes de préparation des dépôts (exemple du bleu de Prusse ©C. Biron)

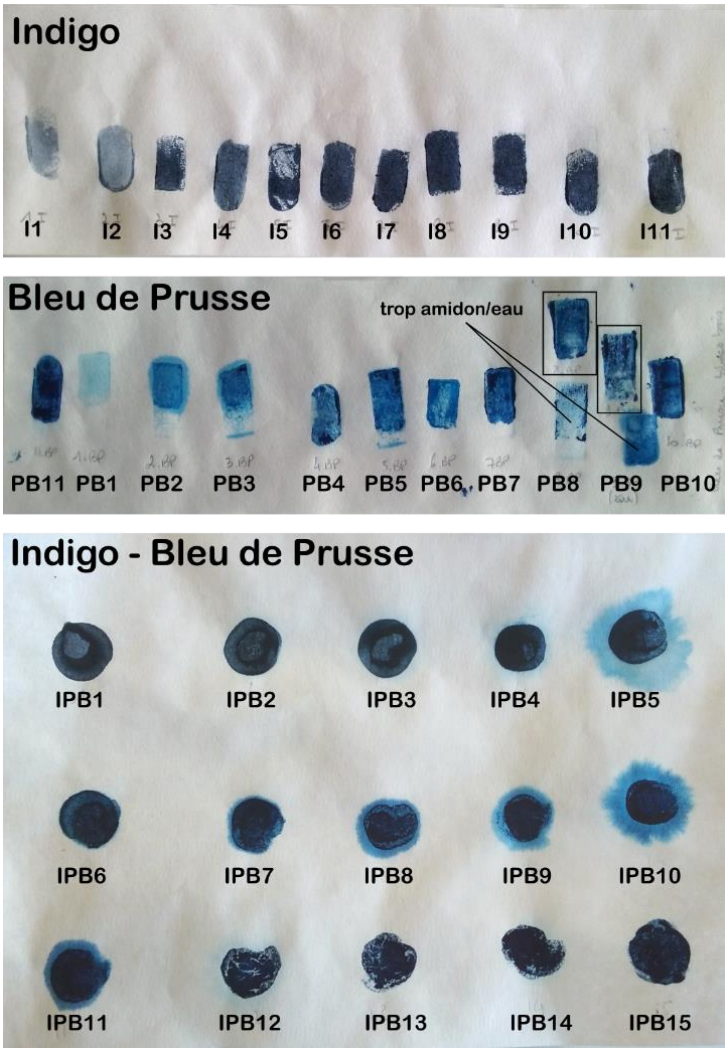


Figure II.21. Nuanciers à différentes proportions et références de chaque dépôt ©C. Biron

II.4.3. Remarques techniques et matérielles

Plusieurs difficultés se sont posées lors de la réalisation des nuanciers, à propos :

- Du niveau d'humidification préalable des papiers comme recommandé dans les manuels.
- De la quantité de colle de riz à appliquer
- De la préparation des pigments : liquide, solide, broyage, quantité d'eau à ajouter pour obtenir la bonne teinte.

Concernant la préparation du papier, l'humidification est d'une grande importance. S'il est sec, il se plisse fortement. S'il est trop humide, il faut prendre garde avec les pigments dont certains peuvent diffuser dans le papier et créer une auréole, comme en témoignent les dépôts IPB5 et IPB10 du nuancier indigo-bleu de Prusse (Figure II.21). À propos des papiers, nous avons également constaté que le papier Japon ne se déforme pas avec l'application des couleurs, l'humidification ou l'application du *dosa* (Figure II.15), contrairement au papier joseph qui présente des déformations dues à l'encollage (sur toute la surface du papier) ainsi qu'à l'application des couleurs (zones entourant les dépôts). Ces déformations n'ont pu être retirées malgré une mise sous presse pendant plusieurs jours. Ainsi d'un point de vue technique, le papier fait à la manière japonaise avec des fibres d'arbustes *kozo* est parfaitement adapté à l'impression et ne souffre pas de déformation due au dépôt de colorants liquides.

Du point de vue de l'apparence esthétique des dépôts de pigment, force est de constater qu'ils n'atteignent pas la finesse et l'homogénéité des estampes *ukiyo-e*. Les imprimeurs d'estampes disposaient d'une très grande maîtrise des techniques de préparation des couleurs et surtout de leur application. Nous avons pu nous rendre compte qu'il était impératif de mélanger l'amidon et le(s) pigment(s) directement sur le bois pour imprimer. En effet, si l'amidon et le pigment sont mélangés au préalable il devient très difficile d'étaler le mélange sur le bois d'impression et, par conséquent, le dépôt final n'est pas homogène.

Par ailleurs, certains mélanges de pigments nous ont posé des problèmes comme le mélange bleu de Prusse-cinabre. Lors de leur broyage ensemble avec un peu d'eau, les deux pigments ne se sont pas mélangés, le cinabre surnageant à la surface de l'eau et la couleur finale obtenue était loin d'être violette. L'utilisation de colle de peau pour préparer le mélange aurait peut-être amélioré la situation. La difficulté de mélanger l'orpiment à d'autres pigments a également été constatée.

Nous avons également observé une différence de couleur pour certains colorants organiques en fonction de l'emploi ou non de *dosa* (sans distinction de papier) dans le cas des jaunes à base de miscanthus et de sophora, et du rouge à base de bois de sappan. Pour les jaunes, les

dépôts sur papiers encollés sont au départ translucides et prennent en séchant une teinte jaune plus ou moins vif, phénomène qui n'est pas observé pour les papiers bruts. Pour le sappan, les dépôts sur papier encollé sont au départ jaune-orangé (teinte de la solution colorante) et au cours du séchage virent au rouge rosé. Sur papier brut, le dépôt reste jaune-orangé (Figure II.22). Si l'on se réfère aux procédés de teinture avec ces différentes plantes, l'utilisation de mordant (notamment alun et tartre, parfois de cendres riches en aluminium – au Japon pour le miscanthus) afin de préparer le textile rentre systématiquement dans les recettes [Cardon, 2014], contrairement aux autres sources de jaune ou de carthame qui ne nécessitent pas de mordançage[74], excepté pour la garance. Dans le cas de la garance, la couleur obtenue est très pâle, pour les deux pH. Les recettes indiquent un mordançage à l'alun et au tartre également [Cardon, 2014]. La quantité de garance extraite des racines initialement n'est sans doute pas suffisante pour obtenir un rouge prononcé, quand il est appliqué sur le papier, apprêté ou non. Le *dosa* semblerait jouer le rôle de mordant, rôle qui n'a jamais été mentionné dans les différentes sources écrites ou orales auxquelles nous avons pu avoir accès.

Enfin, il faut noter que le papier ainsi que le *dosa* influent sur les dépôts en empêchant la couleur de diffuser dans le support. Si on compare les papiers non encollés, et en prenant comme exemple le sappan (en faisant abstraction de la couleur), les dépôts sur papier encollé présentent des bords nets au contraire de ceux sur papier brut (Figure II.22).

Nuancier 4 **Nuancier 3** **Nuancier 2** **Nuancier 1**

Figure II.22. Comparaison du rendu coloré et de la netteté des dépôts en fonction des types de papier et de leur traitement ©C. Biron

Enfin, au cours de nos expérimentations, il nous est vite apparu qu'il était impossible de préparer la colle de riz, le *dosa* ou encore les colorants organiques à l'avance, sous peine de les voir moisir en quelques jours, les rendant inutilisables. Les différents matériaux nécessaires à l'impression étaient certainement préparés au jour le jour afin de ne pas les gâcher. Cette

[74] Une nuance est à apporter pour le carthame jaune qui ne se fixe pas et est soluble à l'eau. Le liquide jaune, dans toutes les recettes lues au cours de ce travail est systématiquement rejeté, excepté dans Riffault *et al.* (1862) qui conseillent de garder le jaune afin de préparer une solution de jaune de carthame, d'alun, de curcuma et de colle pour jaunir les parquets !

contrainte devait donc imposer une organisation spécifique pour la préparation des divers colorants et des colles ainsi qu'une estimation assez précise des besoins en matériaux par jour.

II.5. SYNTHÈSE INTERMÉDIAIRE

Finalement, assez peu d'analyses sur les estampes ont été réalisées au cours du XX^e siècle. Avant le développement des méthodes d'analyses spectroscopiques actuelles, les études des matériaux reposaient avant tout sur les observations macroscopiques (observation directe à l'œil nu et photographie sous différents éclairages) et microscopiques (optique et électronique), associées à des tests microchimiques opérés sur des prélèvements. Ces méthodes d'analyse requérant le prélèvement d'échantillons plus ou moins important n'étaient pas adaptées à ces objets fragiles où les couches de couleurs sont bien souvent très fines. De plus, le possible degré de complexité des matériaux employés (mélanges de pigments pour obtenir la teinte désirée, superpositions de couches, substrat) impose l'usage de méthodes suffisamment sélectives pour discriminer tous les composés inorganiques et organiques, ces derniers posant actuellement plus de problèmes pour leur identification. Les techniques non invasives et portables couramment employées sur les peintures sont adaptées à l'étude des matériaux inorganiques, mais peuvent s'avérer limitées pour l'identification des matériaux organiques.

Plusieurs constats se dégagent donc des études précédentes :

- Une méthodologie spécialement dédiée à l'étude des œuvres non déplaçables et ne nécessitant pas de prélèvement a ainsi été éprouvée depuis de nombreuses années. Les techniques analytiques adaptées aux estampes existent et certaines ont été utilisées depuis le début des études physico-chimiques menées sur les *ukiyo-e*.
- Les techniques jusqu'à présent employées présentent certaines limitations qui peuvent empêcher l'identification des matériaux colorants organiques. Cet état de fait a certainement conduit à une identification préférentielle des pigments inorganiques et, par conséquent, à des biais et lacunes dans l'étude des pigments et colorants organiques.
- Du point de vue de la stratégie analytique, nous avons pu constater que la spectroscopie infrarouge et l'imagerie hyperspectrale, adaptées à l'étude des peintures et disponibles depuis plus d'une dizaine d'années, n'ont jamais été testées et exploitées pour l'étude des matériaux colorants des *ukiyo-e*.
- En constant développement afin d'en améliorer les capacités d'identification, notamment des matériaux organiques, les analyses menées génèrent de plus en plus de données. Ainsi une mesure à l'aide d'une caméra hyperspectrale fournit un cube de données de plusieurs centaines de milliers de spectres. La possible complexité des signatures spectrales enregistrées, ainsi que la gestion d'un nombre croissant de

données (plusieurs centaines de milliers de spectres pour une image hyperspectrale) conduit à se tourner de plus en plus vers des post-traitements et l'application de méthodes statistiques pour extraire le plus d'information possible de ces jeux de données.

Nous proposons donc de combiner dans le cadre de cette étude les méthodes analytiques déjà éprouvées (microscopie, spectroscopie de réflectance dans le visible, XRF) avec une étude exploratoire en spectroscopie et imagerie hyperspectrale infrarouge, afin d'en cerner les capacités sur les estampes et de compléter les identifications des matériaux colorants, notamment organiques. À cette fin, des échantillons de référence ont été rassemblés pour constituer une base de données. Plus difficiles à identifier et ayant donc fait l'objet de moins de recherches, les pigments et colorants organiques ont été préparés en laboratoire afin de constituer des nuanciers de référence, en association avec les pigments inorganiques. Des nuanciers ont été préparés suivant les indications fournies dans la littérature et nous ont permis de faire de premières constatations techniques sur les matériaux colorants employés dans les estampes : difficultés de broyage, de mélanges, d'application ou, simplement, de préservation dans le temps.

CHAPITRE III ÉCHANTILLONS MODÈLES & RECRÉATIONS EN LABORATOIRE : DES MATÉRIAUX BRUTS AUX COULEURS DES ESTAMPES

Après avoir présenté notre méthodologie analytique, nous pouvons désormais passer à l'analyse des échantillons de référence. L'objectif de ce chapitre est de tester les différentes techniques de spectroscopie dans le domaine de l'infrarouge à notre disposition pour en évaluer les possibilités d'application sur les estampes *ukiyo-e* et de dresser une liste de bandes spécifiques à chaque matériau permettant de les discriminer dans le cas des estampes et en présence d'autres composés.

Les pigments inorganiques sont relativement bien connus du point de vue spectral, en spectroscopie visible et infrarouge. Plusieurs bases de données en ligne[75] ou publiées[76] existent en complément de la base de données établie en interne par l'IRAMAT-CRP2A, parfois spécialisées sur les matériaux inorganiques. L'identification des marqueurs spectraux des pigments inorganiques était, par ailleurs, une part importante de notre travail de mémoire sur les enluminures médiévales.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons donc plus particulièrement aux signatures spectrales des matériaux organiques. Il se divise en deux grandes parties. La première est consacrée à l'étude et à la caractérisation des matériaux de références (composés seuls et sous forme de nuanciers). La deuxième partie propose une étude de cas préliminaire portant sur une estampe *ukiyo-e* datant du XIX^e^ siècle, conservée au laboratoire, permettant de tester sur une œuvre ancienne nos capacités de détection des divers matériaux. Pour chaque sous-partie, une rapide synthèse des éléments importants à retenir est proposée.

III.1. RÉSULTATS SUR LES MODÈLES DE LABORATOIRE

Diverses techniques d'analyse ont été choisies afin de caractériser et de dresser une base de données des échantillons de référence choisis. Ces références serviront par la suite de point de comparaison avec les données collectées sur les œuvres historiques afin de repérer les marqueurs spécifiques de chaque matériau pour les discriminer et les identifier. Pour rappel,

[75] Voir l'*American Mineralogist Crystal Structure Database* (projet RRUFF) qui recense principalement des spectres Raman et de diffraction de rayons X, mais également des spectres infrarouges pour l'identification de minéraux (Base de données RRUFF, consulté le 29/07/19) ; la base de données spectrales du *U.S. Geological Survey* (USGS) du Ministère de l'Intérieur américain comprenant des spectres visible, proche et moyen infrarouge de minéraux (Base de données USGS, consulté le 29/07/19) ; la base de données de l'*Infrared & Raman Users Group* (IRUG), dont l'objectif est d'échanger des informations en spectroscopies infrarouge et Raman ainsi que des spectres de références spécialement dédiés à l'étude du patrimoine culturel et contient des références de matériaux inorganiques, organiques et de mélanges (Base de données IRUG, consulté le 29/07/19) ; pour les colorants organiques naturels, une base de données spécifique existe, *The Boston database of natural dyestuffs*, qui contient essentiellement des données chromatographiques (The Boston database of natural dyestuffs, consulté le 29/07/19).

[76] De manière non-exhaustive voir : Cavaleri *et al.*, 2017 ; Zaffino *et al.*, 2015 ; Cosentino, 2014 ; Miliani *et al.*, 2012b ; Vetter & Schreiner, 2011 ; Vagnini *et al.*, 2009 ; Clementi *et al.*, 2008 ; Miliani *et al.*, 2007 ; Silva *et al.*, 2006 ; Vagnini *et al.*, 2009 ; Castro *et al.*, 2003

plusieurs techniques d'analyse dans l'infrarouge ont donc été employées (voir chapitre II pour plus de détails) :

- La spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR) : cette méthode permet d'établir les spectres références dans le moyen infrarouge (4000-400 cm^{-1}/2500 – 25000 nm) par l'identification des bandes fondamentales de vibrations moléculaires de chaque composé. Cette méthode n'autorise pas les mesures sans contact, car l'échantillon doit être pressé au contact du cristal, et ne peut pas être employée *in situ* pour réaliser les acquisitions sur les estampes. Deux autres techniques d'échantillonnage sont donc utilisées en spectroscopie infrarouge pour les mesures sans contact et sans prélèvement.
- La microscopie FTIR en mode réflexion (μFTIR) : cette méthode permet de réaliser des analyses dans le moyen infrarouge en mode réflexion à distance de l'échantillon et sans prélèvement. L'appareil employé est un instrument fixe, de laboratoire. Les informations obtenues en ATR nous aident à interpréter les données acquises en réflexion. En effet les spectres peuvent présenter des déformations, des « inversions » des bandes intenses notamment, rendant difficile l'identification des bandes spécifiques et donc l'interprétation des spectres.
- La spectroscopie FTIR en mode réflexion portable (pFTIR) : les mesures peuvent se faire à distance et *in situ*. La taille du spot d'analyse est d'environ 3 mm et est donc plus importante qu'en microscopie FTIR (100 x 100 μm), ce qui peut limiter l'accès à certains détails fins des œuvres. Les informations obtenues en ATR et en μFTIR seront également exploitées afin d'aider à l'interprétation des données acquises avec cet appareil portable.
- Fourier Transform Near Infrared Fibre Optic Reflectance Spectroscopy (FT-NIR FORS) : les analyses sont réalisées dans le proche infrarouge sans contact et *in situ* grâce à l'emploi de fibres optiques. Cependant les spectres obtenus dans le proche infrarouge présentent des bandes plus larges correspondant à des combinaisons (additions) et des harmoniques (multiplications) des vibrations fondamentales observables dans le moyen infrarouge. Dans ce cas, les informations obtenues en ATR sur les nombres d'onde des bandes fondamentales nous aident également à interpréter les données.
- L'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge (HSI SWIR) : l'avantage de la méthode est de pouvoir réaliser de « l'imagerie chimique ». Une image est obtenue à l'aide d'une caméra constituée de pixels. Pour chaque pixel, un spectre est enregistré. L'objectif est d'obtenir la distribution spatiale d'espèces chimiques à partir de la signature infrarouge enregistrée. Les spectres obtenus avec le FT-NIR FORS nous permettront d'aider à la compréhension des données hyperspectrales.

Avant d'entrer dans le vif du sujet et des résultats analytiques, une remarque sur l'interprétation des résultats nous semble nécessaire. L'objectif ici n'est pas de caractériser

complètement les molécules, mais d'identifier des bandes caractéristiques de chaque composé pour pouvoir être capable de les discriminer lors des analyses sur les œuvres. En effet, les pigments et colorants organiques peuvent être composés soit d'une seule molécule colorante (chromophore) comme pour l'indigo ou les colorants synthétiques, soit d'une multitude de molécules, participant ou non à la couleur finale. D'autre part, les molécules organiques sont des composés complexes, comprenant de nombreux groupements chimiques susceptibles d'être détectés en infrarouge. Les molécules des chromophores principaux pour chaque composé organique étudié sont disponibles en annexe 1. Par conséquent, attribuer précisément les bandes des matériaux organiques est une tâche ardue qui ne saurait certainement pas être complète et exhaustive. Les bandes infrarouge seront parfois attribuées à certaines molécules, mais dans la plupart des cas, elles ne pourront être assignées qu'à des groupements chimiques spécifiques, sans préciser la molécule responsable.

III.1.1. Matériaux isolés

a. Papiers et liant

Nous avons étudié en premier lieu la signature spectrale du papier et de l'amidon de riz, dénominateurs communs de toutes les impressions colorées des estampes *ukiyo*-e.

Plusieurs papiers de compositions et de préparations différentes ont été analysés. Ils présentent tous, plus ou moins, la même signature spectrale (Figure III.1). Quelques modifications sont perceptibles en moyen infrarouge avec la présence de bandes mieux définies dans certains massifs, comme pour celles des vibrations d'élongation des liaisons OH entre 3600 et 3000 cm^{-1} (Figure III.1.a. papier Whatman ou K78 par exemple) ou encore de légers décalages de bandes.

Le papier et l'amidon donnent des spectres assez similaires dans le proche et le moyen infrarouge spécifiques des glucides (Figure III.1). Dans le moyen infrarouge, les bandes principales les plus intenses sont attribuées aux absorptions des liaisons glycosidiques (ν(C-O-C), 1200 – 1100 cm^{-1}), des liaisons OH (ν(OH), 3600 – 3200 cm^{-1}) et des liaisons CH (ν(CH), vers 2900 cm^{-1} ; δ(CH), 1450 - 1200 cm^{-1})(Figure III.1.b) [Fan *et al.*, 2012 ; Garside & Wyeth, 2003]. Dans le proche infrarouge, les spectres de l'amidon de riz et des papiers présentent également des bandes dues aux liaisons OH, CH et CO : entre 7000 et 6200 cm^{-1} (2ν(OH)) et vers 5180 cm^{-1} (ν(OH)+ δ(OH)), principalement attribuées à l'eau adsorbée, et entre 5000 et 4400 cm^{-1} (ν(OH)+ δ(CO)) (Figure III.1.a). Les bandes les plus discriminantes entre le substrat papier et le liant amidon peuvent être localisées dans la région des vibrations des liaisons CH. Les spectres du papier disposent de bandes à 4275 cm^{-1} (ν(CH)+δ(CH)), autour de 5600 cm^{-1} (2ν(CH)) et d'autres combinaisons situées entre 4270 et 4000 cm^{-1}. Le spectre de l'amidon de

riz révèle des bandes à 4775 cm^{-1}, entre 6000-5600 cm^{-1} (2ν(CH)) et centrée à 4310 cm^{-1} (bandes de combinaison des liaisons CH) [Workman & Weyer, 2012].

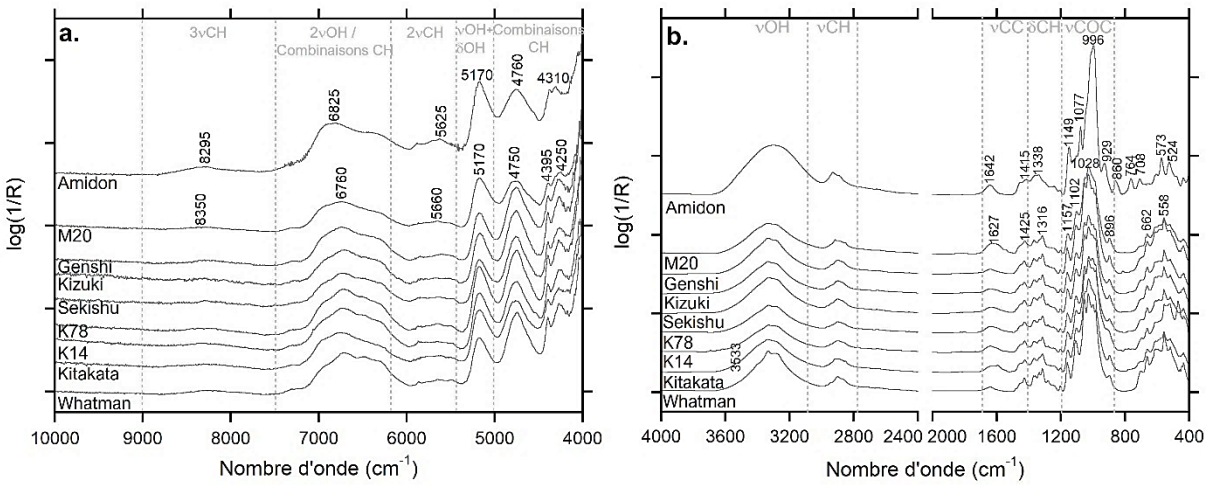


Figure III.1. Spectres normalisés de quelques papiers de référence de compositions différentes et de l'amidon de riz utilisé pour les nuanciers de référence : a. spectres FT-NIR FORS ; b. spectres ATR.

b. Caractérisation des matériaux colorants organiques

La liste des matériaux colorants organiques potentiellement employés dans les estampes *ukiyo-e* est relativement fournie et comprend des matériaux colorants sous forme de poudre de pigments ou de colorants, d'origine naturelle (plantes, animaux) ou synthétique (Tableau III.1).

Tableau III.1. Liste des matériaux colorants organiques étudiés

PIGMENTS	NOM LATIN	PRINCIPE(S) COLORANT(S)	FAMILLE CHIMIQUE [CARDON, 2014]	
Indigo*	*Indigofera tinctoria*	Indican	Indigoïde	Naturel
Commeline	*Commelina Communis*	Commélinine	Flavonoïdes (anthocyane)	
Sang de dragon•	*Daemonorops draco*	Dracorubine, dracorhodine	Flavonoïdes (néoflavone)	
Bois de Sappan	*Caesalpinia sappan*	Braziline (> braziléine)	Flavonoïdes (homoisoflavonoïde)	
Garance	*Rubia tinctorium*	Alizarine, purpurine, munjistine	Anthraquinones	
Cochenille•	*Coccus cacti*	Acide carminique	Anthraquinone	
Carthame rouge	*Carthamus tinctorius*	Carthamine	Quinones (quinochalcone C-glucoside)	
Gomme-gutte•	*Espèce Garcinia*	Acide gambogique	Flavonoïde (xanthone)	
Sophora	*Sophora japonica*	Rutine	Flavonoïdes (flavonol)	
Miscanthus	*Miscantus tinctorius*	Lutéoline	Flavonoïdes (flavone)	
Curcuma•	*Curcuma longa L.*	curcumine	Curcuminoïdes	
Gardénia	*Gardenia jasminoïdes*	Crocétine (*all-trans*-crocine)	Caroténoïdes	
Amur cork tree	*Phellodendron amurense*	Berbérine, Palmatine	Alcaloïdes	
Carthame jaune	*Carthamus tinctorius*	Safflor jaune A et B, safflomine A et C, hydroxysafflor jaune A	Quinones	
Eosine Y		Xanthène	Aniline	Synthétique
Fuchsine basique		Triaryl-méthane	Aniline	
Fuchsine acide		Triaryl-méthane	Aniline	
Ponceau 4R		Naphtol	Azoïque	
Violet de cristal		Triaryl-méthane	Aniline	
Violet de méthyle		Triaryl-méthane	Aniline	

i. Bleus

Deux bleus organiques ont été traditionnellement utilisés dans les estampes *ukiyo-e* : l'indigo et la comméline commune.

En ce qui concerne l'indigo, le spectre PIR présente plusieurs bandes entre 6000 et 4500 cm^{-1}. La bande observée à 5980 cm^{-1} est attribuée à la première harmonique des vibrations d'élongation des liaisons CH. Des combinaisons des vibrations des liaisons CH sont certainement à l'origine des nombreuses bandes entre 4700 et 4000 cm^{-1}. La bande à environ

* Ces pigments, fournis sous forme de poudre par Kremer et Ôkhra (voir tableau II.2), ont fait l'objet d'analyses élémentaires au MEB-EDS (Low Vacuum, 20 Pa, Mode électrons rétrodiffusés) afin de vérifier leur pureté et de détecter d'éventuelles charges, notamment pour la cochenille de Kremer qui indique 60 % d'acide carminique (fixé sur sels d'aluminium ou de calcium). Le spectre EDS de la cochenille confirme les informations fournies puisqu'on détecte majoritairement la présence de calcium et d'aluminium, du soufre, du magnésium, du potassium et du sodium. La présence de soufre, d'aluminium, de potassium et de sodium peut indiquer l'emploi d'alun (potassique : $KAl(SO_4)_2.12H_2O$; sodique $NaAl(SO_4)_2.12H_2O$) dans la formulation du pigment. L'indigo contient du calcium, du silicium et d'aluminium. La présence de silicium et d'aluminium est attribué à l'ajout de kaolinite (confirmé par les analyses infrarouge). D'après les analyses élémentaires au MEB-EDS, la gomme-gutte, le sang-de-dragon et le curcuma ne contiennent pas de charges inorganiques.

4860 cm^{-1} est due à une combinaison des vibrations d'élongation et de déformation des liaisons NH [Tsiantos *et al.*, 2012]. Les bandes à 7065 et 4630 cm^{-1} ne sont pas attribuables à l'indigo, mais à la présence de kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) [Kokaly *et al.*, 2017] qui peut être employée comme charge afin d'augmenter la masse du pigment ou d'en modifier sa couleur. Dans le moyen infrarouge, le spectre de l'indigo présente des bandes autour de 3300 cm^{-1} et entre 3000 et 2800 cm^{-1} relatives aux vibrations d'élongation des liaisons N-H et C-H respectivement. Plusieurs bandes fines entre 1800 et 400 cm^{-1} sont également observées et notamment à 1630 cm^{-1} (ν(C=O)), à 1585 cm^{-1} (ν(CC) des cycles à 6 chaînons de la molécule d'indigo), le doublet à 1480 et 1460 cm^{-1} (combinaisons des modes d'élongation des liaisons C-C et de déformation des liaisons C-H). La molécule d'indigo est complexe, ce qui implique de nombreux modes de vibration des différents groupements, notamment des cycles à 5 ou 6 atomes de carbone (Figure III.2). La présence de cycles est à l'origine de nombreux modes de vibrations se traduisant par la présence de plusieurs bandes fines (pointées par des étoiles sur le spectre). Ces modes de cycle peuvent être couplés aux modes de vibration d'élongation ou de déformation des liaisons C – H (1482, 1460, 1317, 1298, 1191,1170, 752 cm^{-1}), C = O (1624, 1067, 697 cm^{-1}), C – N (1393, 1170, 1124 cm^{-1}) et N – H (1393, 1170, 1124 cm^{-1}) [Baran *et al.*, 2010].

Les mesures pour la comméline commune ont été plus limitées. En effet, la comméline seule se présente sous forme liquide, obtenu pour les analyses à partir d'un morceau d'*aobana-gami* plongé dans 60 µL d'eau ultra pure. Les mesures ont pu être réalisées en ATR, en déposant une goutte du liquide sur le cristal diamant et en attendant qu'il sèche complètement. Pour les analyses en µFTIR et en FT-NIR FORS, la même procédure a été suivie en déposant le liquide bleu sur des lames concaves en verre. Après séchage, le résidu sec a été gratté. Cependant, la faible quantité de matière a rendu les analyses impossibles. Seuls les spectres de référence en ATR sont exploitables. La molécule de commélinine est une molécule complexe formée de trois molécules de malonylawobanin (anthocyane), de trois molécules de flavocommelin (flavones) et de deux atomes de magnésium (Annexe 1, « Comméline ») [Takeda, 2006]. Le spectre présente de très nombreuses bandes, mais est dominé par deux bandes à 1590 et 1400 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupement COO^- et un massif centré vers 1060 cm^{-1} attribuable aux vibrations ν(C-O-C)), ainsi que plusieurs bandes entre 1400 et 1200 cm^{-1} (δ(CH)) et à 778 et 528 cm^{-1} (Figure III.2). Dans le proche infrarouge, le spectre ATR permet d'observer trois bandes larges et peu intenses à 4350, 4700 et 5165 cm^{-1} dues aux liaisons OH et CH, trop larges pour être uniquement caractéristiques de la comméline.

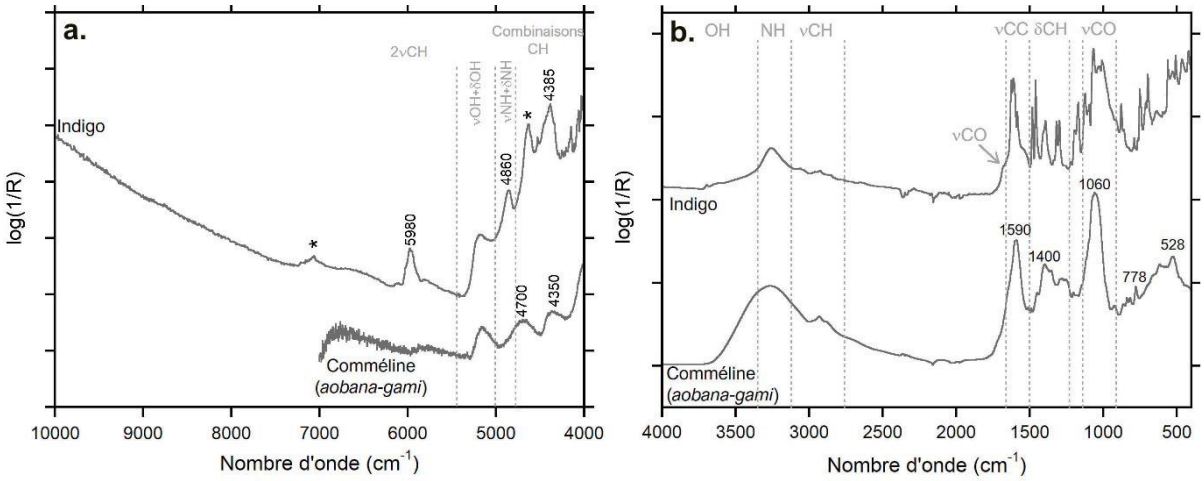


Figure III.2. Spectres infrarouge normalisés des bleus organiques : a. spectres FT-NIR FORS de l'indigo et ATR de la comméline ; b. spectres ATR de l'indigo et de la comméline. Les étoiles indiquent les bandes attribuées à la kaolinite.

ii. Rouges

Les colorants sous forme liquide (bois de sappan, garance) n'ont pas pu être analysés du fait de la trop faible quantité de matière une fois séchée sur une lame de verre. Les données en proche infrarouge sont obtenues en étendant le domaine analysé en ATR (jusqu'à 7000 cm^{-1}).

Sang de dragon et Sappan (flavonoïdes)

Le sang-de-dragon et le sappan sont tous deux des matériaux colorants de la famille des flavonoïdes. Nous avons extrait en laboratoire le colorant présent dans le bois de sappan avec de l'eau distillée. Le liquide est de couleur orangée, et tourne au rouge-rosé, nous laissant supposer que le liquide contient de la brasiline et sans doute de la brasiléine, formée au contact de l'air. Comme souligné par Oliveira *et al.* (2002) [de Oliveira *et al.*, 2002], les structures de la brasiline et de la brasiléine, contenues dans le bois de sappan, sont très proches d'autres rouges organiques naturels, comme la résine rouge Sang de Dragon. Les spectres en moyen infrarouge des deux rouges présentent d'ailleurs un aspect assez similaire.

Le spectre ATR du sang-de-dragon est caractérisé par de nombreuses bandes fines dans la « *fingerprint region* » (à 1600, 1516, 1500, 1463 cm^{-1}, 1364 et 1263 cm^{-1}) (Figure III.3). Cependant, l'attribution de ces différentes bandes est compliquée, étant donné que cette résine est un mélange complexe de diverses molécules organiques incluant les chromophores dracorubine et dracorhodine, mais également nombre d'autres composés [Gupta *et al.*, 2008 ; Edwards *et al.*, 2001]. L'attribution de certaines bandes infrarouge est proposée dans Koperska *et al.* (2011).

Le spectre ATR du sappan présente, outre la contribution de l'eau (3500 cm^{-1}), plusieurs bandes d'absorption dans la « *fingerprint region* ». Après comparaison avec le spectre de référence de la brasiline, certaines bandes du sappan sont situées aux nombres d'ondes de

celles du chromophore, comme les bandes à 1612, 1507 et 1447 cm^{-1}, correspondant aux modes d'élongation des liaisons C=C, et à 1163, 1118 et 1036 cm^{-1}. Par ailleurs, si le spectre du sappan ne présente pas les bandes fines et intenses du spectre du chromophore à basse fréquence, certaines bandes peuvent également être relevées comme étant présentes sur les deux signatures spectrales : 962, 883, 779, 740 cm^{-1} (Figure III.3).

Le spectre en proche infrarouge du sang-de-dragon présente des bandes très caractéristiques dues aux groupements CH, dont une structure à quatre bandes bien définies à 5970, 5890, 5805 et 5730 cm^{-1} (2ν(CH)). Des bandes sont également relevées entre 9000 et 8000 cm^{-1} (3ν(CH)), à environ 7300 cm^{-1} et entre 4350 et 4000 cm^{-1} (combinaisons CH). La bande intense à 4670 cm^{-1} est assignée à une combinaison de vibrations d'élongations CO et CH_2 [Workman & Weyer, 2012 ; Vagnini *et al.*, 2009]. Les informations en proche infrarouge obtenues en ATR sur le sappan permettent de relever uniquement trois larges bandes centrées à environ 5200, 4665 et 4400 cm^{-1}.

Garance & cochenille (anthraquinones)

Les spectres ATR enregistrés sur les liquides de garance (à pH différents, 6 et 9, obtenus en ajoutant de la lessive de cendres dans le but d'intensifier la couleur rouge du colorant) ne présentent peu (ou pas) de bandes communes avec les spectres références de l'alizarine et de la purpurine (spectres non montrés). La signature spectrale des chromophores est noyée dans la signature générale du colorant incluant l'eau et sans doute d'autres éléments végétaux issus de l'extraction à partir des racines (amidon, cellulose) comme en témoigne la bande intense à 1594 cm^{-1} et les larges massifs centrés à 1405 et à 1038 cm^{-1} (Figure III.3). Peu de bandes peuvent être relevées permettant de distinguer la garance des autres rouges naturels, dans le moyen infrarouge comme dans le proche infrarouge (Figure III.4).

Dans le cas de la cochenille, l'acide carminique est le principal composé. Le spectre PIR présente des bandes de faible intensité à 6955 cm^{-1} (2ν(OH)), entre 5900 et 5600 cm^{-1} (2ν(CH)) et à 4330 et 4260 cm^{-1} (ν(CH_2)+δ(CH_2)) (Figure III.4). L'acide carminique est présent sous sa forme de sel à cause de l'interaction avec des cations métalliques (Al^{3+} or Ca^{2+}) lors de la préparation de laque de cochenille. Le spectre MIR a confirmé cet état, car il montre des bandes relatives aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques du groupe COO sous sa forme ionique COO^-, à 1565 et 1390 cm^{-1} respectivement (Figure III.3). Les bandes autour de 1600 cm^{-1} sont associées aux élongations C=C (1636 et 1605 cm^{-1}), présentes notamment dans les cycles benzéniques de la molécule d'acide carminique, en association avec les bandes entre 1000 et 600 cm^{-1} (modes de déformation des cycles CC). Finalement, les bandes dues à la fonction glucose de l'acide carminique sont visibles vers 1350 cm^{-1} et entre 1100 et 1000 cm^{-1} (1077, 1046 and 1008 cm^{-1}) [Cañamares *et al.*, 2006].

Carthame (Quinone)

Les spectres PIR et MIR acquis sur la poudre de carthame rouge sont définis par une signature associée à celle des glucides, à cause de la présence de groupement glucose dans la molécule de carthamine (voir annexe 1, « Rouge de carthame »). Les bandes associées sont localisées principalement autour de 1000 cm^{-1} (liaisons glycosidiques), à 6900 cm^{-1} (2ν(OH)), vers 5180 cm^{-1} (ν(OH)+ δ(OH)) et entre 5000 et 4400 cm^{-1} (ν(OH)+ δ(CO)). Des bandes d'intérêt sont également notées dans le MIR à 1736 cm^{-1}, attribuable aux vibrations d'élongation C=O et à 1603, 1576 et 1543 cm^{-1}.

Dans le proche infrarouge, la discrimination entre le carthame et les rouges à anthraquinones (garance et cochenille) est plus complexe, car leurs bandes principales sont à des positions similaires à 5780, 4330 et 4250 cm^{-1} et sont expliquées par la présence de la fonction glucose dans les deux chromophores (carthamine, acide carminique, résidus végétaux des racines de garance).

Synthétiques (colorants azoïque et à l'aniline)

Les quatre colorants organiques synthétiques sélectionnés présentent des spectres ATR avec de nombreuses bandes d'absorption fines caractéristiques.

Les deux fuchsines présentent plusieurs bandes entre 3500 et 3000 cm^{-1} dues aux vibrations des liaisons NH. Au contraire, dans cette zone l'éosine n'a qu'une bande fine à 3466 cm^{-1}. Le spectre du Ponceau 4R présente des bandes d'absorption dues aux liaisons OH et CH (Figure III.3).

Les principales bandes caractéristiques se situent entre 1800 et 400 cm^{-1}. Le colorant azoïque Ponceau 4R possède des bandes intenses à 1629, 1488, 1422, 1040, 835, 682 et 654 cm^{-1}. Elles sont associées à des bandes larges dans le proche infrarouge à 6990, 5980 et 5170 cm^{-1}. Une bande fine caractéristique, mais de faible intensité, est relevée à 4675 cm^{-1} (Figure III.4).

Les colorants à l'aniline possèdent des spectres différents. Les fuchsines sont principalement caractérisées par de multiples absorptions entre 3600 et 3100 cm^{-1} (absorptions des liaisons OH et NH) et entre 1650 et 1450 cm^{-1} (1622, 1578, 1538, 1479 cm^{-1} pour la fuchsine acide ; 1630, 1569 et 1460 cm^{-1} pour la fuchsine basique), associés à de larges massifs (centrée à 1170 et 1019 cm^{-1} pour la fuchsine acide ; à 1316 et 1153 cm^{-1} pour la fuchsine basique). L'éosine se distingue par une bande fine à 3466 cm^{-1} et de multiples bandes fines dans la « *fingerprint region* » dont les plus intenses se situent à 1750, 1643, 1419, 1209, 1114, 906, 871, 745, 695, 613 et 571 cm^{-1} (Figure III.3).

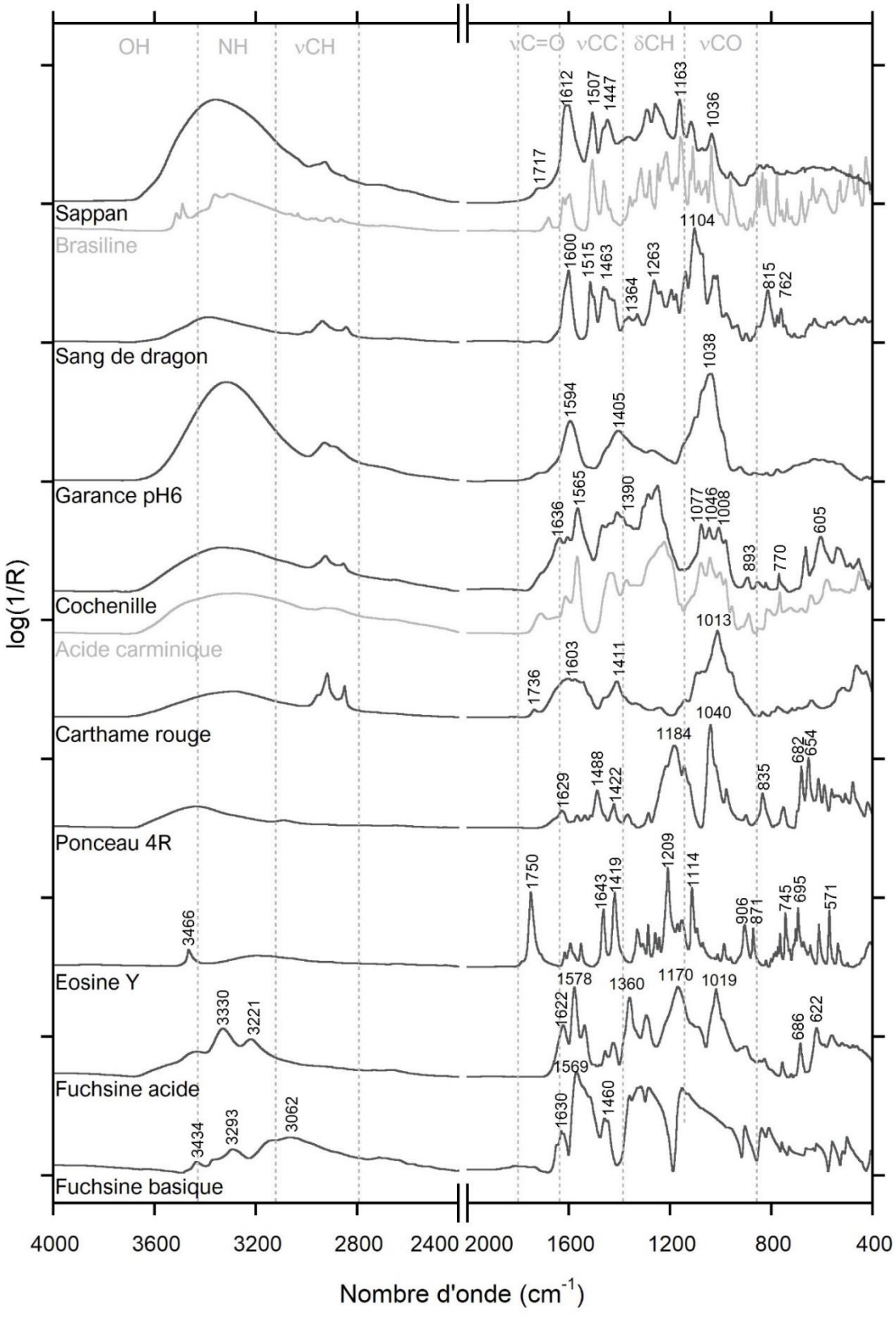


Figure III.3. Spectres ATR normalisés des rouges organiques de référence et de certains chromophores associés (brasiline et acide carminique).

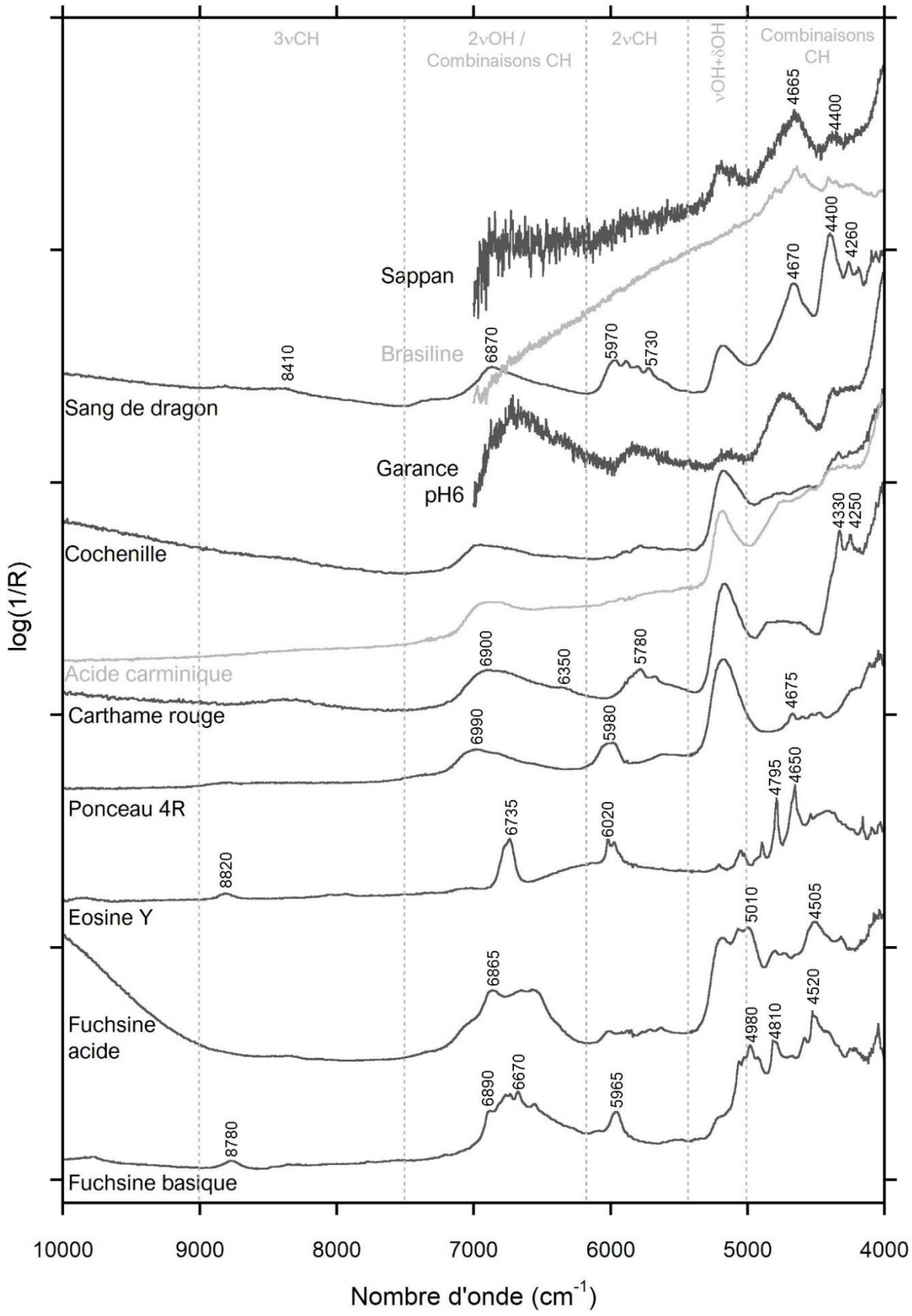


Figure III.4. Spectres FT-NIR FORS normalisés des rouges organiques de référence et de l'acide carminique, spectres ATR normalisés du bois de sappan, de la garance et de la brasiline.

iii. Jaunes

Jaunes à flavonoïdes (Gomme-gutte, Sophora, Miscanthus)

Dans le moyen infrarouge, le spectre de la gomme-gutte montre des bandes à 1736, 1688, 1631 et 1592 cm^{-1}, dues aux vibrations d'élongation des groupements C=O de l'acide gambogique [Chen *et al.*, 2016]. Ces quatre bandes intenses et fines dans le moyen infrarouge peuvent s'avérer de bons marqueurs d'identification pour ce pigment jaune. De nombreuses autres bandes sont présentes entre 1600 et 400 cm^{-1} attribuables à l'acide gambogique (Figure III.5). La signature en proche infrarouge de la gomme-gutte est principalement caractérisée par des bandes d'absorption dues aux liaisons CH. Les première et seconde harmoniques des vibrations d'élongation CH sont observées à respectivement 5890 et 5840 cm^{-1} et vers 8435 cm^{-1} (Figure III.6). Des bandes de combinaison impliquant des groupes CH sont localisées à environ 6860 cm^{-1} et entre 4350 et 4000 cm^{-1}, dont la bande caractéristique à 4335 cm^{-1} également présente sur la signature spectrale ATR de l'acide gambogique. Finalement, les larges bandes d'absorption observées entre 7000 et 6200 cm^{-1} sont attribuées à la première harmonique des vibrations d'élongation OH.

Le sophora et le miscanthus, au contraire de la gomme-gutte, ne présentent pas de bande intense et fine. Leurs signatures spectrales dans le moyen infrarouge sont dominées par les absorptions caractéristiques des glucides composées de trois massifs d'absorption centrés à environ 1600 cm^{-1} (1604 cm^{-1} pour le miscanthus, 1586 cm^{-1} pour le sophora), 1400 cm^{-1} (1403 cm^{-1} pour le miscanthus, 1394 cm^{-1} pour le sophora) et entre 1100 et 1000 cm^{-1} (1073 cm^{-1} pour le miscanthus, 1069 cm^{-1} pour le sophora) caractéristiques des liaisons glycosidiques (ν(C-O-C)). Les chromophores spécifiques de ces deux jaunes ne contiennent pas de groupement glucose. Ces bandes d'absorption sont certainement dues à la présence d'autres éléments d'origine végétale (contenant de la cellulose, de l'amidon) également extraits avec les colorants. Dans le proche infrarouge, les spectres montrent de larges bandes, peu intenses, et non spécifiques des colorants jaunes étudiés (Figure III.6).

Curcuma (Curcuminoïdes)

Les spectres infrarouge du curcuma présentent de nombreuses absorptions relatives à la signature des glucides, certainement dues à la présence majoritaire d'amidon dans les racines de curcuma. Les vibrations d'élongation OH (vers 3300 cm^{-1}), vibrations des groupes CH (élongations autour de 2900 cm^{-1}, déformations entre 1500 et 1200 cm^{-1}) et une bande intense et principale centrée à 1000 cm^{-1}, spécifique des glycosides (vibrations d'élongation CO) ont été recensées. Cependant, des bandes supplémentaires sont observables dans le moyen infrarouge à 1631, 1604, 1513, 1430, 1371, 1284 et 1236 cm^{-1}, attribuées aux curcuminoïdes. Ces bandes sont spécifiques aux chromophores présents dans le pigment et attestent de son

identification directe, mais également de sa discrimination à l'égard de l'amidon de riz qui présente des bandes similaires à celles de l'amidon contenu dans la racine de curcuma.

Gardénia (Caroténoïdes), Amur cork tree (Alcaloïdes) et Carthame jaune (Quinone)

Comme pour le miscanthus et le sophora, ces trois jaunes végétaux ont une signature infrarouge dominée par les absorptions caractéristiques des glucides composées de trois massifs d'absorption centrés à environ 1600 cm^{-1}, 1400 cm^{-1} et entre 1100 et 1000 cm^{-1} caractéristiques des liaisons glycosidiques (ν(C-O-C)) (Figure III.5). Les signatures en proche infrarouge sont constituées de trois larges bandes. La seule exception est pour l'*amur cork tree* qui dispose également de deux bandes fines, mais de faibles intensités à 4370 et 4230 cm^{-1} (Figure III.6). Dans le moyen infrarouge, de petites différences peuvent également être notées. Le spectre du gardénia possède une bande à environ 1700 cm^{-1} ainsi que trois petites bandes à 893, 832 et 767 cm^{-1}. Des bandes à 1508, 1386, 1363, 1340 et 610 cm^{-1} sont relevées pour l'*amur cork tree* (Figure III.5).

Néanmoins, comme précédemment, les chromophores spécifiques de ces jaunes ne contiennent pas de groupement glucose. Ces bandes d'absorption sont certainement dues à la présence d'autres éléments d'origine végétale (contenant de la cellulose, de l'amidon ou du sucre comme pour le jus du fruit de gardénia), également extraits avec les colorants.

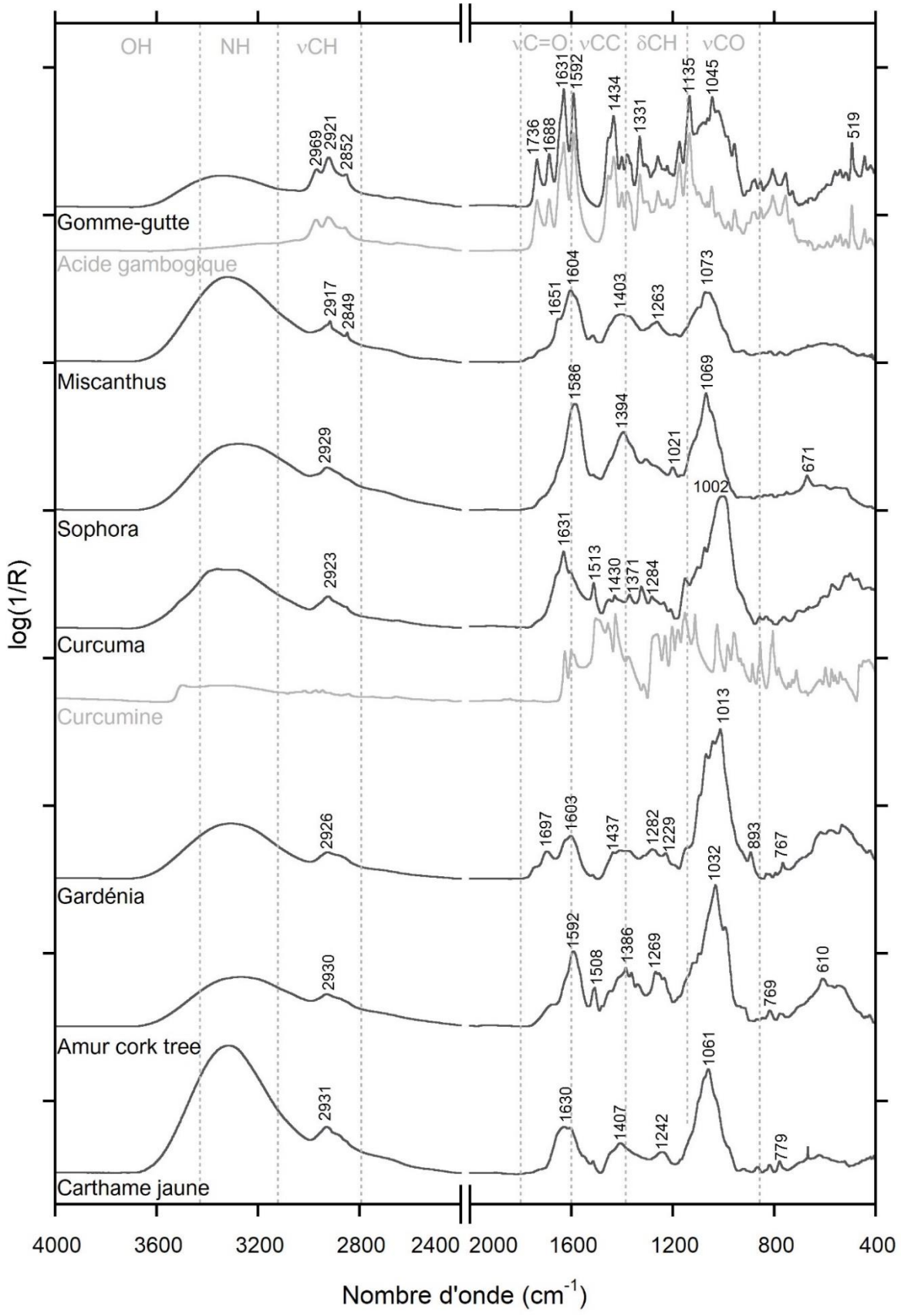


Figure III.5.Spectres ATR normalisés des jaunes organiques de référence et de certains chromophores associés (acide gambogique, curcumine).

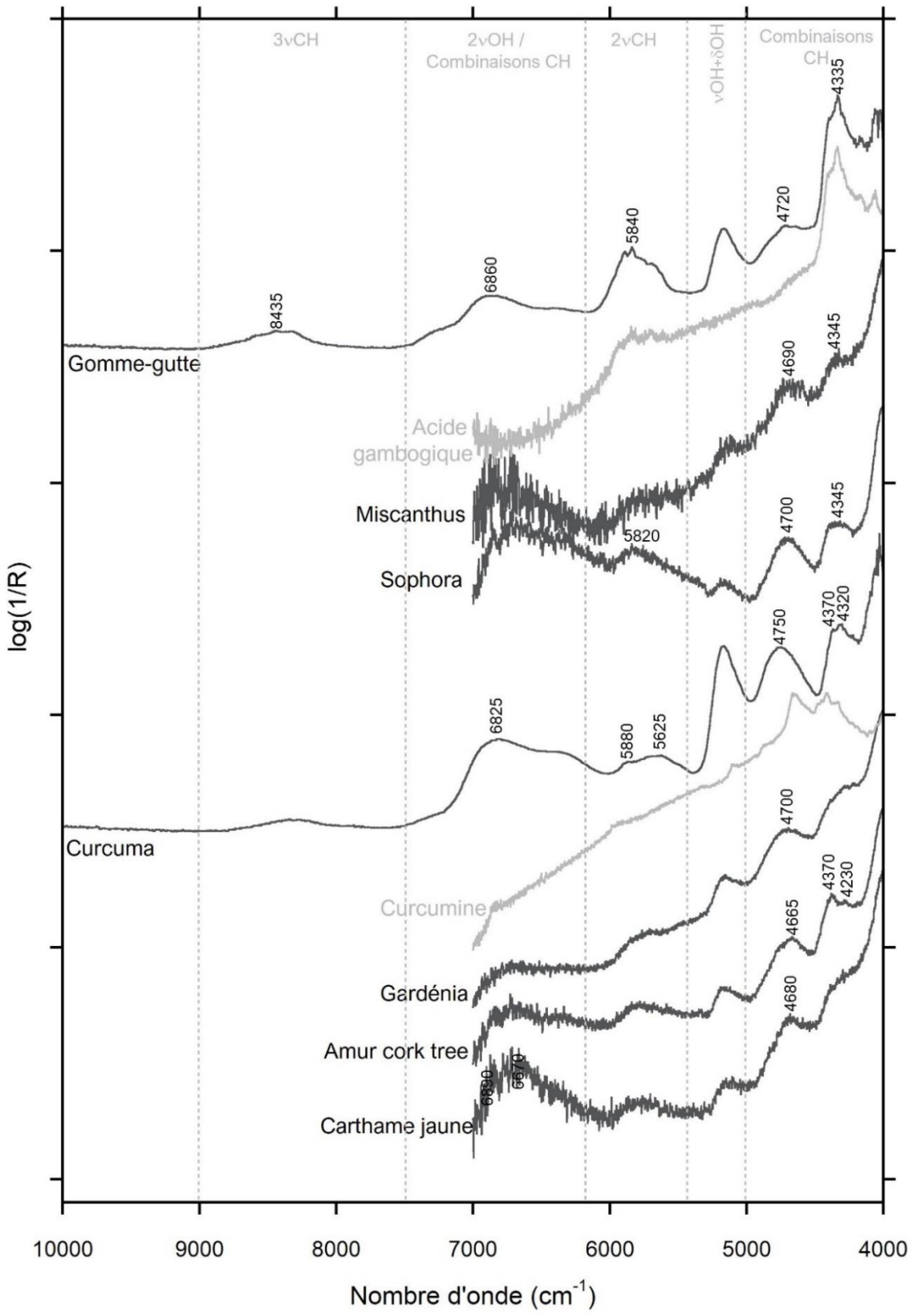


Figure III.6. Spectres FT-NIR FORS normalisés jaunes de la gomme-gutte et du curcuma de référence, spectres ATR normalisés des jaunes organiques sous forme liquide (miscanthus, sophora, gardénia, amur cork tree et carthame) et des chromophores de référence (acide gambogique et curcumine).

iv. Violets

Deux violets organiques sont considérés dans ce travail : les violets synthétiques à l'aniline. Les molécules des composants sont très proches de celles des fuchsines vues précédemment et la différence entre les deux molécules de violet réside dans la présence d'un groupement CH_3 supplémentaire pour le violet de cristal (molécules en annexe 1, « Violets synthétiques). Leurs spectres présentent donc de fortes similarités.

Les deux violets présentent des spectres similaires dans le proche et le moyen infrarouge. Sur les spectres ATR, les principales bandes sont situées à environ 1575, 1350, 1155, 938 et 721 cm^{-1} (Figure III.7). Néanmoins, le violet de méthyle présente des bandes supplémentaires à 3194 et 1714 cm^{-1}. En proche infrarouge, les spectres présentent des bandes principales à environ 4380 et 5880 cm^{-1}. Le violet de cristal possède une bande fine à environ 4355 cm^{-1} tandis que pour le violet de méthyle, une bande est présente à 4385 cm^{-1}. Dans le cas du violet de cristal, le spectre a été obtenu sur les résidus secs du colorant sous forme liquide. Les bandes larges à environ 5140 et 6900 cm^{-1} sont dues à la présence d'eau et ne sont pas caractéristiques du colorant.

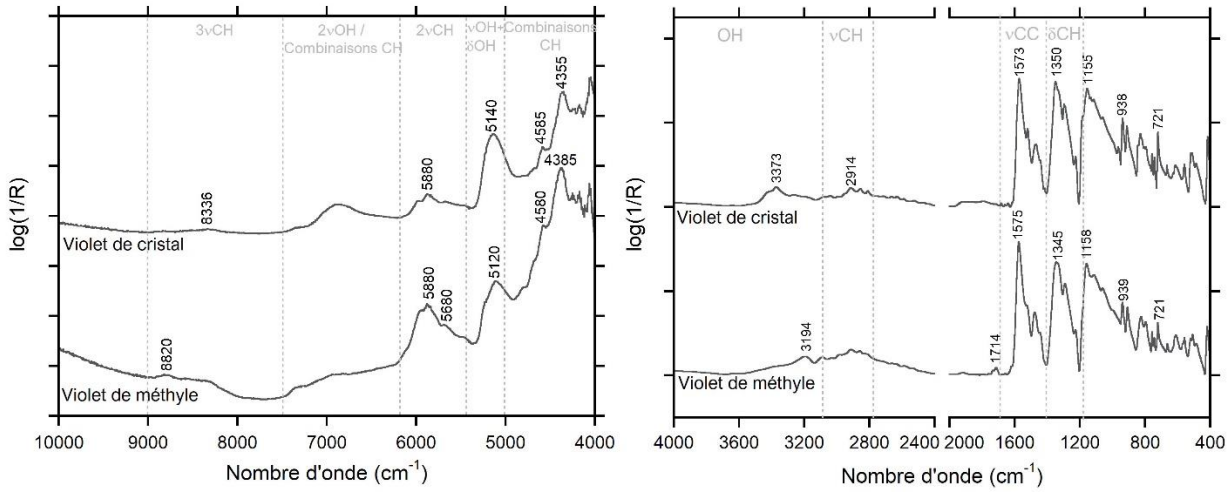


Figure III.7. Spectres infrarouge de référence des violets synthétiques : a. Spectres FT-NIR FORS normalisés ; b. spectres ATR normalisés.

v. Post-traitement spectral

Le proche infrarouge, comme attendu, fournit des bandes spécifiques supplémentaires, mais qui sont la plupart du temps larges, peu définies et comprenant de nombreux épaulements. Les bandes spécifiques de nombre de composés sont positionnées à peu près aux mêmes fréquences comme les molécules comprenant des groupements glucoses présents dans la cellulose, l'amidon, ou certains chromophores (papier, amidon, curcuma, cochenille, carthames rouge et jaune) (Figure III.1.a ; Figure III.4 ; Figure III.6). Le calcul de la seconde dérivée des spectres peut permettre de mettre en évidence certaines bandes plus spécifiques et

donc d'améliorer nos capacités d'identification des composés. Nous prendrons ici comme exemple six pigments organiques de référence (indigo, sang-de-dragon, carthame, cochenille, gomme-gutte et curcuma) en comparaison avec le papier et l'amidon. Le calcul de la seconde dérivée a été effectué en employant l'algorithme de Savitzky-Golay, qui inclut une étape de lissage et le calcul de dérivée afin de maintenir un rapport signal sur bruit acceptable. Un polynôme d'ordre 2 et une taille de fenêtre de 11 points pour le lissage ont été choisis. Les résultats sont présentés dans la Figure III.8 entre 4000 et 6500 cm^{-1}, zone qui contient le plus d'informations spectrales.

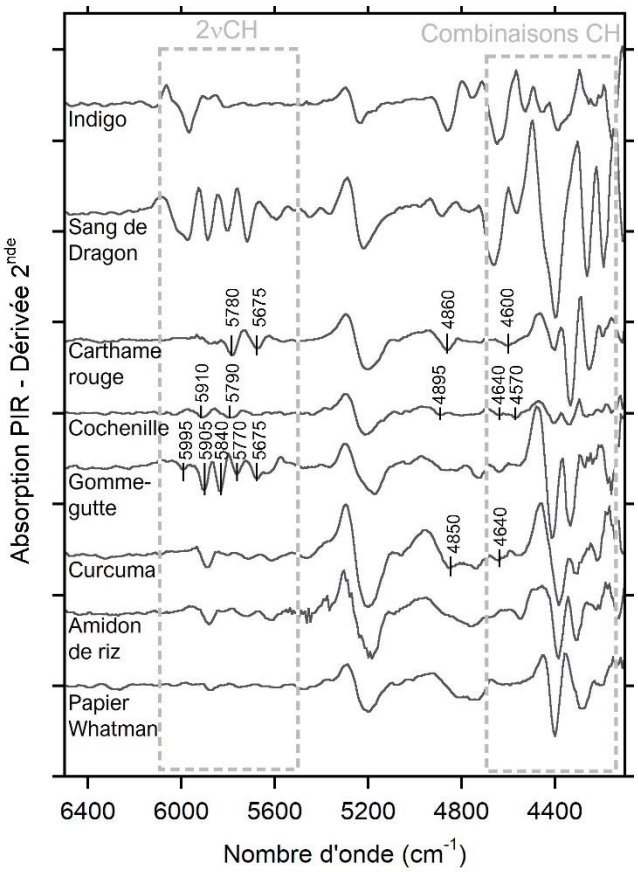


Figure III.8. Dérivées secondes (algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, 11 points) des spectres FT-NIR FORS de six pigments organiques, de l'amidon de riz et du papier Whatman

Les résultats obtenus sur l'indigo et le sang-de-dragon montrent que l'emploi de la seconde dérivée permet d'accentuer la présence de certaines absorptions. La signature en proche infrarouge de l'indigo comprend un multiplet autour de la bande à 5980 cm^{-1}, déjà observé (Figure III.2.a), à environ 6100, 6030 et 5890 cm^{-1}, associées à plusieurs bandes entre 4800 et 4000 cm^{-1} (4450, 4530, 4750 cm^{-1}). Dans le cas du sang-de-dragon, outre les bandes déjà relevées, la seconde dérivée permet de dégager la présence d'une bande (épaulement sur le spectre brut à 4570 cm^{-1}). Le même constat est établi pour la gomme-gutte et de nombreuses bandes sous-jacentes du massif centré à 5840 cm^{-1} (Figure III.6) sont dégagées à 5995, 5905, 5840, 5770 et 5675 cm^{-1} (Figure III.8) et une bande à 4410 cm^{-1}.

L'application de la dérivée seconde s'avère précieuse pour distinguer le carthame de la cochenille dans le proche IR, ce qui est difficile à partir des spectres bruts. En effet, les bandes principales sont dues à la présence de groupements glucose dans les chromophores et sont localisées à des positions similaires à 5780, 4330 et 4250 cm^{-1}. Les caractéristiques spectrales, localisées dans les régions attribuées aux vibrations des liaisons CH (carrés en pointillés dans la Figure III.8), sont centrées à différents nombres d'onde pour les deux pigments (à 5780, 5675 et 4600 cm^{-1} pour le carthame ; à 5910, 5790, 4640 et 4570 cm^{-1} pour la cochenille). Ce résultat est cohérent avec les positions respectives des vibrations d'élongation (3200 – 2900 cm^{-1}) et de déformation des liaisons CH (vers 1400 cm^{-1}) du carthame et de la cochenille dans les spectres ATR, qui présentent également de légères différences (Figure III.3).

Enfin, le spectre proche infrarouge du curcuma est très proche de celui de l'amidon de riz. La dérivée seconde permet de mettre en avant quelques différences entre les deux spectres à 4850 et 4640 cm^{-1} (bande également présente sur le spectre de la curcumine, Figure III.6), en plus de dégager clairement les deux bandes à 4370 et 4320 cm^{-1} (Figure III.8).

Le post-traitement spectral est donc un bon moyen d'extraire plus d'informations sur les matériaux colorants (augmenter le nombre de bandes caractéristiques connues), notamment dans le cas des données en proche infrarouge dont les spectres sont moins spécifiques que dans le moyen infrarouge.

c. À propos des pigments inorganiques

Certains pigments inorganiques présentent des bandes très caractéristiques dans le moyen et le proche infrarouge. Pour les pigments composés d'atomes lourds comme le cinabre (Hg, S), le minium (Pb) ou encore l'orpiment (As, S), les vibrations se situent à basse fréquence. Ils absorbent donc en dehors du domaine spectral du moyen infrarouge (<400 cm^{-1}). Les analyses en Raman sont généralement plus adaptées pour leur identification.

i. Blancs

Les deux blancs probablement employés dans les estampes sont des carbonates (de plomb ou de calcium) et présentent des bandes caractéristiques de ce groupement (Figure III.9).

Le spectre MIR du blanc de plomb présente plusieurs bandes plus ou moins intenses et fines. Il s'agit essentiellement des bandes du groupement carbonate situées à 1737 cm^{-1}, à 1391 cm^{-1}, à 1045 cm^{-1}, 768 et 690 cm^{-1} (Miliani *et al.*, 2012a). La bande à 3533 cm^{-1} correspond aux modes de vibration d'élongation des liaisons OH et indique la présence d'hydrocérusite.

Les bandes du carbonate de calcium (*gofun*) sont, quant à elles, situées à 1795, 1393, 872 et 712 cm^{-1}.

La kaolinite est un aluminosilicate qui peut être utilisé dans la préparation du papier ou comme charge de pigment. Elle peut être également présente en tant qu'impuretés dans les pigments minéraux comme les ocres. Le spectre en moyen infrarouge de la kaolinite présente des bandes spécifiques des aluminosilicates autour 1000 cm^{-1} : 1029 cm^{-1} (ν(SiOSi)), 1003 cm^{-1} (Si-O-Al) et 906 cm^{-1} (Al-O-H). Les bandes autour de 3600 cm^{-1} (3694, 3623, 3547 cm^{-1}) sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons OH [Montagner *et al.*, 2013]. La kaolinite présente également un spectre spécifique dans le proche infrarouge avec la présence de bandes relativement fines à 7185, 7074, 5225 et 4531 cm^{-1}.

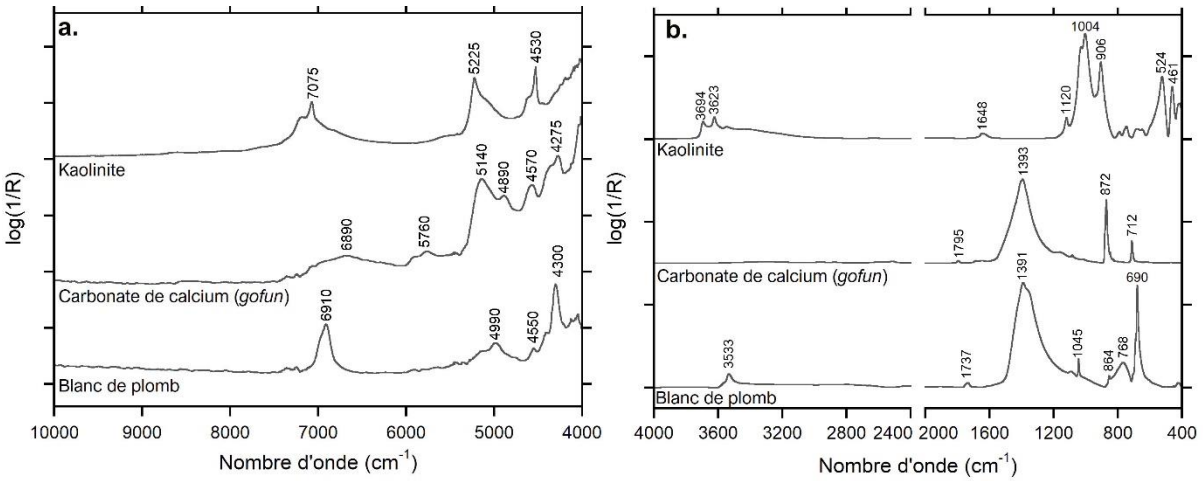


Figure III.9. Spectres infrarouge de référence des blancs inorganiques : a. Spectres FT-NIR FORS normalisés ; b. spectres ATR normalisés.

ii. Bleus

Les spectres PIR et MIR du bleu de Prusse, $Fe_4(Fe(CN)_6)_3.xH_2O$, présentent des signatures spectrales très spécifiques (Figure III.10). Dans le MIR, une intense bande à 2075 cm^{-1} est observée sur le spectre en ATR, attribuée à la vibration d'élongation ν(CN) [Kida & Kitada, 2010]. Des bandes plus fines, mais moins intenses sont également présentes à 1610, 1415, 605 et 495 cm^{-1}, respectivement associées aux vibrations de déformation *δ*(HOH), *δ*(OH), d'élongation *ν*(Fe–C) et de déformation *δ*(Fe–C≡N) [Nakamoto, 1997]. Des bandes caractéristiques sont également observées dans le proche infrarouge à 5230, 4915, 4780, 4664, 4225 et 4160 cm^{-1} associées à une large absorption entre 7000 et 11000 cm-1, se poursuivant vers la gamme du visible. La bande la plus intense à 4224 cm^{-1} peut être attribuée à une combinaison de bandes impliquant 2ν(C≡N) [Sut *et al.*, 2012].

Le spectre de l'azurite ($2CuCO_3.Cu(OH)_2$) présente une bande à 3425 cm^{-1} et plusieurs bandes dans la zone comprise entre 1800 et 400 cm^{-1}. Ces bandes correspondent aux bandes du groupement carbonate et aux liaisons impliquant le cuivre pour les basses fréquences (Figure III.10.b). La bande à 3425 cm^{-1}, correspondant aux vibrations d'élongations des liaisons OH, est caractéristique de l'azurite quand elle est couplée aux bandes du carbonate

CO_3^{2-}. Ces bandes sont : le massif centré autour de 1403 cm^{-1}, les bandes à 1090 cm^{-1}, le doublet à 830 – 814 cm^{-1} et le doublet à 769 – 741 cm^{-1} [Miliani *et al.*, 2012b]. La bande à 950 cm^{-1} est attribuée aux déformations O–H. Les bandes à basse fréquence à 493 et 448 cm^{-1} peuvent être dues aux élongations Cu–O et Cu–OH [Zaffino *et al.*, 2015]. La signature de l'azurite comprend deux bandes très intenses et caractéristiques situées à 4385 et 4260 cm^{-1}. Elles sont attribuées à des bandes de combinaison de vibrations des liaisons O–H [Miliani *et al.*, 2012b]. Une troisième bande est également présente vers 6690 cm^{-1}, caractéristique de l'azurite [Aceto *et al.*, 2014].

Le bleu outremer est un pigment synthétique qui doit sa couleur à la présence de soufre. Il contient des aluminosilicates de sodium polysulfurés (formule théorique : $Na_7Al_6Si_6O_{24}S_3$), proches de la lazurite du lapis-lazuli. La présence d'aluminosilicates ($AlSiO_4$) est à l'origine de la large bande autour de 965 cm^{-1} (Figure III.10). Les bandes à basse fréquence entre 400 et 500 cm^{-1} sont peut-être dues aux vibrations de déformation des liaisons SiOSi [Zaffino *et al.*, 2015], en association avec la bande proche infrarouge à 5230 cm^{-1} (Figure III.10.a) [Workman & Weyer, 2012]. Le bleu synthétique présente également les bandes de la kaolinite à 3620, 3650, 3668 et 3690 cm^{-1} dues aux liaisons OH, et dans le proche infrarouge à 7065 et 4527 cm^{-1}.

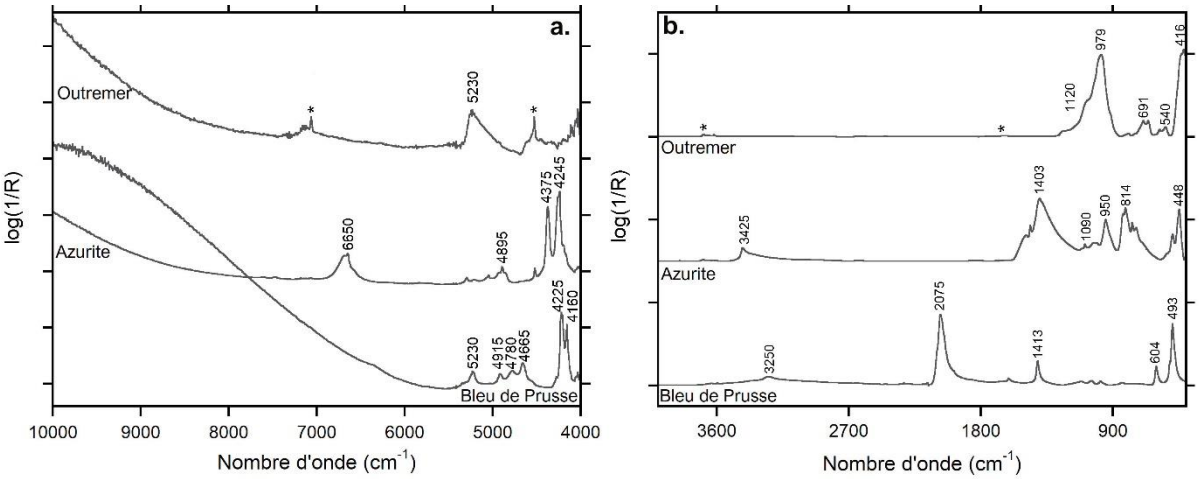


Figure III.10. Spectres infrarouge des pigments bleus inorganiques de référence : a. spectres FT-NIR FORS ; b. spectres ATR (les étoiles indiquent les bandes attribuées à la présence de kaolinite).

iii. Rouges et jaunes

Le minium, le cinabre et l'orpiment ne présentent pas de bande caractéristiques dans le proche et le moyen infrarouge. Pour les pigments inorganiques, seules les ocres rouge et jaune peuvent donc être détectées par infrarouge.

La couleur des ocres est conférée par des oxydes de fer. Dans le cas de l'ocre rouge, il s'agit d'hématite (Fe_2O_3), et de goethite (FeO(OH)) pour les ocres jaunes, présentes dans une matrice

argileuse et siliceuse. Le spectre de l'ocre rouge présente une large bande intense autour de 1031 cm^{-1} due aux élongations des liaisons Si–O–Si de la silice et des bandes à 3691 et 3620 cm^{-1} (élongations OH des ions hydroxyles) et à 534 cm-1 (liaisons Si–O–Al) (Figure III.11). Selon Bikiaris *et al.* (1999), ces bandes correspondraient à celle de la kaolinite. Les autres bandes principales du spectre sont attribuables au quartz : 1160, 797 cm^{-1} (vibration d'élongation des liaisons Si–O), 777 cm-1, 534 cm^{-1} (vibration de déformation des liaisons Si–O) et 447 cm^{-1} [Bikiaris *et al.*, 1999]. La spectroscopie ATR FTIR permet de reconnaître les éléments constituants d'une ocre : argile, silice (quartz). Cependant l'oxyde de fer à l'origine de la couleur de l'ocre n'est pas détecté dans le moyen infrarouge.

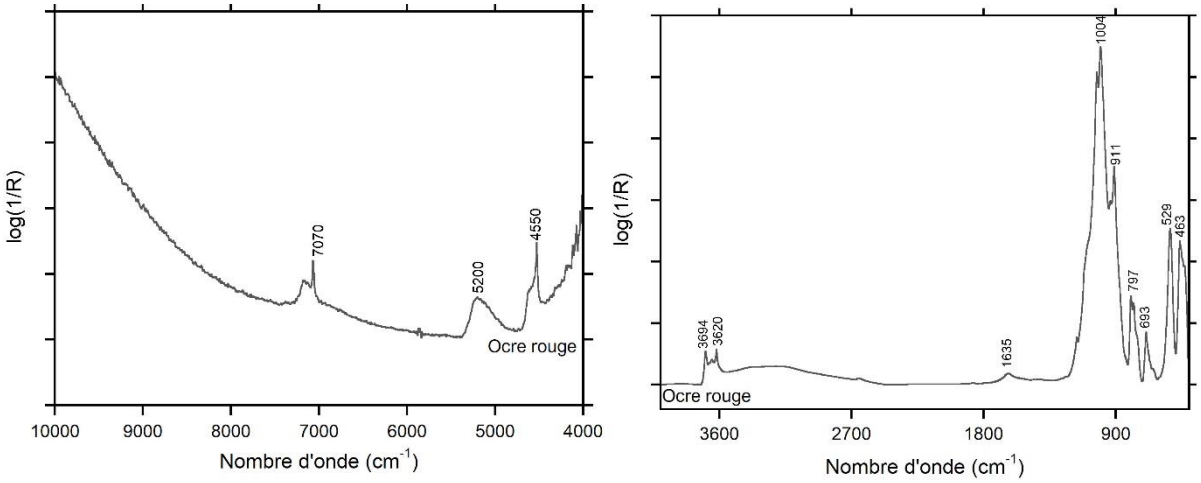


Figure III.11. Spectres FT-NIR FORS et ATR de l'ocre rouge de référence

iv. Verts

La malachite présente un spectre caractéristique permettant de l'identifier aisément. Les bandes présentes sur le spectre ATR sont dues principalement à l'ion CO_3^{2-} et aux vibrations des liaisons OH. Les bandes relatives à l'ion CO_3^{2-} sont situées à 1487, 1380, 1096, 866, 816 et 746 cm^{-1} (vibrations d'élongation). Les bandes correspondant aux vibrations des groupes OH sont situées à 3396 et 3308 cm^{-1} pour les vibrations d'élongation et à 1041 cm^{-1} pour les vibrations de déformation [Buti *et al.*, 2013]. Enfin à basses fréquences (570 502 cm^{-1}) se trouvent les bandes relatives aux vibrations des liaisons qui impliquent l'atome de cuivre (Cu-OH et Cu-O) [Zaffino *et al.*, 2015]. Le spectre obtenu en FT-NIR FORS présente des bandes peu intenses entre 4500 et 4000 cm^{-1}, avec notamment une bande à 4400 cm^{-1} due à des combinaisons et harmoniques des bandes fondamentales des groupes OH et $CO3^{2-}$ (Zaffino *et al.*, 2015). Nous pouvons également noter une allure de courbe particulière entre 11000 et 7500 cm^{-1} qui est caractéristique de la malachite et qui peut être employée pour l'identifier [Ricciardi *et al.*, 2013].

L'acétate de cuivre (vert de gris) présente des spectres caractéristiques dans l'infrarouge qui permettent de discriminer des autres pigments verts (malachite et chrysocolle dans notre cas).

Dans la littérature, les interprétations des spectres se focalisent sur les bandes intenses dues pour la plupart au groupe acétate (CH_3COO^-), c'est-à-dire les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupement COO (situées à 1595 cm-1 et 1418 cm^{-1}) et les vibrations de déformation du groupe méthyle (CH_3) [Buti *et al.*, 2013].

L'acétate de cuivre présente une large absorption entre 11000 et 7500 cm^{-1} associée à des bandes caractéristiques entre 7500 et 4000 cm^{-1}. Les bandes à 4430 et 4370 cm^{-1} seraient dues à des combinaisons des vibrations des liaisons CH. Une troisième bande principale apparaît à 5135 cm^{-1}, assignée à une bande de combinaison des vibrations des liaisons OH [Buti *et al.*, 2013]. Une deuxième bande est présente à 5035 cm^{-1}. Deux massifs bien définis sont présents entre 6000 et 5500 cm^{-1}. Les bandes pointées à 6000 et 5943 cm^{-1} pourraient provenir des liaisons CH et le massif entre 5800 et 5500 cm^{-1} indiquerait la présence d'eau [Buti *et al.*, 2013].

La chrysocolle est un silicate de cuivre. Le spectre ATR présente de nombreuses bandes caractéristiques, dont un massif centré à 982 cm^{-1} (ν(SiO) des silicates) (Figure III.12.b). Les bandes à basse fréquence pourraient être dues aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si [Zaffino *et al.*, 2015 ; Buti *et al.*, 2013]. D'autres bandes sont présentes à 3564, 3378, 1495 et 1390 cm^{-1}. Dans le proche infrarouge, la chrysocolle dispose de trois bandes d'absorption à 5250 cm^{-1} (vibrations des liaisons Si-O) [Workman & Weyer, 2012], 4415 et 4275 cm^{-1} (Figure III.12.a).

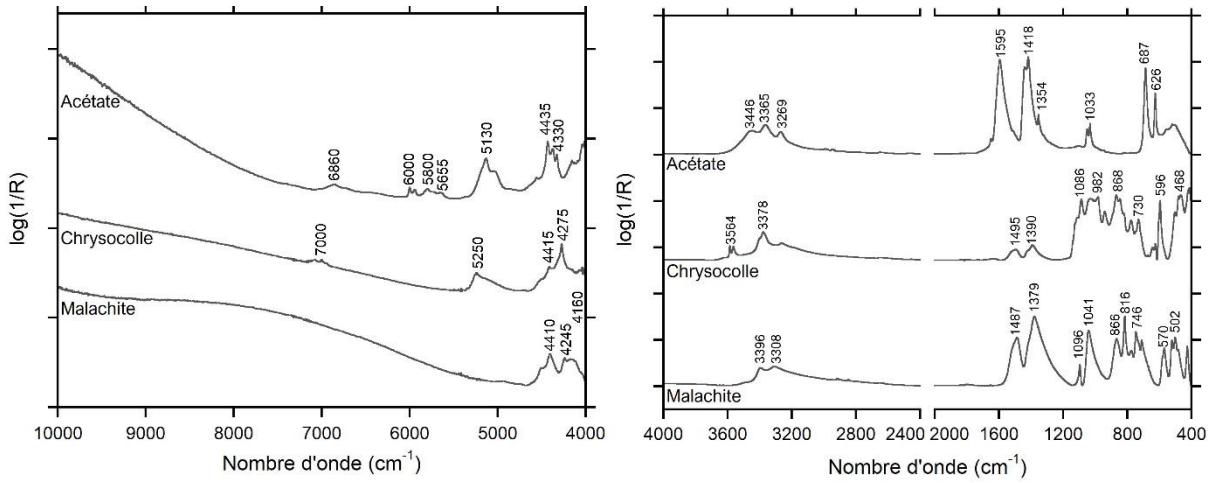


Figure III.12. Spectres infrarouge de référence des verts inorganiques : a. Spectres FT-NIR FORS normalisés ; b. spectres ATR normalisés.

À retenir

Les matériaux de référence (pigments, colorants, papiers, amidon) ont tous des signatures spectrales caractéristiques dans le moyen infrarouge, mais également dans le proche infrarouge.

Seuls quelques pigments inorganiques n'ont pas de signature dans l'infrarouge : orpiment, cinabre/vermillon, minium. Ils sont principalement constitués d'atomes lourds (Hg, S, As, Pb) dont les modes de vibration se situent à basses fréquences, en dehors des gammes spectrales considérées ici. Pour d'autres pigments inorganiques, il est également possible de mettre en évidence la présence des minéraux accessoires associés aux minéraux principaux (kaolinite, quartz, par exemple pour les ocres ou le lapis lazuli).

Concernant les pigments et colorants organiques, plusieurs points ont été relevés au cours de cette étude :

Certains pigments et colorants présentent de très nombreuses bandes, fines et intenses (indigo, gomme-gutte, curcuma, sang-de-dragon, rouges et violets synthétiques) dans le moyen et le proche infrarouge.

Pour les autres matériaux colorants, les signatures sont moins caractéristiques. Les bandes sont moins fines, moins nombreuses. La plupart des signatures sont dominées par un large massif centré autour de 1000 cm^{-1}, attribué aux liaisons glycosidiques (présence du groupe glucose sur certains chromophores – carthamine, acide carminique par exemple ; résidus de cellulose dus à l'extraction des colorants des plantes). Dans ce cas, les bandes dans le proche infrarouge sont peu informatives, car situées aux mêmes nombres d'onde et relativement larges.

III.1.2. Nuanciers

Disposer des signatures spectrales de tous les composés potentiellement présents dans les œuvres analysées n'est pas suffisant. En effet, comme nous l'avons déjà précisé, les estampes sont des objets composites. Le spectre enregistré est la superposition des spectres de tous les composés (papier, liants, pigments, charges) qu'il faut arriver à discriminer.

L'étape d'étude et d'analyses des données spectrales enregistrées sur des nuanciers de référence est de ce fait primordiale pour être en capacité de mettre au point une liste de bandes marqueurs spécifiques des divers composés. Les nuanciers, dont la préparation a été explicitée dans le chapitre II et la composition récapitulée dans le Tableau III.2, ont été analysés à l'aide des méthodes portables acquises ou développées récemment.

Le nuancier général nous a permis de dresser une base de données générale et d'effectuer la transition entre méthode d'analyse fixe de laboratoire (ATR, µFTIR) et appareil portable (pFTIR) dans le moyen infrarouge. Les nuanciers plus spécifiques ont vocation à se focaliser sur certaines limitations rencontrées, soit sur la difficulté d'identification des pigments et colorants organiques, soit afin de cerner les limites de détection des techniques à partir d'études de cas.

Tableau III.2. Récapitulatif des nuanciers de référence

NUANCIER	PAPIER	LIANT	APPRÊT	TYPE MATÉRIAU COLORANT	NOMBRE MATÉRIAUX COLORANTS
Nuancier général	100 % cellulose	Colle de riz		Organique/Inorganique	27
Nuancier Organique 1	*Kozo*	Colle de riz	*Dosa*	Organique	19
Nuancier Organique 2	100 % cellulose	Colle de riz	*Dosa*	Organique	19
Nuancier Organique 3	*Kozo*	Colle de riz		Organique	19
Nuancier Organique 4	100 % cellulose	Colle de riz		Organique	19
Nuancier Indigo	100 % cellulose	Colle de riz		Organique	1
Nuancier bleu de Prusse	100 % cellulose	Colle de riz		Inorganique	1
Nuancier Indigo-Bleu de Prusse	100 % cellulose	Colle de riz		Organique/Inorganique	2

a. Nuanciers général et organique

i. Remarques préliminaires à l'interprétation des résultats infrarouge

Distorsion des bandes d'absorption en moyen infrarouge en mode réflexion

Les mesures sur les divers nuanciers ont été réalisées à l'aide de méthodes non invasives et sans contact. Nous avons donc éliminé la technique ATR au profit des mesures en réflexion externe. Cependant, les résultats en réflexion sont généralement perturbés par la contribution de réflexions diffuse et spéculaire, ce qui se traduit sur les spectres par des inversions de bandes (pour les plus intenses) ou des déformations de bandes qui présentent alors un aspect « dérivatif ») [Miliani *et al.*, 2007 ; Bacci *et al.*, 2001]. Les spectres obtenus par réflexion externe sont donc plus complexes à interpréter que les spectres ATR.

Néanmoins, ces déformations n'altèrent pas les spectres entièrement. Si nous prenons les exemples du papier Whatman et de l'amidon de riz déposé sur papier, nous pouvons observer que ces perturbations (inversion) interviennent dans la gamme comprise entre 1200 et 850 cm^{-1} (Figure III.13.b). Cette zone est principalement dominée par l'intense bande associée aux glucides, centrée autour de 1000 cm^{-1} (liaisons glycosidiques) [Daher, 2012 ; Moura *et al.*, 2007]. Dans la région comprise entre 1800 et 1200 cm^{-1} (« *fingerprint region* »), les bandes fondamentales ne sont pas perturbées.

Superposition des signatures spectrales et influence du substrat papier

La spectroscopie infrarouge en mode réflexion n'est pas une méthode d'analyse de surface. Le rayonnement pénètre dans l'échantillon sur une profondeur de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du rayonnement incident (soit entre 1µm et 25 µm pour le proche et le moyen infrarouge). Par ailleurs, dans le cas du proche infrarouge, les coefficients d'absorption sont faibles (voir Annexe 3, équation 12). Les bandes sont donc moins intenses et la matière absorbe moins le rayonnement incident qui pénètre plus profondément dans l'échantillon. L'épaisseur de la zone sondée doit être prise en compte dans notre étude, notamment pour les estampes dont les couches colorées sont fines.

Ce phénomène se traduit sur les spectres acquis sur les zones colorées par l'omniprésence de la signature du papier et/ou du liant (amidon de riz) en plus des signatures spectrales des matériaux colorants. Sur le spectre µFTIR de l'indigo imprimé sur papier, peu de bandes spécifiques de l'indigo sont identifiables alors que de nombreuses bandes relatives au papier sont présentes (Figure III.13.b). Ce phénomène est d'autant plus important en proche infrarouge : les bandes de l'indigo ne sont pas identifiables à l'œil nu sur le spectre acquis sur le dépôt d'indigo du nuancier général (Figure III.13.a).

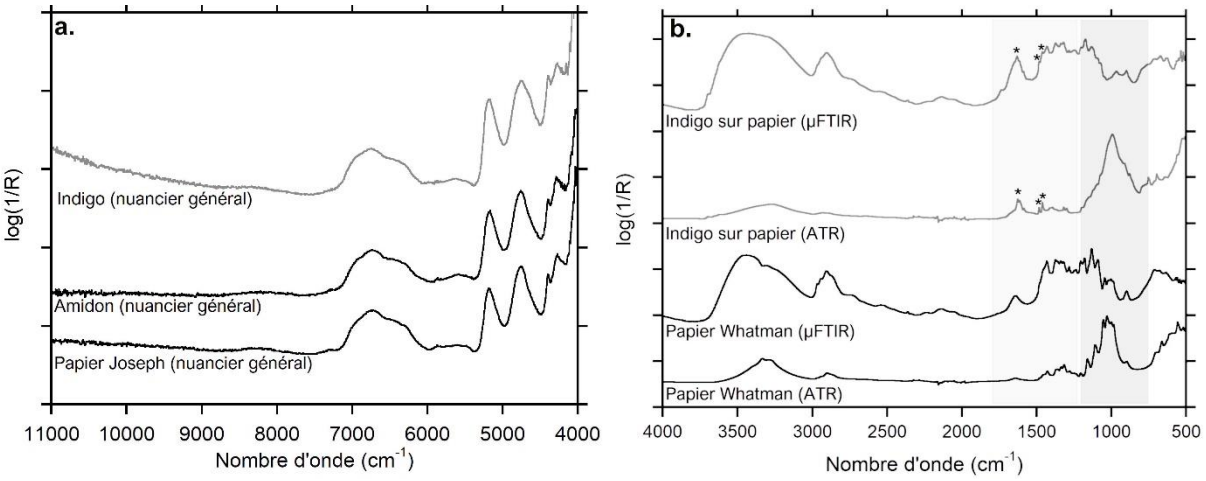


Figure III.13. a. Spectres FT-NIR FORS de l'indigo, de l'amidon et du papier Joseph du nuancier général ; b. spectres ATR et μFTIR normalisés de l'amidon de riz déposé sur papier et du papier Whatman de référence. Les étoiles indiquent les bandes spécifiques de l'indigo.

Comparaison des résultats obtenus en ATR, μFTIR et en pFTIR entre 2000 et 1200 cm-1

Dans le cadre de la stratégie analytique envisagée pour mettre en place des mesures en infrarouge sans contact et portable pour les estampes, plusieurs techniques d'analyse ont été envisagées (Figure II.8). En moyen infrarouge, la transition entre l'ATR (identification des bandes fondamentales, contact avec l'échantillon) et le FTIR portable (présence de perturbations spectrales, sans contact avec l'échantillon) passait par l'analyse des références en μFTIR afin de pouvoir comparer les données et évaluer la potentielle perte d'informations entre les diverses méthodes d'échantillonnage, et notamment entre le μFTIR et le pFTIR. En considérant la zone comprise entre 2000 et 1200 cm-1 qui ne semble pas affectée par les diverses distorsions spectrales, les résultats obtenus montrent que la perte d'information reste minime et n'empêche pas l'identification des bandes, quand cela est possible. Si nous reprenons l'exemple de l'indigo, les bandes fondamentales sont clairement identifiables sur le spectre ATR (Figure III.14.a). Le passage en mode réflexion externe se traduit par une signature spectrale du papier plus importante sur le spectre du dépôt d'indigo, sans pour autant empêcher l'identification des mêmes bandes caractéristiques (Figure III.14.b). Les données enregistrées avec le pFTIR sont plus bruitées et le doublet spécifique de l'indigo à 1317 et 1298 cm^{-1} n'est plus distingué dans le signal global (Figure III.14.c).

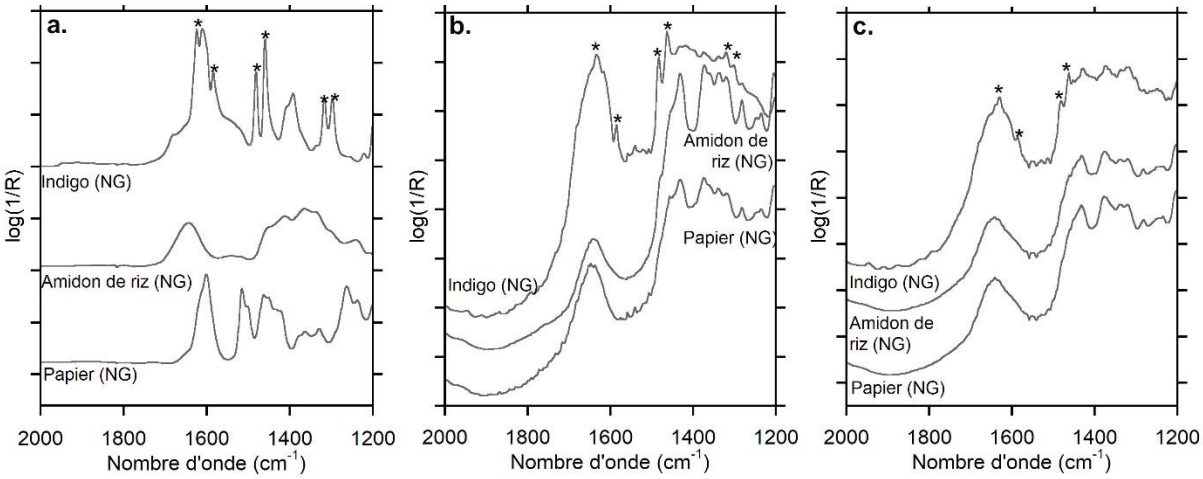


Figure III.14. Résultats dans le moyen infrarouge (2000-1200 cm^{-1}) sur les dépôts d'indigo et d'amidon du nuancier général (NG) et du substrat papier : a. données ATR ; b. données µFTIR ; c. données pFTIR. Les étoiles indiquent les bandes caractéristiques de l'indigo.

ii. Résultats obtenus en mesures ponctuelles (µFTIR et FT-NIR FORS)

Papiers

Deux papiers différents ont été employés pour réaliser les nuanciers : du papier *kozo* et du papier Joseph. Ils ont été analysés bruts et après apprêt au *dosa* (mélange de colle de peau et d'alun). Les spectres des deux papiers bruts sont sensiblement similaires avec une signature spectrale présentant les mêmes bandes d'absorption.

La présence de l'apprêt est perceptible sur les spectres enregistrés sur le papier dans le proche et le moyen infrarouge. Dans le moyen infrarouge, des modifications spectrales interviennent entre 1800 et 1400 cm^{-1}. Le spectre du papier présente une absorption unique centrée à environ 1640 cm^{-1}, principalement due à la présence de l'eau [Calvini *et al.*, 2006]. Le spectre du papier apprêté présente des bandes d'absorption à 1680 et 1566 cm^{-1} (Figure III.15), certainement dues à la colle de peau. En effet, les protéines présentent des bandes caractéristiques liées à la présence de liaisons peptidiques (amides I à III). Ces groupements principaux sont caractéristiques des protéines : le mode de vibration amide I, correspondant majoritairement au mode d'élongation des liaisons C=O le long de la chaîne polypeptidique ; le mode amide II, correspondant aux modes de déformation des liaisons N–H et d'élongation des liaisons C–N ; le mode amide III, correspondant aux modes de vibration de déformation des liaisons N–H et C–H. Elles se situent respectivement autour de 1650, 1550 et 1250 cm^{-1} [Della Gatta *et al.*, 2007].

Dans le proche infrarouge, les spectres des deux papiers bruts présentent également des bandes d'absorption similaires. La présence du *dosa* modifie ces signatures par la présence d'un épaulement vers 4600 cm^{-1} (combinaison de vibration d'élongation des modes amides I et II), associé à un léger décalage de la bande à 5190 cm^{-1} vers 5160 cm^{-1} (combinaison de

vibration d'élongation et de déformation des liaisons O–H) (Figure III.16). Ces caractéristiques spectrales sont attribuées à la colle de peau (matériau protéinique) et non au papier [Vagnini *et al.*, 2009]. L'alun ne présentant que de larges bandes dans le PIR, aux mêmes positions que le papier, son impact sur le spectre global est difficile à évaluer.

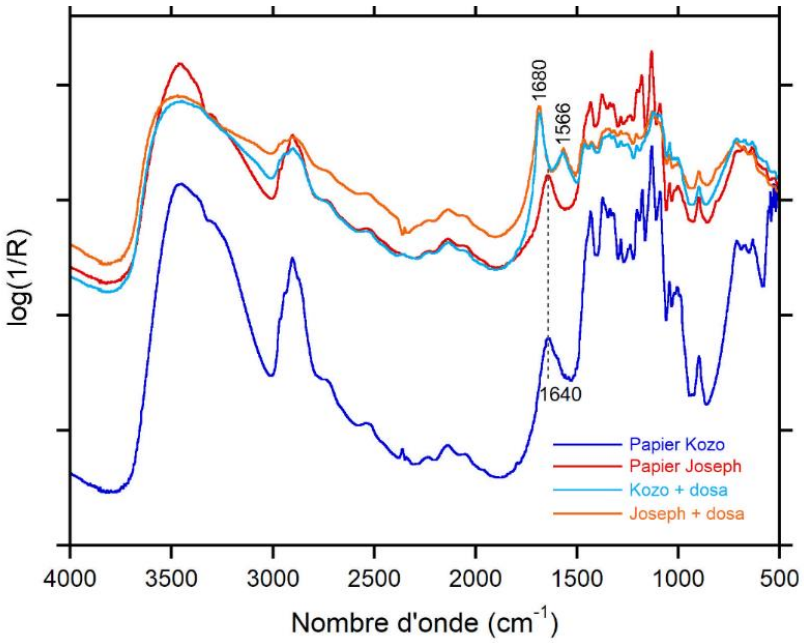


Figure III.15. Spectres MIR des papiers bruts (NB : le spectre du papier K78 a été enregistré avec le μFTIR, les autres avec le FTIR Alpha) et des papiers apprêtés au dosa.

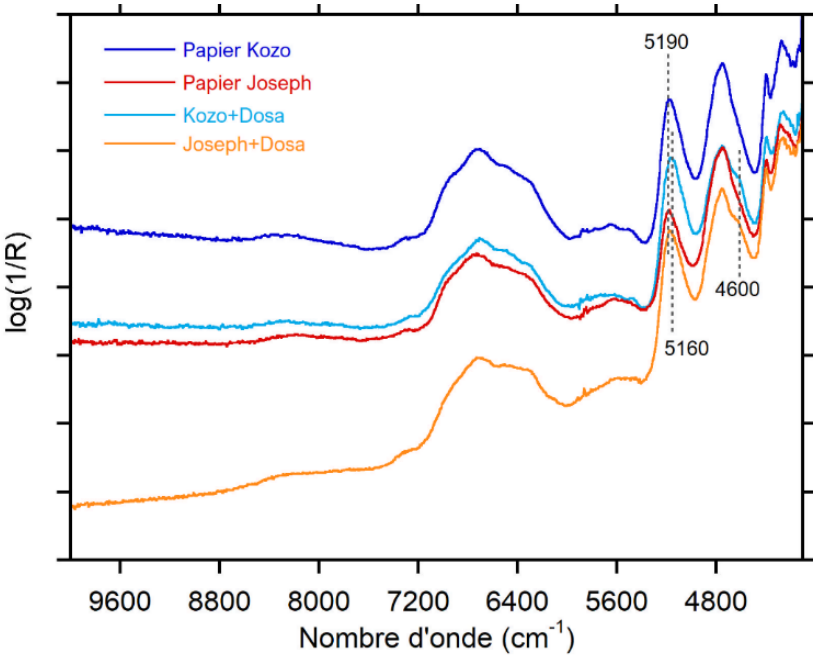


Figure III.16. Spectres PIR des papiers bruts et encollés.

Pigments inorganiques

Les spectres proche et moyen infrarouge des pigments inorganiques du nuancier général, malgré les distorsions et la présence de la signature spectrale du papier, présentent pour la plupart des bandes spécifiques ce qui permet de les identifier. Les pigments ne présentant pas de bandes caractéristiques en infrarouge sur les spectres des dépôts sur papier sont l'orpiment, le minium et le cinabre.

Dans le moyen infrarouge, une grande majorité des bandes pointées en ATR apparaissent inversées sur le spectre pFTIR (Figure III.17, indiquées par une étoile). Le bleu de Prusse reste identifiable grâce à l'intense absorption à environ 2090 cm^{-1}, même si elle est inversée, en association avec les bandes à 1610 et 1413 cm^{-1}. Le spectre du blanc de plomb présente également deux bandes caractéristiques, pointées en ATR, à 3540 et 1738 cm^{-1}. Des bandes non pointées en ATR sont observées pour les autres pigments à base de carbonates : à 2518 et 1795 cm^{-1} pour le *gofun*, à 2510, 2050 et 1860 cm^{-1} pour l'azurite, à 2540, 2075 et 1801 cm^{-1} pour la malachite. La présence de ces bandes s'explique par la rugosité de la surface des dépôts. Une partie du rayonnement réfléchi l'est de manière diffuse ce qui a pour conséquence l'augmentation de l'intensité des bandes de combinaison et d'harmonique. Ces bandes sont difficiles à interpréter, mais sont caractéristiques des matériaux analysés et ne subissent pas de déformation [Zaffino *et al.*, 2015 ; Buti *et al.*, 2013 ; Miliani *et al.*, 2012b ; Fabbri *et al.*, 2001a]. Une partie de ces bandes sont présentes sur le spectre du mélange d'azurite et de malachite (2510 et 2075 cm^{-1}).

Dans le cas des pigments à base de silicates (ocres, smalt, outremer et chrysocolle), aucune bande spécifique ne permet de les identifier directement. Leurs bandes fondamentales sont inversées et la bande principale, située à environ 1000 cm^{-1} est positionnée à la même fréquence que la bande principale du papier et de l'amidon, ce qui complique toute identification précise. Des indices sur leur emploi peuvent être obtenus grâce à la présence d'impuretés comme la kaolinite (bandes entre 3700 et 3600 cm^{-1}) pour l'outremer et les ocres. Pour les ocres, la présence de quartz est également notable grâce à la présence d'une bande à 1875 cm^{-1} en association avec les deux bandes inversées à environ 530 et 460 cm^{-1} (Figure III.17).

Le proche infrarouge s'avère alors complémentaire pour leur identification (Figure III.18). En effet, des bandes supplémentaires permettant de discriminer les divers silicates sont présentes. Pour les bleus, la distinction entre le smalt et l'outremer est permise par l'allure très caractéristique du spectre du smalt avec la succession de trois larges bandes à 7630, 6640 et 5665 cm^{-1}, contrairement à l'outremer dont les bandes de la kaolinite sont cachées par la signature du papier.

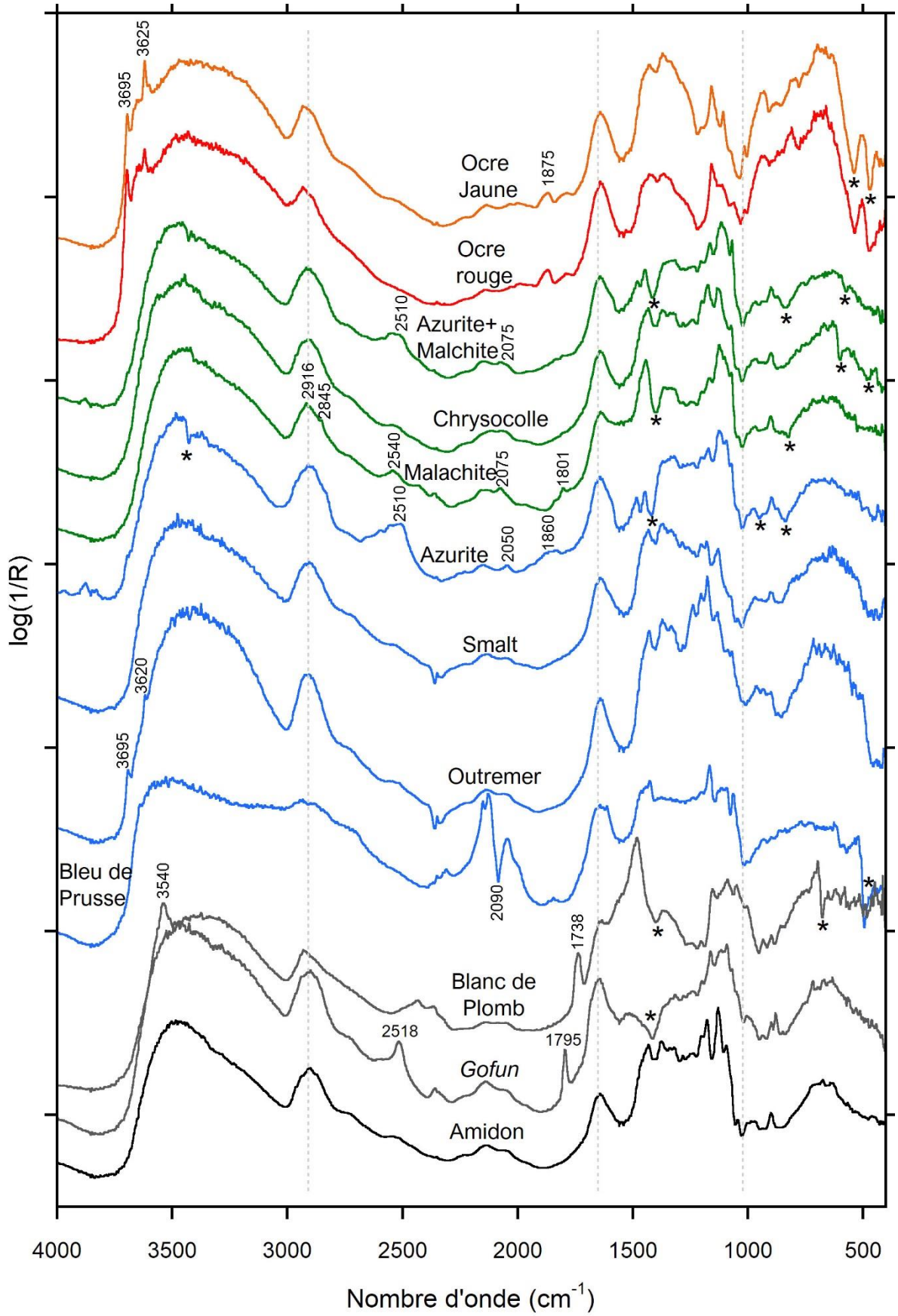


Figure III.17. Spectres pFTIR des pigments inorganiques du nuancier général. Les étoiles indiquent les bandes caractéristiques des pigments qui apparaissent inversées.

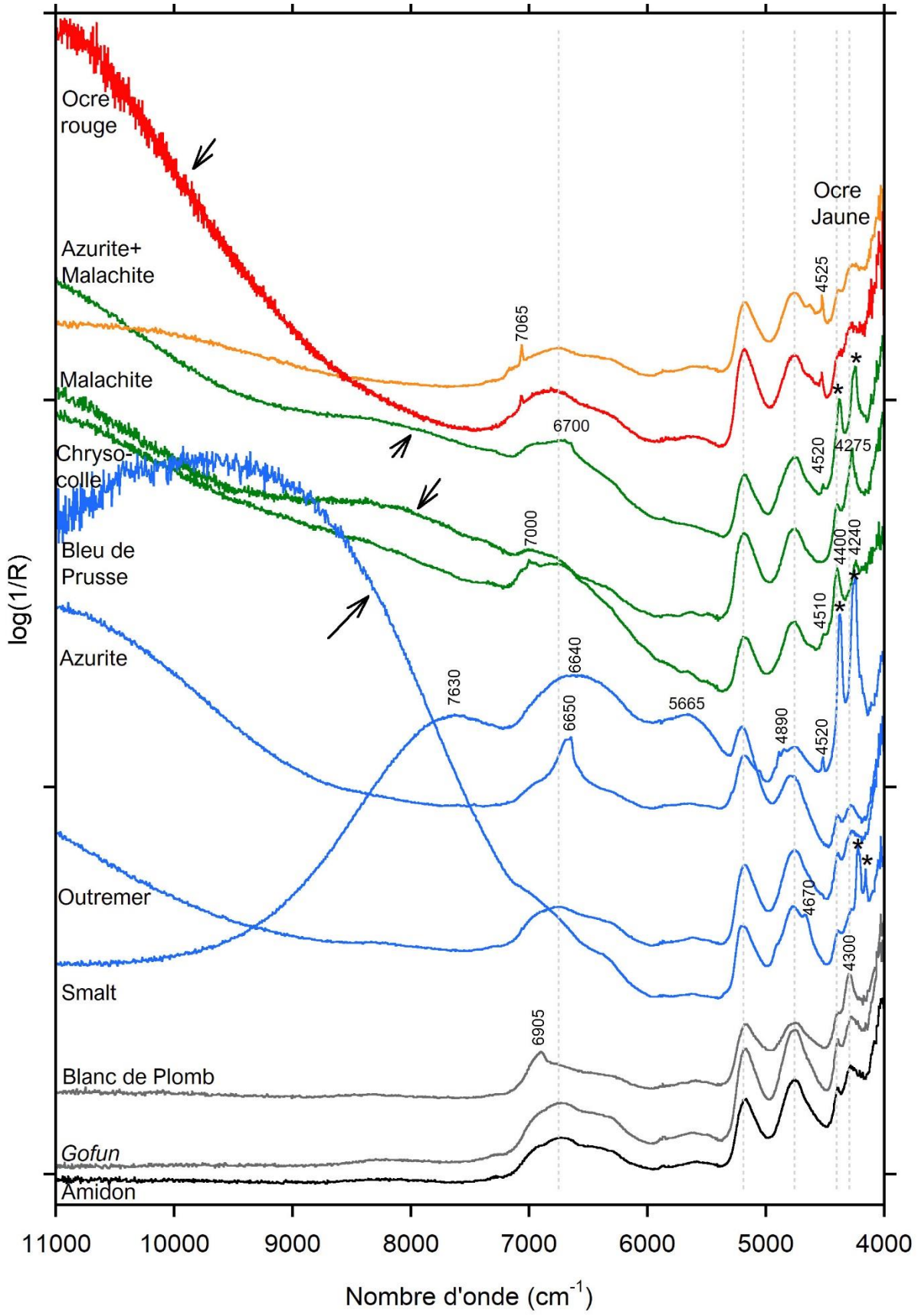


Figure III.18.Spectres FT-NIR FORS des pigments inorganiques du nuancier général. Les étoiles indiquent les bandes caractéristiques de l'azurite (4380 et 4250 cm^{-1}) et du bleu de Prusse (4225 et 4160 cm^{-1}).

Pour les verts, le chrysocolle est reconnaissable grâce à sa bande intense caractéristique à 4275 cm^{-1} associée à la bande fine à 7000 cm^{-1}. Il est donc possible de distinguer les verts et bleus inorganiques.

Le même constat est établi pour le blanc. En l'absence de données MIR, les spectres PIR sont suffisantes pour les différencier. Le spectre du blanc de plomb imprimé sur papier dispose de deux bandes caractéristiques à 6905 et 4300 cm^{-1}. Les bandes de la kaolinite sont également visibles (voir les spectres des deux ocres) à 7065 et 4525 cm^{-1}. Le spectre du carbonate de calcium (*gofun*) ne présente aucune bande distinctive, les bandes spécifiques du pigment blanc étant relativement faibles dans le proche infrarouge.

Nous pouvons également noter que les allures de certains spectres sont plutôt caractéristiques. En effet, l'ocre, la malachite et le bleu de Prusse présentent des absorptions larges pour les plus hautes fréquences (entre 11000 et 8000 cm^{-1}) (Figure III.18, indiquées par des flèches). Ces allures de courbes peuvent également constituer des indices pour distinguer le bleu de Prusse des autres bleus, la malachite par rapport aux autres verts et l'ocre parmi les rouges.

Pigments et colorants organiques

Le travail de discrimination des composés organiques est plus complexe. Comme nous l'avons déjà souligné, ces spectres présentent des signatures spectrales relativement proches.

Les spectres bruts acquis sur les composés organiques du nuancier général et des nuanciers spécifiquement dédiés aux organiques présentent pour la plupart la même allure, dominée par les bandes des glucides (papier et/ou amidon). Dans le moyen infrarouge, il est possible d'isoler des bandes, marqueurs spectraux pour quelques matériaux colorants, en se focalisant sur la gamme comprise entre 2000 et 1200 cm^{-1}. Les bandes principales du papier dominent avec deux absorptions importantes à 1644 et 1433 cm^{-1} (Figure III.19.a, c, e). Avec l'ajout de l'apprêt qui contient majoritairement de la colle de peau, ces absorptions sont modifiées par la présence des deux bandes relatives aux amides I et II des protéines à 1682 et 1566 cm^{-1} (Figure III.19.b, d, f). La présence de ces bandes empêche l'identification de bandes spécifiques de certains colorants comme la comméline, la garance, le miscanthus, le gardénia ou le carthame jaune dont les absorptions se juxtaposent à celles des glucides (voir spectres dans la partie III.1.1.b). Cependant, pour plusieurs matériaux colorants organiques, certaines bandes d'absorptions peuvent servir à leur identification. Plusieurs bandes fines caractéristiques de l'indigo sont présentes que ce soit sur papier Joseph seul ou sur papier *kozo* apprêté (Figure III.19.a et b). Pour les rouges, les violets et les jaunes organiques, les bandes sont peu intenses ou se présentent sous forme d'épaulements (Figure III.19. c à f). La présence de la signature spectrale de la colle de peau dans le cas du nuancier N1 rend l'identification des bandes plus

complexe. En effet, la colle de peau absorbe notamment vers 1550 cm^{-1}. Or la plupart des bandes caractéristiques des colorants et pigments sont présentes dans cette zone. Pour le carthame, la cochenille, le sophora ou l'*amur cork tree*, la signature de la colle de peau se superpose avec ces signatures et les cache (Figure III.19. d et f). Pour les colorants synthétiques, violets et rouges, une seule bande caractéristique est observée vers 1590 cm^{-1} (Figure III.19. c et d. sous forme d'épaulement). Cette bande permet de les distinguer des autres colorants naturels, mais ne permet pas de les différencier.

Dans le proche infrarouge, les spectres bruts sont difficilement exploitables. La superposition des bandes du papier et de celles de l'apprêt (nuanciers N1 et N2, épaulement à 4600 cm^{-1}), localisées aux mêmes fréquences que la plupart des bandes intenses des matériaux colorants, rend leur identification complexe (Figure III.20.a). Quelques dépôts du nuancier général présentent cependant des signatures spécifiques tels que le sang-de-dragon (5970, 5860, 5790 et 5730 cm^{-1}), la gomme-gutte (5840 et 5680 cm^{-1}) ou le curcuma (5880 et 5630 cm^{-1}).

Des post-traitements spectraux ont, par conséquent, été appliqués sur ces spectres bruts afin d'en extraire les informations relatives aux pigments et colorants. La première étape a été de soustraire le spectre du papier. La technique de la soustraction spectrale est utilisée dans le cas de mélanges de plusieurs composés. C'est le cas des estampes. Le spectre d'un composé de référence, ici celui du papier correspondant au nuancier concerné, est multiplié par un facteur d'échelle adapté afin de supprimer la contribution de ce composé par soustraction. Le spectre résultant est alors examiné pour identifier toute bande résiduelle pouvant être reliée à la présence d'agents colorants ou d'additifs. La soustraction spectrale a permis de mettre en évidence les signatures de l'indigo, du sang-de-dragon, de la gomme-gutte et du carthame dans le nuancier général (Figure III.20.b).

La deuxième étape, quand la soustraction ne fournissait pas suffisamment d'information, a consisté à calculer la dérivée seconde à partir du spectre soustrait. La grande difficulté rencontrée lors de cette étape a été de conserver un rapport signal sur bruit convenable, car la soustraction augmente le bruit, de même que le calcul de dérivée. La fenêtre de lissage a donc été plus importante pour les dépôts imprimés sur papier que pour les matériaux de référence seuls. L'application a permis de confirmer l'identification du curcuma, dont la signature en proche infrarouge est proche de celle de l'amidon, grâce à deux bandes d'absorptions à 4850 et 4640 cm^{-1} (Figure III.20.c).

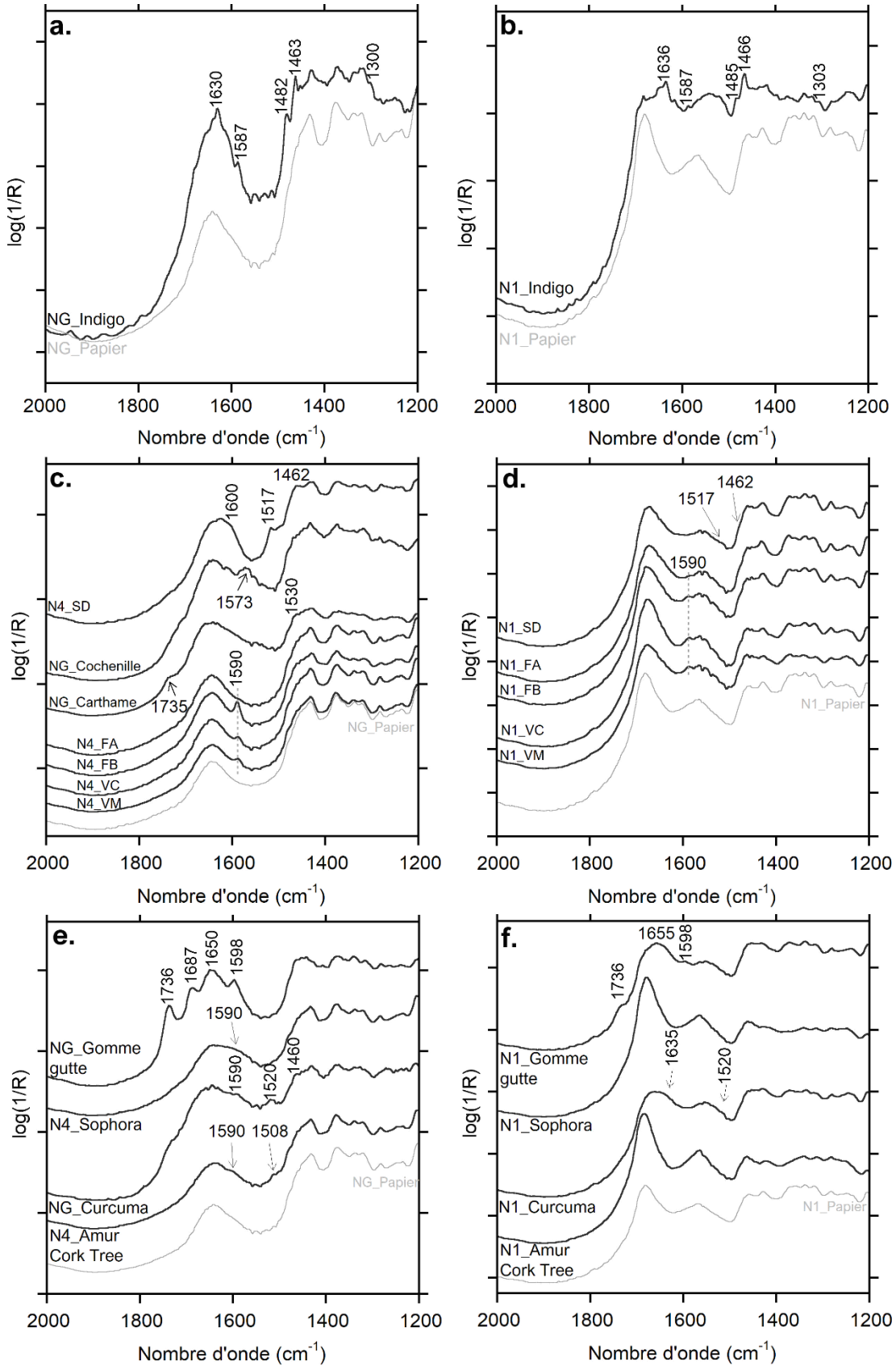


Figure III.19. Spectres pFTIR des dépôts sur nuanciers NG et N4 (Papier Joseph) et N1 (Papier Kozo + dosa) : a et b. Indigo, c et d. Rouges et violets organiques (SD : Sang de dragon, FA : Fuchsine acide, FB : Fuchsine basique, VC : Violet de cristal, VM : Violet de méthyle), e et f. Jaunes organiques

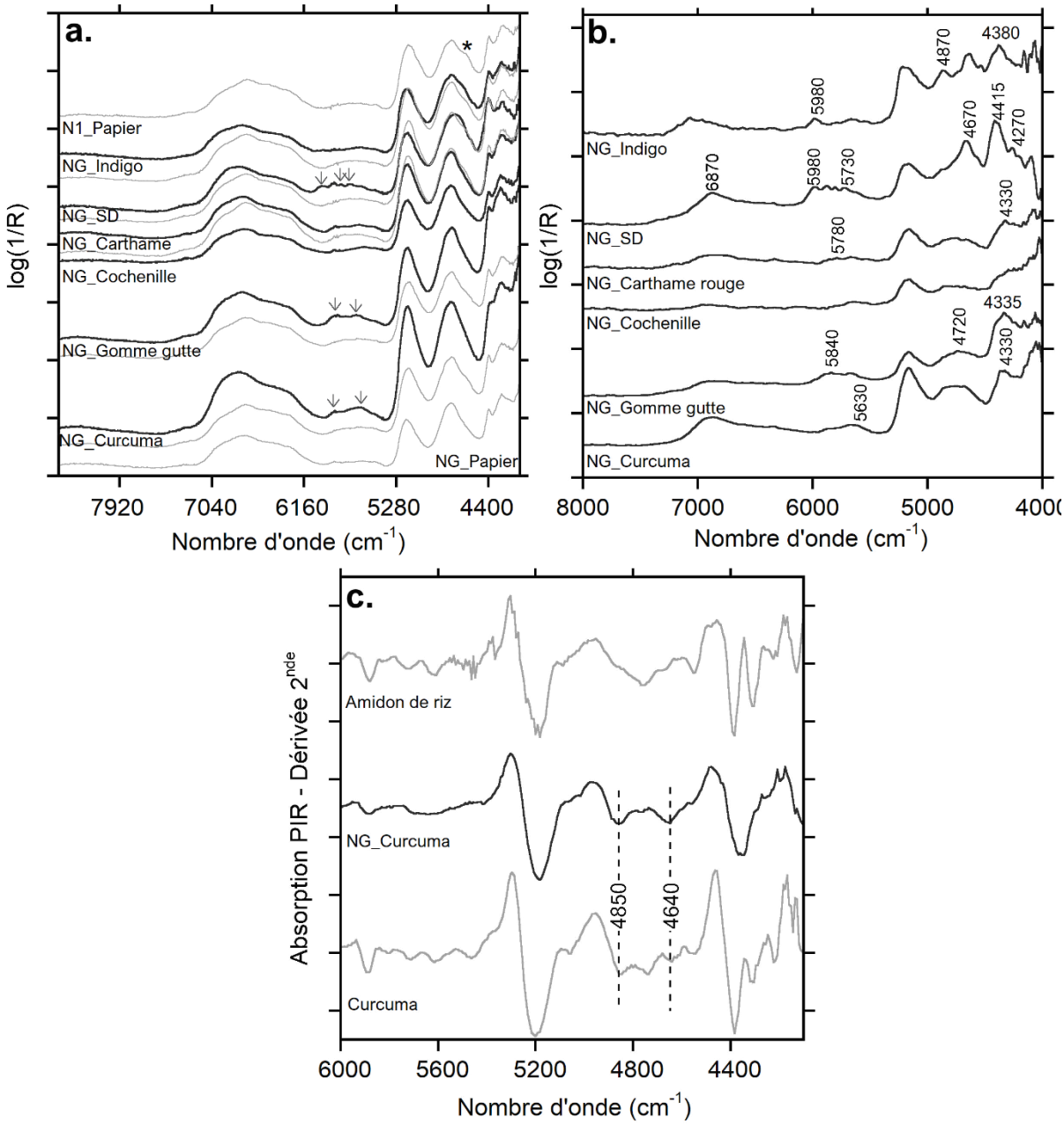


Figure III.20. Spectres FT-NIR FORS des dépôts organiques sur nuanciers NG et N1 : a. spectres bruts des papiers, de l'indigo, du sang-de-dragon (SD), du carthame, de la cochenille, de la gomme-gutte et du curcuma (les spectres en ligne continue fine et grise correspondent au nuancier N1, l'étoile indique la bande caractéristique de la colle de peau, les flèches indiquent les bandes caractéristiques des matériaux colorants) ; b. spectres après soustraction du signal du papier et lissage (7 points) ; c. exemple de l'application de la dérivée seconde sur le dépôt de curcuma (NG) en comparaison du curcuma et de l'amidon de riz de référence (algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, 17 points pour le dépôt, 11 points pour les références seules).

Étude de mélanges de pigments (nuancier général)

La même procédure a été appliquée à des mélanges de pigments (organiques et inorganiques) réalisés sur le nuancier général. Cinq mélanges de deux pigments, supposés utilisés dans les estampes *ukiyo-e*, ont été étudiés : indigo et gomme-gutte, indigo et carthame rouge, indigo et cochenille, indigo et bleu de Prusse, gomme-gutte et bleu de Prusse.

Le calcul d'une dérivée seconde a été réalisé (algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, 17 points) sur les spectres après soustraction du signal du papier (Figure III.21.a). Dans les cas impliquant l'utilisation du bleu de Prusse, le bleu inorganique a été identifié quel que soit le mélange, principalement grâce aux vibrations attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C≡N à environ 2090 cm^{-1}, en combinaison avec les bandes en proche infrarouge, notamment à 4225 cm^{-1}. Dans tous les mélanges impliquant l'indigo, le pigment organique bleu a été identifié grâce à ses bandes dans le moyen infrarouge entre 1630 et 1460 cm^{-1} et à celles dans le proche infrarouge, mises en évidence par la dérivée seconde, à 5980, 4870, 4780, 4550 et 4430 cm^{-1}. La présence des rouges organiques (cochenille et carthame) peut être supposée grâce à des épaulements observés à 1735 cm^{-1} pour le carthame et une bande de faible intensité à 1565 cm^{-1} pour la cochenille (Figure III.21.b) et à environ 5800 et 5680 cm^{-1} et autour de 4340 et 4250 cm^{-1} dans le proche infrarouge (Figure III.21.a). Cependant, les bandes spécifiques identifiées précédemment pour les deux pigments sont cachées par l'absorption de l'indigo entre 5000 et 4500 cm^{-1} et de l'amidon de riz entre 6100 et 5500 cm^{-1}, ce qui rend la discrimination du rouge de carthame et de la cochenille plus difficile, en mélange.

La gomme-gutte a été aisément identifiée dans les deux mélanges où elle est présente grâce au moyen infrarouge et au quadruplet spécifique de ce pigment jaune à 1735, 1680, 1640 et 1600 cm^{-1}. Dans le proche infrarouge, l'identification de ses absorptions caractéristiques est plus ardue, en raison notamment de l'augmentation du bruit sur les spectres induite par le calcul de la dérivée. Les bandes relatives aux combinaisons des vibrations des liaisons CH entre 6000 et 5000 cm^{-1} sont trop larges et insuffisamment spécifiques pour assurer l'identification du pigment jaune sans utiliser les informations fournies dans le moyen infrarouge.

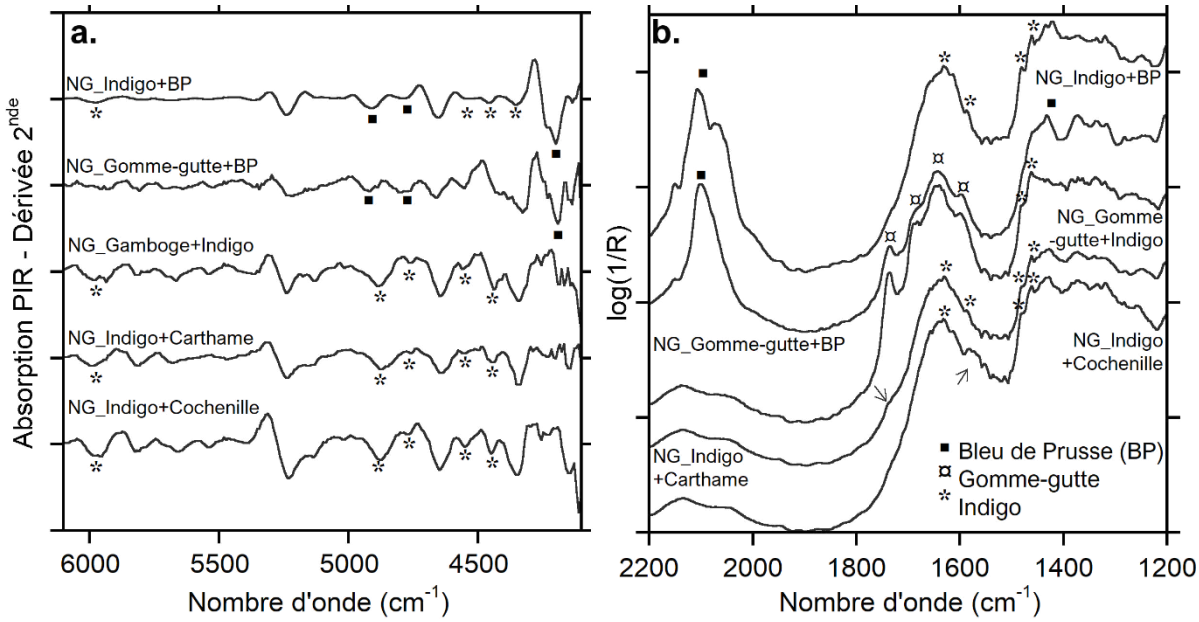


Figure III.21. a. Dérivées secondes des spectres FT-NIR FORS après soustraction du signal du papier (algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, 17 points) ; b. Spectres pFTIR des mélanges de pigments du nuancier général (NG). Les flèches indiquent la présence d'épaulements dus aux pigments.

L'ensemble de l'étude de ces dépôts de référence sur papier (proche des estampes *ukiyo-e*) a permis d'établir une liste de bandes d'absorption présentes pour certains colorants et pigments. Ces bandes sont récapitulées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Bandes d'absorption spécifiques des divers pigments et colorants organiques imprimés sur papier. Entre parenthèses sont indiquées les bandes PIR observées après soustraction spectrale et sur calcul de la dérivée seconde les spectres enregistrés sur le nuancier général. Entre crochets sont indiquées les bandes MIR observées sur les spectres enregistrés sur le nuancier général.

PIGMENT/COLORANT	PIR (cm^{-1})	MIR (cm^{-1})
Indigo	(5980, 4870, 4380)	1630, 1587, 1482, 1466, 1300
Comméline	-	-
Sang de dragon	(5970, 5860, 5790, 5730, 4850, 4670, 4415, 4270)	[1600(ép.)], 1517, 1462
Cochenille	-	[1573]
Carthame	(5780, 4330)	[1735,1530]
Garance	-	-
Sappan	-	-
Ponceau 4R	-	-
Éosine	-	-
Fuchsine acide	-	1590 (ép.)
Fuchsine basique	-	1590 (ép.)
Violet de cristal	-	1590 (ép.)
Violet de méthyle	-	1590 (ép.)
Gomme-gutte	(5840, 5680, 4720, 4335)	1736, [1687], 1650, 1598
Miscanthus	-	-
Sophora	-	[1590 (ép.)]
Curcuma	(5880, 5630, 4330)	1635, [1590 (ép.)], 1520, [1460]
Gardénia	-	-
Amur cork tree	-	[1590 (ép.), 1508]
Carthame jaune	-	-

Néanmoins, une nuance est à apporter. Le système de comparaison de spectres en infrarouge acquis sur les impressions de couleurs avec ceux de composés de référence atteint rapidement ses limites avec les spectres bruts, notamment dans le proche infrarouge. La contribution du substrat (papier et apprêt éventuellement) au spectre global peut empêcher l'identification des bandes des matériaux colorants. Les post-traitements expérimentés dans le proche infrarouge ont bien fonctionné sur les dépôts de pigment(s) du nuancier général, car ils sont relativement épais. En revanche, ils se sont avérés insuffisants pour les nuanciers de matériaux organiques et notamment pour les colorants, dont les dépôts sont plus transparents et nécessitent moins de matière que pour les pigments. Les spectres des divers dépôts de colorants synthétiques ne présentent pas de bande spécifique dans le proche infrarouge. Une seule bande (non spécifique) est observable dans le moyen infrarouge. Ces colorants présentent un fort pouvoir colorant et il suffit d'en diluer une très petite quantité dans de l'eau pour obtenir une teinte vive. La question de la quantité de matière nécessaire pour identifier les matériaux colorants se pose, et donc celles des limites de détection en infrarouge. Nous reviendrons sur cette épineuse question plus loin. Les post-traitements ont toutefois démontré que, dans la plupart des cas, l'information spectrale relative aux matériaux colorants était contenue dans les spectres, que ce soit en moyen ou en proche infrarouge. Des traitements statistiques, ou chimiométriques, ont donc été appliqués pour aller plus loin dans l'extraction de données spectrales et l'interprétation des résultats.

À retenir

Les analyses sur les nuanciers de référence (NG ; N1 à 4) ont mis en évidence certaines difficultés inhérentes aux analyses en réflexion dans l'infrarouge, mais également aux échantillons étudiés.

Le mode de mesure en réflexion permet de réaliser les acquisitions sans contact avec les échantillons. Cependant, des problèmes de distorsion des spectres surviennent, dus à des phénomènes optiques particuliers, et gênent l'interprétation des spectres. Dans certains cas, des bandes supplémentaires dans le moyen infrarouge caractéristiques des pigments, et non relevées en ATR, ont été mises en évidence pour les pigments inorganiques.

Outre la distorsion des bandes, les signatures dans l'infrarouge des différents composés présents sur les dépôts (papier, amidon de riz, pigment(s) ou colorant(s)) se superposent. La signature du substrat papier domine les spectres et empêche la bonne identification des bandes relatives aux matériaux colorants et limiter l'interprétation des données infrarouges.

Malgré ces limitations, il a été possible d'établir une liste de bandes spécifiques, « marqueurs » de certains matériaux colorants inorganiques et organiques. Pour les colorants organiques, la distinction de bandes spécifiques a été plus difficile, notamment dans le proche infrarouge. Cette gamme est plus affectée par le problème de la superposition des différents signaux spectraux. Rappelons que les bandes dans cette gamme sont assez larges, peu intenses et généralement positionnées à des nombres d'onde similaires.

Plusieurs solutions passant par le post traitement des spectres ont été proposées, avec succès dans la plupart des cas. La soustraction spectrale du papier ou le calcul de la seconde dérivée ont permis de mettre en évidence plusieurs bandes et épaulements caractéristiques des matériaux colorants, dont la plupart des pigments organiques.

Ces post traitements peuvent cependant s'avérer limités pour extraire des informations suffisantes pour discriminer certains pigments et colorants organiques. Par exemple, pour les colorants organiques des nuanciers N1 à N4, il a été difficile de mettre en évidence leurs bandes par ce biais. La chimiométrie peut alors représenter une autre solution possible.

iii. Clustering des données par chimiométrie

Les informations spectrales relatives aux pigments et colorants sont contenues dans les spectres en proche et moyen infrarouge. L'application des traitements statistiques spécialement dédiés aux données chimiques, ou chimiométrie, a permis d'extraire ces informations et d'aider à la discrimination, voire à l'identification, des agents colorants. Cette aide à l'interprétation s'est focalisée sur les données en proche infrarouge. En effet, les résultats en moyen infrarouge obtenus sur les nuanciers ont montré que, dans la plupart des cas, des bandes d'absorption spécifiques aux pigments et colorants étaient présentes. Les données en proche infrarouge sont plus complexes à interpréter. Par ailleurs, l'objectif consiste à exploiter les données hyperspectrales dans cette gamme. L'application des traitements statistiques spécifiquement dédiés à l'étude d'un grand nombre de données facilite l'extraction des informations. La première étape a donc été de tester quelques possibilités de traitements sur les spectres enregistrés avec le FT-NIR FORS.

L'objectif principal est d'obtenir des informations d'ordre qualitatif (type de pigment ou colorant utilisé). La principale méthode mise en œuvre est l'Analyse en Composantes Principales (ACP). Cette méthode qui permet d'explorer et de décrire les données (dans notre cas des spectres infrarouge) repose sur la mise en évidence de groupes en se basant sur les similitudes ou les différences entre les données. Le principe est de réduire le nombre de variables (plusieurs centaines de points constituant le spectre) à quelques composantes principales (CP ou Principal Component - PC), vecteurs calculés de manière à maximiser la variabilité entre les individus (spectres/échantillons), autrement dit de rechercher « les directions de l'espace selon lesquelles les individus sont le plus dispersés » [Cordella, 2010]. Cette variabilité, traduite par les composantes principales, est supposée synthétiser et séparer l'information contenue dans les spectres. Dans le cas présent, il s'agirait de la signature spectrale du papier, mais également des divers pigments et colorants, paramètres variables d'un dépôt à l'autre, ou encore du bruit inhérent aux mesures. L'intérêt de cette méthode réside également dans le fait qu'elle est non supervisée, c'est-à-dire qu'elle ne nécessite pas de connaissance préalable sur les données, conditions rencontrées lors de l'analyse d'œuvres d'art anciennes.

Ces analyses peuvent être conduites autant sur les spectres bruts que sur les spectres prétraités. Cette phase est importante, car elle peut aider à mettre en évidence certaines zones spectrales contenant des informations utiles sur les composés à identifier. Les prétraitements peuvent être simples, comme la réduction de la gamme spectrale à analyser pour se focaliser sur les gammes les plus informatives, ou plus complexes [Kenneth Boysworth & Booksh, 2008]. Nous avons déjà abordé dans la partie précédente la dérivation des spectres par la méthode Savitzky-Golay. Elle permet de lisser les spectres, de réduire le bruit et de mettre en

évidence des caractéristiques spectrales (maximum d'absorption, épaulements…). D'autres manipulations spectrales ont également été envisagées dans le cadre de ce travail, telles que la correction de la ligne de base (réduction de la ligne de base avec la méthode Detrend) ou la normalisation du signal (méthode SNV – Standard Normal Variate)[77]. Le choix des paramètres est primordial et délicat. Il peut améliorer le prétraitement (réduction du bruit par lissage), mais également faire perdre de l'information utile (trop de lissage peut faire disparaître des bandes caractéristiques du composé à identifier). Les prétraitements peuvent être utilisés seuls ou combinés. Le meilleur prétraitement sera choisi en fonction du jeu de données initial (spectre bruité ? Ligne de base croissante ? etc.), mais également en fonction du modèle obtenu (quel prétraitement améliore l'application du modèle ?). Les données ont été traitées en priorité avec le logiciel libre Chemflow[78] et également avec le logiciel The Unscrambler® X (Camo software). Il s'agit de logiciels faciles à utiliser, car ils ne nécessitent pas de compétence particulière en codage informatique.

La première étape consiste à observer le jeu de données et à réaliser les prétraitements. Le jeu de données est composé des spectres FT-NIR FORS enregistrés sur le nuancier général (2 spectres par dépôts, 30 scans). La zone spectrale choisie a été limitée entre 8000 et 4100 cm^{-1} afin d'éliminer les zones bruitées des extrémités de gamme et de se concentrer sur la gamme comprenant le plus d'informations spectrales sur les différents pigments du nuancier général. En observant les spectres bruts (Figure III.22.a.1), les lignes de base présentent un effet additif qu'il est possible de corriger en partie avec le traitement SNV (Figure III.22.d.1). Quelques spécificités spectrales sont observables sur les spectres bruts (bande à 6650 cm^{-1} pour l'azurite par exemple), mais les bandes d'absorption restent masquées par celles du papier. Afin de mettre en évidence les caractéristiques spectrales des différents pigments, les dérivées première et seconde (algorithme Savitzky-Golay, 11 points, polynôme d'ordre 2) des spectres bruts ont été calculées (Figure III.22.b.1 et c.1). Les résultats montrent qu'il existe des différences entre les spectres, notamment vers 7000 cm^{-1}, entre 6000 et 5500 cm^{-1} et vers 4500 cm^{-1} (flèches sur la Figure III.22.b.1).

Les ACP (10 composantes principales – CP) ont été calculées sur les spectres bruts et sur les spectres prétraités. Les cartes factorielles représentant les individus en fonction des CP1 et CP2 et des CP2 et CP3 sont montrées dans la Figure III.22. Les individus ont été représentés en fonction de leur nature (organique, inorganique ou mélange des deux). Les résultats sur les

[77] *Manuel d'utilisation « The Unscrambler X 10.3 software »* (Oslo: CAMO Software, 2013).

[78] Ce logiciel, gratuit, a été créé dans le cadre du projet ChemProject (https://chemproject.org/wakka.php?wiki=PagePrincipale, consulté le 09/09/19) et propose les principales méthodes utilisées en chimiométrie. Il ne requiert pas de compétences en codage. Il est accessible au lien internet suivant : https://vm-chemflow-francegrille.eu/user/login?use_panels=True&redirect=%2F, consulté le 09/09/19).

spectres bruts présentent une dispersion des points, sans formation de groupes cohérents en fonction de leur nature ou du type de pigment. L'étude des spectres bruts est donc limitée et ne permet pas d'exploiter au maximum les informations spectrales qui y sont contenues. Les prétraitements améliorent le modèle calculé. En effet, si nous regardons les cartes factorielles des individus en fonction des CP1 et CP2 (Figure III.22.b.2, c.2, d.2, ellipses indicatives noires) des groupes se distinguent pour certains pigments inorganiques : azurite (Figure III.22.b.2, c.2), bleu de Prusse et mélanges associés (Figure III.22.b.2, c.2, d.2), verts au cuivre (Figure III.22.b.2, d.2), smalt et ocre rouge (Figure III.22.d.2). Le traitement SNV semble être le plus adapté pour discriminer un maximum de pigments inorganiques. Dans les trois cas, les résultats sur les matériaux organiques montrent qu'un seul groupe se forme, associé aux pigments inorganiques n'ayant pas de bande d'absorption dans le proche infrarouge (cinabre, orpiment, minium et mélanges associés). Seuls les résultats obtenus après calcul de la dérivée première, en fonction de CP2 et CP3, permettent de disperser les points relatifs aux composés organiques (Figure III.22.b3, ellipse indicative grise).

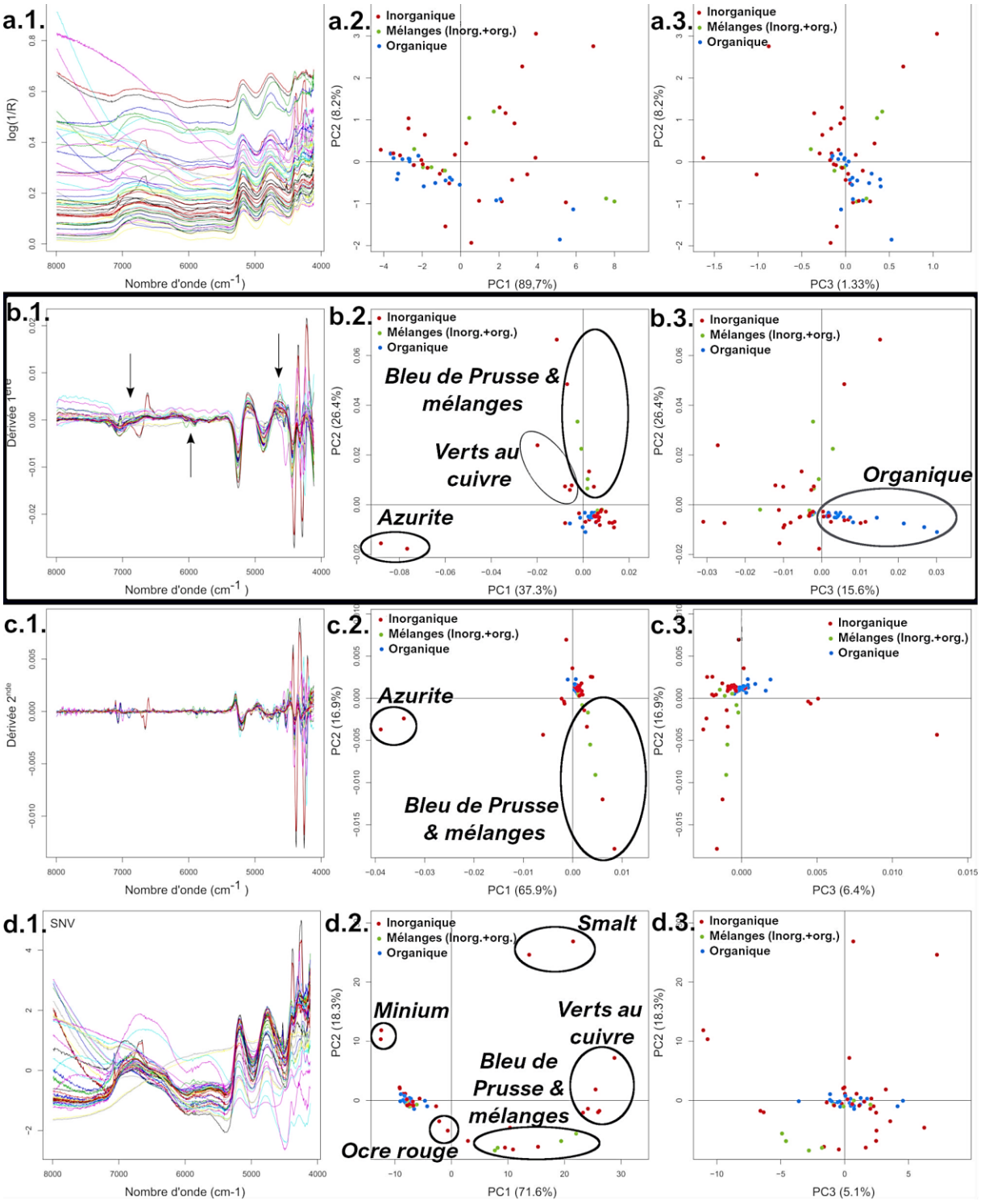


Figure III.22. Spectres FT-NIR FORS et résultats des ACP calculées (10 composantes principales) pour CP2 en fonction de CP1 et CP2 en fonction de CP3 : a. données brutes ; b. données après calcul de dérivée 1ère (Savitzky-Golay, 11 points, polynôme d'ordre 2) ; c. données après calcul de dérivée 2nde (Savitzky-Golay, 11 points, polynôme d'ordre 2) ; d. données après transformation SNV. Les ellipses ont été ajoutées à titre indicatif.

Nous avons donc choisi de travailler sur un nombre réduit de composés organiques à identifier déposés sur le nuancier général. Ils sont plus complexes à identifier que les inorganiques du fait de la superposition du signal du papier sur les spectres en proche infrarouge, ce qui se traduit sur les résultats des ACP par une agglomération de ces points, du fait de la similarité de leurs signatures spectrales (Figure III.22). Nous avons sélectionné 6 pigments : indigo, sang de dragon, carthame, cochenille, curcuma et gomme-gutte. Leur spectre n'est pas ou peu affecté par d'éventuels composés inorganiques présents dans leur composition (kaolinite pour l'indigo ou sels de calcium et/ou d'aluminium pour la cochenille) au contraire du bois de Brésil (carbonate de calcium) ou de la laque de garance (substrat inorganique non identifié). Le nombre de spectres par dépôt a été augmenté à 10 afin d'obtenir un résultat plus représentatif. Ils ont été prétraités par dérivation (dérivée 1ère, algorithme Savitzky-Golay, 11 points, polynôme d'ordre 2).

Les ACP ont été calculées dans les mêmes conditions que précédemment (spectres réduits à la gamme comprise entre 8000 et 4100 cm^{-1}, 10 composantes principales). Les résultats sont présentés dans la Figure III.23. Les spectres bruts présentent effectivement peu de différences visibles à l'œil nu. Seuls les spectres du sang-de-dragon semblent se différencier par la présence du quadruplet entre 5970 et 5730 cm^{-1} (Figure III.23.a). Cependant, la carte factorielle des individus en fonction des CP1 et CP2 montre une grande dispersion des points, sans réellement distinguer les pigments, excepté peut-être pour le carthame (Figure III.23.b). Au contraire, la dérivation a fait ressortir des différences entre les spectres (Figure III.23.c, flèches) comme précédemment (Figure III.22.b1). Les résultats de l'ACP ont été améliorés grâce au prétraitement puisque plusieurs groupes se forment sur les cartes factorielles en fonction des CP1, CP2 et CP3 (Figure III.23.d et f). Ces trois composantes principales expliquent 96,2 % de la variance totale. Elles synthétisent donc la majorité des informations spectrales permettant de discerner les différents individus (spectres). La CP1 permet de différencier le sang-de-dragon et le curcuma des autres pigments, tandis que la CP2 dissocie sang de dragon et curcuma (Figure III.23.d). Néanmoins, il reste difficile de différencier les quatre autres pigments (indigo, carthame, cochenille et gomme-gutte).

Les contributions factorielles (ou *loadings*) apportent des informations sur les CP. En effet, il s'agit de la représentation des contributions de chaque variable (points du spectre, en nombre d'onde) pour chaque CP, autrement dit les sources de variation caractérisant les échantillons [Cordella, 2010]. Il est donc possible de relier les distinctions mises en évidence par l'ACP à des explications d'ordre chimique. Les *loadings* peuvent être complexes à interpréter, car, dans le cas présent, ils ont été générés à partir de spectres dérivés. Néanmoins, pour la CP1 (Figure III.23.e), les variations du *loading* correspondant sont similaires aux principales caractéristiques spectrales des spectres après calcul de la dérivée 1ère (Figure

III.23.c), associées aux absorptions du papier. La CP1 n'est donc peut-être pas la plus adaptée pour distinguer les pigments. La projection de la CP3 en fonction de la CP2 convient mieux pour la discrimination de ces 6 pigments (Figure III.23.f) : les deux jaunes organiques sont clairement distingués, de même que le sang-de-dragon. Indigo, cochenille et carthame sont regroupés. Il reste donc difficile de différencier les deux rouges organiques. Cependant, rappelons que dans le proche infrarouge ces deux pigments présentent des spectres similaires associés aux absorptions des polysaccharides (fonction glucose présente dans les chromophores). Si nous regardons les *loadings* associés, les principales zones participant à la construction de ces deux CP correspondent aux régions d'absorption des liaisons CH et OH (Figure III.22.e, zones grisées). Ces régions contiennent effectivement les bandes caractéristiques mises en évidence sur ces pigments organiques dans la partie précédente (Tableau III.3).

Afin de valider le modèle calculé, nous avons ajouté à notre jeu de données les mélanges contenant deux des six pigments organiques considérés : indigo + carthame, indigo + cochenille et indigo + gomme-gutte. L'ajout de ces 30 spectres supplémentaires ne modifie pas le modèle calculé puisque la dispersion des points des dépôts de pigments seuls reste similaire (Figure III.24). Les points des dépôts de mélange apparaissent correctement discriminés. Les mélanges contiennent tous de l'indigo, mais ils ne forment pas un groupe unique. Les points du mélange impliquant de la gomme-gutte se situent entre le groupe « Indigo » et le groupe « gomme-gutte ». En ce qui concerne les mélanges contenant les deux rouges organiques, leur discrimination est plus complexe puisqu'ils forment un groupe se superposant avec le groupe « Indigo » et le groupe « carthame ». Sans les repères de couleurs des points, il serait malaisé de les distinguer.

Cette première approche par les ACP témoigne de la possibilité de discriminer les dépôts sur papier, malgré le peu de caractéristiques spectrales visibles sur les spectres bruts. L'application de prétraitements permet de mettre en exergue les différences spectrales. Le traitement SNV semble le mieux adapté pour discriminer les pigments inorganiques, tandis que dans le cas des organiques il est nécessaire d'extraire les informations spectrales à l'aide de la dérivée première. Ce prétraitement permet de mettre en évidence les légères modifications spectrales dans les zones attribuées aux absorptions des liaisons CH et OH. Les trois premières composantes principales calculées par l'ACP sur le jeu de données des pigments organiques expliquent une grande partie de la variance présente dans les spectres.

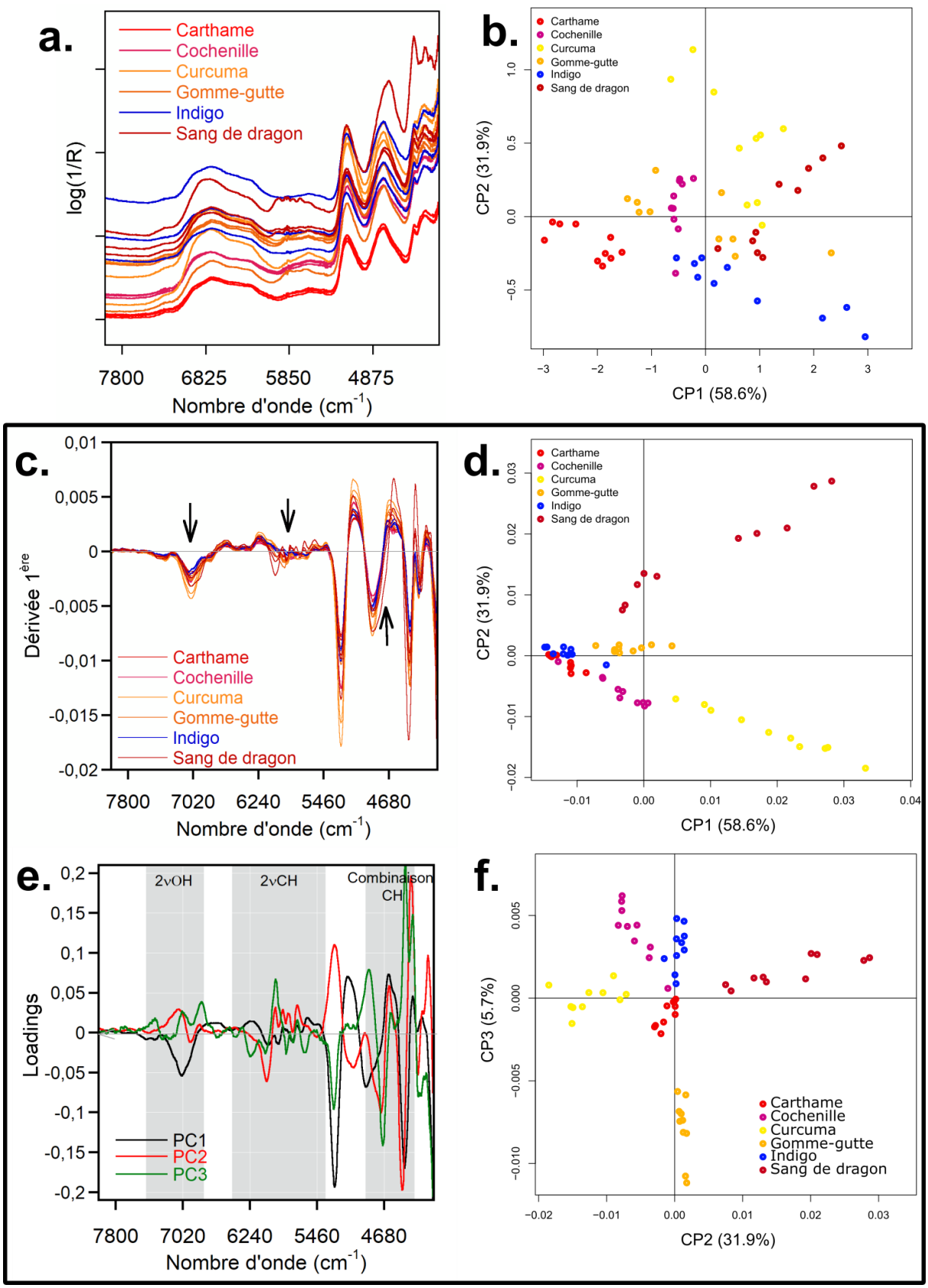


Figure III.23. a. Spectres FT-NIR FORS des dépôts organiques sélectionnés ; b. carte factorielle des individus pour les CP1 et 2 ; c. Spectres FT-NIR FORS après calcul de la dérivée 1ère ; d. carte factorielle des individus pour les CP1 et 2 ; e Loadings des CP1, 2 et 3. ; f. carte factorielle des individus pour les CP2 et 3

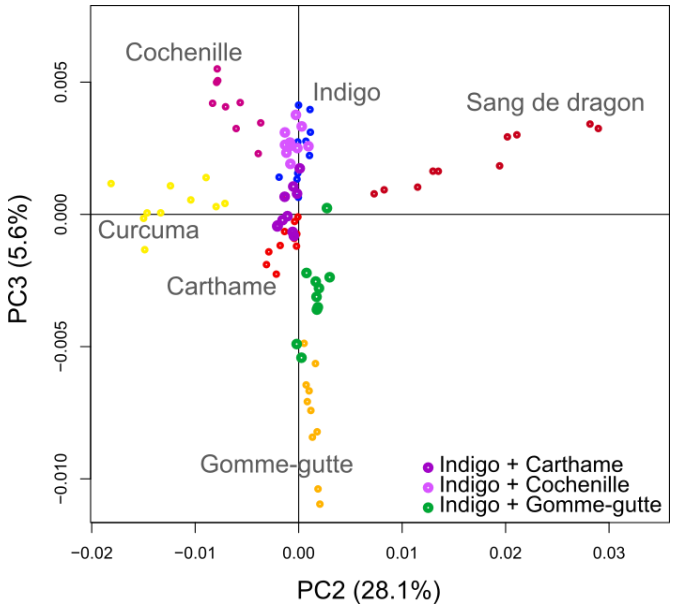


Figure III.24. Carte factorielle pour les CP2 et CP3 pour le jeu de données incluant les dépôts de pigments organiques et de mélanges de pigments organiques (10 spectres par dépôt, prétraitement : dérivée 1ère)

Cependant, la première composante principale a surtout été construite à partir des informations spectrales du papier. Elle est donc peu informative sur les pigments. Les composantes principales 2 et 3 sont, en revanche, plus adaptées à la distinction des pigments puisqu'elles prennent en compte les variations spectrales dans les zones comprenant les bandes caractéristiques des pigments organiques considérés. Ces premiers résultats sont donc prometteurs sur les possibilités offertes par la spectroscopie proche infrarouge et, par extension, l'imagerie hyperspectrale dans cette même gamme, appliquée à l'étude des pigments imprimés sur papier.

À retenir

Face à la difficulté à extraire les informations relatives aux pigments et colorants organiques dans le proche infrarouge, des traitements statistiques ont été entrepris sur les spectres FT-NIR FORS. Cette solution a également été envisagée en anticipation d'analyses en imagerie hyperspectrale. Dans ce cas, plusieurs centaines de milliers de spectres doivent être traités. La chimiométrie permet de prendre en compte ce type de jeu de données et de traiter simultanément tous les spectres.

Dans le cadre de ce travail, nous avons testé les possibilités offertes par les analyses en composantes principales pour discriminer différents dépôts de pigments. Plusieurs prétraitements ont été appliqués sur la gamme comprise entre 4100 et 8000 cm^{-1} qui contient le plus de bandes d'absorption, donc le plus d'information.

Il est possible de correctement distinguer les pigments inorganiques après prétraitement SNV (normalisation). Dans le cas des pigments organiques, le meilleur prétraitement s'avère être le calcul de la première dérivée (algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, 11 points). Ce prétraitement permet d'extraire des informations relatives aux groupements CH, dont les bandes d'absorption sont caractéristiques de différents pigments organiques (sang-de-dragon, gomme-gutte, indigo, carthame). Il est également possible de distinguer des mélanges de pigments organiques.

iv. Application de l'imagerie hyperspectrale dans le visible et le proche infrarouge (HSI-VNIR et HSI SWIR)

Les nuanciers ont été analysés par imagerie hyperspectrale (HSI) dans le visible et dans le proche infrarouge. L'avantage de la technique réside dans sa capacité à acquérir en peu de temps (quelques minutes par scan) une importante quantité de données spectrales (1 spectre par pixel). Par combinaison de ces données, il est possible de générer des images visibles en fausses couleurs. L'identification des pigments et colorants, dans la peinture ou en teinture, par HSI dans le visible et le très proche infrarouge (HSI VNIR, Hyperspectral Imaging in the Visible-Near Infrared, 400 – 1000 nm) a déjà fait l'objet de nombreux travaux et publications comme nous l'avons déjà souligné précédemment (II.1.2.a). Les travaux dans le proche infrarouge (ou Short Wave Infrared – SWIR) sont moins nombreux (1000 – 2500 nm, 10000 – 4000 cm^{-1}). Or, les résultats obtenus sur les matériaux de référence et sur les nuanciers (III.1.1. et III.1.2.ii) ont démontré que cette gamme spectrale était porteuse d'informations chimiques permettant de caractériser plus finement les matériaux analysés. L'extension de l'usage de l'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge, en complément de la gamme du visible, est prometteuse. Du point de vue spectral, l'acquisition rapide de très nombreux spectres (plusieurs centaines de milliers) améliorerait les capacités et la représentativité des traitements chimiométriques. Du point de vue de l'imagerie, les signatures plus spécifiques dans le proche infrarouge que dans le visible, contenant donc plus de bandes caractéristiques pour chaque matériau, offrirait de multiples possibilités de combinaisons de bandes afin de discriminer au mieux les différents pigments et colorants. Une étude préliminaire sur les nuanciers de référence a permis de tester et évaluer les potentialités de cette méthode d'analyse pour l'identification des matériaux colorants dans les estampes japonaises.

À propos des résultats spectraux

Les mesures à l'aide d'une caméra hyperspectrale sont avant tout basées sur l'acquisition de spectres exploitables individuellement ou globalement (imagerie, traitements statistiques). Nous avons étudié, dans un premier temps, les possibilités offertes par l'étude des spectres individuellement : tests des paramètres d'extraction des spectres par le logiciel ENVI, comparaison aux spectres acquis avec le FT-NIR FORS et soustraction spectrale. Avec le système de caméra hyperspectrale, les spectres sont exprimés en réflectance en fonction de la longueur d'onde. Afin d'être en cohérence avec les résultats obtenus en infrarouge dans le cadre de ce travail, les données ont été converties en nombre d'onde et en pseudo-absorbance (log(1/R)).

Le logiciel de traitement utilisé (ENVI) permet d'extraire le spectre contenu dans chaque pixel de l'image et de calculer une moyenne de spectres sur un certain nombre de pixels (1x1,

5x5…) (Figure III.25). Augmenter le nombre de pixels pris en compte dans la moyenne permet d'améliorer le rapport signal sur bruit, mais accroît la taille de la zone prise en compte ce qui peut limiter l'accès aux petits détails. Dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'utiliser une moyenne de 10x10 pixels pour les spectres étudiés individuellement.

Dans le cadre de notre étude, les résolutions spectrales entre le FORS et la caméra hyperspectrale dans le proche infrarouge ne sont pas identiques. Il s'agit d'une différence significative puisque la résolution spectrale de la caméra hyperspectrale est de 12 nm tandis que celle du FORS est comprise entre 1 et 5 nm (Tableau III.4).

Il apparaît donc nécessaire en premier lieu de comparer les spectres enregistrés par les deux appareils pour des échantillons identiques afin d'évaluer la perte, ou non, d'information spectrale avec la caméra. Les résultats obtenus sur quatre dépôts de pigments du nuancier général sont présentés dans la Figure III.26. Malgré une résolution spectrale inférieure, les résultats montrent que la plupart des informations spectrales sont préservées quand la caméra est utilisée, même pour les pigments organiques comme la gomme-gutte ou le sang-de-dragon. Cependant, les bandes les plus faibles peuvent ne pas être détectées sur les spectres en HSI SWIR, par exemple les bandes à 5050 et 4845 cm^{-1} dans le cas de l'azurite (étoiles sur la Figure III.26). Les spectres acquis en HSI, malgré une résolution spectrale moindre, apparaissent exploitables dans le proche infrarouge.

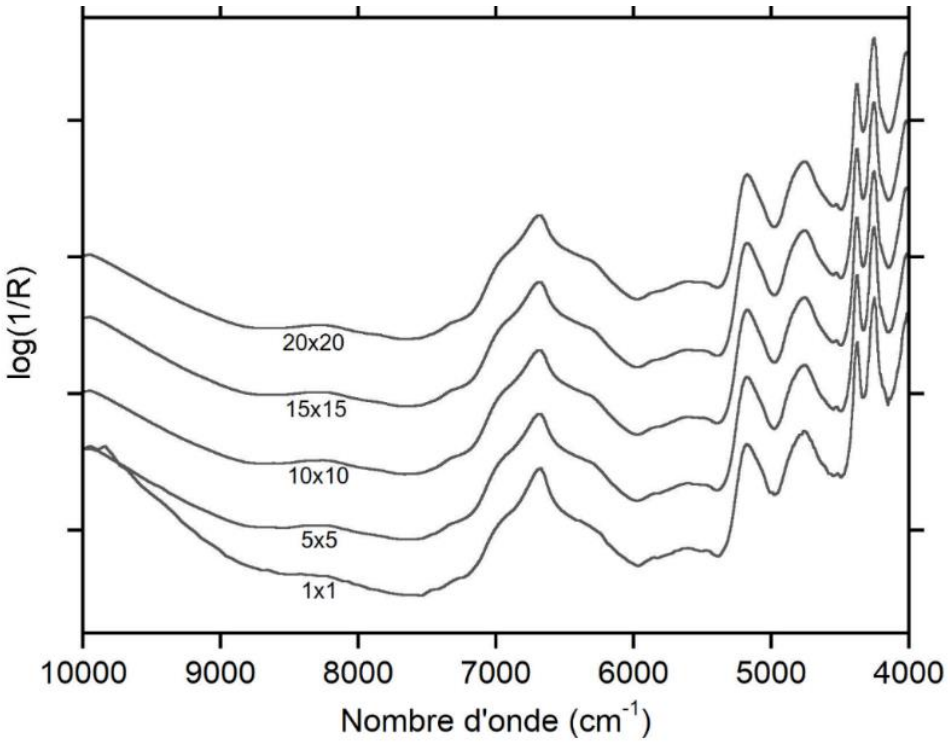


Figure III.25. Spectres enregistrés sur le dépôt d'azurite (NG) calculés en prenant la moyenne sur un certain nombre de pixels

Tableau III.4. Comparaison des résolutions spectrales du FT-NIR FORS et de HSI SWIR sur la gamme 10000 – 4000 cm^{-1} (1000 – 2500 nm)

	RÉSOLUTION SPECTRALE EN NOMBRE D'ONDE (CM^{-1})	RÉSOLUTION SPECTRALE EN LONGUEUR D'ONDE (NM)
FT-NIR FORS	8 cm-1	1 nm @ 1000 nm et 5 nm @ 2500 nm
HSI SWIR	120 cm^{-1} @ 10000 cm^{-1} et 20 cm^{-1} @ 4000 cm^{-1}	12 nm

Une dernière vérification a été effectuée en traitant les spectres comme cela a été fait sur les données FORS (III.1.1.b.v). Le signal du papier (moyenne de 10x10 pixels) a été soustrait du spectre du dépôt d'indigo (NG) afin d'essayer d'extraire les bandes d'absorption spécifiques du pigment bleu. Les résultats sont similaires à ceux obtenus lors de la soustraction opérée avec les données FORS puisque la signature spectrale de l'indigo est mise en évidence (Figure III.27).

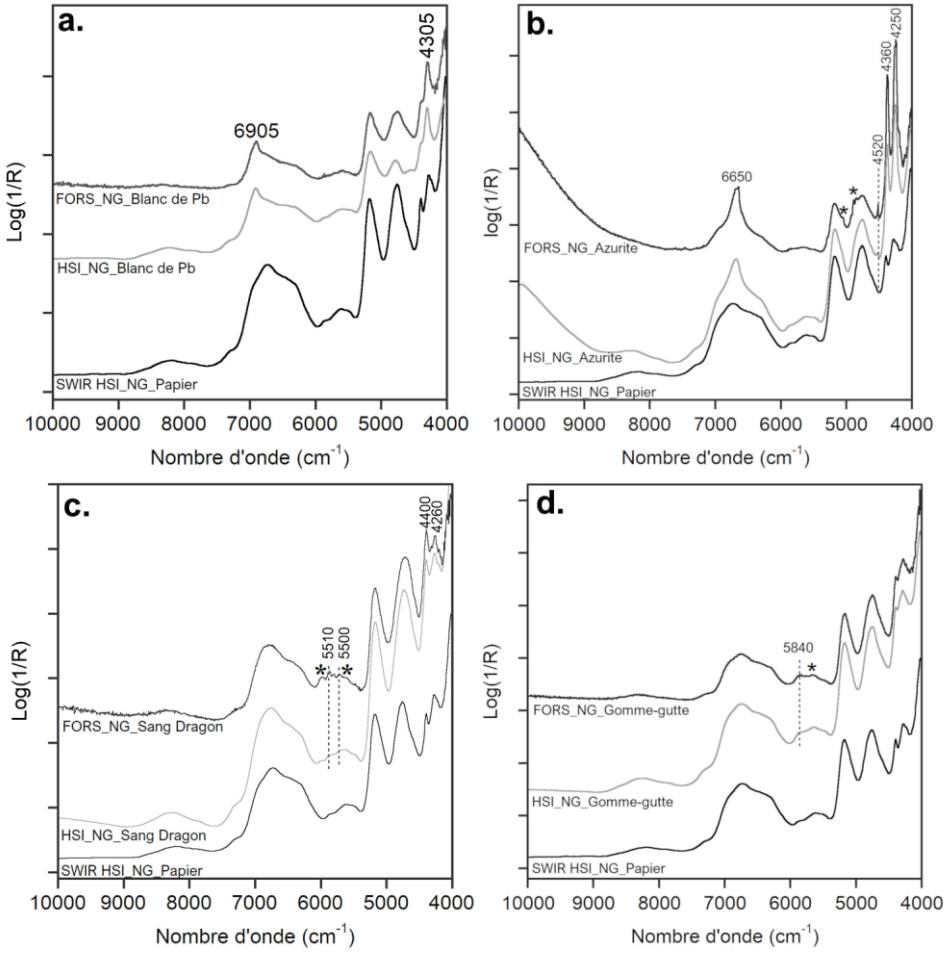


Figure III.26. Exemple de spectres proche infrarouge obtenus avec le FT-NIR FORS (30 scans) et la caméra hyperspectrale SWIR (moyenne de 10x10 pixels) : a. sur le dépôt de blanc de plomb ; b. sur le dépôt d'azurite ; c. sur le dépôt de sang de dragon ; d. sur le dépôt de gomme-gutte. Les étoiles indiquent les bandes présentes uniquement sur l'un des deux spectres.

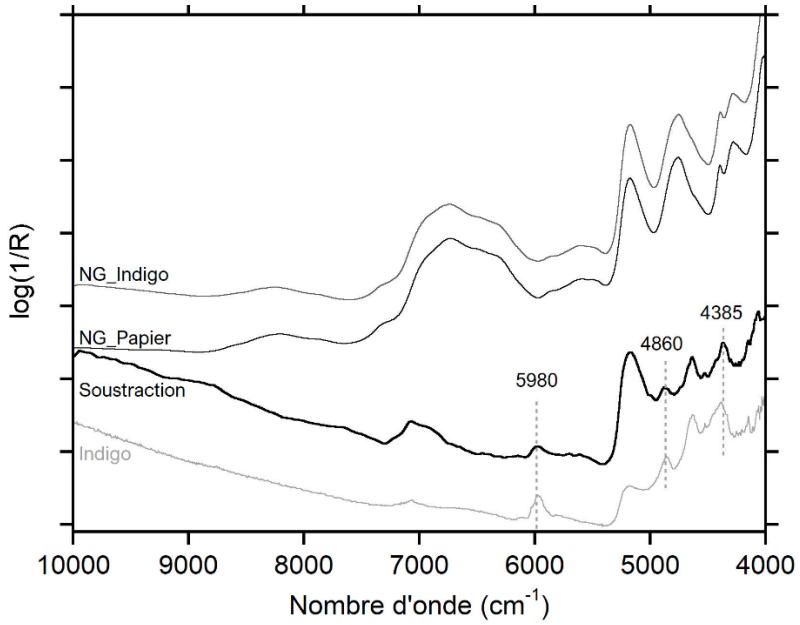


Figure III.27. Résultats de la soustraction spectrale entre le spectre du dépôt d'indigo et du papier (NG) (moyenne de 10x10 pixels) et comparaison avec le spectre FT-NIR FORS de référence de l'indigo.

Apports de l'imagerie

De nombreuses possibilités de traitement d'image sont offertes grâce à la sélection de trois bandes spectrales afin de générer des images en fausses couleurs. L'image est reconstituée grâce au choix de trois longueurs d'onde indiquées pour le rouge (red, R), le vert (green, G) et le bleu (blue, B). Le choix de longueurs d'onde correspondant à des bandes spécifiques à certains pigments permet d'obtenir une image où apparaissent plus particulièrement ces pigments.

Il est possible d'effectuer des classifications afin de former différents groupes en fonction des caractéristiques spectrales (dues aux composés, donc aux pigments) des spectres enregistrés. Ces groupes seront localisés par la suite grâce à un système de couleurs sur les images hyperspectrales. Les classifications, réalisées à l'aide d'algorithmes spécifiques, peuvent être supervisées (connaissances préalables sur le jeu de données nécessaires) ou non (seules les données spectrales sont utilisées, pas d'*a priori* nécessaire). Par exemple, le Spectral Angle Mapper (SAM) compare les spectres du cube de données à une base de données spectrales préenregistrée (*spectral library*). Cette base de données peut contenir des spectres d'échantillons de référence connus [Mounier *et al.*, 2016a] ou des spectres représentatifs de l'objet analysé extraits du cube de données (*endmembers*) [Delaney *et al.*, 2010]. Il s'agit donc d'une méthode supervisée puisqu'elle nécessite un jeu de données *a priori* pour pouvoir effectuer la classification.

Les données spectrales en spectroscopie de réflectance visible sont exploitées pour aider à l'identification des pigments [Tamburini & Dyer, 2019 ; Mounier *et al.*, 2014 ; Moon *et al.*, 1992] quoique, les caractéristiques spectrales dans le visible sont généralement peu nombreuses et parfois peu spécifiques. L'image en fausses couleurs infrarouge (IRFC) du nuancier général, générée à partir des données VNIR (R > 900 nm, G > 650 nm, B > 540 nm), illustre ce fait (Figure III.28). Par exemple, les dépôts correspondant aux pigments bleus apparaissent tous dans des tons rouges en IRFC, excepté pour le bleu de Prusse qui apparaît noir ou l'azurite qui devient bleu violet.

En revanche, nous avons démontré que les spectres infrarouge des dépôts imprimés sur papier contiennent des informations relatives aux pigments et colorants. Dans cette gamme, les bandes d'absorption sont plus nombreuses et plus fines. Elles pourraient donc s'avérer plus efficaces pour discriminer les divers pigments en fausses couleurs.

Pourtant, l'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge est pour l'instant peu utilisée pour étudier les œuvres peintes ou imprimées. Les études en Short Wave Infrared False Colour images (SWIRFC) sont rares. Il n'existe pas à notre connaissance de publications proposant des combinaisons de bandes spectrales optimales dans cette gamme pour l'étude des pigments et colorants dans les peintures. Nous avons donc testé plusieurs combinaisons possibles sur le nuancier général afin d'aider à la discrimination des dépôts imprimés par type de couleurs.

Les longueurs d'onde d'intérêt ont été choisies en fonction des bandes d'absorption spécifiques des divers pigments et colorants mis en évidence dans la partie précédente (III.1.2.a.ii). Plusieurs combinaisons de longueurs d'onde ont été établies afin d'optimiser la discrimination de pigments et colorants. La sélection de certaines combinaisons de longueurs d'onde s'est focalisée sur les pigments d'une même teinte afin d'en améliorer la distinction (Figure III.29).

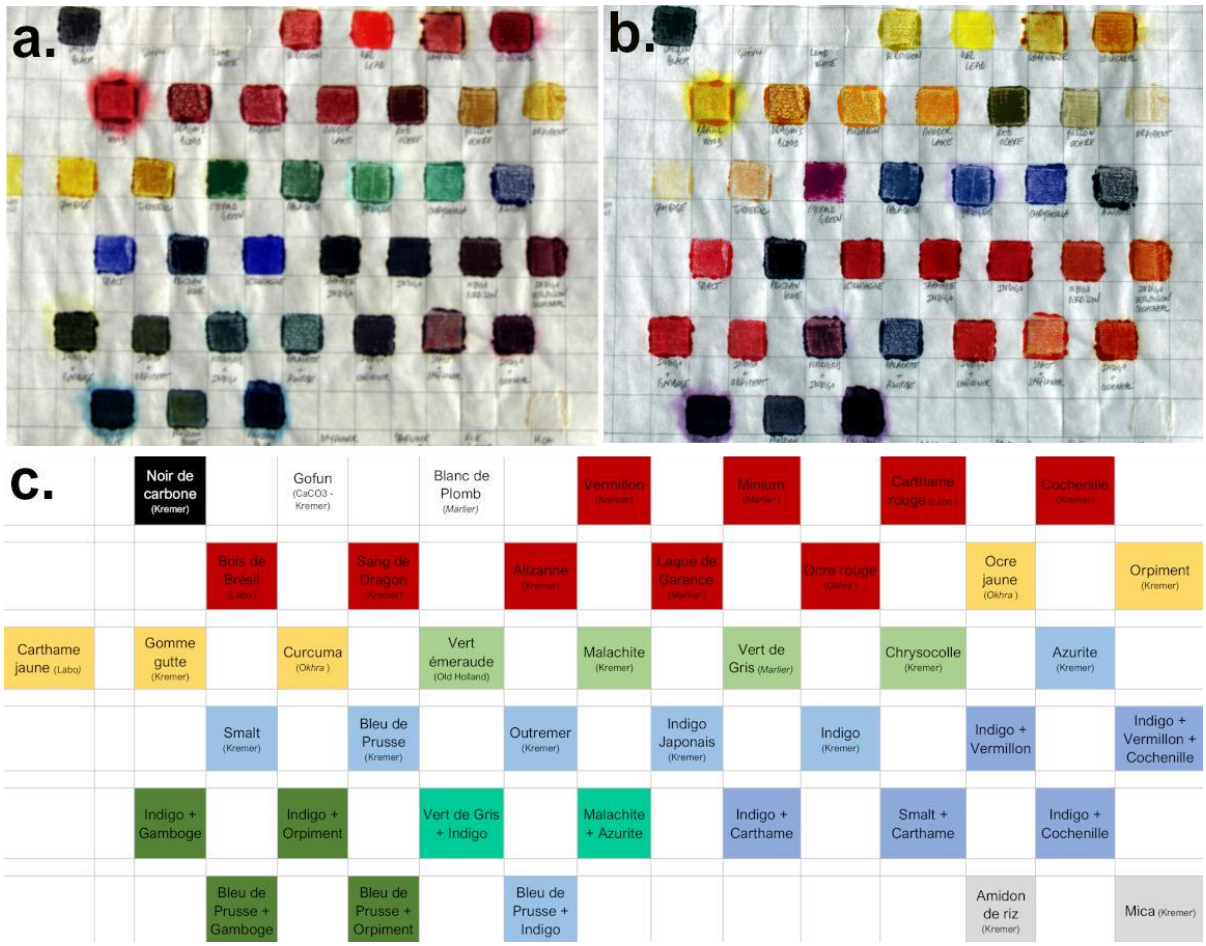


Figure III.28. Nuancier général (NG) : a. image RGB (650, 540, 450 nm) ; b. image IRFC (900, 650, 540 nm) ; c. représentation schématique du nuancier.

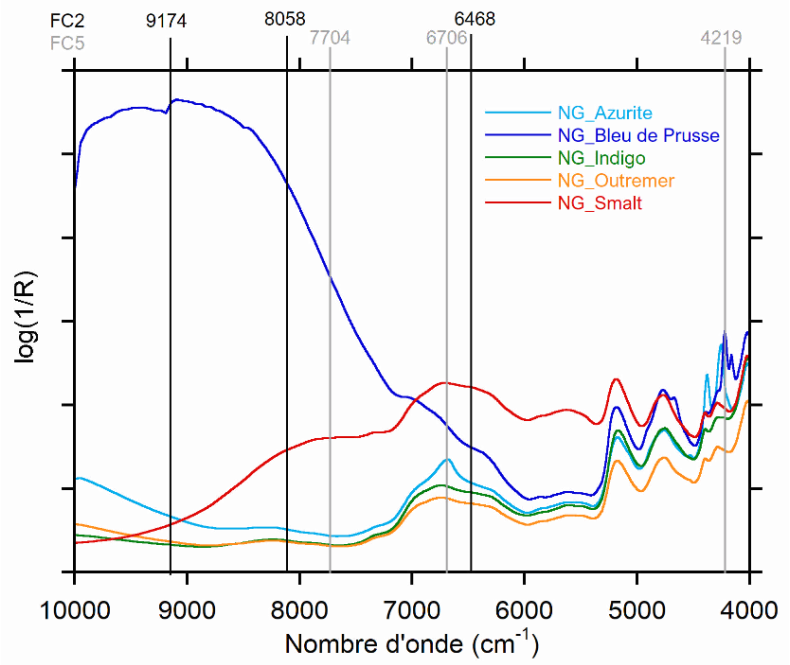


Figure III.29. Exemple des choix des bandes à combiner pour générer les images SWIRFC avec les spectres HSI SWIR des pigments bleus (NG)

Sept combinaisons ont été retenues (Tableau III.5.). Les deux premières ont pour objectif de discriminer le plus de pigments possible, quelle que soit leur teinte (Figure III.30). Les longueurs d'onde de la première combinaison (Fausses Couleurs 1 – FC1) ont été positionnées dans les zones spectrales comprenant le plus d'informations pour tous les pigments considérés : à 4068 cm^{-1} (2458 nm, combinaisons CH), à 5141 cm^{-1} (1945 nm, combinaisons OH) et 9940 cm^{-1} (large absorption du bleu de Prusse, smalt, verts au cuivre…). Pour la deuxième combinaison (FC2), les longueurs d'onde ont été positionnées à 6458 (1546 nm, 2νOH et combinaisons CH), 8058 (1241 nm, 3νCH) et 9174 cm^{-1} (1090 nm). Le premier constat est que l'image est plus nette que pour FC1. Le choix de la bande à 4068 cm^{-1}, dans une zone plus bruitée que les autres, pourrait expliquer cette apparence.

Tableau III.5. Récapitulatif des combinaisons de longueurs d'onde pour les images en fausses couleurs en SWIR

	LONGUEUR D'ONDE (NM)	NOMBRE D'ONDE (CM^{-1})	BANDES	OBSERVATIONS
FC1	2458 – 1945 – 1006	4058 – 5141 – 9940	279 – 186 – 17	Bonne distinction d'une majorité de dépôts
FC2	1546 –1241 – 1090	6468 – 8058 – 9174	114 – 59 – 32	Bonne distinction d'une majorité de dépôts Image plus nette
FC3	2276 – 2140 - 1452	4393 – 4672 – 6887	246 – 222 – 97	Aide à la discrimination des rouges organiques
FC4	1674 – 1491 – 1268	5873 – 6706 – 7704	137 – 104 – 64	Aide à la discrimination des bleus
FC5	2370 – 1491 – 1268	4219 – 6706 – 7704	263 – 104 – 64	Aide à la discrimination des bleus
FC6	2309 – 1718 – 1469	4330 – 5820 – 6807	252 – 145 – 100	Aide à la discrimination des jaunes organiques (notamment curcuma et gomme-gutte)
FC7	2336 – 1435 – 1079	4280 – 6968 – 9267	257 – 94 – 30	Aide à la discrimination des verts au cuivre

Le noir de carbone se distingue nettement des autres pigments par sa couleur noire dans les deux cas (de même que les lignes tracées au crayon de papier, mine en graphite). Les deux blancs apparaissent également dans des teintes distinctes : blanc brillant pour le blanc de plomb et bleu pour le carbonate de calcium. Les divers pigments organiques (rouges, jaunes, indigo) et l'amidon apparaissent tous dans des teintes de bleus (foncé pour FC1 et « turquoise » pour FC2). Du point de vue des pigments inorganiques, la distinction est plus aisée. Le cinabre, le minium et l'ocre sont clairement différents sur les deux images. De même que pour l'orpiment et l'ocre jaune. Il s'agit d'un résultat intéressant, car le cinabre, le minium et l'orpiment ne fournissent pas de signature spécifique dans le proche infrarouge. Cette absence de signature spectrale s'avère donc utile dans ce cas puisque cela les distingue clairement des autres pigments.

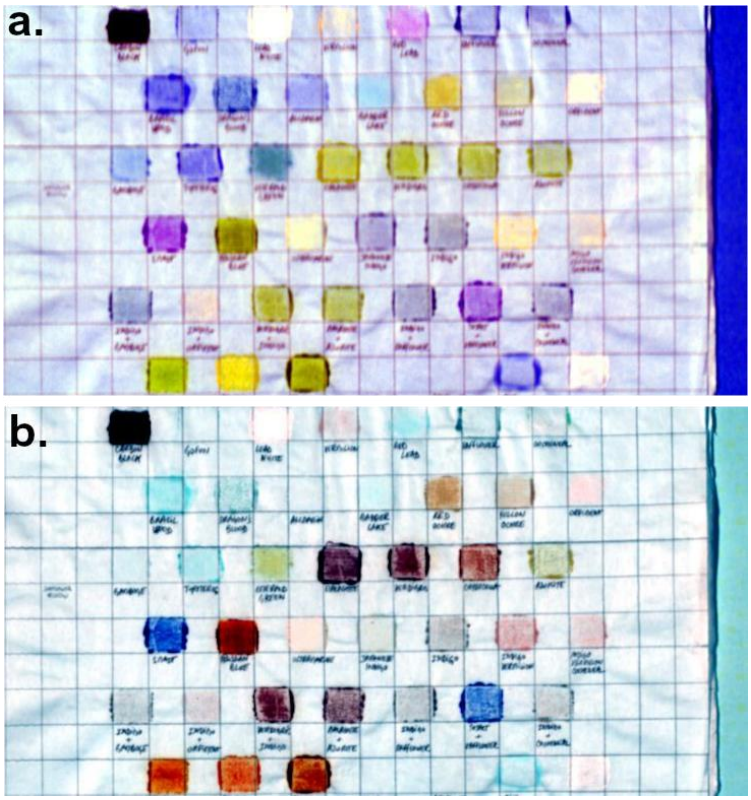


Figure III.30. Images SWIRFC du nuancier général : a. FC1 (4068-5141-9940 cm^{-1} ; 2458-1945-1006 nm ; bandes 279-186-17) ; b. FC2 (6458-8058-9174 cm^{-1} ; 1546-1241-1090 nm ; bandes 114-59-32)

Pour les verts au cuivre, les signatures en proche infrarouge sont assez similaires ce qui se traduit sur les deux images par des fausses couleurs semblables. Nous pouvons cependant noter que FC1 est moins favorable à leurs distinctions puisqu'ils apparaissent tous dans des tons vert jaune, de même que l'azurite. Au contraire, avec FC2 l'azurite est clairement différente des verts au cuivre.

Ces longueurs d'onde semblent adaptées à la discrimination des différents bleus. En effet, dans les deux cas, chaque bleu apparaît dans une fausse couleur différente. Pour les autres couleurs, d'autres combinaisons de longueurs d'onde ont été testées. 5 autres combinaisons de longueurs d'onde peuvent être employées (Figure III.31). Les résultats dépôt par dépôt ont été reportés en Annexe 4. Pour toutes les combinaisons proposées, le noir de carbone continue à apparaître noir. Les fausses couleurs des pigments organiques sont, dans tous les cas, dans des teintes bleues, voire vertes (amidon de riz seul, carthame, cochenille, bois de brésil, sang de dragon, alizarine, gomme-gutte, curcuma, indigo). Le jaune de carthame est identique au papier, quelles que soient les longueurs d'onde sélectionnées. Néanmoins, certaines combinaisons permettent de les distinguer plus clairement (FC3 pour les rouges organiques ; FC3 et FC6 pour les jaunes organiques, Figure III.31.a et c). Le blanc de plomb, le vermillon, l'orpiment, l'outremer et le mica présentent des couleurs « brillantes » sur le nuancier en fausses couleurs. Il est possible de les discriminer des autres pigments ayant des teintes

similaires. Les verts au cuivre présentent des fausses couleurs distinctes pour la combinaison FC7 (Figure III.31.d). Pour les sept combinaisons considérées, les bleus sont aisément différentiables par leurs fausses couleurs.

Concernant les mélanges, il est intéressant de constater que dans le cas où un pigment inorganique est associé à un pigment organique. L'image en fausses couleurs dans laquelle apparaîtra le dépôt est celle du pigment inorganique (voir par exemple les dépôts Smalt + carthame rouge ou Bleu de Prusse + gomme-gutte, Annexe 4). Pour les pigments qui n'ont pas de signature spectrale dans le proche infrarouge (orpiment, cinabre), leur présence en mélange est suspectée par le côté « brillant » de la fausse couleur (voir par exemple indigo-vermillon, Annexe 4). Les observations sur les dépôts de bleu de Prusse en mélange montrent qu'ils apparaissent dans des teintes moins saturées que la fausse couleur du bleu de Prusse seul. Cela peut laisser supposer que la quantité de pigment employé dans la peinture a un effet sur l'apparence du dépôt en imagerie fausses couleurs.

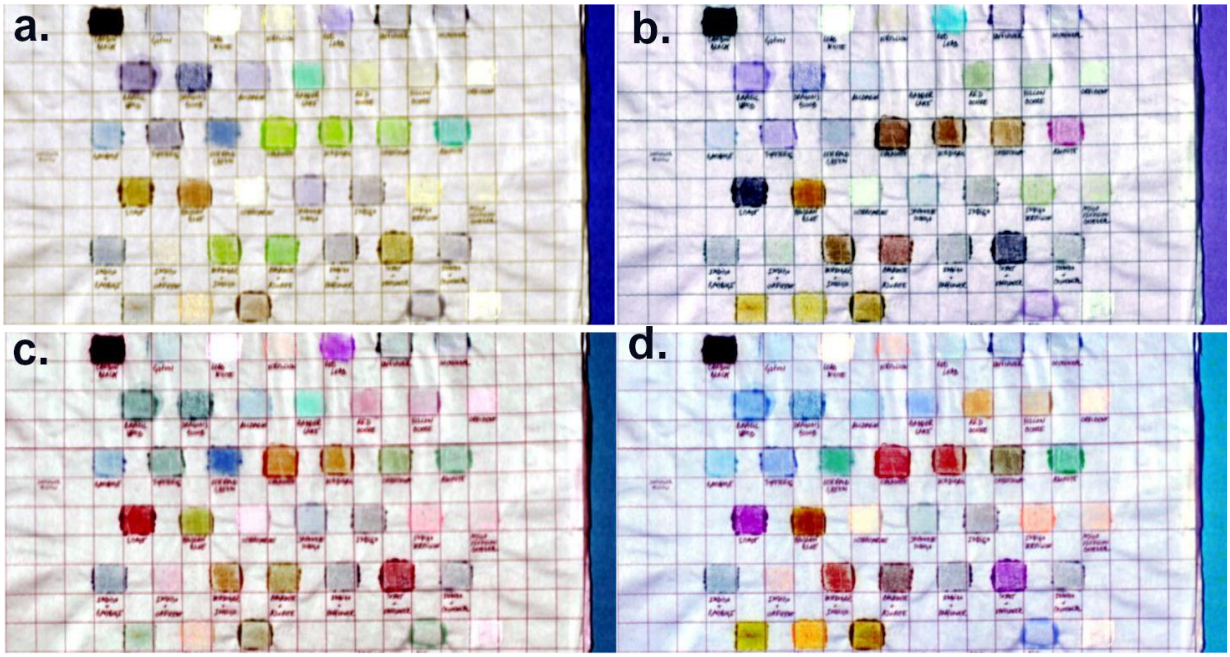


Figure III.31. Exemple des résultats obtenus avec diverses combinaisons de longueurs d'onde : a. FC3 (2276 – 2140 – 1452 nm, 4393 – 4672 – 6887 cm^{-1}) ; b. FC4 (1674 – 1491 – 1268 nm, 5873 – 6706 – 7704 cm^{-1}), c. FC6 (2309 – 1718 – 1469 nm, 4330 – 5820 – 6807 cm^{-1}) et d. FC7 (2336 – 1435 – 1079 nm, 4280 – 6968 – 9267 cm^{-1})

Il n'existe pas une seule combinaison de longueurs d'onde permettant de discriminer tous les pigments. Il est possible de proposer des combinaisons adaptées en fonction des pigments, de couleurs similaires, à discriminer (Tableau III.5). Ces résultats montrent que les images en fausses couleurs infrarouge sont complémentaires des celles obtenues en hyperspectral dans le visible. En effet, l'image IRFC ne permet pas de différencier les deux pigments blancs ou encore certains pigments bleus (smalt, outremer, indigo) (Figure III.32.b). Néanmoins, ces

diverses combinaisons génèrent des images où la plupart des pigments organiques (carthame, indigo, gomme-gutte par exemple) apparaissent dans des fausses couleurs bleues, peu distinctes du dépôt d'amidon (Figure III.31).

Afin d'extraire un maximum d'information des données hyperspectrales enregistrées, une Analyse en Composantes Principales (ACP) a été réalisée pour réduire le jeu de données en maximisant les différences statistiques entre les données (spectres). Le traitement a été réalisé à l'aide du logiciel ENVI, qui contrairement à ChemFlow et The Unscrambler® X, prend en compte le traitement d'images. Il est livré avec une palette de traitement des données de base relativement limitée (classifications de type SAM, Classification Ascendante Hierarchique, k-means, ACP) et aucun prétraitement de spectre (dérivation, SNV, Detrend, etc.). La seule possibilité de modifier le jeu de données réside dans la réduction de la gamme spectrale et/ou de la zone spatiale de l'image prise en compte. Le logiciel offre cependant la possibilité d'implémenter de nouveaux modules de traitements ou algorithme par codage. Ces premiers tests sur les données hyperspectrales en SWIR ont été réalisés dans le cadre des outils préinstallés sur ENVI. Les analyses ont donc été réalisées sur les spectres bruts, non prétraités. Pour cette première exploration, nous avons choisi de ne pas limiter la gamme spectrale examinée.

Les résultats des ACP obtenus sur les données ponctuelles (nombre de spectres restreint) ont démontré qu'il était possible de discriminer certains pigments organiques par cette méthode (Figure III.23). Dans le cas de l'imagerie hyperspectrale, la quantité de spectres est élevée et suffisante pour calculer un modèle représentatif des échantillons analysés. Ce type de traitement a été appliqué avec succès sur des données hyperspectrales en prospection géophysique pour améliorer la distinction de structures archéologiques dans le sol [Sarris *et al.*, 2013] ou sur des peintures, pour discriminer les pigments à l'aide de procédures complexes [Grabowski *et al.*, 2018]. Dans notre cas, l'ACP a été calculée à partir des spectres bruts du nuancier entier. 20 CP, affichant le plus de variabilité dans la distinction des dépôts, ont été extraites et utilisées en tant que valeurs RGB pour obtenir de nouvelles images en fausses couleurs (Figure III.32.d). Les résultats montrent que les différents dépôts organiques, déjà distingués des pigments inorganiques sur les images SWIRFC, peuvent être discriminés. La gomme-gutte et le curcuma apparaissent dans des couleurs bleues sur les images SWIRFC (Figure III.32.c, rectangle jaune) tandis qu'en utilisant l'ACP, les deux jaunes organiques présentent des couleurs clairement différentes (Figure III.32.d. rectangle jaune). La même observation est faite sur les pigments rouges (Figure III.32.c et d, rectangles rouges). Le calcul des CP sur le jeu de données a extrait des informations spectrales supplémentaires permettant la discrimination de différents composés du nuancier. Cependant, l'interprétation des

composantes principales, tâche souvent complexe, reste limitée. Il est difficile d'établir une explication chimique à la distinction des divers dépôts de pigments.

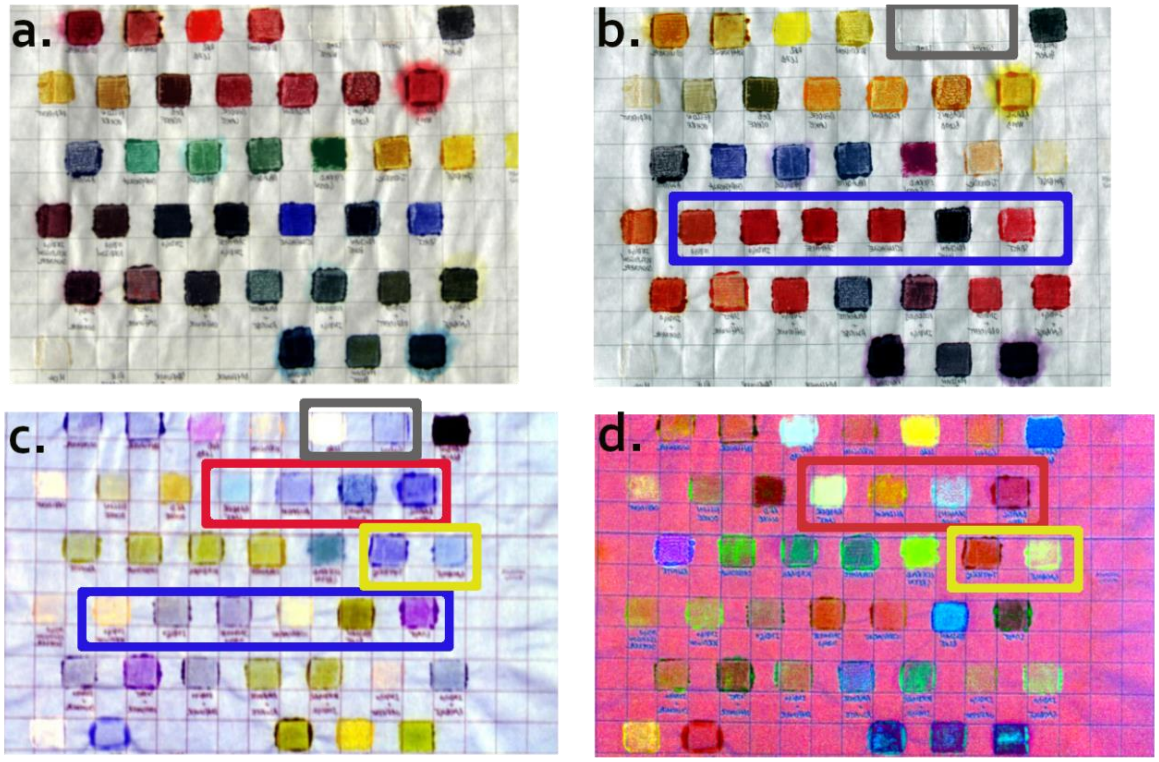


Figure III.32. Image RGB (650-540-450 nm), b. Image IRFC (Infrared False Colour) (900-650-540 nm, VNIR HSI), c. image SWIRFC (FC1), d. Image en fausses couleurs obtenue en utilisant les composantes principales (CP) calculées en tant que coordonnés RGB (R > CP1, G>CP15, B>CP20, Variance expliquée : 77,7 %).

Des limites dans l'identification des pigments par imagerie hyperspectrale

Les analyses en imagerie hyperspectrale ont également été menées sur les nuanciers réalisés à l'aide des colorants naturels et synthétiques (N1 à N4). Peu d'informations ont été obtenues avec les spectres, en FORS ou en HSI. La signature du papier est prédominante et aucune bande d'absorption relative aux pigments n'a pu être isolée.

Ce constat est confirmé par les images en fausses couleurs obtenues à partir des données HSI SWIR. En effet, quelle que soit la combinaison choisie, les dépôts de colorants organiques sont transparents dans le proche infrarouge (exemple du nuancier N1, Figure III.33). Notons cependant que nous avions réalisé un dépôt de noir de sumac[79]. Il ne fait pas partie des matériaux utilisés pour produire les estampes, mais était utilisé en teinture en Asie pour

[79] Le sumac est une plante asiatique à tanins duquel on peut obtenir une encre ferro-gallique noir, à l'instar de celle obtenue à partir de noix de galle en Europe. L'encre a été préparée en faisant bouillir 30 min une noix dans de l'eau (20 mL de sumac pour 40 mL d'eau distillée). La solution est ensuite filtrée et laissée à refroidir. Du sulfate de fer (1g) a été ensuite ajouté afin d'obtenir de l'encre noire.

obtenir des marrons et des noirs [Cardon, 2014, p.423-424]. Il s'agit du seul dépôt visible en SWIRFC. Il apparaît dans des teintes jaunes à orange, ce qui le distingue très clairement du noir de carbone des inscriptions au crayon à papier sous les dépôts.

La « transparence » des dépôts sur les images SWIRFC pose la question des limites de détection de la caméra hyperspectrale, et de manière plus générale, des spectromètres infrarouges utilisés dans cette étude. En effet, les colorants ont généralement un fort pouvoir colorant et nécessitent une petite quantité de matière pour obtenir une teinte suffisante.

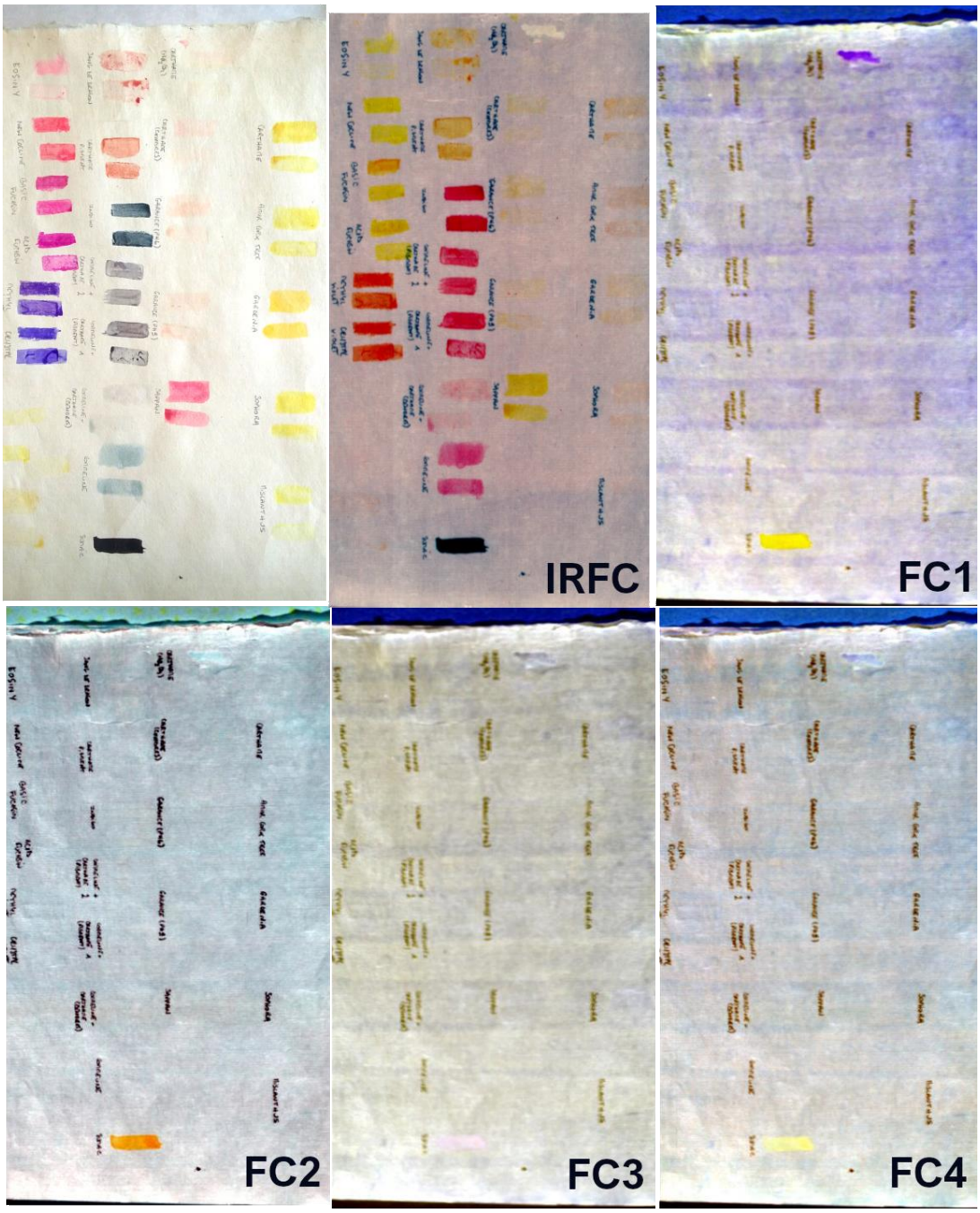


Figure III.33. Photographie du nuancier N1, image IRFC (HSI VNIR) et exemple des images SWIRFC suivant les combinaisons FC1, FC2, FC3 et FC4

À retenir

L'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge permet de réaliser des mesures très rapidement et d'acquérir des centaines de milliers de spectres.

Du point de vue spectral, les résultats ont été comparés aux données FT-NIR FORS enregistrées sur les mêmes nuanciers. Il ne semble pas y avoir de perte d'information spectrale importante entre les deux techniques d'acquisition malgré une différence de résolution spectrale conséquente.

L'avantage de l'hyperspectral est de pouvoir faire de l'imagerie. Chaque pixel contient un spectre et est localisé sur l'image de l'échantillon. Il est donc possible de faire de l'imagerie en fausses couleurs en choisissant trois longueurs d'onde (ou nombres d'onde) spécifique remplaçant les couleurs RGB du visible. Il n'y a presque pas de littérature à propos de l'application de l'HSI SWIR à l'identification de pigments. Il a donc fallu construire nos propres combinaisons des fausses couleurs en fonction de nos échantillons avec pour objectif la discrimination de plusieurs dépôts de couleurs similaires. Sept combinaisons au total ont été proposées en choisissant des longueurs d'onde bien spécifiques aux pigments que nous souhaitions discriminer (par exemple la bande à 2370 nm/~4220 cm^{-1} pour le bleu de Prusse ou à 1491 nm/~6705 cm^{-1} pour l'azurite). Il a été possible de discriminer les différents pigments inorganiques, dont les blancs notamment, qui ne sont pas différenciés en imagerie hyperspectrale dans le visible par exemple.

Toutefois pour chaque combinaison proposée, nous avons constaté que les pigments organiques apparaissaient dans des fausses couleurs relativement similaires et qu'il était difficile de les distinguer. Une ACP a donc été calculée sur le cube de données des spectres bruts. La sélection de composantes principales à la place de longueurs d'onde pour recombiner des images en fausses couleurs a permis de clairement discriminer les différents dépôts de pigments organiques sur le nuancier général. Ce résultat prouve que les informations chimiques permettant de distinguer les différents pigments sont bien contenues dans les spectres. En revanche, pour les nuanciers comprenant les dépôts de colorants, les images en SWIRFC n'ont pas permis de cartographier les dépôts. Seuls le papier et le texte écrit au crayon à papier apparaissent. Ces résultats posent la question des limites de détection de l'appareil puisqu'apparemment les colorants ne sont pas présents en quantité suffisante pour être détectés.

b. Études de cas : détection de pigments à différentes concentrations et mélanges

Face au constat précédent, une étude a été menée sur trois nuanciers afin de cerner les limites de détection en infrarouge sur des dépôts d'indigo et de bleu de Prusse (pour la préparation des nuanciers, voir la partie II.4.2.a). La composition de chaque dépôt est récapitulée dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.6. Composition des dépôts des nuanciers de bleu de Prusse, d'indigo et d'indigo + bleu de Prusse

Nuancier Bleu de Prusse (PB)		Nuancier Indigo (I)		Nuancier Indigo-Bleu de Prusse (IPB)		
Dépôt	*Bleu de Prusse (mg)*	*Dépôt*	*Indigo (mg)*	*Dépôt*	*Indigo (mg (%m))*	*Bleu de Prusse (mg (%m))*
PB1	2	I1	2	IPB1	200 (100)	0 (0)
PB2	10	I2	10	IPB2	198 (99)	2 (1)
PB3	40	I3	40	IPB3	190 (95)	10 (5)
PB4	60	I4	60	IPB4	180 (90)	20 (10)
PB5	80	I5	80	IPB5	150 (75)	50 (25)
PB6	100	I6	100	IPB6	140 (70)	60 (30)
PB7	120	I7	120	IPB7	120 (60)	80 (40)
PB8	140	I8	140	IPB8	100 (50)	100 (50)
PB9	160	I9	160	IPB9	80 (40)	120 (60)
PB10	180	I10	180	IPB10	60 (30)	140 (70)
PB11	200	I11	200	IPB11	50 (25)	150 (75)
				IPB12	20 (10)	180 (90)
				IPB13	10 (5)	190 (95)
				IPB14	2 (1)	198 (99)
				IPB15	0 (0)	200 (100)

i. Indigo

Les dépôts d'indigo sur papier présentent des spectres très caractéristiques dans les trois gammes spectrales utilisées. Les spectres de réflectance dans le visible permettent l'identification de l'indigo pour tous les dépôts grâce à son maximum d'absorbance à 660 nm (Figure III.34.a) [Aceto *et al.*, 2014]. Les images IRFC obtenues à partir des acquisitions en HSI VNIR corroborent ces observations. En effet, les dépôts d'indigo apparaissent tous rouges, quel que soit le dépôt et donc la quantité de pigment utilisé (Figure III.35.b). Dans le proche infrarouge, le spectre de réflectance de l'indigo montre quelques bandes caractéristiques, mais elles sont généralement peu intenses (Figure III.34.b). Par conséquent, la signature du support papier se superpose à celle du pigment bleu, ce qui empêche l'identification de l'indigo. Le constat est identique en imagerie fausses couleurs puisque les dépôts sont transparents pour les diverses combinaisons de bandes, dont celles plus adaptées à l'identification des bleus (FC2 et FC4, Figure III.35.c et d). Au contraire, dans le domaine du moyen infrarouge, à partir du dépôt I3 plusieurs bandes de l'indigo sont identifiables : à 1631 (ν(C=O)), 1587 (ν(CC) des cycles à 6 atomes de carbone), 1480 et 1460 cm^{-1} (combinaisons des vibrations de déformation des liaisons C-H et d'élongation des liaisons C-C) (Figure III.34.c).

L'étude de ce nuancier suggère que l'indigo peut être identifié, même s'il est présent en petite quantité, par spectroscopie de réflectance dans le visible. Dans une certaine mesure, la spectroscopie infrarouge dans le moyen infrarouge peut aider à son identification. Les images en fausses couleurs obtenues à partir des données HSI SWIR démontrent qu'il existe une quantité de pigment minimale pour que l'indigo soit détecté. Pour le nuancier général, le dépôt d'indigo est discernable du papier sur les images SWIRFC (Figure III.31) au contraire de ceux du nuancier d'indigo (Figure III.35.c et d), ce qui laisse supposer que la quantité de matière d'indigo employée dans ce cas n'est pas suffisante pour être détectée en proche infrarouge.

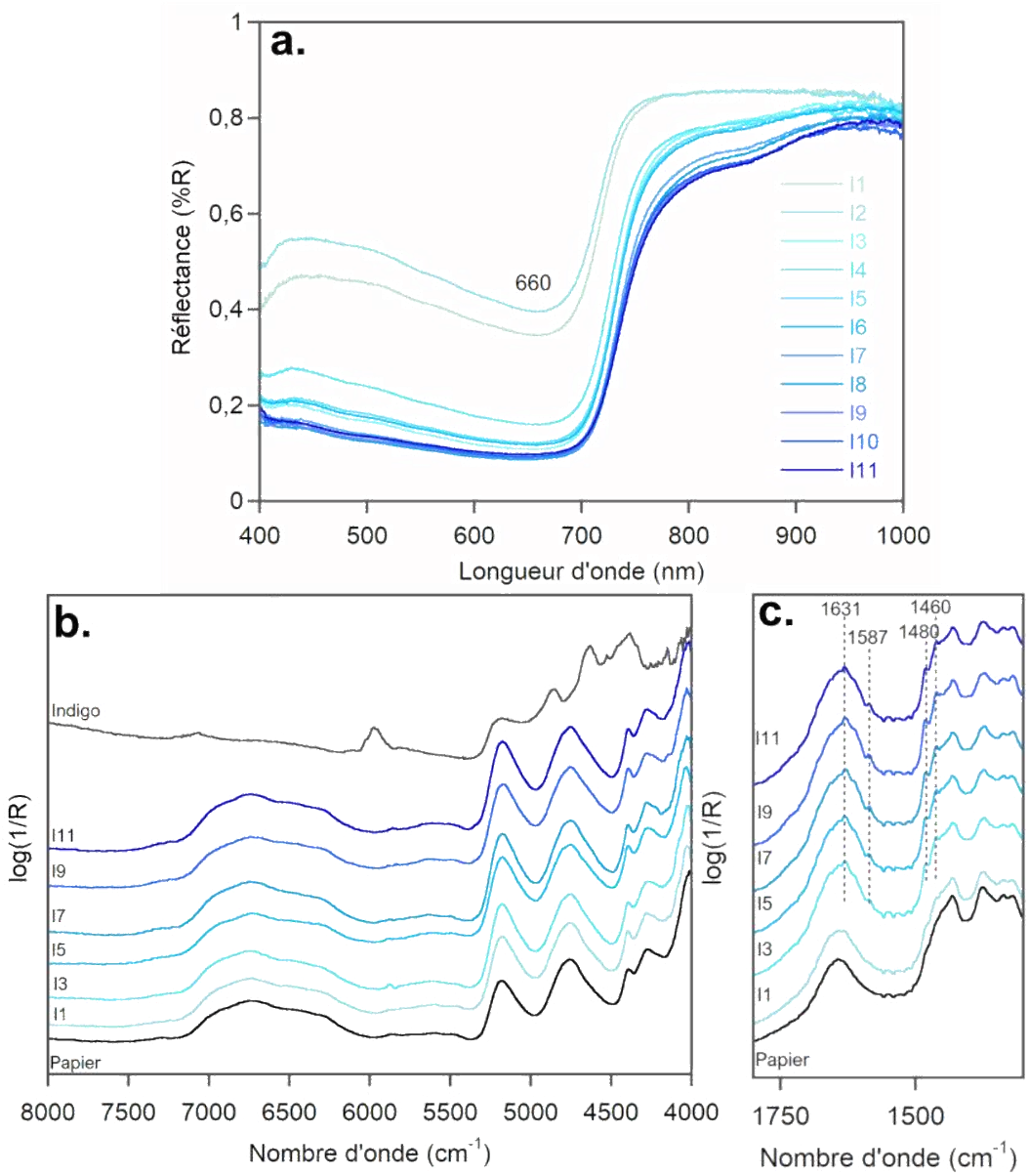


Figure III.34. Résultats spectraux sur le nuancier d'indigo : a) spectres HSI VNIR ; b) spectres FT-NIR FORS ; c) spectres pFTIR

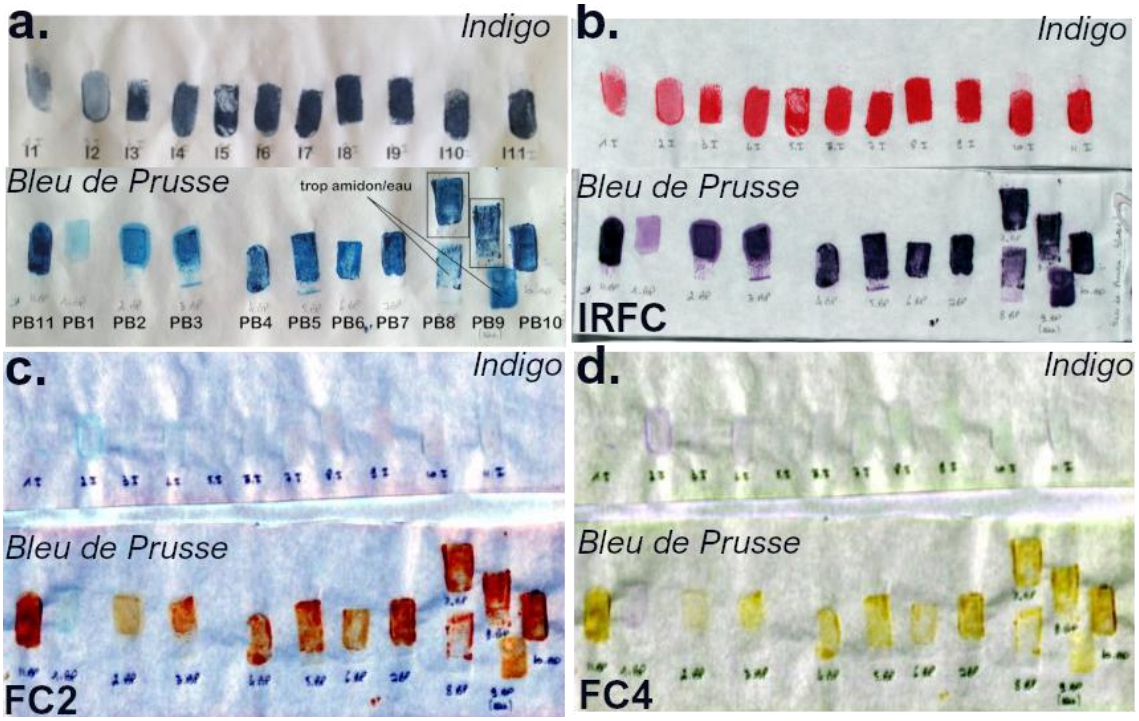


Figure III.35.a. Photographies des nuanciers d'indigo et de bleu de Prusse, b. Images IRFC (Infrared False Colour) (900-650-540 nm, HSI VNIR), c. image SWIRFC (FC2, 6458-8058-9174 cm^{-1} ; 1546-1241-1090 nm), d. Image SWIRFC (FC4, 1674 – 1491 – 1268 nm, 5873 – 6706 – 7704 cm^{-1})

ii. Bleu de Prusse

En spectroscopie de réflectance dans le visible, les spectres du bleu de Prusse présentent un maximum de réflectance à 450 nm, excepté pour les concentrations les plus faibles (PB1). Dans ce cas, la bande de réflectance se décale à 475 nm (Figure III.36.a). Cependant, pour les dépôts les plus concentrés, qui apparaissent presque noirs, le pourcentage de réflectance diminue de manière significative. La bande caractéristique reste détectable. En IRFC, le bleu de Prusse présente des couleurs diverses, en accord avec la variation du spectre visible en fonction de la concentration : violet clair pour le dépôt PB1 (décalage de la bande de réflectance à 475 nm), violet foncé de PB2 à PB9, noir violacé pour PB10 et PB11 (valeur de réflectance faible) (Figure III.35.b).

Le bleu de Prusse possède des signatures spectrales très caractéristiques dans le proche et le moyen infrarouge (Figure III.10.a). Une bande intense à environ 2100 cm^{-1} est observée dans le moyen infrarouge. Elle est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C≡N (Figure III.36.c). De plus, trois bandes fines sont présentes dans le proche infrarouge, dont la plus intense est située vers 4220 cm^{-1}, associée à une large absorption entre 8000 et 11000 cm^{-1} (Figure III.36.b). La bande à 4220 cm^{-1} est visible à partir du dépôt PB3 tandis que la large absorption à haute fréquence est observable dès le dépôt PB2. Elle n'est cependant pas assez spécifique pour permettre une identification sûre du pigment bleu. Les images SWIRFC illustrent ces observations spectrales avec les combinaisons FC2 et FC4 (Figure III.35.c et d).

Les résultats sur le nuancier général ont démontré que pour ces combinaisons de bandes, le bleu de Prusse apparaissait rouge (FC2) ou marron-jaune (FC4). Les dépôts de bleu de Prusse apparaissent dans ces teintes sur les dépôts à différentes concentrations, excepté pour le dépôt PB1 qui est transparent. Sur les spectres, PB1 ne présente pas les caractéristiques spectrales du bleu de Prusse, seulement les bandes du papier (Figure III.36.b). Il n'est donc pas possible de faire la distinction en SWIRFC entre le papier et le dépôt PB1. Pour les autres dépôts, le pigment est clairement distingué du papier par son apparence colorée. Néanmoins, en fonction de la concentration, ces dépôts présentent des différences de teintes : plus le dépôt est concentré en pigment, plus la couleur du dépôt sera saturée et inversement.

Par conséquent, contrairement à l'indigo, le bleu de Prusse est détectable pour des très petites quantités de pigment dans le visible et le moyen infrarouge. Dans le proche infrarouge, le problème de la superposition du signal du papier peut cependant limiter son identification lorsque la solution a une concentration inférieure à 200 mg/mL (PB3). L'ambiguïté est levée par les spectres en moyen infrarouge avec la présence, dès le premier dépôt, de la bande à 2100 cm^{-1}.

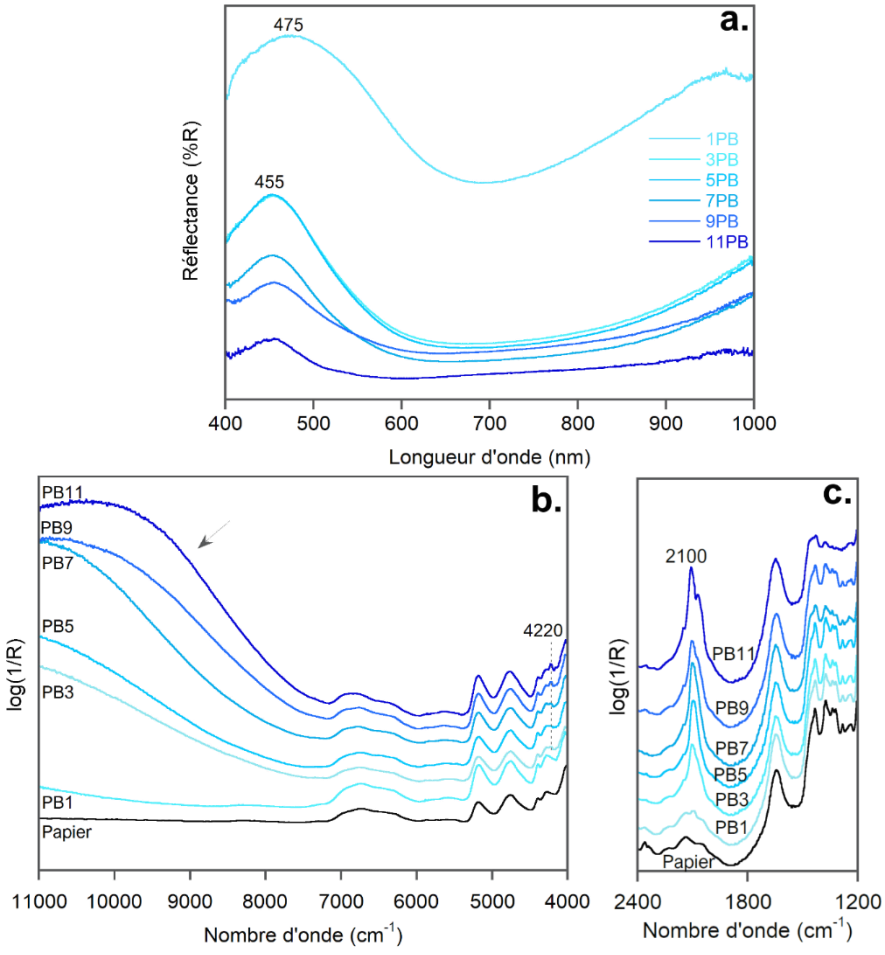


Figure III.36. Résultats spectraux sur le nuancier de bleu de Prusse : a) spectres HSI VNIR ; b) spectres FT-NIR FORS ; c) spectres pFTIR

iii. Indigo + bleu de Prusse

Les résultats dans le visible sont utiles pour l'identification de l'indigo (utilisé seul) même s'il est présent en faible quantité (Figure III.34.a). Cependant, dans le cas de mélange avec du bleu de Prusse, les spectres présentent la bande d'absorption caractéristique de l'indigo à 660 nm uniquement pour les trois premiers dépôts contenant le pigment bleu organique (IPB1, IPB2, IPB3 – 95%m d'indigo) (Figure III.37.a). Ces résultats sont en accord avec l'image HSI en IRFC du nuancier. Les dépôts IPB1 à IPB3 apparaissent rouges (IPB1) ou des teintes de rouges (IPB2 et IPB3), couleur spécifique de l'indigo (Figure III.38.b). À partir du dépôt IPB4 (seulement 10%m de bleu de Prusse), la signature visible de l'indigo n'est plus identifiable, et les dépôts apparaissent en noir violacé sur l'image IRFC. L'identification du bleu de Prusse est également restreinte. Les spectres présentent une bande de réflectance assez faible à 450 nm à partir du dépôt IPB8 (50%m de bleu de Prusse) jusqu'au dépôt IPB13 (95%m de bleu de Prusse) (Figure III.37.a).

Comme attendu dans le proche infrarouge, aucune bande spécifique de l'indigo n'est visible sur les spectres des mélanges de bleus (Figure III.37.b). Cependant, le dépôt d'indigo IPB1 apparaît dans une teinte bleutée légèrement différente de celle du papier sur les images SWIRFC (Figure III.38. c et d). L'utilisation du bleu de Prusse peut être suspectée à partir du dépôt IPB2, dès que le bleu de Prusse est présent dans le mélange, grâce à la large absorption entre 8000 et 11000 cm^{-1}. Sur les images SWIRFC, ces dépôts prennent des teintes rougeâtre (FC2) ou jaunâtre (FC4) pouvant laisser suspecter la présence de bleu de Prusse en mélange, excepté pour les dépôts IPB2 à IPB4 où la présence de l'indigo leur confère un aspect bleuté. L'identification du bleu de Prusse est assurée à partir du dépôt IPB6 (30%m de bleu de Prusse) grâce à la présence de la bande à 4220 cm^{-1} et pour les dépôts IPB14 et IPB15 des bandes à 4915 et 4660 cm^{-1}. Les dépôts apparaissent alors clairement soit rouge (FC2) soit jaune-marron (FC4) sur les images SWIRFC. Comme observé pour les dépôts de bleu de Prusse seul, les couleurs des dépôts sont plus ou moins saturées en fonction de la quantité de bleu de Prusse utilisée.

Pour l'identification du bleu de Prusse, la spectroscopie en moyen infrarouge s'avère être la plus efficace, même dans le cas d'un mélange de pigments. En effet, pour chaque dépôt contenant le pigment bleu synthétique, la bande spécifique à environ 2100 cm^{-1} est visible (Figure III.37.c). L'indigo peut être identifié dans le moyen infrarouge seulement à partir d'une certaine quantité de pigment dans le dépôt, soit entre IPB9 (80 mg d'indigo) à IPB1 (200 mg d'indigo). Comparée aux résultats sur les dépôts d'indigo seul, la signature spécifique de l'indigo est observée pour une plus grande quantité de pigment utilisée (40 mg pour I3 et 80 mg pour IPB9). La présence du bleu de Prusse rend l'identification de l'indigo plus complexe dans le moyen infrarouge.

Les résultats suggèrent que, dans le cas du mélange de pigments bleus, la présence de la signature spectrale de l'indigo, quelle que soit la méthode spectroscopique employée, peut-être cachée par celle du bleu de Prusse. De plus, dans nos modèles, une très petite quantité de bleu de Prusse (moins de 10%m) peut affecter la détection de l'indigo et induire des modifications dans la forme du spectre de réflectance dans le visible.

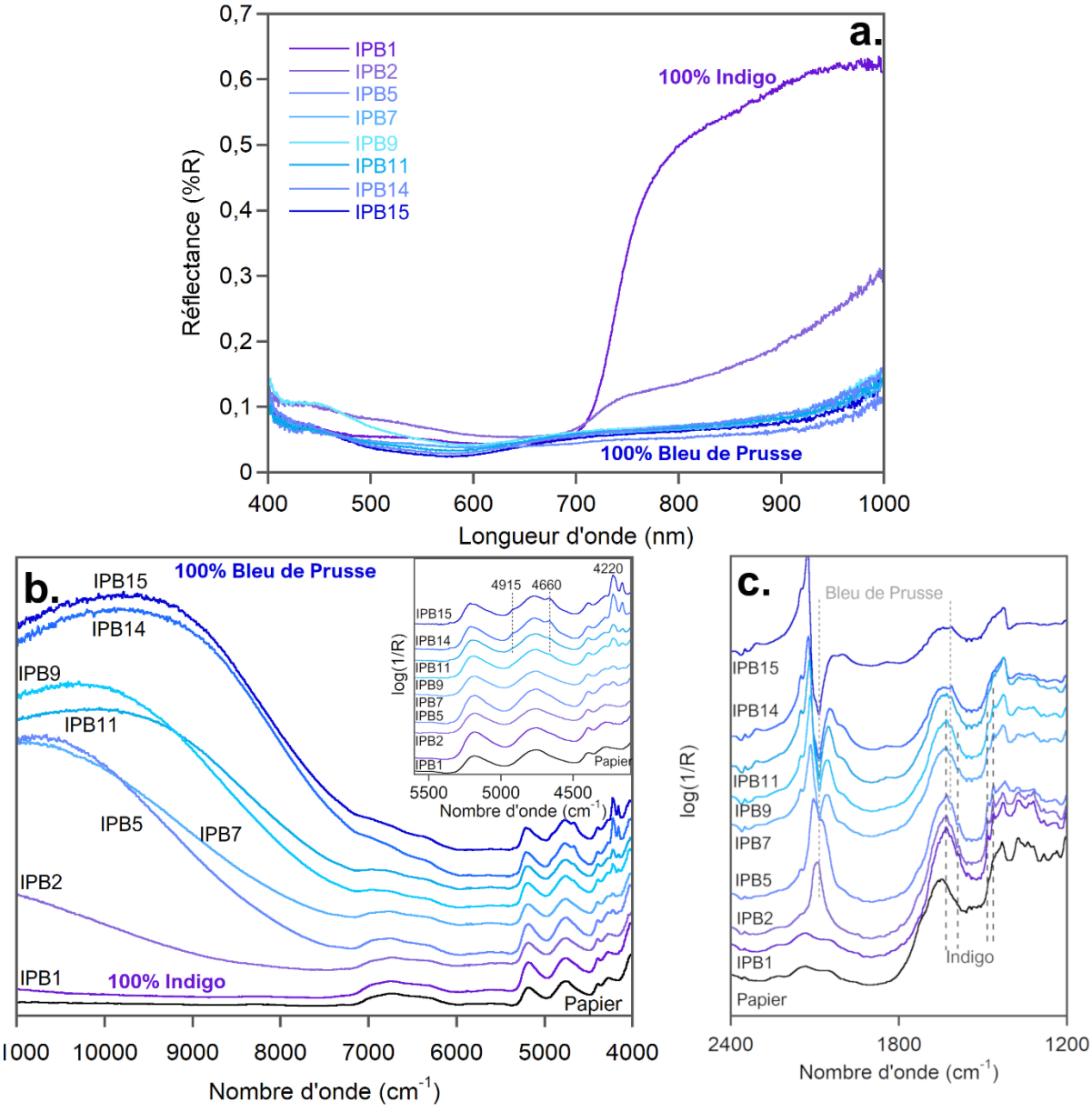


Figure III.37.Résultats spectraux sur le nuancier de Indigo-bleu de Prusse : a) spectres HSI VNIR ; b) spectres FT-NIR FORS ; c) spectres pFTIR

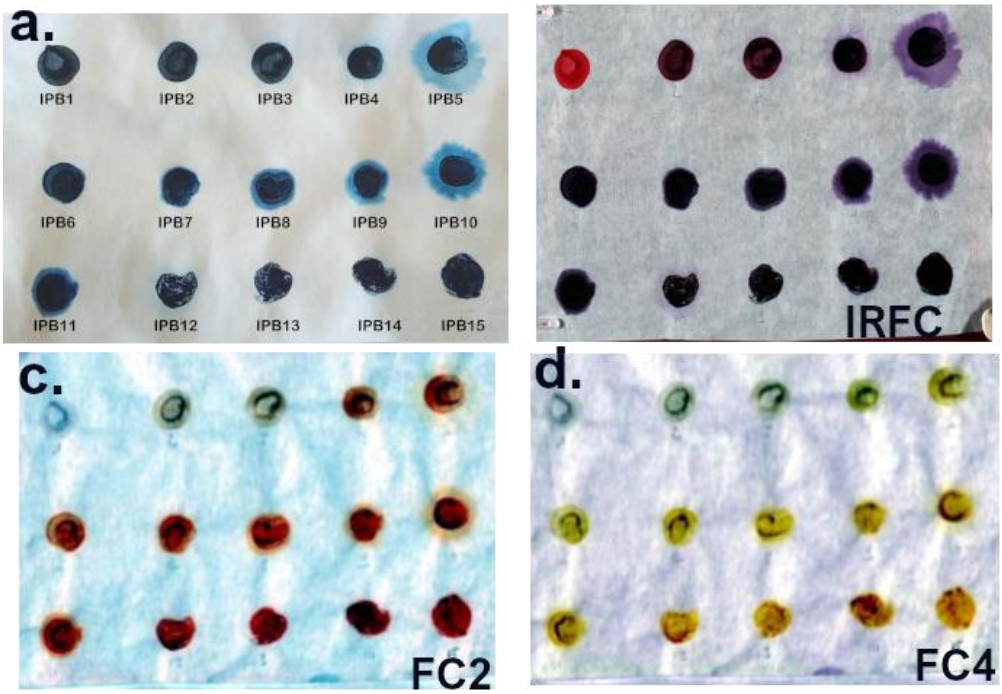


Figure III.38.a. Photographies du nuancier d'indigo et de bleu de Prusse, b. Image IRFC (Infrared False Colour) (900-650-540 nm, HSI VNIR), c. image SWIRFC (FC2, 6458-8058-9174 cm-1 ; 1546-1241-1090 nm), d. Image SWIRFC (FC4, 1674 – 1491 – 1268 nm, 5873 – 6706 – 7704 cm^{-1})

À retenir

Les résultats de cette étude de cas sont récapitulés dans le Tableau III.7. Plusieurs points ressortent. L'étude des deux nuanciers de pigments seuls (indigo ou bleu de Prusse à différentes concentrations) suggère que l'indigo est identifiable dans la plupart des cas, même présent en petite quantité, grâce à la spectroscopie de réflectance dans le visible. Dans une certaine mesure, l'indigo peut aussi être détecté en spectroscopie moyen infrarouge, s'il est présent en quantité suffisante. La spectroscopie infrarouge, notamment dans le moyen infrarouge, est parfaitement adaptée pour l'identification du bleu de Prusse, seul ou en mélange, grâce à sa bande caractéristique située à environ 2100 cm-1. Les résultats révèlent également que dans le cas du mélange des deux pigments, la signature spectrale de l'indigo, dans le visible ou l'infrarouge, peut être cachée ou modifiée par la présence du bleu de Prusse.

Cette étude de cas a donc démontré qu'il existait bien des limites de détection, en spectroscopies infrarouge (moyen et proche IR, pigments seuls et mélanges) et visible (mélanges) pouvant empêcher l'identification des pigments s'ils ne sont pas en quantité suffisante. L'utilisation combinée et complémentaire de ces trois méthodes est donc nécessaire pour permettre une bonne identification de ces pigments.

D'autre part, les résultats en IRFC et en SWIRFC prouvent que la quantité de pigment influe sur l'apparence des fausses couleurs. D'importantes modifications de teintes peuvent survenir et rendre difficile l'interprétation des images. Par exemple, le bleu de Prusse peut apparaître en SWIRFC jaune ou marron en fonction de la quantité de pigment utilisé dans le cas de la combinaison FC4.

Tableau III.7. Récapitulatif des caractéristiques spectrales observées pour les trois nuanciers

<table>
<tr><th colspan="2"></th><th>IRFC</th><th>HSI VNIR</th><th>SWIRF</th><th>FT-NIR FORS</th><th>pFTIR</th></tr>
<tr><td colspan="2">Indigo (I)</td><td>Rouge clair à foncé</td><td>Identifié pour tous les dépôts</td><td>Transparent (identique au papier)</td><td>Pas identifié (superposition de la signature du papier)</td><td>Identifié pour une masse de pigment comprise entre 40 et 200 mg (I3 – I11)</td></tr>
<tr><td>Bleu de Prusse (PB)</td><td></td><td>Violet clair à foncé</td><td>Identifié pour les dépôts PB2 à PB11.
Le premier dépôt (PB1) présente un décalage du maximum de réflectance.</td><td>> PB1 : transparent
> FC2 : orangé à rouge
> FC4 : jaune à jaune-marron</td><td>Identifié à partir de PB2</td><td>Identifié pour tous les dépôts</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Indigo/PB (IPB)</td><td>Indigo</td><td rowspan="2">> IPB1 (100 % Indigo) : rouge
> IPB2 – IPB3 = rouge foncé
> IPB4 – IPB15 (100 % de bleu de Prusse) = Violet à noir</td><td>Non identifié quand moins de 90%m d'indigo dans le mélange (IPB4)</td><td rowspan="2">> 100%m indigo : bleu
> 99 à 90 %m indigo : teinte bleutée
> 90 à 0 %m indigo : couleur caractéristique du bleu de Prusse en fonction des FC choisies</td><td>Non identifié</td><td>Identifié à partir de 40%m d'indigo (IPB9)</td></tr>
<tr><td>PB</td><td>À partir de 50 %m de bleu de Prusse, légère bande de réflectance autour de 450 nm</td><td>Identifié à partir de 1%m de bleu de Prusse (IPB2)</td><td>Identifié à partir de 1%m de bleu de Prusse (IPB2)</td></tr>
</table>

III.2. ESTAMPE *UKIYO-E* DE RÉFÉRENCE

Comme nous avons pu le voir, les nuanciers et échantillons de références recréés en laboratoire sont d'une grande aide pour construire la base de données. Ils aident également à tester et valider les méthodes d'analyses du point de vue des résultats obtenus et de leur mise en œuvre (contact ou non, rapidité d'acquisition et facilité de manipulation pour une utilisation en milieu muséal).

Cependant, ces références présentent des variabilités inhérentes à leur réalisation (hétérogénéité des dépôts, maîtrise parfois approximative de certains matériaux colorants) et à leur état. Il s'agit aussi d'échantillons « frais » n'ayant pas vieilli au cours du temps. Ils ne reconstituent donc que partiellement la réalité matérielle des estampes. D'autre part, les estampes conservées en musées, même si elles sont montées, doivent être manipulées avec délicatesse. Le positionnement des estampes par rapport aux appareils peut être horizontal (posé sur une table) ou, le plus souvent, vertical (posé sur un chevalet). Afin de prendre en compte ces contraintes, une estampe a été acquise par le laboratoire pour se rapprocher au mieux des œuvres de musée et établir avec plus de précision le protocole d'analyse et la mise en œuvre des mesures et leur innocuité à l'égard des estampes[80].

III.2.1. Description et observations macroscopiques

L'estampe, acquise par le laboratoire dans le but de servir de référence, a été conçue par Toyokuni III/Kunisada (1786-1864)[81]. Il s'agit d'un triptyque représentant une scène de théâtre. Le thème se réfère à une pièce de *kabuki* mettant en scène la pièce communément connue sous le titre « *Sakura-hime* ». Elle raconte l'histoire du désir du prêtre Seigen pour la princesse Sakura. Cette histoire se termine en tragédie et de manière funèbre.

[80] En effet, l'estampe n'est pas montée sur carton. Sa manipulation en a été grandement simplifiée et modifiée en fonction des besoins des mesures. Elle a été positionnée sur une plaque en plexiglas pour pouvoir la poser sur un chevalet ou alors repliée en trois suivant l'assemblage des trois feuilles afin de réaliser certaines mesures, comme pour les mesures en XRF.

[81] Toyokuni III (également appelé Utagawa Kunisada) a été le disciple de Toyokuni, lui-même formé auprès de Toyoharu (fondateur de la lignée Utagawa, dans laquelle on retrouve également Utagawa Hiroshige ou encore Utagawa Kuniyoshi).

Figure III.39. Kunisada (Toyokuni III), « Sakura », 1855, triptyque de panneaux formats ôban (taille totale 38x75 cm) collés ensemble, IRAMAT-CRP2A

La princesse, souriante, est agenouillée à gauche. Elle tient un poème dans la main (Figure III.39). Habillé d'un manteau de moine et tenant une chaîne de perles de prière, Seigen regarde la princesse, les sourcils légèrement foncés. Un *yakko* ou valet attend à droite, regardant Seigen avec inquiétude. Un mur en pierre remplit l'arrière-plan, avec des cerisiers en fleurs en haut et des marches à droite.

D'après Keyes *et al.* (1984), le triptyque est un format qui serait apparu après les années 1720. L'intérêt est de pouvoir éditer trois panneaux en un, à vendre ensemble ou séparément. À partir du moment où les couleurs sont également imprimées, les triptyques sont réalisés à l'aide de trois jeux de bois différents. De nombreux triptyques ont été réalisés par des artistes du XIX^{e} siècle dont Kunisada, spécialisé dans les représentations d'acteurs, Hiroshige, qui a produit des paysages, ou encore Kuniyoshi, qui travaillait sur des sujets plus originaux, relatifs aux légendes.

Les trois panneaux sont marqués de la signature de l'artiste et du sceau de censure (Figure III.40). Les panneaux de droite et de gauche présentent également le cachet du graveur.

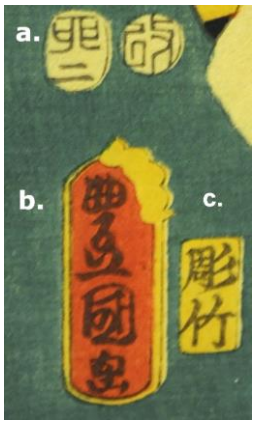


Figure III.40. a) sceau de censure (1855, Ansei 2, 2e mois) [Delay, 2012] ; b) Signature de l'artiste (« Toyokuni ga ») ; c) marque du graveur (Hori Take)[82] ©C. Biron

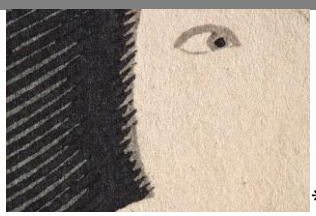
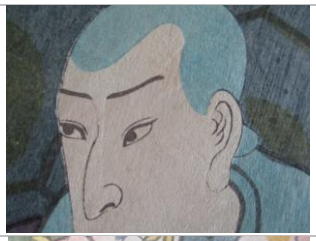
Les observations macroscopiques ont permis de faire plusieurs constatations du point de vue technique, et sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (Tableau III.8) :

- 16 teintes et effets colorés différents ont été relevés.
- Des mélanges de pigments ont été réalisés pour obtenir les teintes intermédiaires vertes, violettes et orange. Pour les verts et le violet, les pigments semblent mélangés directement sur la planche gravée. Dans trois cas il s'agit d'une impression de couleurs superposée. Pour les zones orangées, le rouge est superposé au jaune. Pour le mur du fond, les motifs jaunes sont imprimés sur le bleu grisé. Les motifs végétaux (feuilles) sont imprimés en noir dans un premier temps, puis en vert.
- Enfin, deux techniques spécifiques d'impression ont été identifiées : la technique du dégradé (*bokashi*) dans deux cas, pour le kimono de la princesse Sakura pour obtenir la transition entre le violet et le jaune et pour le rouge rosé des fleurs de cerisier. La technique du gaufrage a également été utilisée sur le kimono de Seigen avec des motifs floraux, qui se voient particulièrement en lumière rasante. Un léger gaufrage a également été observé sur le visage des hommes, au-dessus des yeux (maquillage de théâtre) pour obtenir un effet de relief, teinté d'un rouge très clair (très dilué).

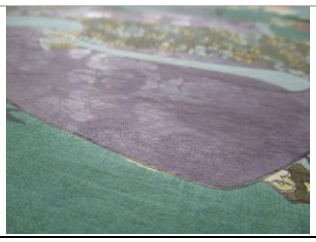
À la première observation, ce triptyque présente une large palette de couleurs, ce qui implique un nombre de planches gravées conséquent. Les techniques comme le dégradé ou le gaufrage sont complexes et couteuses, car elles nécessitent des artisans qualifiés et du temps de mise en œuvre. Le soin ainsi apporté à la réalisation de ce triptyque indique qu'il s'agit sans doute d'un premier tirage.

[82] Museum of Fine Arts Boston, « n.11.44198a-c "Actors Arashi Kichisaburô III as Akabori Mizuemon (R), Nakamura Daikichi III as Jûzaemon's Mistress (Mekake) Okura (C), and Kataoka Gadô II as Miki Jûzaemon (L)" », Catalogue en ligne, URL : Catalogue en ligne MFA. (consulté le 14/09/19)

Tableau III.8. Récapitulatif des observations macroscopiques sur l'estampe de Kunisada (CRP2A)

COULEUR	TEINTE		MÉTHODE D'IMPRESSION SPÉCIFIQUE
Blanc		 *[83]	Papier en réserve
Noir	Noir	*	Pour certaines zones, méthode de superposition (noir/gris ? gris/noir ?)
	Gris		
Rouge	Clair		Gaufrage coloré
	Rosé		Dégradé pour certains éléments (fleurs de cerisiers)
	Foncé	*	
Bleu	Clair		
	foncé	*	
	Bleu gris		
Jaune	Jaune-bleu	*	Superposition (Jaune/Bleu)

[83] Les photographies suivies d'une étoile ont été réalisées avec le concours de Jean-Baptiste Javel (doctorant, IRAMAT-CRP2A)

	Jaune doré	*	
	Jaune clair (« jaune *bokashi* »)		Dégradé *bokashi* (Jaune-Violet)
Vert	foncé		Mélange (bleu-jaune)
	Vert-noir		Superposition (Vert/Noir)
	Kaki		Mélange (bleu-jaune)
Orange	Orange	*	Superposition (Rouge/Jaune)
Violet			Gaufrage incolore

III.2.2. Identification des matériaux colorants

a. Localisation des points d'analyses

Les trois panneaux ont fait l'objet d'une étude suivant la stratégie analytique définie dans le chapitre II (partie II.3.1). Chaque zone colorée a été observée à l'aide du microscope portable et analysée par spectroscopie de réflectance dans le visible et dans le proche et moyen infrarouge. Des mesures complémentaires en spectroscopie XRF ont été réalisées afin de confirmer certaines identifications. Afin de pouvoir procéder à des traitements statistiques, cinq points de mesures ont été effectués à l'aide des deux méthodes infrarouge pour chaque zone colorée et sur le papier de chaque panneau. Les zones observées au microscope et les points de mesures en pFTIR, FT-NIR FORS et XRF[84] ont été reportées sur la Figure III.41.

Les résultats sont présentés par couleurs. Afin de localiser les mesures, les noms des spectres comprendront la mention des panneaux sur lesquels ils ont été mesurés : « Sakura » pour le panneau de gauche, « Seigen » pour le panneau central et « Valet » pour le panneau de droite.

[84] Concernant les mesures en XRF, le triptyque a été replié afin de le placer dans la chambre d'analyse. Pour éviter la superposition des signaux propres à chaque feuille, chaque estampe est séparée des deux autres par une plaque blanche en matière plastique. L'analyse élémentaire de cette plaque révèle la présence de titane et de cuivre, éléments dont il est tenu compte dans l'interprétation des données obtenues sur l'estampe.

Figure III.41. Localisation des zones d'observations microscopiques et des points d'analyses.

b. Résultats analytiques

i. Papiers

Le papier Japon est obtenu à partir de fibres de buisson (type *kozo*, *mitsumata* ou *gampi*). La présence de longues fibres fines (> 4mm, diamètre d'environ 23µm) observées au microscope semble indiquer l'emploi de *kozo* pour la fabrication du papier (Figure III.42) [Winter, 2008, p.120].

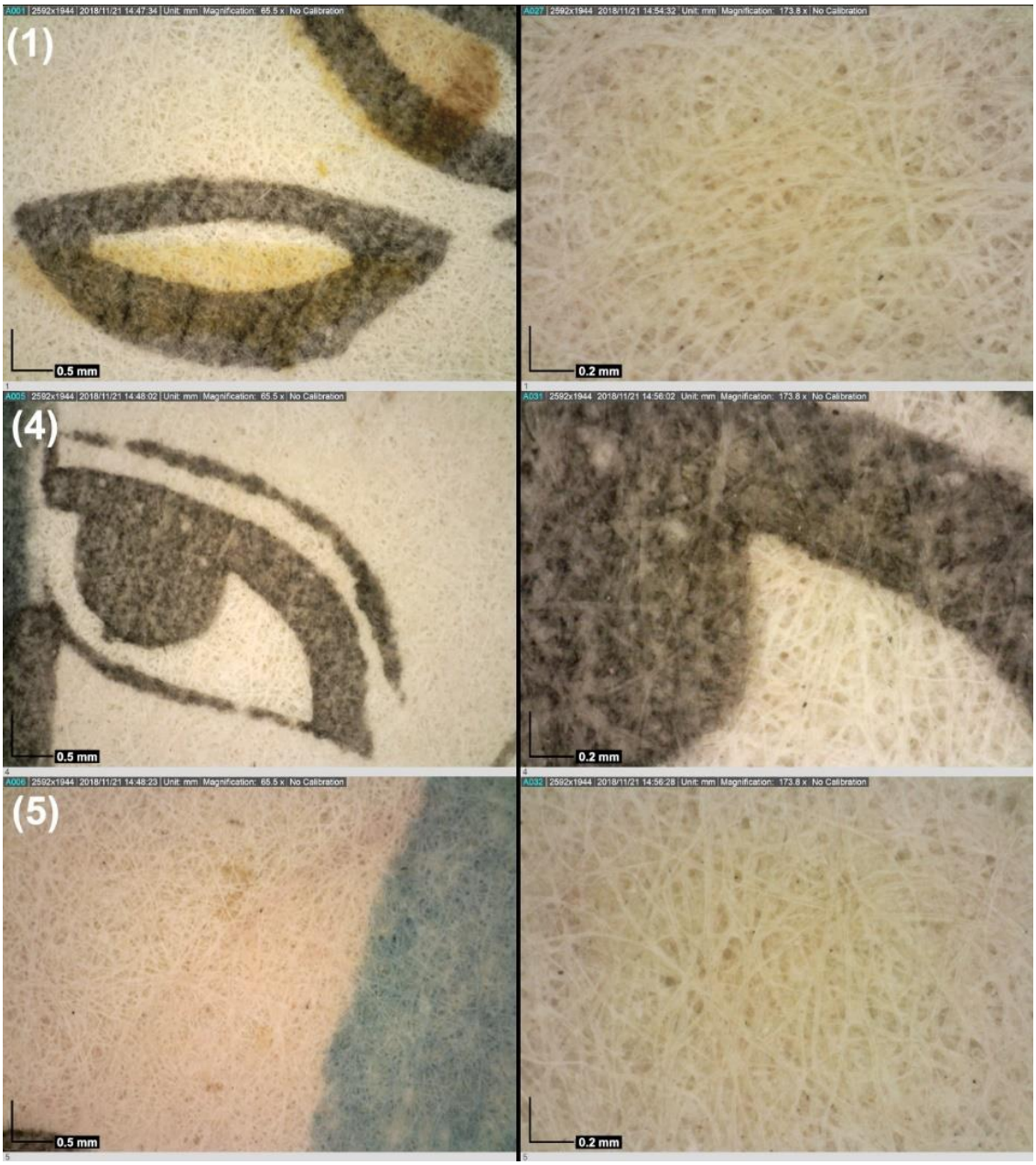


Figure III.42. Photomicrographies des zones blanches, jaunes et bleues du panneau central (Seigen) (grossissement : x64,5 à gauche, x 173,5 à gauche). Les numéros des images font référence à ceux indiqués sur la figure III.41 qui localisent les points d'analyses.

Les spectres MIR en réflexion des trois feuilles de papier du triptyque présentent des bandes dues à la présence de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine ou de la dégradation de la cellulose (oxydation, vibration d'élongation des liaisons C=O vers 1730-1740 cm^{-1}) [Calvini *et al.*, 2006] (Figure III.43). Ils ne montrent pas de traces de charges inorganiques (kaolin, carbonate de calcium). Cependant, un apprêt à base de colle de peau a certainement dû être appliqué comme l'indique la bande centrée vers 1550 cm^{-1} spécifique des amides II des matériaux protéiniques [Miguel *et al.*, 2012]. La bande associée aux amides I, située vers 1660 cm^{-1}, est certainement recouverte en partie par le signal du papier. Aucune bande relative à l'alun n'est visible sur le spectre, mais ses bandes caractéristiques sont généralement de faible intensité dans l'infrarouge et située aux mêmes fréquences que celles du papier[85]. L'utilisation de *dosa* est donc soupçonnée en raison de la présence de colle de peau.

Avant toute analyse élémentaire en XRF des zones colorées, il est nécessaire de connaître la composition du papier seul afin de déterminer sa possible contribution dans les résultats sur les couleurs. Les trois papiers contiennent essentiellement du soufre, du potassium et du calcium et dans une moindre mesure de l'aluminium, du phosphore et du fer (Figure III.44). La présence de ces éléments peut être due en partie aux recettes de préparation qui incluent l'emploi de chaux (CaO) ou de cendres (pour aider à séparer les fibres de cellulose de l'hémicellulose et de la pectine), de carbonate de calcium ou d'argile comme charges [Winter, 2008]. Nous pouvons également noter la présence d'arsenic et de plomb pour le panneau de Sakura.

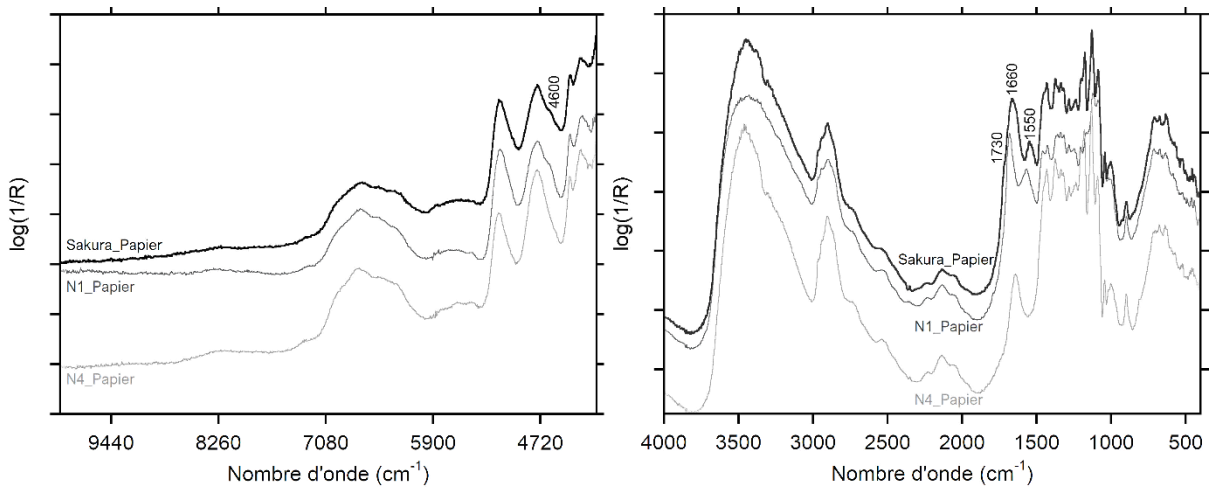


Figure III.43. Spectres FT-NIR FORS et pFTIR du papier du panneau Sakura comparé aux spectres de référence du papier Joseph (N4) et du papier kozo apprêté avec du dosa (N1)

[85] Voir les données spectrales relatives à l'alun dans la base de données IRUG : "Alun" - Base de données IRUG

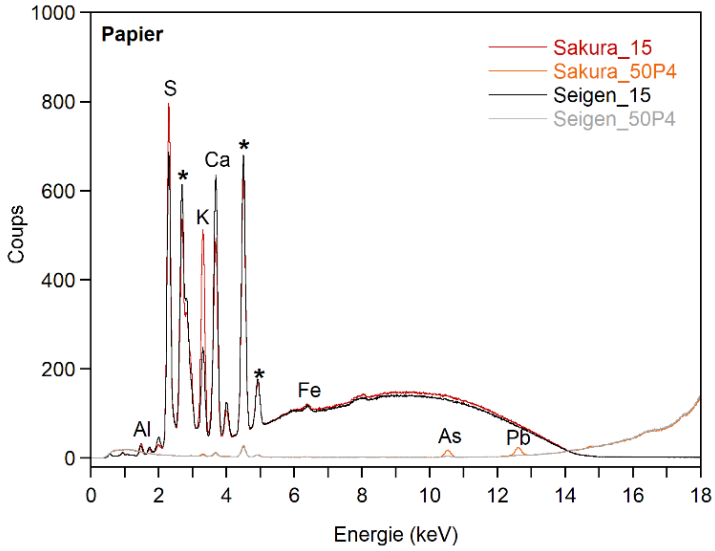


Figure III.44. Spectres XRF des papiers des panneaux Sakura et Seigen du triptyque (les étoiles indiquent les pics attribués à la plaque blanche sous-jacente)

ii. Noir

Une mesure sur le noir du kimono du valet de Seigen (panneau droit du triptyque) a été réalisée afin de déterminer la nature de l'encre. Les spectres de réflectance dans le visible enregistrés présentent une faible réflectance, comme attendu pour du noir. Aucune bande spécifique n'a été enregistrée dans le proche et le moyen infrarouge. Ces résultats concordent avec l'emploi d'un noir à base de carbone (Figure III.45). Le spectre enregistré est similaire au spectre de référence du noir de carbone déposé sur papier avec de l'amidon de riz. Il n'est pas possible de préciser sous quelle forme le noir a été utilisé, soit en tant que pigment (poudre mélangée avec de l'eau) ou comme une encre (*sumi*, mélange de charbon broyé très fin et de colle animale) [Winter, 2008 ; Grantham, 2006 ; Yoshida & Yuki, 1966].

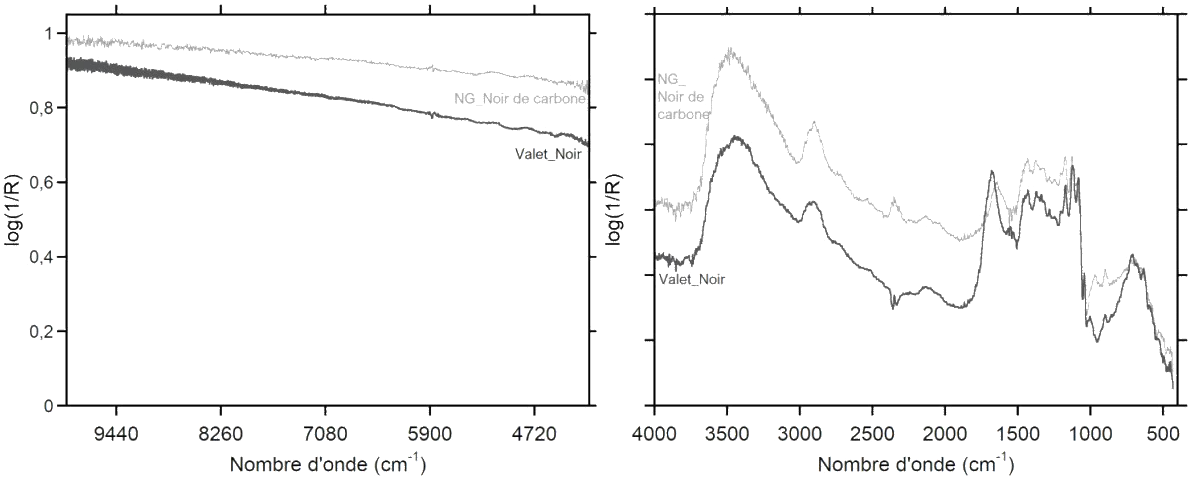


Figure III.45. Spectres FT-NIR FORS et pFTIR du noir du panneau Valet comparé aux spectres de référence du noir de carbone (NG)

iii. Bleu

Plusieurs teintes de bleu sont observables sur les trois panneaux de l'estampe : du bleu clair (kimono du prêtre Seigen) au bleu intense très soutenu (tenue du valet de Seigen) (Tableau III.8). Ils sont tous composés de bleu de Prusse comme l'indiquent les résultats en infrarouge (bande située vers 2090 cm^{-1}). Pour obtenir les différentes teintes de bleu, le pigment a été utilisé en plus ou moins grande quantité, ce qui se traduit également dans la modification de la bande caractéristique à 2090 cm^{-1}, plus ou moins intense. Elle apparaît légèrement inversée pour le bleu le plus foncé (kimono du valet). Dans le proche infrarouge, comme attendu grâce aux résultats obtenus sur le nuancier bleu de Prusse, le spectre du bleu foncé présente une large absorption entre 10000 et 8000 cm^{-1} ainsi qu'une bande d'absorption vers 4220 cm^{-1}. Pour les spectres obtenus sur le bleu clair et le bleu gris, seule une légère absorption entre 10000 et 8000 cm^{-1} est observée.

Les résultats obtenus en spectroscopie de réflectance dans le visible confirment également l'emploi de bleu de Prusse pour le bleu foncé du panneau du valet avec un maximum de réflectance à environ 450 nm. Les spectres de réflectance pour le bleu gris et le bleu clair présentent un décalage important de leur maximum de réflectance à respectivement 590 et 520 nm. Dans le cas du bleu clair, le décalage du maximum de réflectance est en accord avec les résultats obtenus sur le bleu de Prusse du nuancier (III.1.2.b.ii). Pour le bleu gris, le décalage est trop important pour être imputé uniquement au comportement du bleu de Prusse. Il s'agit sûrement d'un mélange de bleu de Prusse avec du noir, comme l'indiquent les images en microscopie sur une zone bleu gris du mur sur le panneau du valet (Figure III.47.(4)).

Deux zones bleues ont été analysées en XRF, une claire et une foncée. Les données élémentaires permettent de confirmer cette attribution par l'identification de fer (Figure III.46.d). Pour le bleu foncé, enregistré sur le kimono du valet, nous constatons également la présence de soufre, de plomb, de silicium et de phosphore. La présence de soufre pourrait s'expliquer par la préparation du bleu de Prusse qui nécessitait l'emploi de sulfate de fer comme précurseur [Perego, 2007, p. 120]. La présence du plomb pour le bleu foncé du panneau du valet est difficile à expliquer. Il pourrait indiquer l'emploi de blanc de plomb avec le bleu de Prusse, mais aucune bande spécifique du pigment blanc n'a été relevée sur les spectres en moyen infrarouge.

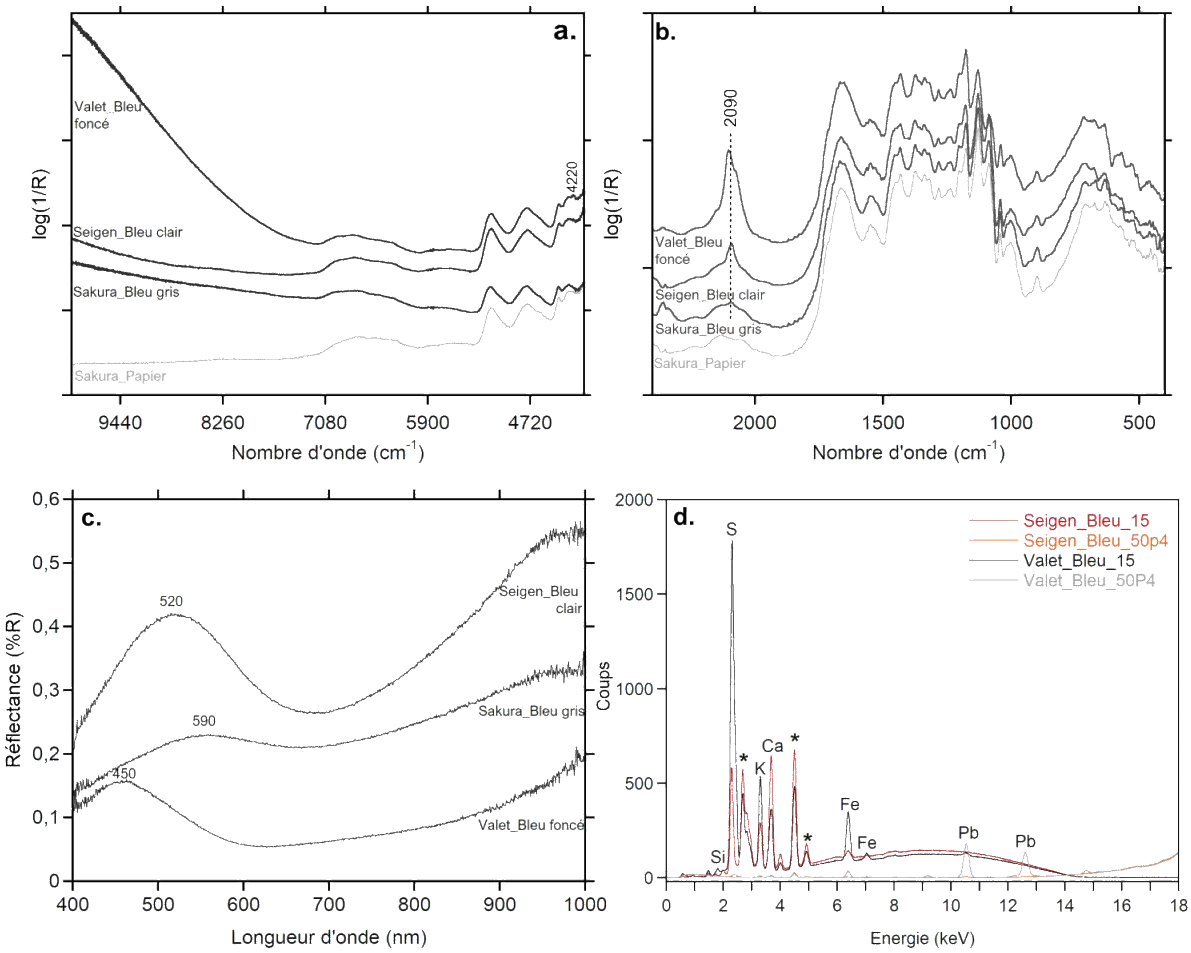


Figure III.46. a. Spectres FT-NIR FORS ; b. spectres pFTIR ; c. spectres de réflectance visible des zones bleues du triptyque ; d. Spectres XRF des zones bleues (les étoiles indiquent les pics attribués à la plaque blanche)

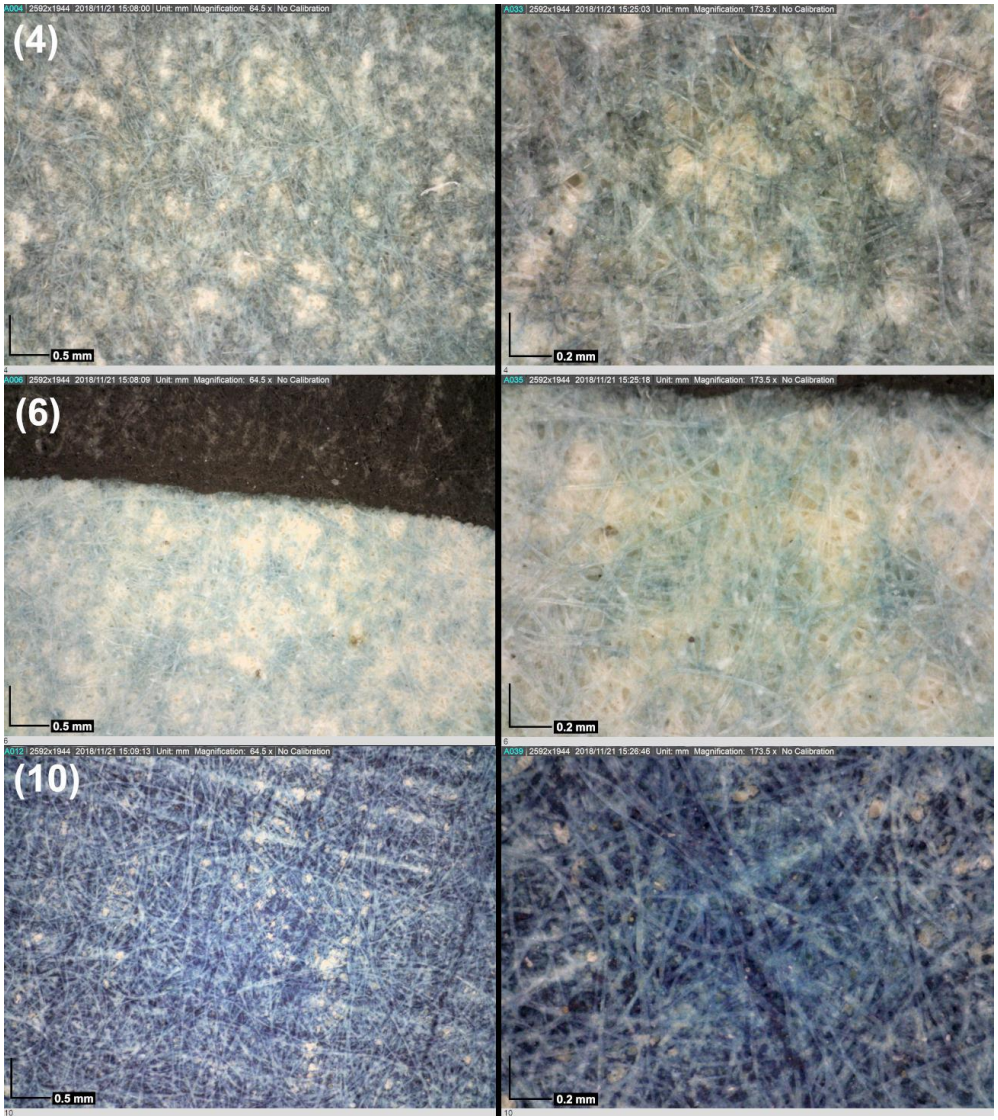


Figure III.47. Photomicrographies des zones bleues du panneau de droite (Valet) (grossissement : x64,5 à gauche, x 173,5 à gauche). Les numéros des images font référence à ceux indiqués sur la figure III.41. qui localisent les points d'analyses.

iv. Rouge

Les résultats en proche et moyen infrarouge n'ont fourni aucune bande d'absorption exploitable pour permettre l'identification des pigments ou colorants. Les résultats HSI VNIR semblent indiquer l'emploi de carthame pour réaliser le rouge clair — voire rose — des fleurs de cerisier et du kimono de Sakura. Les spectres enregistrés présentent un maximum d'absorption à environ 530 nm caractéristique du rouge de carthame (Figure III. 48.a). Dans le cas du rouge foncé, les spectres dans le domaine visible présentent un maximum d'absorption vers 530 nm, indiquant l'emploi de carthame rouge, associé à un point d'inflexion vers 590 nm (Figure III. 48.b.encart) et peut indiquer l'emploi soit de cinabre (ou vermillon) soit d'ocre rouge [Aceto *et al.*, 2014]. Dans le cas du spectre enregistré sur le rouge foncé du kimono de Sakura, un maximum d'absorption est également relevé vers 860 nm ce qui confirme l'identification de l'ocre pour ce rouge. Ces attributions ont été confirmées par XRF. Les analyses sur les rouges ont été réalisées sur trois zones foncées (sur chaque panneau) et sur le rose du kimono de Sakura. Pour les trois rouges foncés, outre les éléments majeurs pointés également pour le papier (Ca, K, S, Al), nous observons la présence de silicium et de fer (Figure III. 48.c). Aucun pic relatif au mercure, pour le cinabre, n'a été observé. Le spectre du rouge rosé ne présente pas d'élément caractéristique outre ceux relevés pour le papier. Ces résultats indiquent l'emploi d'un colorant organique, en cohérence avec l'identification du carthame par spectroscopie de réflectance dans le visible. La présence plus élevée de plomb pour les résultats sur le rouge rosé du panneau Sakura s'explique par la présence de plomb dans le papier du panneau Sakura. La même remarque peut être établie pour la présence d'arsenic. Cependant il est également possible que des sulfures d'arsenic soient présents sous forme de pollution, des particules jaunes isolées ayant été observées sur de nombreuses zones du triptyque (voir Figure III.55). Leur présence pourrait s'expliquer par l'emploi du même pinceau au sein des ateliers pour déposer les pigments sur les planches ou alors au cours de la conservation de l'estampe (pliage, mise en contact de zones jaunes avec d'autres zones colorées, etc.). Cependant, sur les images enregistrées avec le microscope numérique (dino-lite) aucune particule jaune n'a été observée sur les impressions rouges (Figure III.49).

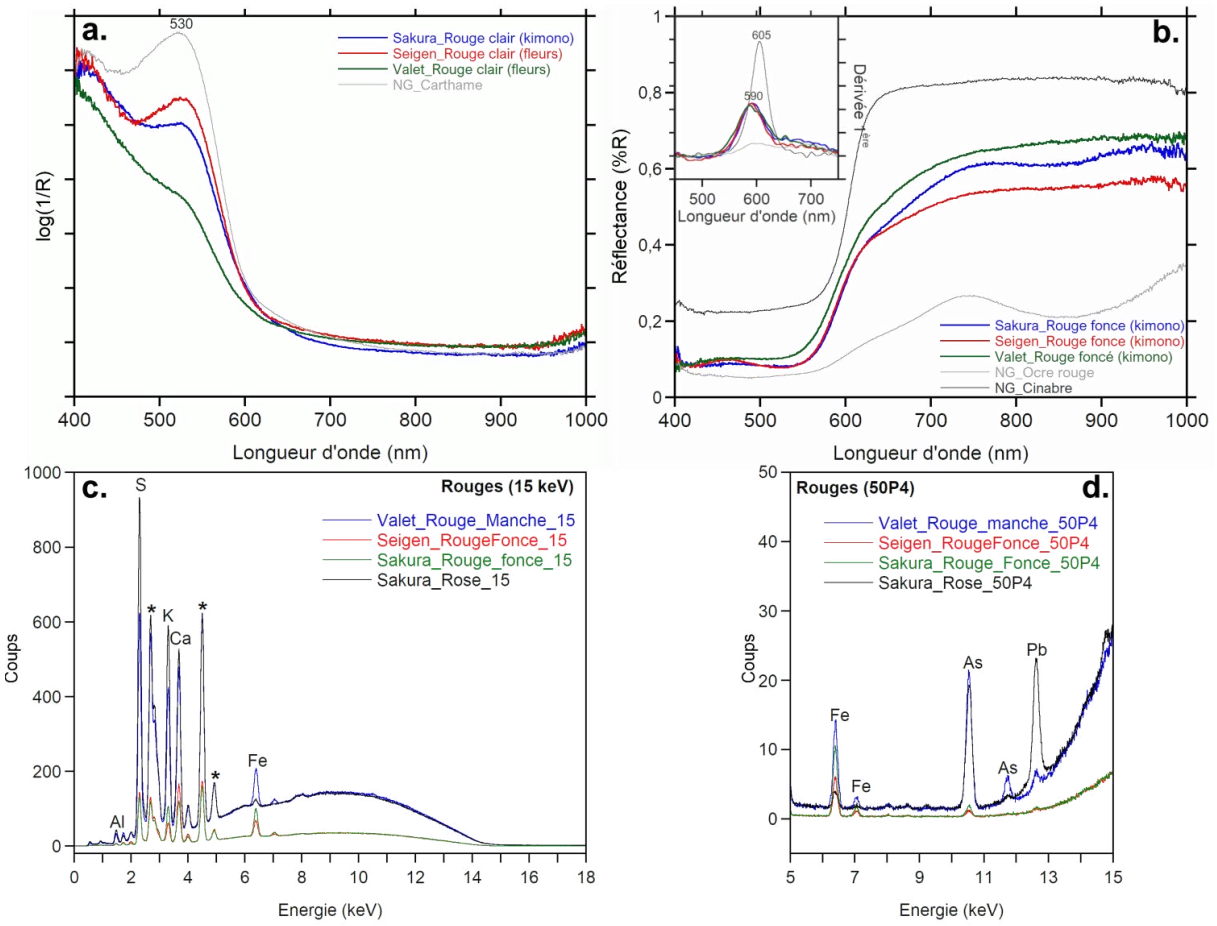


Figure III. 48. a. et b. Spectres de réflectance visible et dérivée première (encart, algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, 31 points) ; c. et d. Spectres XRF(les étoiles indiquent les pics attribués à la plaque blanche) des zones rouges du triptyque

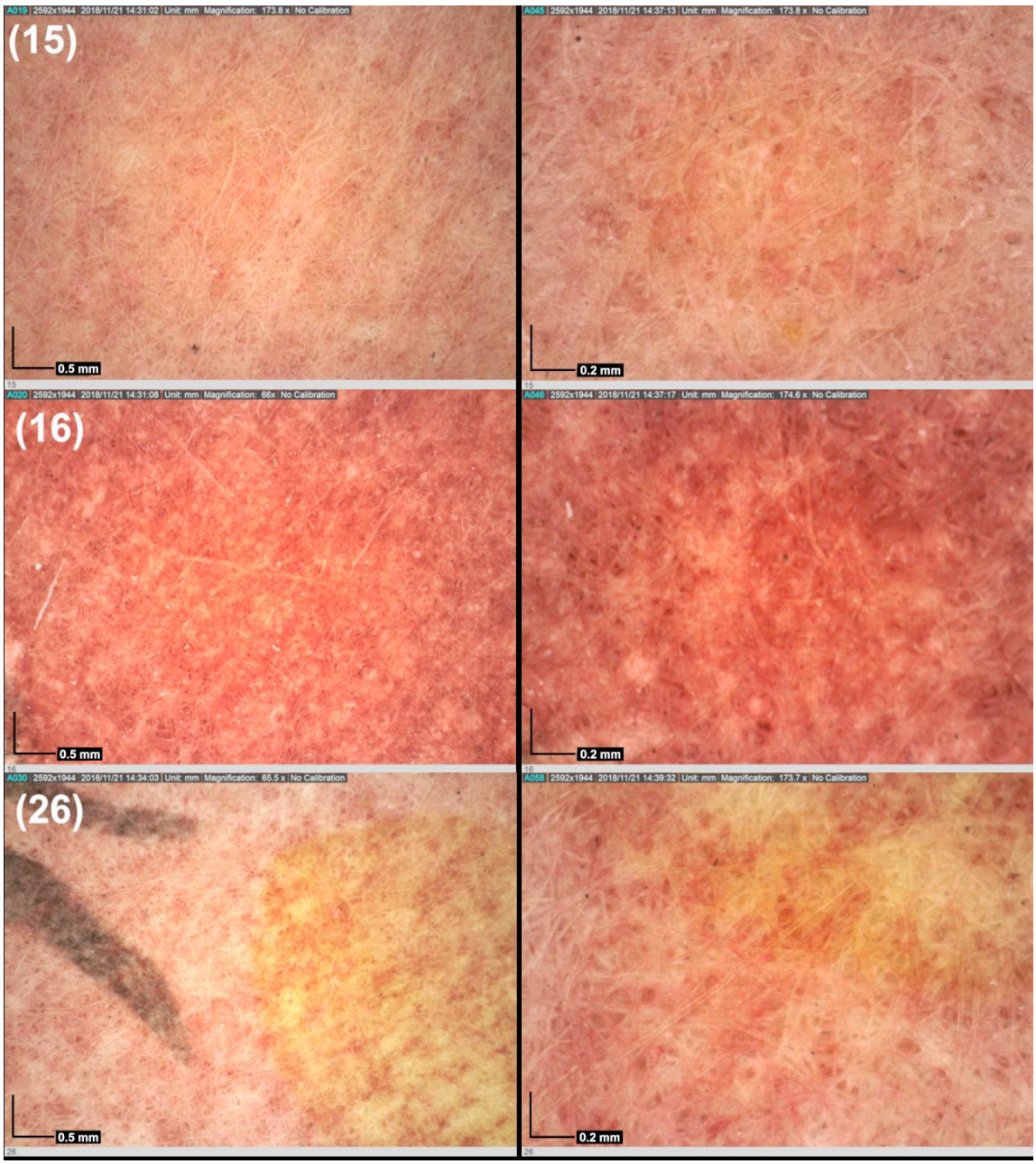


Figure III.49.Photomicrographies des zones rouges du panneau de gauche (Sakura) (grossissement : x64,5 à gauche, x 173,5 à gauche). Les numéros des images font référence à ceux indiqués sur la figure III.41 qui localisent les points d'analyses.

v. Jaune/orange

Les résultats en proche et moyen infrarouge n'ont fourni aucune bande d'absorption spécifique pour permettre l'identification des pigments ou colorants. Les matériaux colorants jaunes présentent généralement peu de caractéristiques spectrales dans la gamme comprise entre 400 et 1000 nm. Leur identification reste difficile, car seuls leur point d'inflexion ou leur maximum d'absorbance (pour les organiques) peuvent fournir des informations pour leur identification. Concernant les maxima d'absorption pour les jaunes organiques, la littérature rapporte des longueurs d'onde différentes pour un même agent colorant utilisé en peinture [Aceto *et al.*, 2014] ou en teinture [Tamburini & Dyer, 2019]. Dans le cas des spectres enregistrés sur les jaunes et les oranges sur les trois panneaux du triptyque, les spectres ont tous une allure croissante (Figure III.50). Le spectre enregistré sur le jaune d'une fleur du panneau Sakura présente un maximum d'absorption à environ 440 nm qui pourrait correspondre avec un jaune organique comme la gomme-gutte par comparaison avec notre base de données (Figure III.50.a). Les deux autres jaunes étudiés ne présentent pas de maximum d'absorption dans cette gamme ce qui indique certainement l'emploi d'un pigment inorganique. Leur point d'inflexion a donc été calculé par dérivée première (Figure III.50.b.encart). Le jaune *bokashi* (jaune clair, Tableau III.8) présente un point d'inflexion à environ 480 nm, pouvant être attribué à de l'orpiment [Aceto *et al.*, 2014], tandis que le jaune du panneau Valet a un point d'inflexion vers 500 nm.

Les résultats XRF tendent à confirmer ces attributions. Quatre points d'analyse ont été réalisés. Notons que le jaune, sans doute organique, des fleurs de cerisier en haut des panneaux n'a pu être étudié, car la zone se situait hors des limites atteignables dans la chambre d'analyse. Trois jaunes foncés (dont un jaune « or » sur le kimono de Sakura) et le jaune *bokashi* plus clair, issu du dégradé violet-jaune du kimono de Sakura, ont fait l'objet de notre attention. Les résultats sur le jaune *bokashi* indiquent une forte présence d'arsenic et de soufre (emploi de sulfure d'arsenic), de plomb, du silicium et du magnésium (Figure III.50.c et d.). Du soufre et de l'arsenic sont également présents pour le jaune « or » du kimono de Sakura. Cependant, le papier contient également du soufre et de l'arsenic. En comparant les spectres XRF sur les deux zones (jaune et papier du panneau Sakura, Figure III.50.c et d.), l'attribution de la présence du soufre et de l'arsenic au jaune, et non au papier, reste incertaine. Concernant le jaune du kimono du valet, peu d'arsenic et de soufre (par rapport au papier) sont également relevés.

L'utilisation de sulfure d'arsenic a donc été confirmée. Il a été employé pour le jaune du dégradé du kimono de Sakura. Une interrogation persiste sur l'utilisation de sulfure d'arsenic (sans doute de l'orpiment) pour les jaunes des kimonos de Sakura et du valet. Cela pourrait concorder avec le point d'inflexion à 500 nm du jaune du panneau Valet, qui ne correspond pas à l'orpiment. Il pourrait donc s'agir également d'un jaune organique comme pour les fleurs

de cerisier. Cependant les spectres en visible et en infrarouge ne permettent pas de préciser l'identification de ce jaune. Les observations au microscope vont également dans ce sens puisqu'aucune particule jaune, caractéristique de l'orpiment [Zaleski *et al.*, 2018 ; Luo *et al.*, 2016 ; Fitzhugh, 1979], n'a été observée sur les zones jaunes (Figure III.52). En revanche, plus de précisions peuvent être apportées pour le jaune *bokashi*. Les mesures en moyen infrarouge ont révélé la présence de bleu de Prusse, sans doute en très petite quantité au regard de la très faible intensité de sa bande caractéristique à 2090 cm^{-1}. Il s'agit sans doute d'un ajout volontaire pour obtenir un jaune plus pâle. Un épaulement est également visible à cet endroit pour le jaune du kimono du valet. Dans ce cas, la mesure a été faite sur une zone jaune de petite taille et certainement inférieure à la résolution spatiale du spectromètre. Une zone bleue est directement présente à côté du jaune (bleu du kimono pour le valet, Figure III.41), ce qui laisserait supposer la prise en compte d'une partie de la zone bleue lors de l'analyse ou une diffusion du pigment dans le papier.

Concernant les orange, les mesures dans la gamme du visible présentent deux points d'inflexion à 495 et 580 nm, relatifs à un mélange de jaune (certainement le jaune organique employé pour imprimer les kimonos), et de rouge (carthame ? présence d'un maximum d'absorption vers 530 nm).

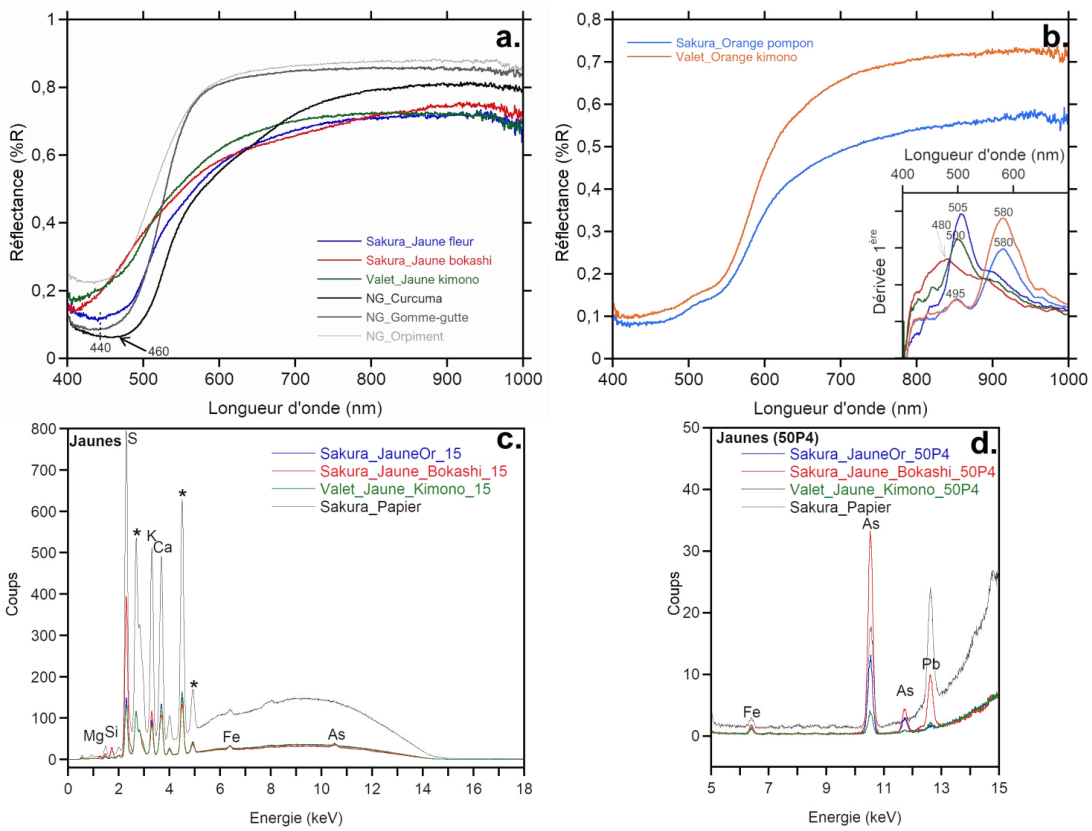


Figure III.50. a. et b. Spectres de réflectance visible et dérivée première (encart, algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, 31 points) ; c. et d. Spectres XRF(les étoiles indiquent les pics attribués à la plaque blanche) des zones jaunes et oranges du triptyque

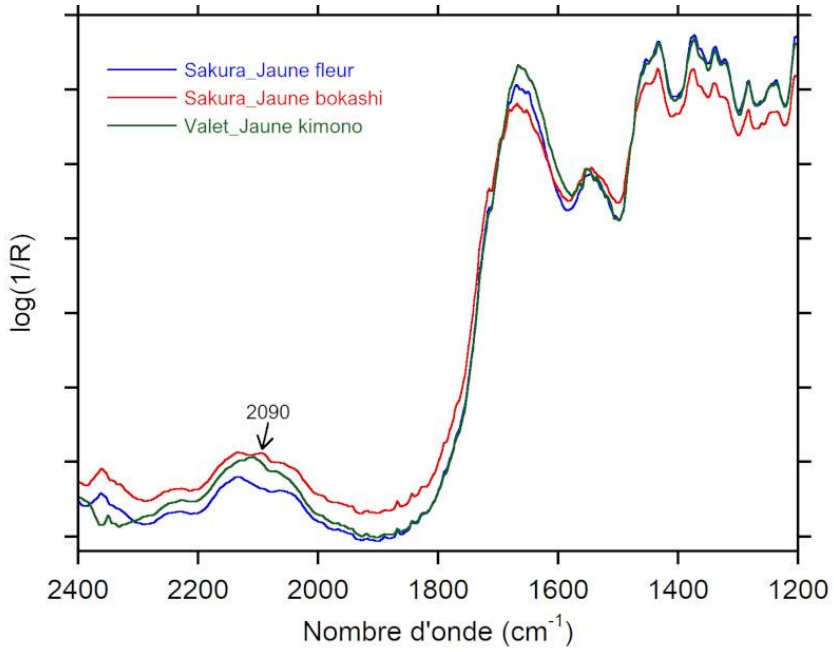


Figure III.51. Spectres pFTIR des jaunes des panneaux Sakura et Valet

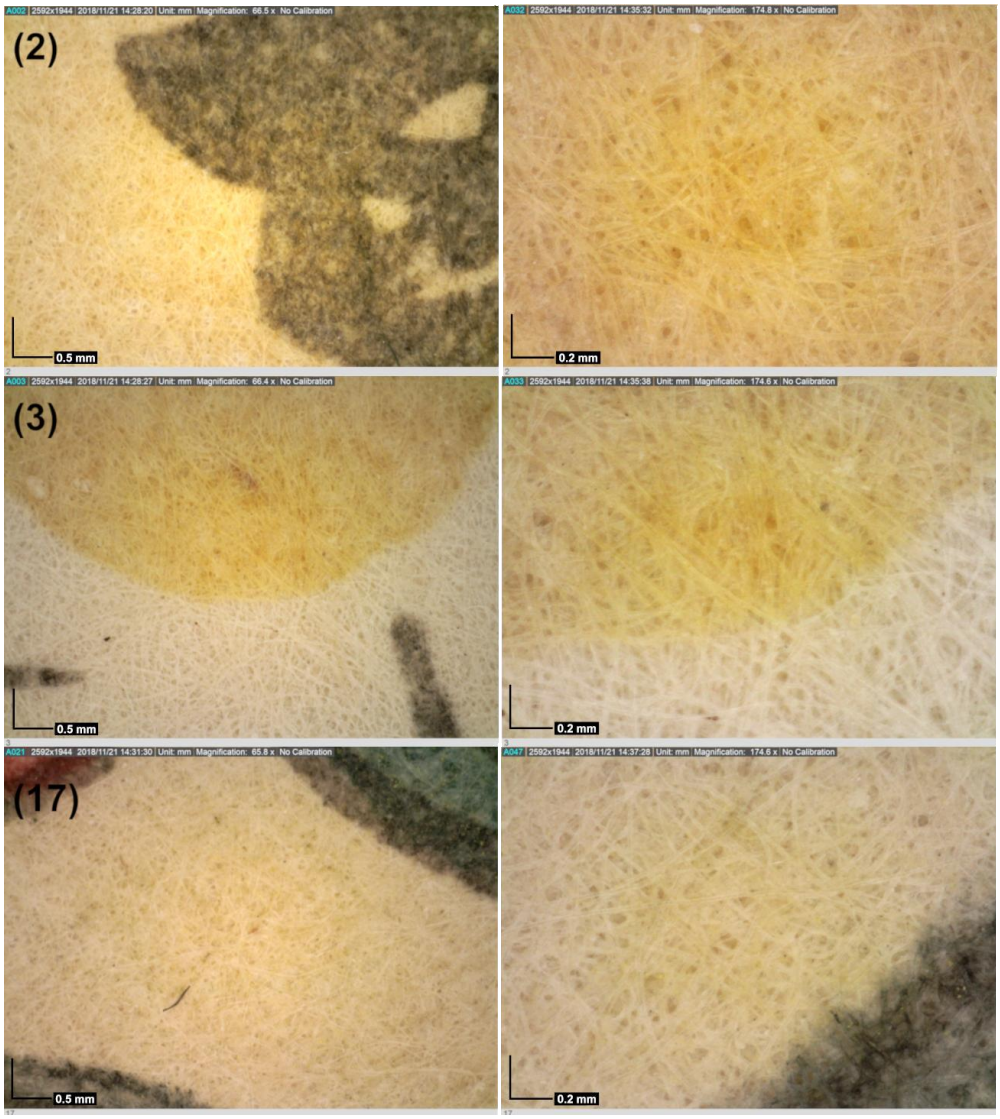


Figure III.52. Photomicrographies des zones jaunes du panneau de gauche (Sakura) (grossissement : x64,5 à gauche, x 173,5 à gauche). Les numéros des images font référence à ceux indiqués sur la figure III.41 qui localisent les points d'analyses.

vi. Vert

Les trois panneaux du triptyque contiennent des zones vertes de deux teintes différentes : un vert foncé pour le sol et des éléments de motifs des kimonos de Seigen et Sakura ; un vert kaki pour le kimono de Seigen. Le mur de fond de la scène a été réalisé à l'aide de jaune et de bleu, utilisés séparément en couches superposées comme le montrent les images enregistrées avec le microscope (Figure III.53. Images (14)). La couleur obtenue n'est cependant pas verte, mais permet de créer un contraste visuel au niveau des pierres constituant le mur. Pour les autres, verts sol et kaki, des particules de couleur jaune, de tailles variables, sont visibles à la surface des impressions (Figure III.53. Images (12) et (22)).

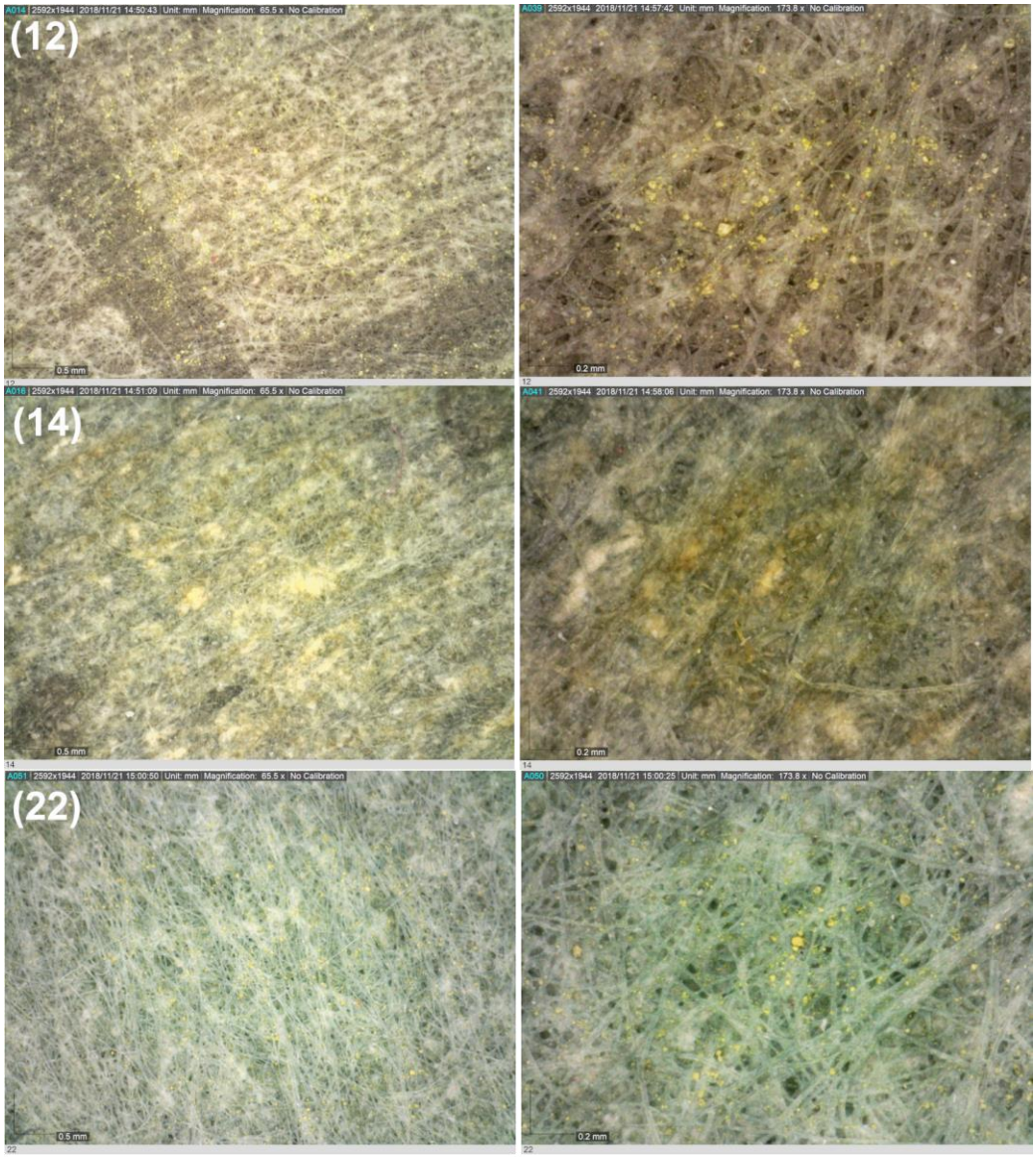


Figure III.53. Photomicrographies des zones vertes du panneau central (Seigen) (grossissement : x64,5 à gauche, x 173,5 à gauche). Les numéros des images font référence à ceux indiqués sur la figure III.41 qui localisent les points d'analyses.

Dans tous les cas, ces verts sont obtenus à partir d'un mélange contenant du bleu de Prusse. Son identification est permise par la bande caractéristique des vibrations des triples liaisons CN aux alentours de 2090 cm^{-1} ainsi qu'une large absorption entre 8000 et 10000 cm^{-1} (Figure III.54.a et b). Les analyses dans le visible fournissent trois signatures différentes. Concernant le bleu jaune enregistré sur le panneau Sakura, le spectre présente un maximum d'absorption à 440 nm et un point d'inflexion à 500 nm. Ces caractéristiques spectrales sont similaires à celles du jaune non identifié, supposé organique. Le vert du sol du panneau du valet présente un maximum de réflectance à 510 nm. Il pourrait s'agir d'un mélange de bleu de Prusse avec de l'orpiment, dont le spectre de référence présente un maximum de réflectance vers 530 nm (Figure III.54.c). Ce résultat est cohérent avec l'observation de particules jaunes sur ces zones. Les résultats XRF confirment l'usage d'un mélange de bleu de Prusse et de sulfure d'arsenic pour les verts foncés (sol du panneau du valet, vert foncé du kimono de Seigen). En effet, du soufre, de l'arsenic et du fer sont présents (Figure III.54.d et e.). En combinant tous ces résultats, il est possible d'identifier au minimum un mélange de sulfure d'arsenic et de bleu de Prusse.

Le vert kaki présente une signature dans le visible complètement différente avec un maximum de réflectance à 590 nm et de deux points d'inflexion à 460 et 570 nm (Figure III.54.c). Les résultats IR démontrent la présence de bleu de Prusse tandis que la XRF, associée aux images en microscopie, indique la présence de sulfure d'arsenic. Cette signature dans le visible est clairement différente d'un mélange bleu de Prusse et orpiment. Les résultats en XRF indiquent, en outre, la présence de Pb, qui n'avait pas été observé sur le spectre XRF du papier du panneau de Seigen (Figure III.44). La présence de plomb pourrait être due à l'emploi de blanc de plomb dans le mélange. En effet, après calcul d'une dérivée seconde sur le spectre PIR du vert kaki (Figure III.54.c encart), une bande est identifiée à environ 5040 cm^{-1}. Cette bande est également présente sur le spectre de référence du blanc de plomb (voir Figure III.9.a pour le spectre PIR de référence du pigment).

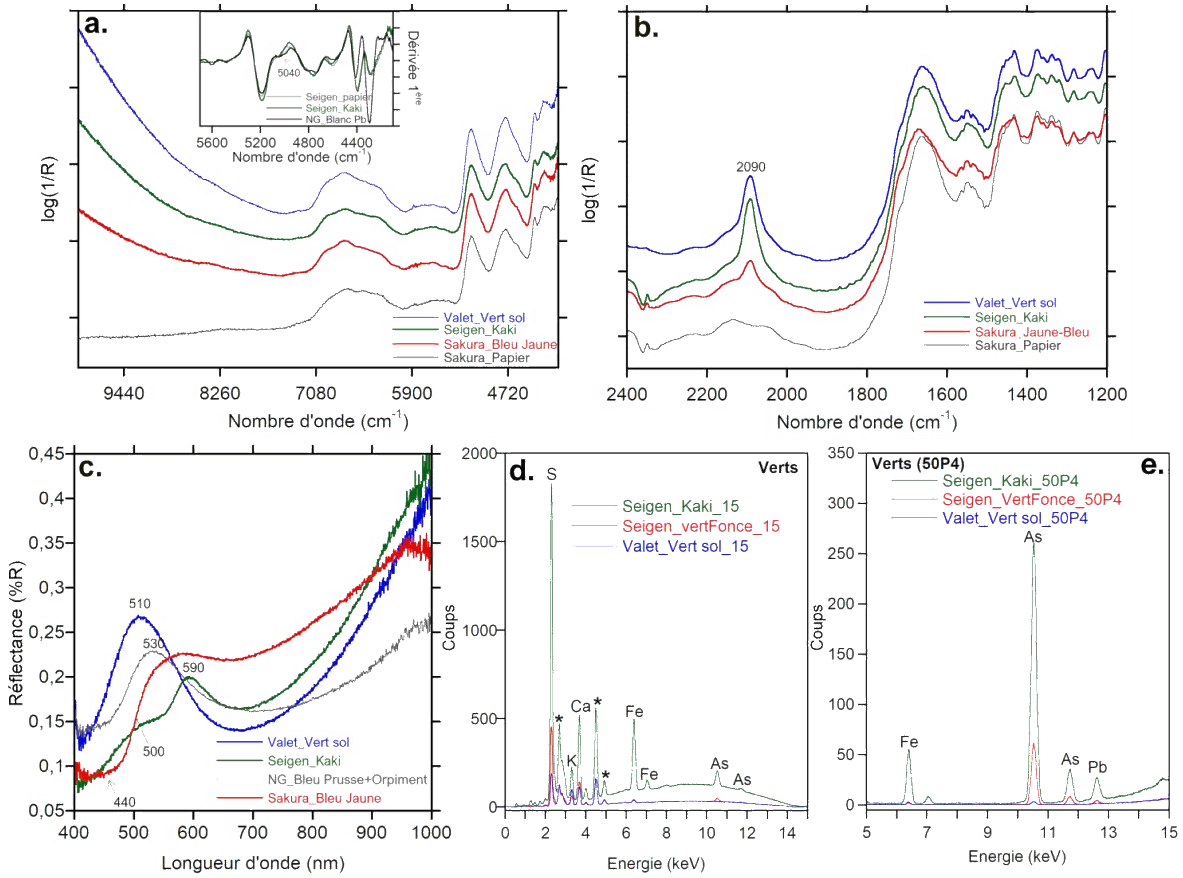


Figure III.54. a. Spectres FT-NIR FORS (encart : dérivée 2nde, algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, 17 point) ; b. Spectres pFTIR ; c. Spectres de réflectance visible ; d. et e. Spectres XRF (les étoiles indiquent les pics attribués à la plaque blanche) des zones vertes du triptyque

vii. Violet

D'après les observations au microscope, les zones violettes ont certainement été obtenues en mélangeant au moins un rouge avec un bleu[86]. Les impressions ne présentent pas une couleur violette homogène, mais des zones rouges ou bleues (Figure III.55. Zones indiquées par des flèches sur l'image (9)). Les données en proche et moyen infrarouge n'ont pas fourni de bande d'absorption permettant d'identifier les agents colorants. Néanmoins, les spectres de réflectance enregistrés dans le visible présentent trois maxima de réflectance très spécifiques à 530 nm, attribués à la présence de carthame [Aceto *et al.*, 2014], et à 594 et 645 nm, attribués à la présence de comméline [Connors *et al.*, 2005 ; Sasaki & Coombs, 2005] (Figure III.56.a). Les résultats XRF obtenus montrent la présence des éléments principalement attribués au papier sous-jacent (S, Ca, K, Al, P, Fe) (Figure III.56.b). De l'arsenic est également identifié. Quelques particules jaunes ont été observées en microscopie (Figure III.55. Images (10) et (17), cercles) à la surface des impressions violettes. Ces particules ont déjà été observées sur les zones impliquant l'usage d'orpiment. Ces particules sont très éparses et peu nombreuses. Il s'agit sans doute de pollution provenant de zones jaunes ou vertes proches et non de l'ajout volontaire du pigment jaune pour obtenir du violet. Les résultats tendent donc à l'identification d'un mélange de comméline et de carthame pour la réalisation des impressions violettes.

[86] Pour rappel, les Japonais savaient produire du violet à partir de plantes, cf. le *murasaki* (Lithospermum erythrorhyrizon). Néanmoins cette couleur était très onéreuse et n'était réservée que pour teindre des tissus de grande valeur. Il n'est donc pas envisageable de retrouver cette plante dans la production de couleur pour les estampes *ukiyo-e*.

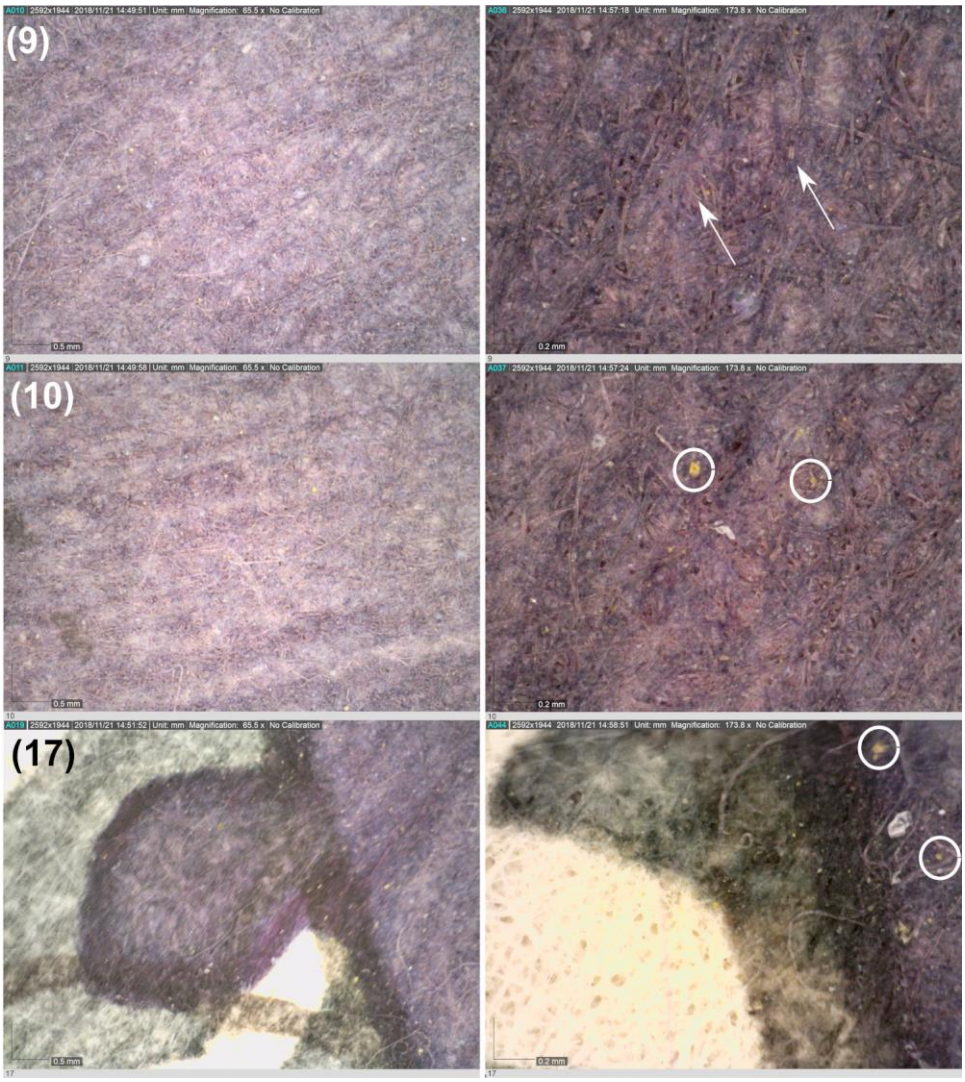


Figure III.55. Photomicrographies des zones violettes du panneau central (Seigen) (grossissement : x64,5 à gauche, x 173,5 à gauche). Les numéros des images font référence à ceux indiqués sur la figure III.41 qui localisent les points d'analyses.

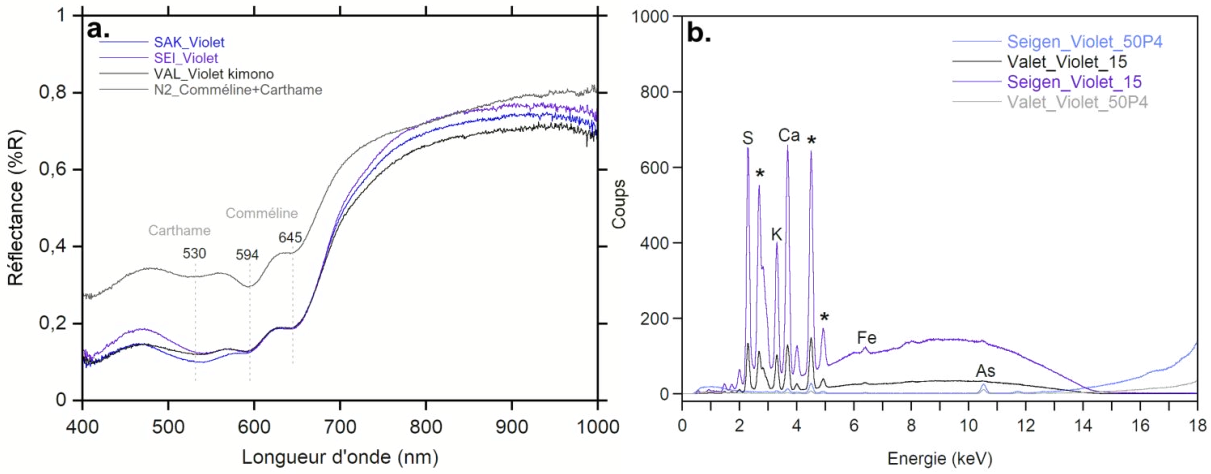


Figure III.56. a. Spectres de réflectance dans le visible ; b. Spectres XRF (les étoiles indiquent les pics attribués à la plaque blanche) des zones violettes du triptyque

c. Application des traitements statistiques

Les données en proche infrarouge n'ont donné que très peu d'informations sur les pigments et/ou colorants utilisés pour imprimer l'estampe. Des traitements chimiométriques ont donc été entrepris pour essayer d'extraire les éventuelles informations contenues dans les spectres et d'aider à leur interprétation. Les traitements statistiques des spectres NIR enregistrés en FT-NIR FORS ont été réalisés à l'aide du logiciel The Unscrambler® X. Le jeu de données sur le triptyque Sakura comprend au total 156 spectres de 200 scans chacun enregistrés sur les trois panneaux (Figure III.41).

La première étape a consisté à explorer le jeu de données à partir d'une Analyse en Composantes Principales (ACP). Les spectres bruts présentent très peu de différences dans leur signature spectrale qui est principalement dominée par les bandes spécifiques du papier. Des différences sont perceptibles pour les spectres des zones contenant du bleu avec une absorption plus intense et large entre 7500 et 11000 cm^{-1}, ainsi que pour les spectres des zones noires (Figure III.57.a). Une première ACP sur tous les spectres bruts, comprenant toute la gamme et sans prétraitement a été calculée. La carte factorielle des individus en fonction des CP1 et CP2 (variance totale expliquée : 99 %) montre qu'il n'y a pas de ségrégation préférentielle des points d'analyse en fonction des panneaux et donc en fonction du support papier (Figure III.57.b). Les différences spectrales entre les trois papiers ne sont pas suffisamment grandes pour peser de façon importante sur le modèle calculé. Si la dénomination des points d'analyse est remplacée par leur couleur, nous remarquons la formation d'environ 3 groupes distincts : un comprenant les points d'analyse sur les noirs, un comprenant ceux sur les bleus, les verts et les gris et un regroupant tous les autres points d'analyses (jaunes, rouges, violets, papier) (Figure III.57.c). Le groupe des bleu vert gris se subdivise lui-même en quatre sous-groupes distinguant les verts, les bleus clairs, les gris et bleus gris du mur du fond et les bleus foncés.

La formation de ces groupes est cohérente avec les résultats d'analyses obtenus : le noir serait un noir de carbone dont le spectre est caractéristique et clairement différent des autres ; les bleus, gris et verts contiennent tous les trois du bleu de Prusse ; le troisième groupe rassemble les composés organiques et le mélange d'ocre rouge et de carthame.

D'autres tests ont été effectués sur les spectres réduits à la gamme comprise entre 4100 et 8000 cm^{-1} et prétraités par dérivation (dérivée 1ère – algorithme Savitzky-Golay, polynôme 2, 17 points) ou normalisation (SNV). Les résultats discriminent moins bien les trois groupes obtenus avec les spectres bruts. Cela signifie qu'une partie de l'information qui permet de discriminer les bleus, les noirs et le reste des points est contenue entre 8000 et 10000 cm^{-1}. Ce résultat est cohérent avec la signature spectrale du bleu de Prusse qui présente une large absorption caractéristique dans cette gamme.

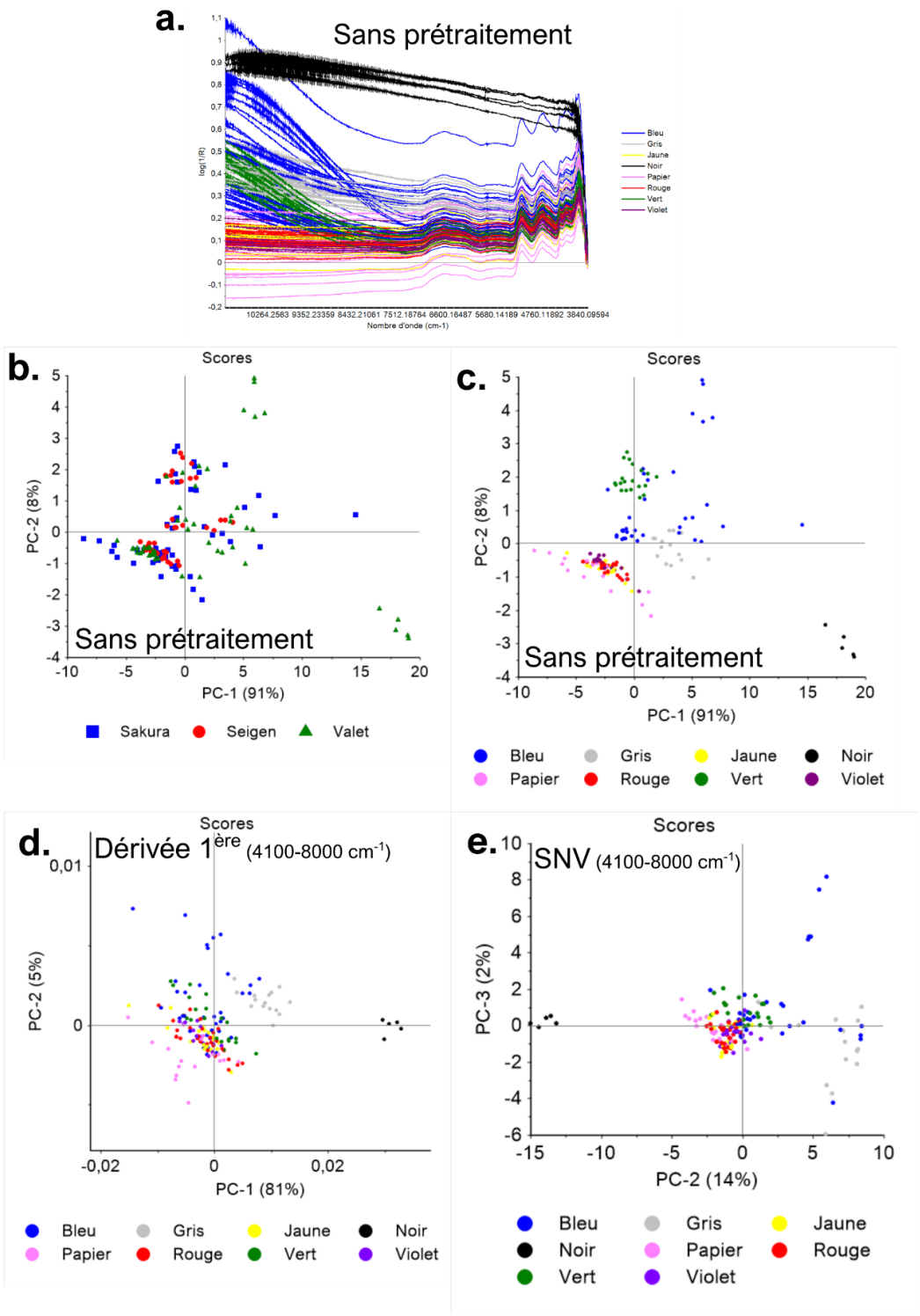


Figure III.57.a. Spectres FT-NIR FORS enregistrés sur le triptyque Sakura ; b. carte factorielle des individus pour les CP1 et 2 (ACP sur spectres bruts, calcul de 10 CP) en fonction des trois panneaux ; c. carte factorielle des individus pour les CP1 et 2 (ACP sur spectres bruts, calcul de 10 CP) en fonction des types de couleurs ; d. carte factorielle des individus pour les CP1 et 2 (ACP sur dérivée 1ère des spectres, calcul de 10 CP) ; e carte factorielle des individus pour les CP1 et 2 (ACP sur spectres normalisés par SNV, calcul de 10 CP)

Un test a été mené sur un jeu de données réduit aux jaunes, rouges, violets et papiers pour essayer de discriminer les composés organiques (ACP sur spectres prétraités par calcul de la dérivée 1ère). Aucun résultat exploitable n'a pu être obtenu. Les pigments et colorants employés sont sans doute présents en trop petite quantité pour être correctement détectés en proche infrarouge.

L'ACP constitue un premier moyen d'explorer les données en étudiant le comportement de chaque mesure et par la création de groupes ou non. La constitution de ces trois groupes distincts permet cependant d'envisager un traitement statistique similaire sur les données acquises en imagerie hyperspectrale afin de cartographier les différents groupes mis en évidence.

d. Imagerie hyperspectrale dans le visible et le proche infrarouge

L'estampe a été scannée à l'aide des deux caméras hyperspectrales (VNIR et SWIR). L'obtention de cubes de données dans ces deux gammes a permis de générer des images en fausses couleurs afin d'aider à localiser et à cartographier les différents agents colorants.

i. Images en fausses couleurs infrarouge

Sur l'image IRFC, trois couleurs dominent : le rouge, le jaune et le violet (clair à foncé, presque noir) (Figure III.58.b). L'azurite et le bleu de Prusse sont les seuls pigments bleus à apparaître violet en IRFC. Le bleu de Prusse peut également prendre des teintes presque noires. En accord avec les données spectrales, les zones violettes correspondent donc aux zones où le bleu de Prusse a été employé (bleu foncé ou clair et vert, en mélange avec du jaune). Comme démontré précédemment (voir partie III.1.2.b.ii), en fonction de la quantité de bleu de Prusse employée, les zones bleues dans les images IRFC des impressions apparaissent plus ou moins violettes.

Les zones jaunes en IRFC correspondent aux zones rouges en RGB. Malheureusement, la plupart des pigments rouges sont jaunes en IRFC (Figure III.58.c). Il est donc impossible de discriminer les différentes zones contenant des pigments différents sans recourir aux spectres dans le domaine visible.

Enfin, le violet des différents kimonos apparaît rouge en IRFC, fausse couleur de la plupart des pigments bleus dans cette gamme. L'image confirme donc l'emploi d'un mélange à partir de bleu pour obtenir le violet, sans pouvoir être plus précise. L'identification du mélange comméline et carthame est confirmée par les spectres dans le visible.

Les capacités de distinction des différents types de matériaux colorants dans le visible sont relativement restreintes. En effet, les pigments d'une même gamme de couleurs présentent la plupart du temps des couleurs similaires en IRFC. La technique d'image dans la gamme du

proche infrarouge peut alors apporter des informations complémentaires. Nous avons donc généré des images SWIRFC du triptyque suivant les combinaisons définies dans la partie III.1.2.a.iv.

Sur toutes les images SWIRFC obtenues, les zones réalisées en noir continuent d'apparaître en noir (Figure III.59). Ce résultat est identique à celui obtenu sur le nuancier général (Figure III.30 ; Figure III.31). Il s'agit donc certainement d'un noir organique à base de carbone. Il a été utilisé pour dessiner tous les contours du motif et les parties noires (cheveux de Sakura, détails de l'habit du valet, mobilier derrière le valet) mais également pour obtenir la teinte bleu gris observée pour le décor architecturé du fond et certains motifs du kimono de Sakura. En effet, sur toutes les images, nous observons une couleur grise correspondant à ces zones (murs, escalier, certains motifs du kimono de Sakura). Ce résultat permet d'avancer l'hypothèse de l'emploi de noir (de carbone ?) pour réaliser ces parties, en mélange avec du bleu de Prusse, identifié par spectroscopie infrarouge.

Figure III.58. a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm) du triptyque Sakura ; c. Image IRFC (900, 650, 540 nm) des dépôts bleu et rouge du nuancier général

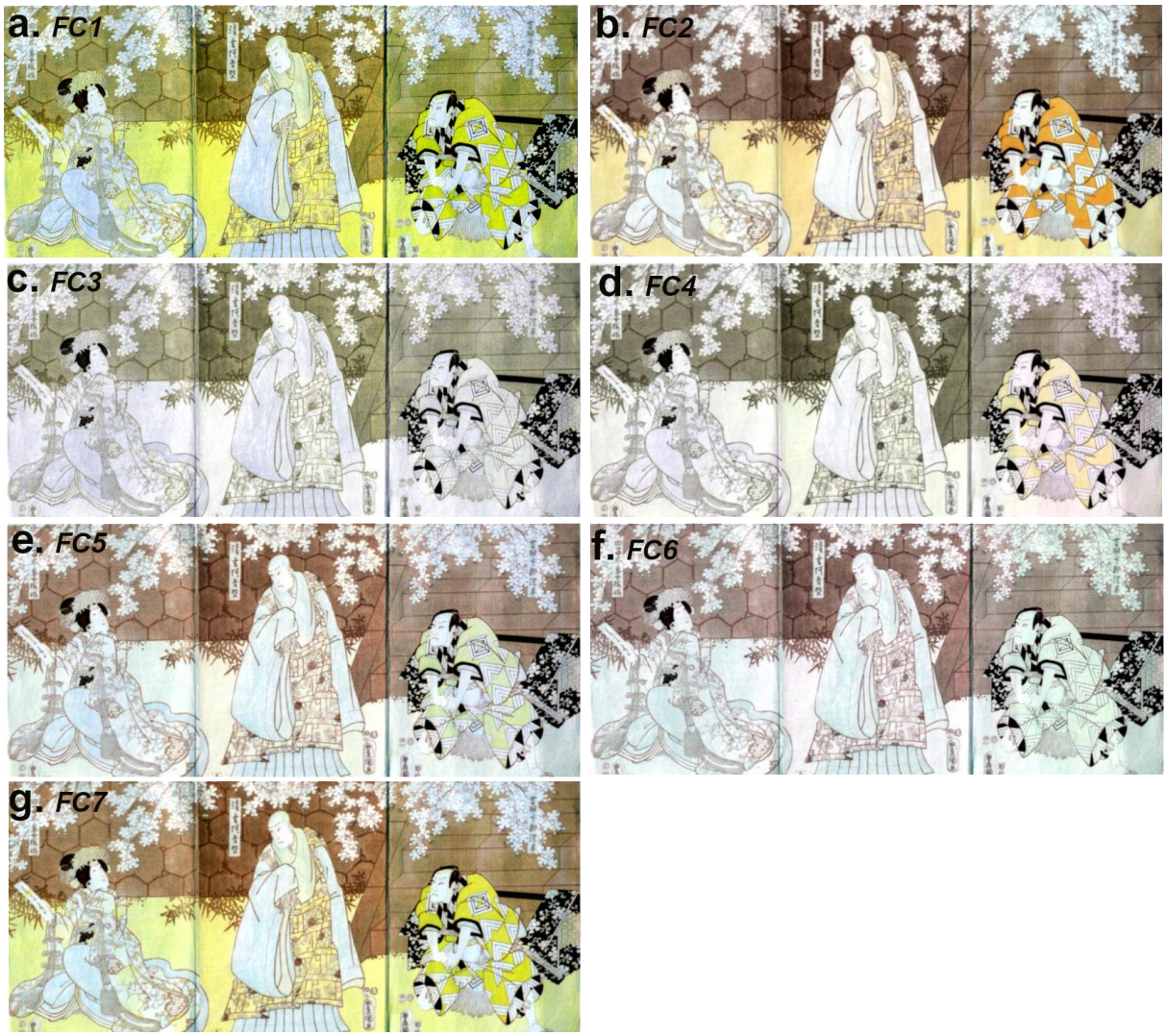


Figure III.59. Images SWIRFC du triptyque Sakura : a. FC1 (4068-5141-9940 cm^{-1}) ; b. FC2 (6458-8058-9174 cm^{-1}) ; c. FC3 (4393 – 4672 – 6887 cm^{-1}) ; d. FC4 (, 5873 – 6706 – 7704 cm^{-1}) ; e. FC5 (4219 –6706 – 7704 cm^{-1}) ; f. FC6 (4330 – 5820 – 6807 cm^{-1}) ; g. FC7 (4280 – 6968 – 9267 cm^{-1})

Excepté pour cartographier l'usage de noir, les combinaisons FC3, FC4, FC5 et FC6 ne semblent pas informatives pour les autres zones colorées. En effet, les parties colorées apparaissent toutes dans des nuances de blanc et de gris, identiques au papier sous-jacent. Sur les images générées à partir des combinaisons FC1, FC2 et FC7, plusieurs observations sont possibles. Pour toutes les zones bleues et vertes en RGB, les fausses couleurs obtenues sont dans des teintes de jaunes orangés (Figure III.59. a, b et g). En se référant aux nuanciers de référence (Annexe 4 et Figure III.35.c et d), ces couleurs, pour ces trois types de combinaisons, indiquent l'emploi de bleu de Prusse, seul ou en mélange. Ce résultat est cohérent avec les données spectrales et l'image IRFC. Ces teintes sont saturées sur le vêtement du valet qui correspond à la teinte bleu la plus intense de l'estampe. Les autres zones sont plus claires, correspondant à une utilisation de bleu de Prusse en moins grande quantité (Figure III.35.c et

d). Pour la couleur verte, les images SWIRFC présentent de légères différences de teintes entre les trois panneaux. En effet, le sol vert du panneau de Seigen apparaît plus clair que pour les deux autres panneaux. Les analyses en infrarouge et dans le visible ont révélé l'emploi d'un mélange de bleu de Prusse et d'orpiment. Dans ce cas, la différence de teinte fournirait une indication sur la différence de proportions utilisées pour ce mélange de bleu et de jaune par rapport au mélange vert pour les panneaux de Sakura et Seigen. Les autres zones apparaissent dans des tons bleutés plus ou moins soutenus, se distinguant du papier laissé en réserve (visages, mains) qui reste blanc. Ces tons bleutés correspondent à l'emploi de matériaux organiques (violet de comméline et de carthame, rouge de carthame, jaune organique). Il est cependant difficile de discriminer ces diverses impressions colorées. Les impressions sont très fines, parfois presque transparentes. Les quantités de matière colorante employées doivent être trop faibles pour pouvoir discriminer les diverses espèces chimiques organiques en présence, au contraire des résultats obtenus sur le nuancier général. Elles sont suffisantes pour les distinguer du papier (impressions non transparentes), au contraire des résultats obtenus sur les nuanciers organiques.

Il est également important de noter que le mélange d'ocre rouge et de carthame utilisé pour le rouge foncé du kimono de Sakura apparaît également bleuté sur les images SWIRFC. Ce résultat, différent de celui obtenu sur le nuancier général, s'explique par l'absence de minéraux accessoires comme la kaolinite ou le quartz, au contraire de l'ocre rouge de référence choisie dans cette étude. Ces deux minéraux présentent des bandes dans le proche infrarouge, ce qui n'est pas le cas de l'oxyde de fer rouge. Les fausses couleurs spécifiques enregistrées sur le nuancier général sont donc dues à la présence de ces impuretés dans l'ocre et non à l'oxyde de fer. Dans le cas où il est pur, comme cela est certainement le cas pour le triptyque, aucune bande spécifique n'est enregistrée dans l'infrarouge. Ce résultat se traduit sur les estampes par une apparence identique à celle des matériaux organiques. En effet, si l'on observe les spectres enregistrés sur ces zones, la signature du papier domine, comme pour les spectres de violets ou de rouge clair (Figure III.60).

La discrimination des impressions colorées en imagerie hyperspectrale est complexe, notamment pour les organiques : les limites de détection peuvent être atteintes ou les impressions ne sont pas suffisamment concentrées pour discriminer les diverses couleurs. Malgré la superposition du signal du papier, les couches colorées contiennent cependant des informations spectrales puisqu'elles se distinguent du papier seul. L'interprétation à partir des images SWIRFC est limitée. Plusieurs traitements d'images ont donc été tentés afin d'essayer d'extraire plus d'informations des données enregistrées en HSI SWIR.

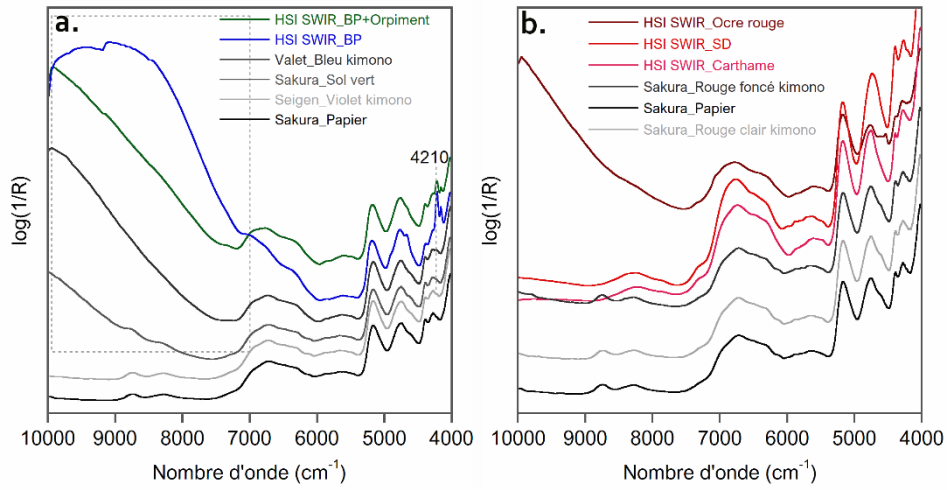


Figure III.60.Spectres HSI SWIR des : a. impressions verte, violette et bleu ; b. rouges du triptyque Sakura

ii. Traitement d'image : classification et clustering

La distinction des spectres par la seule observation de l'analyste est rapidement limitée face au grand nombre de données accumulées en imagerie hyperspectrale (plusieurs centaines de milliers de spectres) ou encore par la nature même des données spectrales. En effet, nous avons démontré que les données en proche infrarouge pouvaient être complexes à interpréter du fait des larges bandes d'absorption, parfois communes à plusieurs espèces chimiques, ou à la superposition des signatures spectrales de plusieurs composés. Dans notre cas, le papier empêche dans de nombreuses situations l'identification des bandes spécifiques des matériaux colorants. Ces limites sont atteintes également en imagerie fausses couleurs puisque les images sont générées à partir des spectres bruts. Nous avons démontré qu'à l'aide de post-traitements adaptés, il était possible d'extraire de plus amples informations spectrales sur les matériaux colorants en présence des spectres en proche infrarouge. Deux traitements différents ont donc été testés sur les données HSI SWIR enregistrées sur le triptyque Sakura : la classification par Spectral Angle Mapper (SAM) et une analyse en composantes principales (ACP), outils disponibles avec le logiciel de traitement ENVI.

Traitement SAM

Le Spectral Angle Mapper (SAM) est un outil qui aide à la discrimination des différents spectres enregistrés dans le cube de données. Il fonctionne à partir de l'enregistrement d'une base de données adaptée aux échantillons analysés. Cette base de données doit contenir les composés susceptibles d'être présents dans l'objet étudié. SAM compare les spectres enregistrés (donc chaque pixel de l'image) avec les spectres de la base de données. Suivant un angle de tolérance fixé (en radians), les pixels sont assignés au spectre de référence de la base de données dont ils sont les plus proches et sont identifiés par une couleur propre. Cette

méthode simple permet dans certains cas de cartographier les pigments utilisés en peinture [Daniel *et al.*, 2016 ; Mounier *et al.*, 2016a ; Ricciardi *et al.*, 2013].

Dans notre cas, la base de données choisie correspond aux spectres enregistrés sur le nuancier général. Plusieurs angles de tolérance ont été testés afin de cartographier les dépôts du nuancier général à partir de la base de données constituée. L'angle choisi correspond à l'angle le plus faible qui permet de cartographier correctement les différents dépôts du nuancier général. L'angle de tolérance le plus adapté semble être celui de 0,4.

La classification a ensuite été appliquée sur le panneau du valet du triptyque. Le résultat de la classification indique l'emploi de plusieurs pigments dont le mélange de bleu de Prusse et d'orpiment pour le bleu du kimono du valet ou encore de l'ocre rouge et de la malachite pour le fond (escalier) et le sol (Figure III.61). Seul le noir de carbone est correctement identifié et localisé sur la classification.

La prédominance du papier, la présence supposée des agents colorants en petite quantité ou en mélanges, qui ne font pas partie de la base de données (comme ocre rouge + carthame) limitent certainement les capacités de l'algorithme à détecter les différences spectrales des diverses couleurs. La liste des pigments de la base de données a donc été réduite pour se restreindre aux pigments identifiés sur l'estampe. L'objectif est de déterminer si la classification SAM permet de retrouver correctement ces matériaux colorants (Figure III.62). Le noir de carbone est toujours correctement localisé et identifié.

La classification propose l'emploi d'orpiment ou de papier pour les zones où des agents colorants organiques ont été identifiés. Enfin, la classification localise encore le bleu de Prusse+Orpiment pour le bleu du kimono et de l'ocre rouge pour le fond de la scène.

Un dernier test a été effectué en incluant trois spectres enregistrés sur le nuancier de bleu de Prusse à différentes concentrations afin d'affiner les attributions de la classification. L'orpiment a également été retiré de la liste. La localisation du papier est élargie aux zones blanches (papier en réserve), mais également aux zones jaunes et rouges obtenues avec des agents colorants organiques (fleurs de cerisier, motifs jaunes du kimono, cartouche par exemple), parfois en association avec du blanc de plomb (Figure III.63). Le blanc de plomb n'a pas été identifié sur ce panneau en spectroscopie infrarouge ou visible. Concernant les zones réalisées à l'aide de bleu de Prusse (bleu foncé du kimono, bleu clair du visage du valet, sol vert), l'ajout des différents spectres de référence de bleu de Prusse permet d'obtenir une classification plus cohérente avec les autres données analytiques. Le bleu foncé du kimono est attribué en grande partie à du bleu de Prusse, quant au bleu clair il serait proche du spectre du dépôt PB6. La classification propose pour le sol vert un mélange entre les dépôts PB6 et PB9.

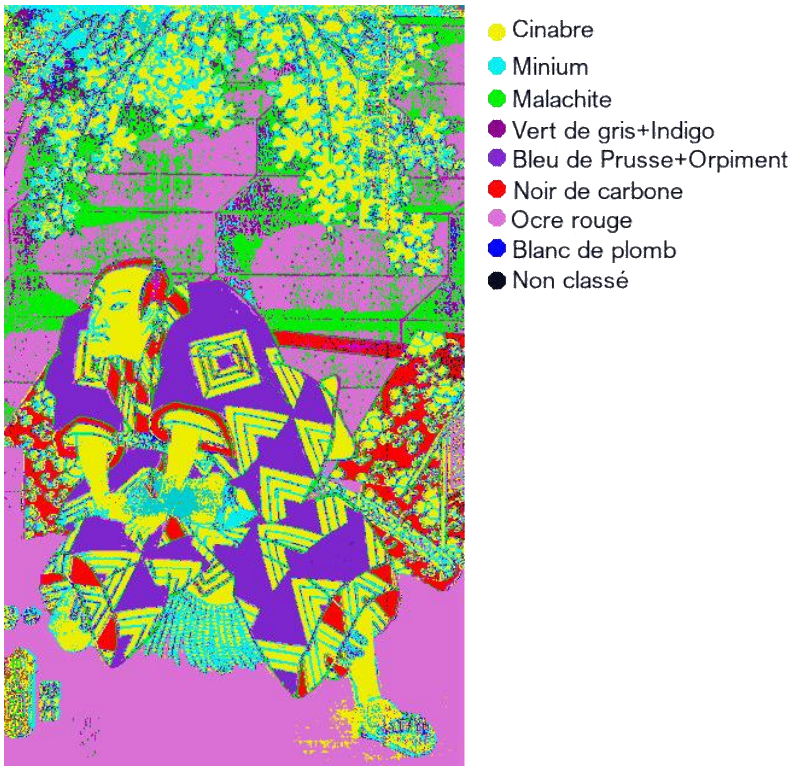


Figure III.61. Résultat de la classification SAM sur le panneau du valet (triptyque Sakura) : angle = 0,4 ; base de données = nuancier général entier

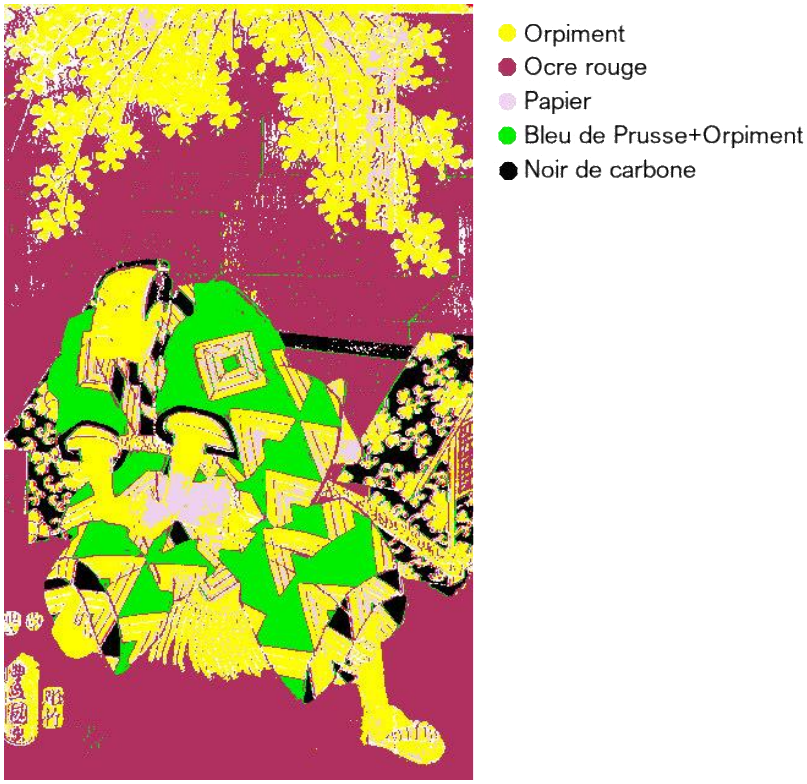


Figure III.62. Résultat de la classification SAM sur le panneau du valet (triptyque Sakura) : angle = 0,4 ; base de données = Noir de carbone, Blanc de Plomb, Carthame rouge, Ocre rouge, Orpiment, Jaune de Carthame, Gamboge, Curcuma, Bleu de Prusse, Bleu de Prusse+Gamboge, Bleu de Prusse+Orpiment, Papier

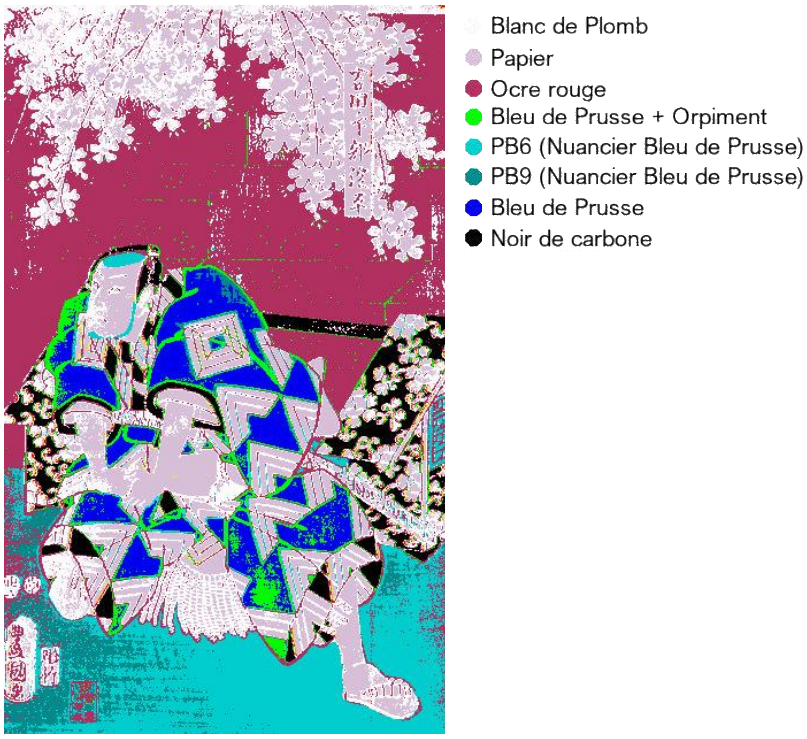


Figure III.63. Résultat de la classification SAM sur le panneau du valet (triptyque Sakura) : angle = 0,4 ; base de données = Noir de carbone, Blanc de Plomb, Carthame rouge, Ocre rouge, Orpiment, Jaune de Carthame, Gamboge, Curcuma, Bleu de Prusse, Bleu de Prusse+Gamboge, Bleu de Prusse+Orpiment, Papier (nuancier général), dépôts PB3, PB6 et PB9 (nuancier bleu de Prusse)

L'utilisation des spectres bruts en SWIR, même dans le cas de la classification, ne semble donc pas ou peu adaptée pour discriminer les différents pigments et colorants employés dans le triptyque surtout en cas de mélange. L'expérience a montré qu'il est nécessaire d'augmenter la base de données de spectres de référence en prenant en compte différentes proportions et en multipliant les mélanges. En effet, les caméras hyperspectrales étant très sensibles, la proportion des pigments dans le cas des mélanges induit des variations de spectres qui influent sur le résultat et l'interprétation des spectres. Ainsi, il sera possible d'améliorer la classification à l'aide des spectres bruts. Un travail important de constitution de base de données est nécessaire.

Analyse en composantes principales

Une autre méthode de classification a été testée : l'analyse en composantes principales. Les résultats sur le nuancier ont démontré qu'elle permettait d'affiner la discrimination des différents dépôts de pigments, notamment organiques, imprimés sur papier (Figure III.32). La même procédure a donc été appliquée sur les données enregistrées sur le triptyque. Dans un premier temps les spectres bruts, compris dans la gamme 1000 – 2500 nm, ont été sélectionnés. Les CP1, CP2 et CP7 ont été choisies et expliquent 92,9 % de la variance totale. L'image reconstituée à partir de ces nouvelles coordonnées chromatiques permet de discriminer en premier lieu les zones imprimées en noir (rouge vif) ou avec du bleu de Prusse,

dont le mélange de bleu de Prusse et d'orpiment pour le sol (vert vif : bleu du kimono du valet ; vert foncé : bleu clair du kimono de Sakura par exemple) (Figure III.64.a). De plus, des informations sur les mélanges sont obtenues, car le sol vert des trois panneaux apparaît différemment sur le panneau Seigen. La couleur verte paraît plus claire que pour les deux autres panneaux. Par ailleurs, le mur du fond apparaît comme un mélange de rouge (correspondant au noir de carbone) et de bleu vert (correspondant au bleu de Prusse), ce qui témoigne du mélange de ces deux pigments pour obtenir le bleu grisé. Il est également possible de discriminer les zones imprimées avec des pigments jaunes ou rouges organiques des autres zones, qui apparaissent bleu foncé. La difficulté reste la distinction entre les matériaux organiques qui se confondent avec le papier qui apparaît aussi bleu foncé.

L'élimination de la zone bruitée du spectre (réduction de la gamme entre 10000 – 4166 cm^{-1}) améliore les résultats. L'image résultante de la combinaison des CP1, CP2, CP3 présente une différence de couleur entre le sol vert du panneau de Seigen et le sol des deux autres panneaux semble plus évidente (Figure III.64.b). La composante principale 4 s'est également avérée informative sur la présence des composés organiques. En effet, l'image reconstituée à partir des CP1, CP2 et CP4 permet de cartographier la présence de composés organiques, qui apparaissent verts : vert vif pour le noir de carbone et vert plus foncé pour les autres zones (violet du kimono de Seigen, rouge clair du kimono de Sakura ou encore le jaune des fleurs de cerisier). La distinction avec le papier est plus apparente.

La cartographie du bleu de Prusse est dans ce cas moins bonne puisqu'il apparaît orange sur le kimono du valet, violet pour les zones de mélange (mur du fond, sol, vert du kimono de Seigen) et dans une couleur identique aux composés organiques pour le bleu clair (têtes de Seigen et du valet).

Par ailleurs, dans les trois cas présentés dans la Figure III.64, le mélange ocre rouge+carthame n'est pas distingué des matériaux organiques. Le carthame influe donc sans doute sur l'identification du mélange. D'autre part, l'ocre utilisée pour imprimer l'estampe ne contient apparemment pas d'impuretés comme de la kaolinite ou du quartz. Ainsi, elle n'a pas de bande d'absorption dans le proche infrarouge. Son signal se rapproche donc de celui des composés organiques et le rend indistinct de ces derniers.

Cette étude exploratoire en imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge a permis de démontrer qu'il est possible d'obtenir des images dans cette gamme spectrale. La discrimination des pigments inorganiques est possible, comme en témoigne la localisation du bleu de Prusse, seul ou en mélange. Les images peuvent également mettre en évidence des différences entre deux zones de la même couleur, invisibles à l'œil nu (sols verts des trois panneaux).

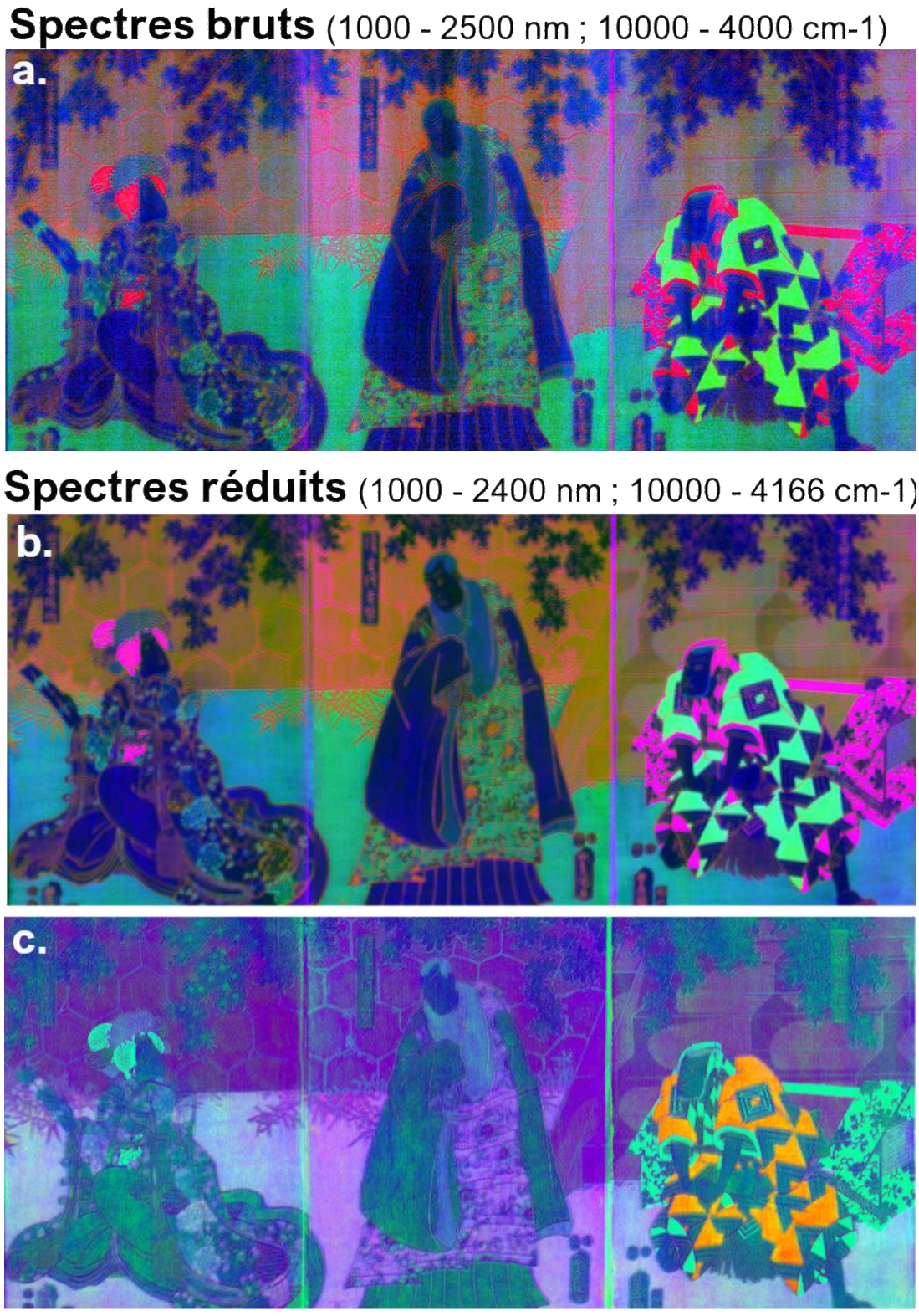


Figure III.64. Images en fausses couleurs après calcul d'ACP sur : a. spectres bruts, R>CP1, G>CP2, B>CP7 (total variance expliquée 92,9 %) ; b. spectres réduits à la gamme 1000 – 2400 nm, R>CP1, G>CP2, B>CP3 (total variance expliquée : 98,9 %) ; c. spectres réduits à la gamme 1000 – 2400 nm, R>CP1, G>CP2, B>CP4 (total variance expliquée : 97,2 %)

.

III.2.3. Synthèse des matériaux colorants identifiés sur le triptyque Sakura

Couleur générale	Localisation point analyse	Observation Dino-Lite	RGB (450-540-600 nm)	IRFC (540-600-900 nm)	SWIRFC (FC1)	VIS (nm)	PIR (cm^{-1})	MIR (cm^{-1})	XRF	Attributions
Papier	Sakura_Papier	Longues fibres Diamètre ~23 µm	Blanc crème	Blanc crème	Bleu clair		5170, 4750, **4600,** 4390, 4280	1730 (ép.), 1660, **1550**	S, Ca, K, Al, Pb, As, Mg, Fe,	Papier *kozo*, apprêt à la **colle de peau** *(dosa)*
	Seigen_Papier		Blanc crème	Blanc crème	Bleu clair		5170, 4750, **4600,** 4390, 4280	1730 (ép.), 1660, **1550**	S, Ca, K, Mg, Al, P, Mg, Fe	
	Valet_Papier		Blanc crème	Blanc crème	Bleu clair		5170, 4750, **4600,** 4390, 4280	1730 (ép.), 1660, **1550**	S, Ca, K, Al, As, Fe, P	
Rouges	Sakura_Rose kimono		Rose	Jaune clair	Bleu clair	530[a]	-	-	Papier	Carthame
	Sakura_Rouge foncé kimono		Rouge foncé	Jaune	Bleu clair	530, 860[a], 590[i]	-	-	Fe	Ocre rouge+carthame
	Sakura_Rose fleurs		Rose	Jaune clair	Bleu clair	530[a]	-	-		Carthame
	Seigen_Rouge fonce cartouches		Rouge foncé	Jaune	Bleu clair	530[a], 590[i]				
	Seigen_Rouge foncé nœuds kimono		Rouge foncé	Jaune	Bleuté	530[a]	-	-	Fe	Ocre rouge+carthame
	Valet_Rouge foncé manches kimono		Rouge foncé	Jaune	Bleu clair	530[a], 590[i]	-	-	Fe	Ocre rouge+carthame
Bleus	Sakura_Bleu Clair		Bleu clair	Violet clair	Jaune bleuté	530[r]	10000-8000	2090		Bleu de Prusse
	Sakura_Bleu foncé		Bleu foncé	Violet foncé	Jaune	510[r]	10000-8000	2090		Bleu de Prusse
	Sakura_Bleu Gris	Présence de zones noires	Bleu gris	Violet	Jaune-gris	590[r]	10000-8000	2090		Bleu de Prusse + noir organique (?)
	Seigen_bleu Clair		Bleu clair	Violet clair	Jaune bleuté	520[r]	10000-8000	2090	Fe	Bleu de Prusse
	Seigen_Bleu Gris	Présence de zones noires	Bleu gris	Violet	Jaune-gris	530[r]	10000-8000	2090		Bleu de Prusse + noir organique (?)
	Valet_Bleu foncé kimono		Bleu foncé	Violet foncé	Jaune	450[r]	10000-8000, 4220	2090	S, Fe, Pb, Si	Bleu de Prusse + ?
	Valet_Bleu Gris	Présence de zones noires	Bleu gris	Violet	Jaune-gris	570[r]	10000-8000	2090		Bleu de Prusse + noir organique (?)
Jaunes	Sakura_Jaune Or kimono		Jaune doré	Jaune pâle	Bleu clair	-	-	-	S, As (?)	Orpiment ou jaune organique (?)
	Sakura_Jaune Fleurs		Jaune doré	Jaune pâle	Bleu clair	440[a]/505[i]	-	-		Jaune organique (?)
	Sakura_Jaune *bokashi*		Jaune clair	Jaune pâle	Bleu clair	480[i]	-	2090	S, As, Si, Mg	Orpiment + bleu de Prusse
	Seigen_Jaune kimono		Jaune doré	Jaune pâle	Bleu clair	-	-	-	S, As (?)	Orpiment ou jaune organique (?)
	Valet_Jaune kimono		Jaune doré	Jaune pâle	Bleu clair	500[i]	-	-	S, As (?)	Orpiment ou jaune organique (?)
Verts	Sakura_Vert sol	Particules jaunes, granulométrie variable	Vert foncé	Violet	Jaune	510[r], 680[a]	10000-8000	2090		Bleu de Prusse + orpiment
	Seigen_Vert sol	Particules jaunes, granulométrie variable	Vert foncé	Violet	Jaune	510[r], 680[a]	10000-8000	2090	S, As, Fe, Pb	Bleu de Prusse + orpiment
	Seigen_Kaki kimono	Particules jaunes, granulométrie variable	Vert kaki	Violet	Jaune	460 et 490[i], 590[r]	10000-8000, 5040	2090	S, As, Fe, Pb	Bleu de Prusse + Orpiment + Blanc de Pb (?)
	Valet_Vert sol	Particules jaunes, granulométrie variable	Vert foncé	Violet	Jaune	510[r], 680[a]	-	-	S, As, Fe, Pb	Bleu de Prusse + Orpiment
Violets	Sakura_Violet kimono		Violet	Rouge	Bleu clair	530, 590, 640[a]	-	-		Comméline + carthame
	Seigen_Violet kimono	Particules jaunes éparses	Violet	Rouge	Bleu clair	530, 590, 640[a]	-	-	As	Comméline + carthame (+ quelques particules d'orpiment)
	Valet_Violet kimono		Violet	Rouge	Bleu clair	530, 590, 640[a]	-	-	As	Comméline + carthame (+quelques particules d'orpiment)

r = maximum de réflectance, a = maximum d'absorption, i = point d'inflexion, ép. = épaulement,

III.3. SYNTHÈSE INTERMÉDIAIRE

Cette partie s'est focalisée sur l'étude par spectroscopie infrarouge des matériaux colorants dont la présence est plausible dans les estampes *ukiyo-e*. Les résultats sur les matériaux de référence ont démontré que la plupart présentaient des signatures spectrales caractéristiques dans le moyen infrarouge (principalement entre 1800 et 1200 cm^{-1}) et dans le proche infrarouge. La plupart des pigments inorganiques dispose d'une signature caractéristique. Le cas des pigments et colorants organiques est plus problématique. Outre la complexité des produits naturels, souvent composés de plusieurs molécules, les chromophores présentent souvent des groupements chimiques similaires. Cela se traduit sur les spectres par des signatures infrarouges semblables. Pour certaines espèces des bandes caractéristiques ont été pointées, mais dans la plupart des cas, il est difficile de distinguer deux flavonoïdes ou deux anthraquinones imprimés sur du papier, sur la seule base des spectres infrarouge. Des principales limitations à l'identification sont : la superposition des signatures spectrales (papier et pigments/colorants ou mélanges de pigments) ou les faibles quantités de pigments ou colorant employés (sous le seuil de détection). L'étude des nuanciers a révélé que les colorants étaient difficilement détectables en infrarouge, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique.

Des solutions ont été proposées pour contourner le problème de la superposition des signatures spectrales. Des post-traitements (soustraction, calcul de dérivées) permettent d'extraire efficacement les caractéristiques spectrales des agents colorants. Des traitements statistiques (ACP) permettent de traiter un grand nombre de données et d'aider à l'identification de certains pigments. Ils semblent prometteurs pour améliorer la discrimination des spectres en proche infrarouge et pour gérer les données acquises en imagerie hyperspectrale.

L'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge apparaît donc comme un outil utile, complémentaire à l'imagerie hyperspectrale dans le visible, pour l'étude des estampes, mais également d'autres œuvres peintes ou imprimées. Dans ce travail, les bénéfices de l'usage de l'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge ont été examinés. Les résultats sur les nuanciers de référence permettent la distinction des différents pigments. Les traitements statistiques sont cependant nécessaires pour mettre en évidence la différence entre certains pigments, notamment d'origine organique. Les composés organiques, s'ils n'ont pu être identifiés, ont été clairement distingués du papier et cartographiés sur l'estampe Sakura grâce aux traitements d'images.

La palette identifiée pour l'estampe est principalement constituée de bleu de Prusse, aisément identifiable dans le moyen infrarouge. Les autres pigments ne présentent pas de bandes dans l'infrarouge (orpiment, oxyde de fer rouge) ou bien leur signature est trop similaire à celle du papier sous-jacent (carthame, jaune organique, comméline). Dans ce cas, les observations microscopiques et la spectroscopie de réflectance visible ont complété les attributions, validant ainsi la stratégie analytique décrite dans le chapitre II.

Ce travail a fait l'objet de plusieurs communications en colloque et de quatre articles (deux publiés, deux soumis) :

Articles

- Biron, C., A. Mounier, G. Le Bourdon, L. Servant, R. Chapoulie, F. Daniel, 2019, Revealing the colours of *ukiyo-e* prints by short wave infrared range hyperspectral imaging (SWIR). Microchemical Journal (soumis)
- Biron, C., Mounier, A., Le Bourdon, G., Servant, L., Chapoulie, R., Daniel, F., 2019b. A blue can conceal another! Non-invasive multi-spectroscopic analyses of mixtures of indigo and prussian blue, Soumis à Color Research and Application, (soumis)
- Biron, C., Daniel, F., Le Bourdon, G., Chapoulie, R., Servant, L., 2019. 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, 15–22
- Biron, C., Le Bourdon, G., Pérez-Arantegui, J., Servant, L., Chapoulie, R., Daniel, F., 2018. Probing Some Organic *Ukiyo-e* Japanese Pigments and Mixtures Using Non-Invasive and Mobile Infrared pectroscopies. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 410 (27), 7043–7054

Communications

- C. Biron, A. Mounier, G. Le Bourdon, R. Chapoulie, L. Servant, F. Daniel, 2019. Revealing the colours of *ukiyo-e* by hyperspectral Imagery in short wave infrared range [Poster], Technart 2019 (7-10.05.2019), Bruges, Belgique
- C. Biron, A. Mounier, G. Le Bourdon, R. Chapoulie, L. Servant, F. Daniel, 2018. A blue can conceal another ! Non-invasive analyses of indigo mixtures used in Japanese *ukiyo-e* prints » [Poster], 37e Colloque Dyes in History and Archaeology (DHA) (25-26.10.2018), Caparica – Lisbonne, Portugal
- C.Biron, G. Le Bourdon, L. Servant, J. Perez-Arantegui, R. Chapoulie, F. Daniel, 2018. Non-invasive NIR-MIR spectroscopy for the discrimination of organic dyes and pigments in *ukiyo-e* prints [Présentation orale], Colloque INART 2018, 3rd International Conference on Innovation in Art Research and Technology (26-29.03.2018), Parme, Italie
- C. Biron, G. Le Bourdon, A. Mounier, J. Pérez-Arantegui, L. Servant, R. Chapoulie, F. Daniel, 2017. Identification of organic dyes and pigments in *ukiyo-e* Japanese woodblock prints by non-invasive and mobile techniques [Présentation orale], Colloque International TECHNART 2017 (2-6.05.2017), Bilbao, Espagne
- C. Biron, F. Daniel, G. Le Bourdon, R. Chapoulie, L. Servant, 2017. Characterization of organic colourants in *ukiyo-e* prints by FT-NIR FORS [Poster], Colloque International ICNIRS 2017, 18th conference on NIR spectroscopy (11-15.06.2017), Copenhague, Danemark

CHAPITRE IV ÉVOLUTION DE L'USAGE DES PIGMENTS ET COLORANTS DANS LES *UKIYO-E* : ÉTUDE DE CAS DES ESTAMPES DE LA COLLECTION F. TORRALBA (MUSÉE DE SARAGOSSE, ESPAGNE) ET CONTRIBUTIONS MÉTHODOLOGIQUES

Les analyses des échantillons de référence et de l'estampe conservée au laboratoire ont permis de valider le protocole analytique et d'affiner les paramètres expérimentaux. La spectroscopie infrarouge fournit des informations spectrales complémentaires à celles enregistrées dans la gamme du visible. La stratégie analytique élaborée a donc été mise en œuvre et éprouvée sur quinze estampes conservées au Musée de Saragosse (Espagne), au sein de la collection d'art asiatique Federico Torralba. Les résultats sur ces estampes ont permis de dégager des informations matérielles sur les usages des pigments et colorants en fonction de l'époque de production des estampes. Une évolution des matériaux est proposée. Les implications techniques et historiques seront discutées.

Du point de vue méthodologique, un retour sur les analyses menées a pu être établi. L'un des objectifs énoncés dès le début de ce travail était d'évaluer l'apport de la spectroscopie infrarouge à l'étude des estampes *ukiyo-e*. La confrontation aux œuvres, aux conditions d'analyses ainsi qu'aux résultats obtenus permet de dresser un bilan des limites rencontrées au cours de cette étude, mais aussi de l'apport des techniques mises en œuvre pour l'identification des matériaux colorants. Cet aspect sera abordé dans un deuxième temps.

IV.1. APPLICATIONS AUX ESTAMPES DES ÉPOQUES D'EDO ET MEIJI DE LA COLLECTION FEDERICO TORRALBA (MUSÉE DE SARAGOSSE, ESPAGNE)

IV.1.1. La collection d'Art Asiatique Federico Torralba

a. Historique de la collection et composition

En 2001, le professeur Federico Torralba (1913 – 2012) a fait don au gouvernement d'Aragon de sa collection d'Art Asiatique sous condition qu'elle soit exposée et diffusée [Torralba *et al.,* 2002]. Elle est aujourd'hui conservée au Musée de Saragosse.

Docteur en philosophie et littérature, titulaire de la chaire d'histoire de l'art de l'Université de Saragosse entre 1941 et 1978, collectionneur d'Art Asiatique, Federico Torralba a rassemblé durant plusieurs décennies plus d'un millier de pièces (1047) distinguées en quatre groupes distincts : art bouddhiste, art chinois, art japonais et art d'Extrême Orient, regroupant des œuvres de divers pays (Corée, Thaïlande, Tibet, Népal, etc.). Les œuvres ont été collectées dans plusieurs pays et villes et principalement dans les salles de ventes européennes (Paris, Amsterdam, Venise). Federico Torralba décrit sa collection comme une collection privée et le fruit de modestes moyens[87]. Elle peut par conséquent présenter un caractère incomplet ou

[87] « Es necesario indicar que la compra y selección nunca es fácil; un particular tiene un acceso muy limitado en la compra de objetos artísticos y siempre está condicionada por que le interesen las cosas en venta y las pueda pagar; no es fácil encontrar lo que uno desearía, independientemente de que su precio fuese accesible. Esto hace que las

déséquilibré où domine l'art japonais et notamment 137 estampes *ukiyo-e* et des livres illustrés.

La collection compte également des sculptures en bronze ou en bois, des objets laqués dont une collection de *namban urushi*, premiers objets laqués destinés à l'exportation en Europe (XVII^e siècle, Portugal), des peintures, notamment chinoises et japonaises, des céramiques et porcelaines… [Torralba *et al.*, 2003].

Ces œuvres sont aujourd'hui exposées en partie dans deux salles du musée de Saragosse (salles 19 et 20) dédiées à l'art oriental. Le reste des œuvres est conservé dans les réserves du musée. Pour des raisons de conservation, les estampes sont montrées au public par intermittence afin de limiter leur exposition à la lumière. Des expositions temporaires thématiques intégrant des objets de la collection sont régulièrement organisées au musée[88].

Les estampes de la collection Torralba couvrent la période allant de la deuxième moitié du XVIII^e siècle au début du XX^e siècle, donc une partie de la période d'Edo et l'ère Meiji. De nombreux thèmes iconographiques sont présents comme les représentations de belles femmes (*bijin-ga*), d'acteurs de *kabuki* et de scènes de théâtre, des paysages (dont la série complète des *53 stations du Tokaido* d'Hiroshige) ainsi que des scènes érotiques (*shunga* de Koryūsai). De nombreux livres illustrés sont aussi rassemblés dans la collection Federico Torralba dont le *Hokusai Manga* (édition de l'époque Meiji) ou encore un livre de fables, *Fables choisies de Florian*, en langue française et imprimé à Tokyo. Ce livre a été illustré et imprimé à la fin du XIX^e siècle (28^e année de l'ère Meiji) de la même manière que les estampes à l'aide de planches gravées et encrées. Il était destiné aux Français, comme souvenir de leur visite au Japon.

La collection d'Art Asiatique F. Torralba comprend donc un ensemble d'estampes et de livres imprimés aux formats variés qui permet de suivre l'évolution des thèmes représentés et des matériaux mis en œuvre au cours d'une période chronologique d'environ 150 ans. Ces œuvres ont été réunies suivant le goût d'un collectionneur éclairé, européen, favorisant les

---

colecciones, forzosamente, no puedan ser absolutamente completas, rectilíneas en su cronología y piezas significativas. […] Uno de los núcleos más importantes son las estampas o grabados japoneses y la rica serie de libros ilustrados de los s. XVII a XIX, en su mayor parte de la escuela que habitualmente llamamos *Ukiyo-e* (del mundo efímero). Esos libros están ricamente ilustrados y en ocasiones son piezas más raras » [Torralba *et al.*, 2002, p. 15-16]

[88] Trois expositions récentes ont pris place au musée de Saragosse autour de la collection d'art asiatique :

« La elegancia de la tradición. El legado del ceramista japonés Tanzan Kotoge en Zaragoza », 28 mars 2018 – 31 décembre 2019, catalogue d'exposition en ligne, URL : http://www.museodezaragoza.es/publicaciones/guias-y-catalogos/la-elegancia-de-la-tradicion-el-legado-del-ceramista-japones-tanzan-kotoge/ (consulté le 10/09/19)

« Hiroshige (1797 – 1858) y su época », 25 février — 26 avril, 2015

« La fascinación por el arte del país del sol naciente. El encuentro entre Japón y Occidente en la era Meiji (1868-1912) », 10 mai 2012 – 31 janvier 2015, catalogue d'exposition en ligne, URL : http://www.museodezaragoza.es/publicaciones/guias-y-catalogos/la-fascinacion-por-el-arte-del-pais-del-sol-naciente-el-encuentro-entre-japon-y-occidente-en-la-era-meiji-1868-1912/ (consulté le 10/09/19)

grands noms de l'estampe comme Hiroshige ou Hokusai, ainsi que des artistes de l'ère Meiji ou encore des objets insolites, témoins de l'histoire des relations entre Japon et Occident.

b. Corpus d'estampes étudiées

Sur les 137 œuvres de la collection, 15 estampes ont été analysées au cours de ce travail de recherches doctorales avec l'aide du professeur David Almazán, historien de l'art à l'Université de Saragosse qui a étudié la collection, et des collègues japonaises Keiko Kida, Mariko Ando et Junko Akiyama. Ces estampes ont été choisies en fonction de leur représentativité chronologique couvrant à la fois la période d'Edo et l'ère Meiji, de la diversité des couleurs imprimées pour avoir la palette la plus large possible et de leur bon état de conservation. Ces estampes ont, de plus, été conçues par différents artistes et éditées par plusieurs éditeurs (Tableau IV.1). Les thèmes iconographiques sont également variés avec des représentations de courtisanes et de belles femmes (*bijin-ga*, estampe n°49895), des paysages (*meisho-e,* estampe n°52966), des estampes érotiques (*shunga,* estampes n°49577) et une scène historique de l'ère Meiji (*kaika*-e, estampe n°49887).

Sauf preuve matérielle contraire, nous nous baserons tout au long de ce travail sur la chronologie des œuvres établie par le professeur David Almazàn. Elle peut être imprécise ou incertaine pour certaines estampes dont on soupçonne qu'elles sont des réimpressions tardives (voir dans le Tableau IV.1 les estampes n°49225, 49445 ou 49148) [Almazán, 2014]. La datation des œuvres est une tâche parfois ardue du fait de leur nature même. En effet, il ne s'agit pas d'œuvres uniques, mais de séries, reproductibles en plusieurs milliers d'exemplaires. Les éditeurs pouvaient également conserver les bois et procéder à des réimpressions plusieurs années après le premier tirage si le thème représenté revenait à la mode. La présence de signatures d'artistes, de cachets d'éditeurs ou de sceaux de censure (*kiwame*) permet parfois des datations précises, notamment pour les estampes du XIX^e^ siècle. Des critères plus subjectifs peuvent également aider à distinguer un premier tirage et une réimpression. La notoriété de l'artiste ou le succès d'un thème peut inciter les éditeurs à republier certaines estampes. Les estampes conçues par Hokusai, Hiroshige, Utamaro ont donc fait l'objet de nombreuses réimpressions au contraire d'artistes moins connus comme Chikanobu. Par ailleurs, les critères des collectionneurs d'estampes du XX^e^ siècle ont pu favoriser l'acquisition de réimpressions. La qualité d'une collection était jugée par la présence d'estampes signées par les grands noms et produites entre 1765 et 1810, considérée comme l'« Âge d'or » des *ukiyo*-e. Cette recherche des artistes renommés de l'*ukiyo-e* a conduit à l'achat d'estampes réimprimées signées par Harunobu, Utamaro, Hokusai ou Hiroshige, dont l'apparence est similaire aux estampes des premiers tirages [Almazán, 2014].

Tableau IV.1. Descriptifs des estampes du corpus choisi

N° d'inventaire	Artiste	Éditeur originel (Établissement)	Date de 1E impression	Date d'impression supposée	Titre	Série	Technique & format
49571	Harunobu Suzuki (1725-1770)	-	1767-1768	-	*Ise* [伊勢]	Série non titrée des Trente-six poètes immortels [*Sanjûrokkasen*, 三十六歌仙]	*Nishiki-e* Format : *Chûban tate-e* (~26 x 19 cm)
49577	Koryûsai Isoda (1735 – 1790)	-	1770-1774	-	Sans titre, 2 estampes érotiques [*Shunga*, 春画]	-	*Nishiki-e* Album d'estampes Format : *Chûban yoko-e* (~19 x 26 cm)
49572	Koryûsai Isoda (1735 – 1790)	Nishimuraya Yohachi (Eijudô)	1776-1781	Réimpression tardive ?	*La courtisane Takigawa de la maison Ogi-ya avec deux kamuro* [*Hinagata wakana no hatsu moyô*, 雛形若菜の初模様]	*Modèles de mode, dessins du Nouvel An pour les jeunes* [*Hinagata wakana no hatsu moyô*, 雛形若菜の初模様]	*Nishiki-e* Format : *Chûban tate-e* (~26 x 19 cm)
49895	Eisen Keisai (1790-1848)	Mikawaya Seiemon	v. 1825		*Sode no* [袖の]	-	*Nishiki-e* Format : *ôban* (~36 x 25 cm)
49909	Senchô Teisai (1812 - ?)	Tsutaya Kichizô (Kôeidô)	Années 1830	-	*Sugatano de la maison Sugata Ebi-ya* [*Sugatano Sugata Ebi-ya*, 姿野姿海老屋内]	*Comparaisons de courtisanes et de fleurs* [*Keisei hana no Kurabe*, 傾城花競]	*Nishiki-e* Format : *ôban* (~36 x 25 cm)
49872	Utagawa Kuniyoshi (1797-1861)	Ibaya Kyûbei (Kinseidô)	v. 1844	-	-	*Femmes en robe à carreaux ou à la mode de Benkei* [Shimazoroi onna Benkei, 縞揃女弁慶]	*Nishiki-e* Format : *ôban* (~36 x 25 cm)
52966	Utagawa Hiroshige (1797-1858)	Tsutaya Kichizô (Kôeidô)	1855		*Nihonbashi. Paysage pris le matin* [*Nihonbashi, Shinonome no kei*, 日本橋　東雲の景]	*Vues célèbres des 53 relais* [*Gojûsan tsugi meisho zue*, 五十三次名所図会]	*Nishiki-e* Format : *ôban* (~36 x 25 cm)
49462	Utagawa Hiroshige II (1826–1869) & Utagawa Kunisada/Toyokuni III (1786-1865)	Hiranoya Shinzô (Aikindô)	1864		La traversée à Hashiba sous la neige [*Hashiba setchû*, 橋場雪中]	Fierté d'Edo : 36 Vues [*Edo jiman sanjû rokkei*, 江戸自慢 三十六興]	*Nishiki-e* Format : *ôban* (~36 x 25 cm)
49225	Utamaro Kitagawa (1753-1806)	Nishimuraya Yohachi (Eijudô)	1798 - 1799	2e moitié XIXe siècle (Réimpression Meiji ?)	*O-ume et Kumenosuke* [お梅/粂の助]	*La comparaison des sentiments : la source de l'amour* [*Jitsu kurabe iro no minakami*, 実競色乃美名家見]	*Nishiki-e* Format : *ôban* (~36 x 25 cm)
49445	Utamaro Kitagawa (1753-1806)	Murataya Jirobei (Eiyûdô)	1801-1802	2e moitié XIXe siècle (Réimpression Meiji ?)	*Épouse de classe moyenne* [*Chûbon no nyôbô*, 中品の女房]	*Styles contemporains de femmes* [*Tôsei onna fûzoku tsû*, 当世女風俗通]	*Nishiki-e* Format : *ôban* (~36 x 25 cm)
49148	Koryûsai Isoda (1735 – 1790)	Nishimura Yohachi (Eijudô)	1776-1781	Réimpression Meiji (v. 1880-1890)	*La courtisane Mazan de la maison Chôjiya avec les kamuro Utagi et Tasuta*	*Modèles de mode, dessins du Nouvel An pour les jeunes* [*Hinagata wakana no hatsu moyô*, 雛形若菜の初模様]	*Nishiki-e*
49887	Chikanobu Yôshû (1838-1912)	Matsushita Heibei ou Urano Asaemon (?)	1880	-	*Illustration de la vraie audition impériale de Shakkyô* [*Kôki jôran no Shakkyô no zu*, 高貴ノ上覧石橋ノ図]	-	*Nishiki-e* Format : *orihon* (trois panneaux *ôban* assemblés) (~36 x 73 cm)
49861 (49871, catalogue d'exposition[3])	Yoshitoshi Tsukioka (1839-1892)	Akiyama Buemon	1886	-	*Minamoto Tsunenobu* [経信]	*Cent Aspects de la Lune* [*Tsuki hyaku sugata* 月百姿]	*Nishiki-e* Format : *ôban* (~36 x 25 cm)
49770	Shuntei Miyagawa (1873-1914)	Matsuki Heikichi (Daikokuya)	1898-1899	-	*Hago (mois de Janvier)* [其一 追羽子]	*Beautés des douze mois* [*Bijin jûni kagetsu*, 美人十二ヶ月]	*Nishiki-e* Livre illustré Format : *orihon* (trois panneaux *ôban* assemblés) (~36 x 73 cm)

c. État de conservation des estampes

Les estampes la collection Torralba sont, dans l'ensemble, en bon état de conservation. Ces œuvres, vendues aux enchères et collectionnées, ont été soigneusement conservées à plat, à l'abri de la lumière et de l'humidité depuis leur entrée au musée et peut être avant, ce qui a préservé le papier et les couleurs de dégradations importantes.

Des traces relatives à leur étude et à leur manipulation avant leur entrée dans les collections du musée sont encore observables. Des annotations au crayon à papier ont été faites au verso de certaines œuvres afin d'en indiquer l'artiste par exemple[89] (Figure IV.1) ou encore au recto pour traduire le titre de l'estampe. Sur l'estampe n°52966 conçue par Hiroshige, est écrit en français au crayon à papier : « *Ni-hong bachi (du Japon) pont chinonoméno Keï (paysage pris le matin)* ». Ces inscriptions témoignent de l'histoire et de l'étude de ces objets par des collectionneurs européens, ici français et espagnols (Figure IV.2).

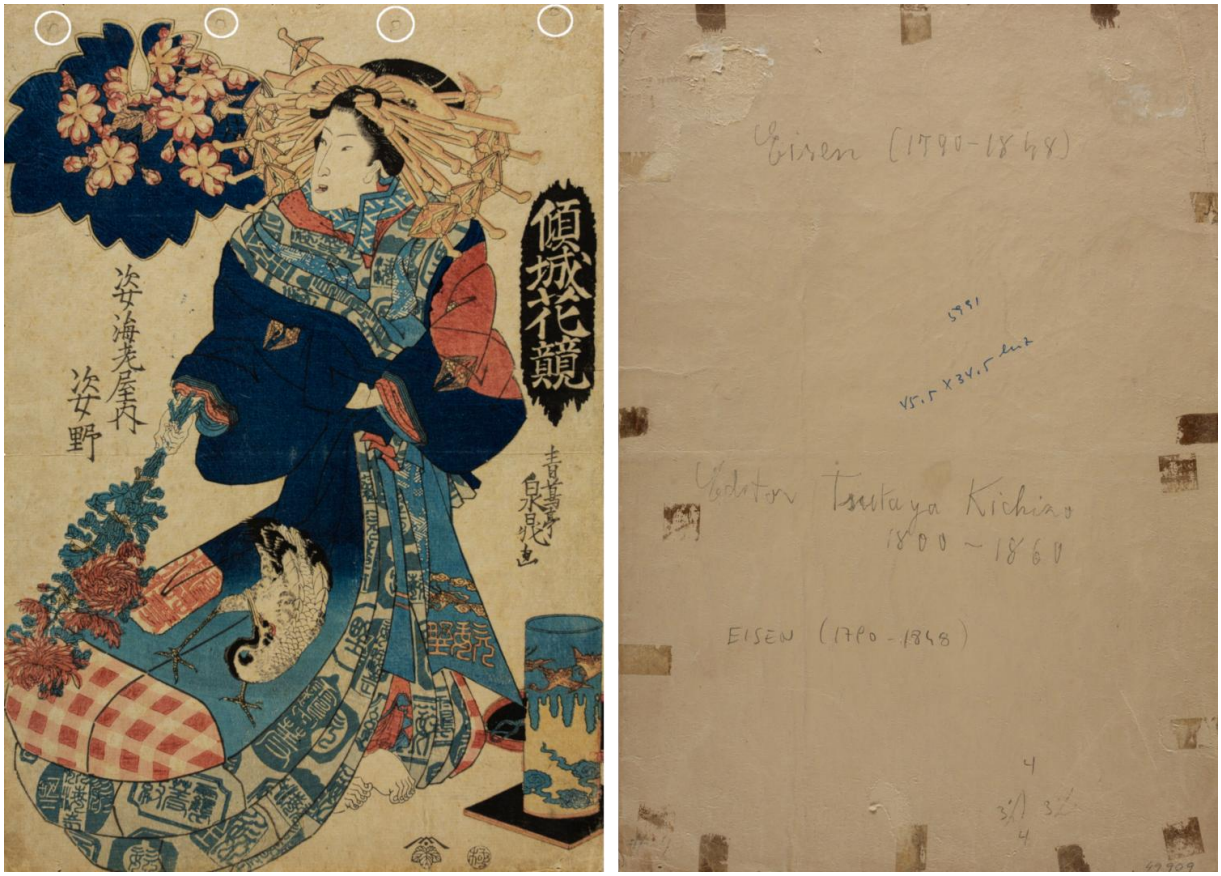


Figure IV.1. Senchô, Sugatano de la maison Sugata Ebi-ya, série Comparaisons de courtisanes et de fleurs, années 1830, nishiki-e, n°49909, © Musée de Saragosse

[89] Nous ne prenons pas en compte l'inscription du numéro d'inventaire du musée écrit sur le verso de chaque estampe.

Figure IV.2. Hiroshige, Pont de Nihonbashi, Paysage pris le matin, 1855, nishiki-e, n°52966, © Musée de Saragosse

D'autres traces marquent la surface du papier. Des plis sont observés sur certaines estampes, comme celle d'Utamaro (n°49225). Rappelons que les *ukiyo-e* sur feuille libre avaient, dans la plupart des cas, vocation à être exposées, accrochées à un mur. Plusieurs types de marques d'accrochage ont été recensés : des trous (Figure IV.1) et des traces brunes, circulaires ou rectangulaires, sans doute consécutives à l'application d'adhésifs sur le papier (Figure IV.1, Figure IV.4).

Enfin, les acheteurs d'estampes ou bien les collectionneurs pouvaient choisir de doubler les estampes afin de les renforcer. Des feuilles de papier étaient collées à leur revers, comme nous l'avons observé pour l'estampe n°49909 (Figure IV.1) ou pour le triptyque de Chikanobu (Figure IV.5).

Figure IV.3. A gauche, Utamaro, Épouse de classe moyenne, série Styles contemporains de femmes,1801-1802 (1e tirage), nishiki-e, n°49445 ; à droite, Eisen, Sode no, v. 1825, nishiki-e, n°49895 © F. Daniel

Figure IV.4. Harunobu, Ise, 1767-1768, nishiki-e, n°49571, © Musée de Saragosse

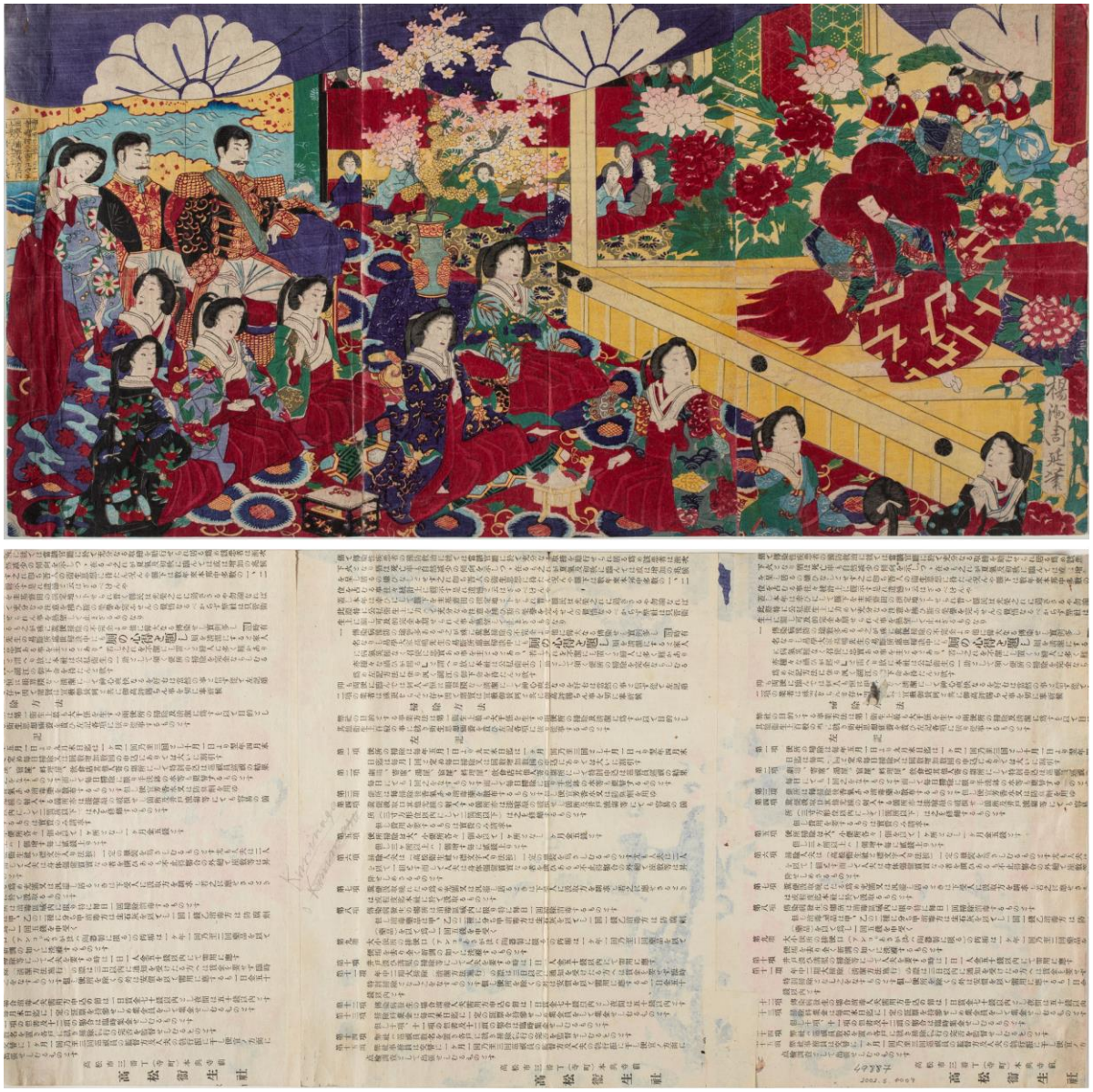


Figure IV.5. Chikanobu, Illustration de la vraie audition impériale de Shakkyô, 1880, nishiki-e, n°49887, © Musée de Saragosse

Concernant les couleurs et les papiers, les estampes des livres imprimés sont généralement en très bon état de conservation. Ils sont constitués de feuillets imprimés assemblés en accordéon afin de les replier aisément. Ce système de montage protège naturellement les images colorées de la lumière. Les estampes n'étaient exposées que par intermittence, au moment de la consultation de l'ouvrage. Le papier ne présente pas de dégradation notable. Les couleurs sont restées relativement fraîches (Figure IV.6). Pour les *ukiyo-e* sur feuilles libres, l'état de conservation est également bon. Les couleurs sont globalement bien préservées. Il est encore possible d'observer une large palette chromatique : verts, jaunes pâles ou foncés, bleus, rouges, orange et roses.

Les *shunga* de Koryûsai (n°49577), qui sont parmi les estampes les plus anciennes de la collection, sont conservées au sein d'un album. De manière générale, les *shunga* étaient cachées et consultées occasionnellement. Elles étaient donc peu exposées à la lumière. Les couleurs des estampes érotiques étudiées sont encore vives, excepté pour les motifs apparaissant en gris (Figure IV.6). Selon la date d'impression, les couleurs ont certainement été obtenues à partir de végétaux et le gris (bleu à l'origine) à partir de comméline, connu pour l'instabilité de sa couleur dans le temps [Sasaki & Coombs, 2005]. Par ailleurs, des traces de noircissement des zones imprimées en orange sont également observées, signe de dégradation de pigments tels que le minium ou le cinabre (ou vermillon). Certaines couleurs ont donc pu s'altérer au cours du temps.

D'autres estampes présentent des zones colorées légèrement altérées. Les couleurs du bord droit de l'estampe 49462 présentent des décolorations (Figure IV.7) tandis que sur l'estampe d'Hiroshige (n°52966) de larges taches jaunes se superposent aux couleurs (Figure IV.2). L'estampe n°49909 aurait été retouchée après son impression, car l'oiseau représenté sur le kimono de la femme semble avoir reçu des rehauts noirs postérieurs (Figure IV.1)[90].

Les dégradations du papier des estampes sont multiples [Webber, 2005] et plusieurs traces de dommages et de vieillissement ont été relevées :

- Le papier a pu jaunir naturellement avec le temps sur toute sa surface, ou de manière localisée à cause d'autres facteurs de dégradation comme, peut-être, l'humidité dans le cas de l'estampe 49462. Au verso, un large triangle de couleur brune dans l'angle inférieur droit se distingue clairement de la couleur du reste du papier (Figure IV.7).
- Certains papiers présentent de nombreuses petites taches de couleur brune, ou *foxing*, due à plusieurs phénomènes possibles (taches de moisissures, détérioration chimique de

[90] Remarque soulevée par Mariko Ando lors de l'examen visuel des estampes.

la cellulose, oxydations dues à des particules métalliques dans le papier) [Winter, 2008, p. 151-153] (Figure IV.1, Figure IV.2, Figure IV.7).

- La surface de certaines feuilles apparaît duveteuse à cause de fibres se dressant perpendiculairement à la surface du papier (Figure IV.8) ce qui peut révéler une perte de résistance ou alors l'absence d'apprêt sur le papier [Webber, 2005].
- Présence de trous (lacunes ?) en bas à gauche de l'estampe d'Eisen (Figure IV.3)

Figure IV.6.En haut, Shuntei, Hago, série Beautés des douze mois,1898-1899, nishiki-e, n°49770 © C.Biron ; en bas, Koryûsai, shunga, 1770-1774, nishiki-e, n°49577 © Musée de Saragosse

Figure IV.7. Hiroshige II et Kunisada, La traversée à Hashiba sous la neige, série Fierté d'Edo : 36 Vues, 1864, nishiki-e, n°49462 © Musée de Saragosse

Figure IV.8. A gauche, Kuniyoshi, Sans titre, série Femmes en robe à carreaux ou à la mode de Benkei, v. 1844, nishiki-e, n°49872 ; à droite, état de surface duveteuse du papier sous éclairage © C. Biron

Pour assurer la bonne préservation des œuvres lors des analyses et de leur manipulation, elles ont été montées préalablement par la conservatrice-restauratrice du musée sur un carton non acide. Le système de maintien se compose d'un côté en melinex, qui maintient l'estampe, et d'un autre côté en papier non acide, comportant une bande autocollante qui adhère au carton (Figure IV.9.a). Les estampes montées sur carton ont donc pu être positionnées à la verticale sur un chevalet (Figure IV.9.b) ou à plat sur une table. Il a été impossible de positionner le livre illustré de Shuntei sur un chevalet pour des raisons de conservation. Le positionnement horizontal a limité les analyses en spectroscopie pFTIR puisque nous ne disposons pas de système adéquat pour incliner le spectromètre à 90°.

Figure IV.9. a. Exemple du montage des estampes sur carton ; b. Exemple du positionnement vertical des estampes pendant une mesure en pFTIR

IV.1.2. Identification des pigments et colorants

La méthodologie analytique a été appliquée avec succès sur quinze estampes de la collection d'*ukiyo-e* conservées au Musée de Saragosse (Espagne). Elle a permis des mesures sans contact, non invasives et directement au sein des réserves du musée. Afin de simplifier la dénomination des estampes, nous avons choisi de conserver le numéro d'inventaire du musée et de lui associer le nom de l'artiste qui a réalisé l'estampe : n° d'inventaire_Nom de l'artiste. Par exemple, l'estampe attribuée à Harunobu, dont le numéro d'inventaire est le 49571 sera par la suite appelée 49571_Harunobu.

Les résultats obtenus avec les différentes méthodes ont pu être exploités et ont fourni de nombreuses identifications de matériaux colorants. Une présentation détaillée des résultats analytiques estampe par estampe est proposée en annexe 5. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau IV.2. Dans ce chapitre, nous avons pris le parti de présenter de manière synthétique les résultats obtenus sur les estampes. En effet, nos recherches ont mis en évidence trois phases distinctes dans l'usage des matériaux colorants. Pour les estampes les plus anciennes (années 1760), les matériaux colorants sont avant tout d'origine naturelle et traditionnellement produits et employés au Japon. Un premier changement modifie cette palette. Sans surprise et en accord avec la littérature (voir Chapitre I, I.2.c), nous avons pu observer l'appropriation quasi immédiate du bleu de Prusse dès les années 1830. Dès lors, il devient omniprésent. La dernière phase correspond au dernier quart du XIX^{e} siècle où la palette de pigments et colorants est complètement bouleversée par l'introduction de nouveaux colorants qui remplacent les pigments traditionnels.

Tableau IV.2. Récapitulatif des résultats d'analyses menées sur les estampes de la collection F. Torralba (pour les résultats XRF, le tiret « - » indique qu'aucun élément n'a été détecté).

Estampe (Date estimée)	Couleur analysée	Observations microscope	IRFC (900-650-540 nm)	SWIRFC (FC1)	HSI VNIR (nm)	FT-NIR FORS (cm^{-1})	FTIR (cm^{-1})	XRF	Attributions
49571_Harunobu (1767-1768)	*Obi* vert-bleu	Particules jaunes en surface	Rouge		660[a]			-	Indigo + orpiment
	Montagnes vertes		Rouge		660[a]			As, S	Indigo + orpiment
	Montagnes grises		Gris rouge		660[a]				Indigo + Encre noire (?)
	Kimono marron	Particules jaunes en surface	Vert foncé		580[i]	11000-8000		As, S, Fe	Orpiment + Ocre
	Passerelle rose		Jaune		560[i]	4330	2960, 2920, 2850, 1740[ép]	Pb	Minium + Carthame rouge
49577_ Koryûsai (1770-1774)	Orange (1 & 2)	Zones apparaissant noircies	Jaune	Jaune	560[i]				Minium
	Rouge futon (1 & 2)		Jaune	Bleu	530[a], 580[i]		1600 (ép.)		Carthame rouge
	Marron kimono (1)		Orange	Bleu	530/590/640[a]		1600 (ép.)		Commêline + carthame rouge
	Jaune sol (1 & 2)		Orange clair	Bleu	440[a]		1735/1640 (ép.)		Jaune organique ? Gomme-gutte ?
	Gris vert couette (1)		Rouge	Bleu gris	590/640 [a]		1600 (ép.)		Commêline
	Gris futon (2)		Rouge	Bleu gris	590/640 [a]		1600 (ép.)		Commêline
	Jaune pâle paravent (2)		Jaune pâle	Bleu			3700, 3625, 540/470 (inv.)		Jaune organique + kaolinite ? (ou ocre jaune ?)
49572_Koryûsai (1776-1781)	*Obi* jaune de la courtisane		Jaune orangé				1600[ép]		Jaune organique (curcuma, sophora, amur cork tree ?)
	Kimono orange, *kamuro* (gauche)		Jaune vif		560[i]			Pb	Minium
	Manche rouge, kimono courtisane		Jaune pâle		530[a], 570[i]				Carthame rouge
49895_Eisen (v. 1825)	Violet kimono		Rouge		530/594/640[a]				Commêline + Carthame rouge

	Vert kimono	particules jaunes en surface	Rouge fuchsia		490[i], 660[a]			As, S	Indigo + Sulfure d'As
	Jaune coiffe		Jaune pâle						Jaune organique (?)
	Gris kimono		Gris						Noir organique très dilué ?
	Rose kimono		Jaune pâle						?
	Pli rouge kimono		Jaune		530[a]				Carthame rouge
	Fleurs orange *Obi*		Jaune		530[a], 580[i]			As, S	Carthame rouge + Sulfure d'As
49909_Senchô (années 1830)	Bleu clair kimono		Violet		490[r]	11000-7500	~2090	Fe	Bleu de Prusse
	Bleu foncé kimono		Violet foncé, ~noir		455[r]	11000-7500, 4220	~2090	Fe	Bleu de Prusse
	Rouge clair kimono		Jaune pâle		530[a]		1595 (ép.)	-	Carthame rouge
	Rouge foncé kimono		Jaune		530[a]		1595 (ép.)	-	Carthame rouge
	Coiffe jaune		Jaune pâle					-	Jaune organique
49872_Kuniyoshi (v. 1844)	Étiquette jaune		Jaune pâle		500[i]			(As)	Jaune organique (?)/traces de sulfure d'arsenic
	Bleu clair kimono		Violet		525[r], 690[a]		2090	Fe, Ca	Bleu de Prusse + carbonate de calcium (?)
	Cartouche bleu		Violet foncé, presque noir		465[r], 690[a]	10000 — 8000, 4220[ép]	2090	Fe	Bleu de Prusse
	Bleu gris kimono		Gris		525[r], 690[a]	10000 — 8000		Fe, Ca	Bleu de Prusse + Encre noire (?) + carbonate de calcium (?)
	Vert clair fond		Violet		470[i], 535 [r], 680[a]	10000 — 8000	2090		Bleu de Prusse + Sulfure d'As (?)
	Vert foncé plante		Violet foncé, presque noir		470[i], 495 [r], 680[a]	10000 — 8000	2090	Fe, As, S	Bleu de Prusse + Sulfure d'As
	Rouge col kimono		Jaune		530[a], 580[i]			-	Carthame rouge
	Rouge clair kimono		Jaune orangé		530[a], 560/675[i]				Carthame rouge
	Marron		Marron		575[i]				?

52966_Hiroshige (1855)	Noir ciel		Marron rose		475/580 [r], 530/660[a]		2090		Bleu de Prusse + carthame rouge (?) + noir (?)
	Bleu Mer		Violet		490[r], 660[a]		2090		Bleu de Prusse
	Vert paysage		Violet		540[r], 660[a]		2090		Bleu de Prusse + jaune (orpiment) ?
	Rouge cartouche		Jaune		530[a], 590[i]				Carthame rouge + ?
	Jaune cartouche	Pas de particules jaunes en surface. Observation de traces jaunes sur les contours noirs, comme si c'était un liquide séché…	Jaune pâle		485[i]				Orpiment ?
	Jaune bateau		Jaune pâle		485[i]				Orpiment ?
49462_Hiroshige II (1864)	Noir ciel		Noir	Noir jaune		Forte absorption sur toute la gamme, 4220	2090		Bleu de Prusse + noir
	Rouge cartouche haut		Marron jaune	Bleu jaune	530[a], 580[i]	10000 — 9000	3700, 540/470 (inv.)		Carthame rouge + kaolinite (ocre rouge ?)
	Bleu kimono		Violet	Jaune	490[r]	10000 — 8000	2090		Bleu de Prusse
	Bleu mer		Violet foncé	Jaune	470[r], 660[a]	10000 — 8000, 4220	2090		Bleu de Prusse
49225_Utamaro (Réimpression Meiji)	Bleu clair manche homme		Pourpre — gris		660[a], 705[i]		2090		Bleu de Prusse + indigo + noir de carbone (?)
	Bleu-rose manche femme		Pourpre		660[a], 590/705[i]		2090	Hg, S	Vermillon + indigo + Bleu de Prusse
	Rose manche femme		Orangé		590[i]				Vermillon
	Rouge col femme		Jaune		595[i]				Vermillon
49445_Utamaro (Réimpression Meiji)	Bleu clair éventail		Violet clair		460[a]	10000 — 8000	2090		Bleu de Prusse
	Bleu éventail		Violet foncé		460[a]	10000 — 8000	2090		Bleu de Prusse
	Bleu violet kimono	Présence de particules rouges	Pourpre		460 & 600 [a]	10000 — 8000	2090	Hg	Vermillon + Bleu de Prusse
	Lèvres rouges		Jaune		590[i]				Vermillon
49148_Koryûsai (Réimpresion Meiji)	Bleu kimono courtisane		Violet		635[a], 540[r]	11000-8000	2090		Bleu de Prusse + rouge(?)
	Bleu kimono enfant		Violet		570[r]	11000-8000	2090	Fe, As	Bleu de Prusse + orpiment
	Bleu kimono homme		Violet		635[a], 570[r]	11000-8000	2090/1480-1460	Fe	Bleu de Prusse + indigo + jaune (?)

	Obi vert courtisane	Observation de zones jaunes et bleues	Violet				2100/3600-3700, 475, 540		Bleu de Prusse/Ocre jaune
	Obi jaune enfant		Jaune verdâtre		510/565[i], 640[a]		3600-3700, 540/475 (inv.)		Ocre jaune
	Rose kimono courtisane		Jaune		530 & 565 [a], 600[i]			Hg	Vermillon + Cochenille
49887_Chikanobu (1880)	Jaune scène (2)		Jaune pâle	Bleu pâle	515[i]				Organique ?
	Rouge foncé vêtements (1-3)		Jaune	Bleu pâle	610[i]		1590		Rouge synthétique à l'aniline ?
	Violet rideau (1-3)		Rouge	Bleu pâle	470[r], 580[a], 670[i]		2090, 1590		Violet synthétique + Bleu de Prusse
	Parme vêtement (1)		Orange	Vert pâle	490[r], 530/590[a], 640[i]	10000 — 9000			Bleu de Prusse + Eosine+Violet synthétique
	Bleu clair (1)		Violet	Jaune	510[r], 660[a]	10000 — 8000, 4220	2090		Bleu de Prusse
	Vert foncé (1-3)		Violet foncé	Jaune vif	515[r], 660[a]	10000 — 8000, 4220			Bleu de Prusse + jaune
	Gris empereur (1)		Violet	Gris jaune			2090		Bleu de Prusse + noir (?)
	Rose fleur (3)		Jaune pâle	Bleu pâle	490/530 [a], 570[i]				Éosine
49861_Yoshitoshi (1886)	Bleu clair kimono homme		Violet		490[r], 690[a]	11000-8000	2090	Fe	Bleu de Prusse
	Bleu violet kimono homme		Marron orangé		500[r], 585[a], 620[i]	11000-8000		-	Violets synthétiques + Bleu de Prusse (?)
	Ciel gris		Gris				2090		Bleu de Prusse (dilué) + Encre noire (?)
	Vert foncé tissu	Particules jaunes en surface	Violet foncé		525[r], 690[a]	11000-8000	2090	As, S	Bleu de Prusse + Sulfure d'As
	Vert clair sol		Violet		580[r]				Bleu de Prusse (?) + ?
	Marron jambe monstre		Gris		570[i]			Fe, (As)	Encre noire (?) + oxydes de Fe (?) + traces of Sulfure d'As
	Lune jaune		Jaune pâle				1740, 1598 (ép.)		Gomme-gutte
	Jaune kimono homme	Particules jaunes en surface	Jaune pâle					As, S	Sulfure d'As synthétique (?)
	Rose visage homme		Jaune verdâtre		565[i]			(Fe)	Oxyde de fer (?)
	Sceau rouge		Jaune		585[i]			Pb, (Ba)	Minium

	Rouge foncé kimono		Jaune		610^{i}			Ba, S	Rouge synthétique (azoïque) +$BaSO_4$ (?)
49770_Shuntei* (1898-1899)	Bleu foncé éventail		Violet foncé		455^{r}	11000-8000, 4220			Bleu de Prusse
	Bleu kimono enfant		Violet		455r, 650^{a}	11000-8000, 4220			Bleu de Prusse + ?
	Vert kimono		Violet		540^{r}, 700^{a}	11000-8000			Bleu de Prusse + orpiment
	Jaune ciel		Jaune pâle		480/560^{i}	-			Sulfure d'As synthétique (?)
	Violet kimono (panneau gauche)		Marron vert		540/660 ^{a}, 590^{i}	Forte absorption sur toute la gamme			Bleu de Prusse + Fuchsine + Violet synthétique (?)
	Violet kimono (panneau droit)		Marron vert		560^{a} ,640^{i}	Forte absorption sur toute la gamme			Violet synthétique + ?
	Rose kimono		Jaune		500^{a}, 540^{a}	-			Éosine
	Parme kimono		Orange		470^{r}, 530/590^{a}, 550/625^{i}	Légère absorption entre 11000-8000			Violet synthétique+ Éosine + Bleu de Prusse
	Rouge kimono		Jaune		590^{i}	-			Rouge synthétique (azoïque)
	Cartouche rouge		Jaune		590^{i}	-			Rouge synthétique (azoïque)

r = maximum de réflectance, a = maximum d'absorption, i = point d'inflexion, ép. = épaulement, inv = inversée

a. Matériaux colorants traditionnels et naturels (deuxième moitié du XVIII^e siècle – premier quart du XIX^e siècle)

Auparavant rehaussées de couleurs appliquées au pinceau, les estampes *ukiyo-e* se parent de couleurs imprimées au début de la seconde moitié du XVIII^e siècle (voir partie I.1.2.a). Dans notre corpus, quatre estampes datent de cette période et font partie des estampes les plus anciennes conservées dans la collection : une estampe de Harunobu (n°49571, Tableau IV.1) et trois autres de Koryûsai (n°49577, n°49572, Tableau IV.1) (Figure IV.10). Une cinquième estampe, celle d'Eisen (n°49895) datant des alentours de 1825, a été ajoutée à ce groupe d'estampes, car les matériaux colorants employés sont semblables.

Ces cinq estampes reprennent deux sujets emblématiques des *ukiyo-e* : les représentations de belles femmes, ou *binjin-ga*, thème prisé par Harunobu et Koryûsai, et les estampes érotiques, ou *shunga*.

Suzuki Harunobu est considéré comme le premier artiste à avoir utilisé la technique *nishiki-e* pour imprimer plusieurs couleurs. L'estampe qui lui est attribuée est la plus ancienne de la collection et a été imprimée pour la première fois entre 1767 et 1768. Elle fait partie d'une série d'estampes de format *chûban* réalisée par Harunobu sur les « Trente-six poètes immortels » (*Sanjûrokkasen*). Dans la partie supérieure de chaque estampe est inscrit un poème attribué à l'un de ces poètes, encadré d'un nuage. En dessous, une jeune femme incarne le sujet du texte. Dans l'estampe considérée, la jeune femme se trouve dans un intérieur s'ouvrant sur un paysage montagneux (Figure IV.10.a*)*. Dans la partie supérieure, un poème de la poétesse Ise (875-938) s'inscrit dans un nuage [Almazán, 2014].

Les *bijin-ga* prenaient souvent les traits des courtisanes de haut rang, issues des différentes maisons des quartiers de plaisir. Koryûsai a représenté l'une d'entre elles dans l'estampe 49572_Koryusai. L'estampe représente la courtisane Takigawa de la maison Ogi-ya avec deux kamuro, jeunes suivantes (Figure IV.10.b). Il s'agit d'une *ukiyo-e* de format *ôban*, de la série de 140 estampes représentant les beautés les plus connues de son époque sous le titre *Modèles de mode, dessins de la Nouvelle Année pour les jeunes*. Initialement imprimée entre 1776 et 1781, il pourrait s'agir d'une réimpression du XX^e siècle [Almazán, 2014].

Les deux *shunga* sont issues d'un album de dix estampes érotiques également dessinées par Isoda Koryûsai. Éditées entre 1770 et 1774, elles sont imprimées suivant la technique *nishiki-e* sur un papier de format *chûban* horizontal et associées par deux sur chaque page de l'album. Nous nous sommes intéressés à deux *shunga* collées sur une même page de l'album représentant deux couples sur un futon, cachés par un paravent décoré de motifs géométriques et végétaux (Figure IV.10.c). Dans l'estampe de la partie supérieure de la page, une jeune femme derrière un paravent les observe.

Figure IV.10. Estampes réalisées avec une palette de pigments et colorants traditionnellement japonais : a. Harunobu, Ise, 1767-1768, nishiki-e, n°49571 ; b. Koryûsai, La courtisane Takigawa de la maison Ogi-ya avec deux kamuro, série Modèles de mode, dessins du Nouvel An pour les jeunes,1776-1781, nishiki-e, n°49572 ; c. Koryûsai, shunga, 1770-1774, nishiki-e, n°49577 ; c. Eisen, Sode no, v. 1825, nishiki-e, n° 49895

L'estampe attribuée à Keisai Eisen (n° d'inventaire 49895) est un autre exemple de *bijin-ga* (Figure IV.10.d). Elle est datée des environs de 1825 [Almazán, 2014]. Ce portrait de femme en pied met en valeur le lourd kimono, à la dernière mode, constitué de plusieurs épaisseurs de tissu aux motifs et couleurs diverses : vestes roses, bleu violet avec des fleurs de cerisier ; *obi (*ceinture) vert orné de fleurs et de silhouettes de chauve-souris. Dans le cartouche noir est inscrit *Sode no* et fait référence aux larges manches du kimono, certainement parfumées, signe de féminité[91].

Les quatre estampes les plus anciennes présentent une palette de couleurs relativement large, principalement dominées par des teintes « chaudes » (rouge, orange, jaune, marron). L'estampe plus tardive d'Eisen est, au contraire, principalement composée de teintes vertes, violettes et grises des tissus du vêtement. Ces couleurs sont aussi présentes sur les estampes 49571_Harunobu et 49577_Koryûsai. Un rose pâle est observé sur trois estampes (49571_Harunobu, 49572_Koryûsai, 49895_Eisen).

Les matériaux colorants employés dans ces estampes sont essentiellement d'origine organique.

Dans les cinq cas, le rouge et le rose pâle sont obtenus à partir de carthame rouge, identifié par spectroscopie dans le visible et spectroscopie MIR (exemple donné en Figure IV.11). Le carthame est une plante utilisée au Japon pour teindre les vêtements depuis au moins le III^e^ siècle, identifié grâce à la découverte de pollen sur un site archéologique situé dans la préfecture de Nara [Tanaka, 2015]. Le rouge de carthame est sans doute le colorant organique rouge le plus employé entre 1700 et le milieu du XIX^e^ siècle au Japon [Fiske & Morenus, 2004] et permet d'obtenir diverses teintes, du rose pâle au rouge profond, très apprécié dans le cas de la réalisation de cosmétiques depuis plusieurs siècles en Chine et au Japon (fard et rouge à lèvres, voir Annexe 1 « Rouge de carthame »).

Dans les estampes considérées, il se décline effectivement sous plusieurs teintes : du rouge foncé (futons dans les deux *shunga,* 49577_Koryûsai, Figure IV.10.c) au rose pâle (kimono de la courtisane, 49572_Koryûsai, Figure IV.10.d). Le carthame peut être employé sous forme de colorant (solubilisé dans une solution basique) ou sous forme de pigment (voir annexe 3). À l'échelle microscopique, la couleur (rose ou rouge) n'est pas imprimée de manière homogène à la surface (Figure IV.12). Des zones apparaissent plus colorées que d'autres, ce qui est plus évident pour le rouge foncé (Figure IV.12.b), laissant penser à l'agrégation de particules de couleur entre les fibres de papier. Le carthame a donc sans doute été utilisé sous sa forme de pigment. Sa manipulation est plus aisée de même que le contrôle de la teinte obtenue. Par

[91] Traduction et interprétation de « Sode no » communiquée par Mariko Ando.

ailleurs, une fois la poudre de pigment préparée, il est prêt-à-l 'emploi et peut être conservé longtemps. Dans le cas du colorant, il doit être extrait soit directement des pétales, soit de tissus teints, ce qui rajoute une étape d'extraction avant de pouvoir imprimer la couleur. La conservation des colorants sous forme liquide est aussi moins bonne puisqu'ils peuvent moisir. Utiliser le colorant impliquerait une préparation de la couleur au jour le jour, contrairement au pigment qui peut être préparé à l'avance.

Excepté pour l'estampe 49572_Koryûsai, le carthame est également employé en mélange soit avec un autre rouge (minium, 49571_Harunobu) soit avec de la comméline commune pour obtenir une teinte violette (49895_Eisen) ou plus proche du marron violacé (49577_Koryûsai) (Figure IV.13).

La teinte orangée naturelle du minium a également été mise à profit. Ce pigment a été employé seul sur deux estampes : pour des éléments des cloisons et des paravents des deux *shunga* (49577_Koryûsai) et pour les kimonos de la courtisane et des deux *kamuro* (49572_Koryûsai).

Deux bleus organiques ont été identifiés : l'indigo et la comméline commune. Dans les estampes étudiées, l'indigo est systématiquement employé en mélange. Il est associé à l'orpiment pour obtenir un vert soutenu (kimono, 49895_Eisen) ou bien un bleu vert (*obi*, 49571_Harunobu). Il peut aussi être mélangé à du noir pour obtenir une teinte plus foncée (49571_Harunobu). Comme le carthame, l'indigo est une plante qui pousse au Japon et est employé sur l'archipel depuis de nombreux siècles en teinture et en peinture. Hokusai en a donné une recette de préparation à partir de tissus teints dans son manuel de peinture, l'*Ehon saishiki-tsû*.

La comméline commune est utilisée seule pour les zones violettes, grises et bleu gris observées sur les deux *shunga* et l'estampe d'Eisen. Le bleu de comméline est un colorant typiquement japonais. Son emploi était mentionné dans les textes de la période d'Edo, mais uniquement pour la teinture de tissus (réalisation de dessins préparatoires, voir Annexe 1 « Comméline commune »). L'identification de son usage dans les estampes est relativement récente [Feller *et al.*, 1984]. La comméline commune, dans le cas des estampes étudiées lors de ce travail, semble avoir été préférée à l'indigo pour obtenir du violet. Alors que l'indigo a également été mis en œuvre pour l'estampe 49895_Eisen et qu'il a été identifié mélangé avec du rouge dans des peintures *ukiyo-e* [Fitzhugh, 2003 ; Winter, 2008]. Le carthame a été associé préférentiellement à la comméline commune, à l'instar du mélange observé sur les *shunga*.

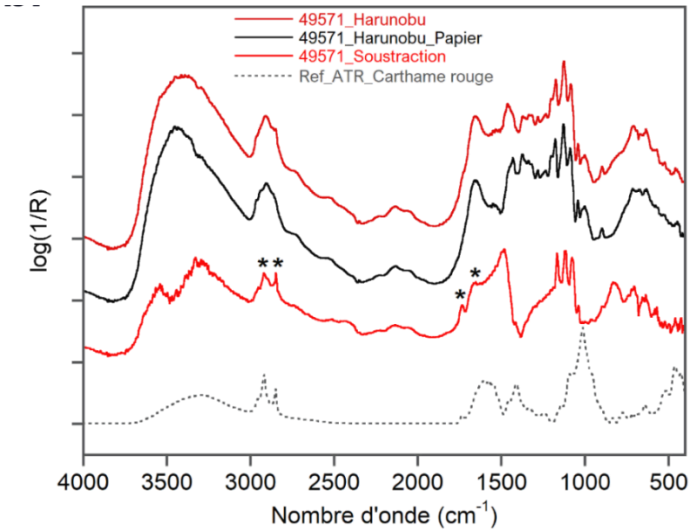


Figure IV.11. Identification du carthame rouge par spectroscopie MIR (post-traitement : soustraction du papier) sur le rose de l'estampe 49571_Harunobu

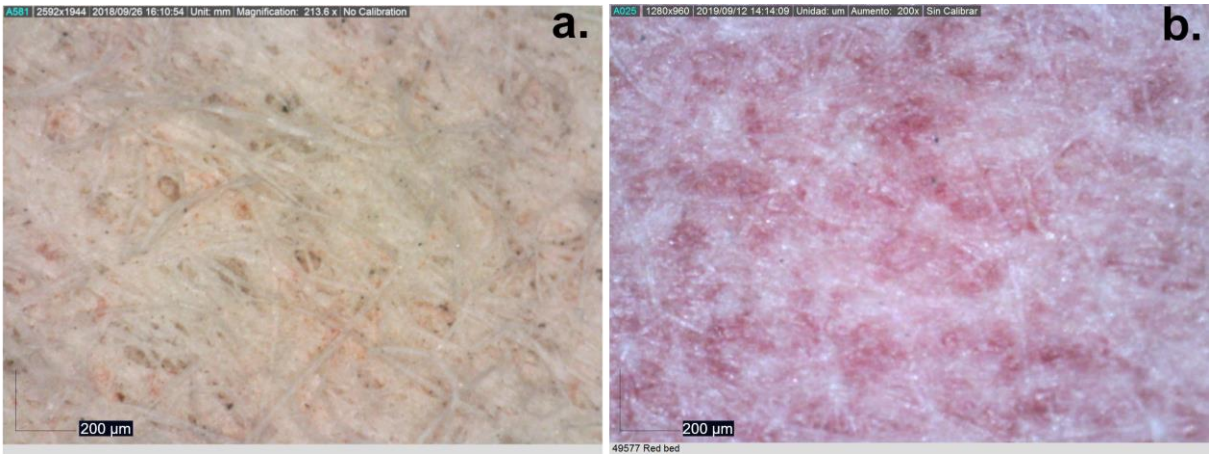


Figure IV.12. a. microphotographie de la zone rose pâle de l'estampe 49571_Harunobu ; b. microphotographie de la zone rouge foncé d'une des shunga (estampe 49577_Koryûsai, ©J. Pérez Arantegui)

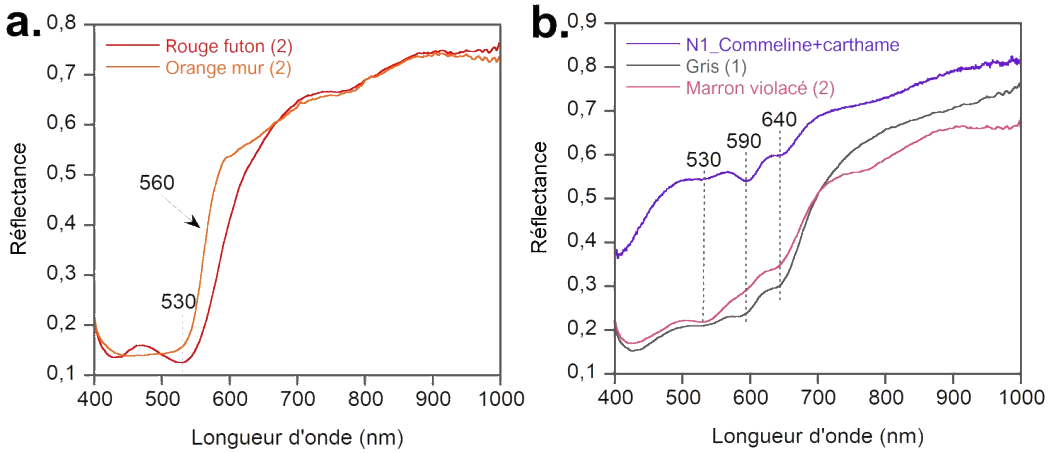


Figure IV.13. Identification du carthame, du minium, de la comméline et du mélange comméline + carthame sur les estampes 49577_Koryusai

La couleur (marron) du kimono du personnage féminin de l'estampe d'Harunobu a été obtenue avec de l'ocre marron (ou de la terre brûlée), un des pigments les plus anciennement employé au Japon [Yamasaki et Emoto, 1979], mélangé à un peu d'orpiment.

Quatre des cinq estampes présentent des zones imprimées en jaune. Nous avons déjà mentionné à deux reprises l'usage d'orpiment (inorganique) pour des mélanges (avec de l'indigo et avec de l'ocre). Cependant, nous ne l'avons pas identifié sur les zones jaunes. Dans ce cas, il s'agit de jaunes d'origine organique dont l'identification précise a posé quelques difficultés. Dans deux cas, la spectroscopie infrarouge indiquerait l'usage de gomme-gutte (49577_Koryûsai) et de curcuma (49572_Koryûsai). L'usage de ces deux pigments jaunes est ancien au Japon, la gomme-gutte est employée depuis au moins le VIII^{e} siècle [Fitzhugh, 2003]. Ils ne sont cependant pas produits directement au Japon, mais importés du continent asiatique par la Chine. Rappelons que le Japon, au moment de la production de ces estampes, est un pays fermé. La seule porte d'entrée des matières premières est le port de Nagasaki. Leur emploi dans les estampes indiquerait alors la poursuite de l'utilisation, déjà centenaire, de ces matériaux colorants.

Imprimées à peine une vingtaine d'années après les premières *nishiki*-e, les quatre estampes datées des années 1760-1770 sont réalisées essentiellement à partir de matériaux colorants organiques et locaux (carthame, comméline, indigo). Seuls les jaunes organiques pourraient être des produits importés de Chine. Utilisés depuis des centaines d'années au Japon, leur usage s'inscrit dans la poursuite de pratiques traditionnelles. Cette « palette traditionnelle » est également confirmée pour l'estampe plus tardive attribuée à Eisen. En outre, le papier de ces cinq estampes a été apprêté à l'aide de colle de peau facilement identifiable en proche et moyen infrarouge, ce qui indique l'emploi probable de *dosa*.

Les pigments et colorants, fournissant les trois couleurs primaires rouge, bleu et jaune, sont principalement employés seuls. Les couleurs spécifiques de quelques pigments comme le minium, plus orangé que rouge, ou l'ocre, qui peut prendre des teintes marron, ont également été exploités. L'utilisation de ces pigments s'inscrit dans la continuité des premières estampes colorées, peintes à la main à l'aide de minium (*tan-e*) ou de carthame rouge (*beni-e*).

Pour les teintes secondaires vertes et violettes, des mélanges ont été réalisés à partir de ces matériaux de base. Le subtil jeu des mélanges peut cependant s'avérer assez complexe : là où un bleu, un rouge et un jaune pourraient suffire, les imprimeurs japonais ont usé de plusieurs pigments et colorants différents. Ainsi, dans l'estampe dessinée par Eisen, nous avons observé l'emploi d'au moins deux jaunes. L'un organique (non identifié) est utilisé seul pour les éléments tels que la coiffe et la semelle des chaussures. L'autre est l'orpiment utilisé pour les mélanges (avec du bleu pour le vert et avec du rouge pour une impression colorée orange).

L'orpiment n'est d'ailleurs pas utilisé seul, en tant que jaune, sur les cinq estampes de cette époque. Il est systématiquement en mélange. Les couleurs secondaires vertes et violettes sont des mélanges de deux pigments et/ou colorants : indigo et orpiment pour le vert, comméline et carthame pour le violet. Il est intéressant de constater que, bien qu'aucune zone ne soit imprimée en bleu, deux pigments bleus ont été mis en œuvre dans cette estampe pour obtenir deux teintes bien distinctes. Il paraît donc se dégager de la pratique des mélanges des usages préférentiels de certains pigments et/ou colorants par les imprimeurs.

Pour finir, plusieurs remarques relatives aux *shunga* et à l'estampe 49572_Koryûsai découlent de l'identification de ces matériaux colorants.

Nous avons souligné précédemment le bon état de conservation des estampes étudiées. Les couleurs ne semblent pas avoir subi de décoloration au cours du temps. Les analyses sur les deux *shunga* ont cependant soulevé quelques interrogations quant à l'état de dégradation des zones imprimées à l'aide de comméline et de minium.

Les apparences grises et marron de ces zones posent la question de l'état de conservation de la comméline. Ce colorant est connu pour son instabilité dans le temps. Frais, il fournit une teinte bleu vif. Après vieillissement, il vire au gris bleuté. Des études sur la comméline ont démontré que le changement de teinte du bleu au gris n'était pas uniquement dû au vieillissement (forte sensibilité à l'humidité principalement), mais à l'impression elle-même [Sasaki, 2005 ; Sasaki & Coombs, 2005]. En effet, le colorant bleu est immédiatement fixé sur papier après la récolte des fleurs afin de le conserver (*aobana-gami*, voir Annexe 1, « Comméline commune »). Si le bleu est extrait pour l'impression peu de temps après la préparation des *aobana-gami*, la teinte obtenue est bleue, alors que s'il s'écoule un temps long de stockage (plusieurs mois à plusieurs années), la teinte fraîchement imprimée peut déjà présenter des tons gris [Sasaki & Coombs, 2005]. Ces variations de teinte auraient été exploitées par les imprimeurs pour obtenir des effets colorés divers. La bonne conservation du rouge de carthame, sensible à la lumière, indique que l'album a été conservé dans des conditions correctes d'exposition à la lumière et à l'humidité. Les teintes obtenues à partir de la comméline ont peut-être souffert du temps (et de l'humidité), mais sont probablement le produit de l'impression initiale : la différence de couleur du futon dans les deux estampes (gris vert pour l'estampe [1] et gris pour l'estampe [2]) est certainement volontaire bien qu'elle soit réalisée à partir de comméline.

Sans doute peu exposées à la lumière car conservées au sein d'un album, des traces de noircissement du minium ont également été identifiées visuellement sur les deux *shunga* et cartographiées grâce à l'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge. Il ne s'agit pas de noir de carbone dont la signature spectrale diffère en spectroscopie infrarouge (voir annexe 5).

Il s'agit donc certainement d'un minium altéré. Ce pigment inorganique est connu pour être sensible à la lumière et virer au brun sous l'effet d'une oxydation (transformation en dioxyde de plomb — PbO_2 — ou en métaplombate - Pb_2O_3) [Perego, 2005]. Cependant, le fait que les estampes soient conservées en album et la bonne conservation du rouge de carthame tendent à laisser penser que les estampes ont été peu exposées à la lumière. Le minium peut également noircir en présence de soufre qui, avec le plomb, forme de la galène (PbS). Or aucun pigment contenant du soufre (comme le cinabre ou l'orpiment) n'a été identifié sur cette estampe. L'origine de soufre peut venir du papier japonais, du papier de l'album ou encore de l'action ancienne de composés soufrés (polluants gazeux) présents dans l'atmosphère avant leur conservation en réserve dans l'atmosphère contrôlée du musée.

Enfin, concernant l'estampe 49572_Koryûsai, la palette identifiée est restreinte à du minium, du carthame rouge et un jaune organique, sans doute du curcuma. Il est possible que cette estampe soit une réimpression tardive du XX^e^ siècle. Cependant, les résultats sur les matériaux employés démontrent qu'il s'agit de pigments et de techniques (apprêt du papier au *dosa*) traditionnels, employés depuis au moins le XVIII^e^ siècle dans les estampes *ukiyo-e*.

b. Une « Révolution bleue » dans la palette de l'imprimeur ? (1830 – deuxième moitié du XIXe siècle

Le tournant des années 1820 et 1830 est marqué par un bouleversement de l'emploi des matériaux colorés qui touche particulièrement la production des estampes *ukiyo-e*. Inventé plus d'un siècle plus tôt en Europe, le bleu de Prusse devient largement accessible, tant en quantité qu'en prix, au Japon. Les artistes et imprimeurs s'en emparent immédiatement, créant ce que H. Smith appelle une « Révolution bleue » [Smith, 2005]. La couleur bleue, jusqu'alors peu présente dans les estampes devient prédominante. Bien qu'importé rapidement au Japon après sa découverte en Allemagne [Smith, 2005 ; Hakayama et Ota, 2010], le bleu de Prusse ne semble pas avoir été utilisé avant les années 1830 dans les *ukiyo-e* (peintures et estampes) d'après les résultats d'analyse actuellement publiés [Leona et Winter, 2001 ; Leona et Winter, 2003 ; Connors *et al.*, 2005].

Nous avons limité cette période entre 1830 et 1880, date à laquelle d'autres changements dus à l'importation de nouveaux pigments synthétiques interviennent dans les estampes. Neuf estampes, en intégrant le triptyque conservé au CRP2A[92] (voir partie III.2), sont datées de cette période. Cette évolution est perceptible dans les estampes de notre corpus puisque le bleu devient une couleur dominante dans les estampes datées après 1830, ce qui n'était pas le cas sur les estampes plus anciennes.

[92] Afin de simplifier sa dénomination, nous l'appellerons à partir de maintenant CRP2A_Kunisada

Sur les huit estampes sélectionnées, cinq sont des *bijin-ga*. La plus ancienne a été imprimée dans les années 1830 sur un dessin de Teisai Senchô, disciple d'Eisen, qui s'est illustré dans ce genre. L'estampe représente une courtisane du Yoshiwara, quartier des plaisirs d'Edo, Sugatano, de la maison close Sugata Ebi-ya vêtue d'un kimono décoré d'une grue et de motifs bleus et rouges (Figure IV.14.a). Représentée en pied, elle tient à la main un bouquet de chrysanthèmes destiné à être déposé dans le vase cylindrique à droite. À l'arrière, dans un cadre en forme de feuilles de lierre, sont imprimées des fleurs de cerisier auxquelles la courtisane est associée. Cette estampe fait partie de la série des *Comparaisons de courtisanes et de fleurs* (inscrit dans le cartouche noir). La palette chromatique est extrêmement limitée puisqu'elle ne comporte que quatre couleurs (noir, bleu, rouge, jaune) déclinées en plusieurs nuances afin de restituer la richesse du motif du kimono et de la coiffe de la courtisane.

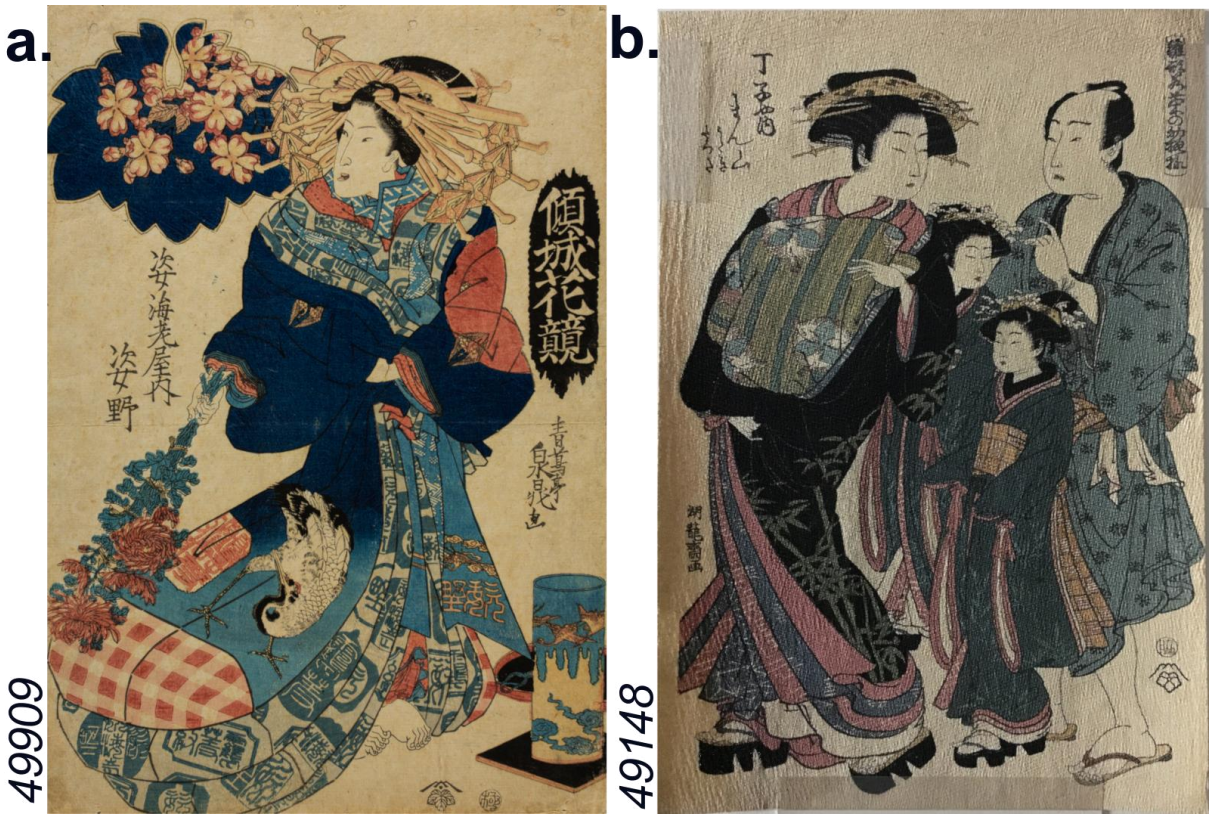


Figure IV.14. a. Senchô, Sugatano de la maison Sugata Ebi-ya, série Comparaisons de courtisanes et de fleurs, années 1830, nishiki-e, n°49909 ; b. Koryûsai, La courtisane Mazan de la maison Chôjiya avec les kamuro Utagi et Tasuta, série Modèles de mode, dessins du Nouvel An pour les jeunes, 1776-1781 (1e édition), réimpression Meiji, nishiki-e, n°49148

Une deuxième estampe représente une courtisane. L'estampe n°49148, attribuée à Koryûsai, met en scène la courtisane Mazan de la maison Chôjiya avec les kamuro Utagi et Tasuta. Elle fait partie de la série *Modèles de mode, dessins de la Nouvelle Année pour les jeunes,* initialement imprimée entre 1776 et 1781 (Figure IV.14.b). Cependant, elle a été imprimée sur papier *chirimen*. Ce papier, produit à partir de l'ère Meiji, est un papier crêpé

obtenu après l'impression des couleurs par un procédé, appelé *momidai,* qui froisse le papier [Almazán, 2014]. Il s'agit donc d'une réimpression tardive, datant de la seconde moitié du XIXe siècle. Quatre couleurs ont été recensées sur cette réimpression de la fin du XIXe siècle : du bleu (kimonos), du rouge (plis des kimonos de la courtisane et des *kamuro*), du jaune (*obi* et coiffe de la courtisane) et du vert (*obi* et motifs végétaux du kimono de la courtisane).

Trois autres portraits de femmes s'ajoutent à ces estampes. La première a été dessinée par Kuniyoshi. Une femme est représentée en plan rapproché vêtue d'un kimono décoré de carreaux (Figure IV.15.a). Elle porte à la main un pinceau et une étiquette, sur laquelle doit être inscrit le nom des chrysanthèmes présents dans le pot à gauche de l'image. Cette estampe appartient à la série de dix *ukiyo-e* intitulée *Femmes en robe à imprimés à carreaux ou à la mode de Benkei*. Dans la partie supérieure est inscrit un *kyoka*, poème burlesque et humoristique, parfois parodique [Lambert, 2008], attribué à Ryûkatei Tanekazu (1807-1858). L'estampe a été éditée aux alentours de 1844 [Almazán, 2014]. Cinq couleurs, déclinées en plusieurs nuances, sont mises en œuvre dans cette estampe : bleu (bleu foncé du cartouche, bleu gris et bleu clair du kimono), rouge (rouge foncé du col et rouge clair des plis du kimono), jaune (étiquette), vert (clair pour le sol et foncé pour les tiges des chrysanthèmes) et marron (bande supérieure de l'estampe).

Les deux autres sont signées par Utamaro (n°49225 et 49445). L'estampe 49445_Utamaro représente une épouse de classe moyenne (Figure IV.15.b) appartenant à la série des *Styles contemporains de femmes* éditée entre 1801 et 1802. L'estampe 49225_Utamaro présente, dans un cadrage serré, spécifique du style de l'artiste, une femme et un homme (Figure IV.15.c). Il s'agit de la représentation d'O-ume et de Kumenosuke, deux amoureux, malheureux protagonistes d'une pièce de théâtre du XVIIIe siècle du dramaturge Chikamatsu Monzaemon (1653-1725). Cette estampe fait partie d'une série intitulée *La comparaison des sentiments : la source de l'amour*. Elle a été initialement éditée entre 1798 et 1799. Ces deux exemplaires sont soupçonnés d'être des réimpressions du XIXe siècle [Almazán, 2014]. L'identification de bleu de Prusse dans les deux œuvres semble confirmer cette hypothèse. Elles ne sont sans doute pas antérieures à 1830. Dans les deux cas, la palette chromatique est très simple et réduite à du bleu et du rouge, en plus du noir. Le fond de l'estampe 49225_Utamaro a été micacé[93]. Il s'agit de la seule estampe du corpus étudié qui présente cette particularité.

[93] De la poudre de mica, minéral possédant un aspect brillant, a pu être employée dans les estampes *ukiyo-e* dans un but ornemental.

Figure IV.15. a. Kuniyoshi, Sans titre, série Femmes en robe à carreaux ou à la mode de Benkei, v. 1844, nishiki-e, n°49872 ; b. Utamaro, Épouse de classe moyenne, série Styles contemporains de femmes,1801-1802 (1e tirage), réimpression Meiji ?, nishiki-e, n°49445 ; c. Utamaro, O-ume et Kumenosuke, série La comparaison des sentiments : la source de l'amour, 1798 – 1799 (1e tirage), réimpression Meiji ?, nishiki-e, n°49225

Les deux dernières estampes sélectionnées sont des paysages, ou vues d'endroits célèbres (*meisho-e*), genre largement développé par les artistes de l'école *ukiyo-e* au cours du XIXe siècle, notamment par Hiroshige ou Hokusai [Bouquillard, 2008]. Hiroshige est sans doute l'un des artistes d'*ukiyo-e* les plus connus, notamment pour ses paysages. Une œuvre appartenant à l'une des nombreuses séries qu'il a dessinées au cours de sa vie fait partie du corpus d'estampes

étudiées. Il s'agit d'une vue du pont Nihonbashi, ou pont du Japon, de la série de *Vues célèbres des 53 relais,* point de départ de la célèbre route du Tokaido (Figure IV.16.a)[94]. Cette vue du pont *Nihonbashi* est principalement dominée par plusieurs teintes bleues.

Outre le triptyque CRP2A_Kunisada (voir partie III.2), une deuxième estampe signée par Kunisada, en collaboration avec Hiroshige II, fait partie du corpus. Dans le cas de cette estampe, il s'agit d'une scène d'hiver sous la neige, intitulée *La traversée à Hashiba sous la neige*, appartenant à la série *Fierté d'Edo : 36 vues*, datant de 1864 (Figure IV.16.b)[95]. Comme pour l'estampe 49909_Senchô, la palette chromatique est très restreinte. Seules trois couleurs ont été relevées (noir, rouge, bleu) principalement utilisées en aplats. Le blanc, omniprésent pour cette scène sous la neige, est obtenu en laissant le papier en réserve (Figure IV.16.b).

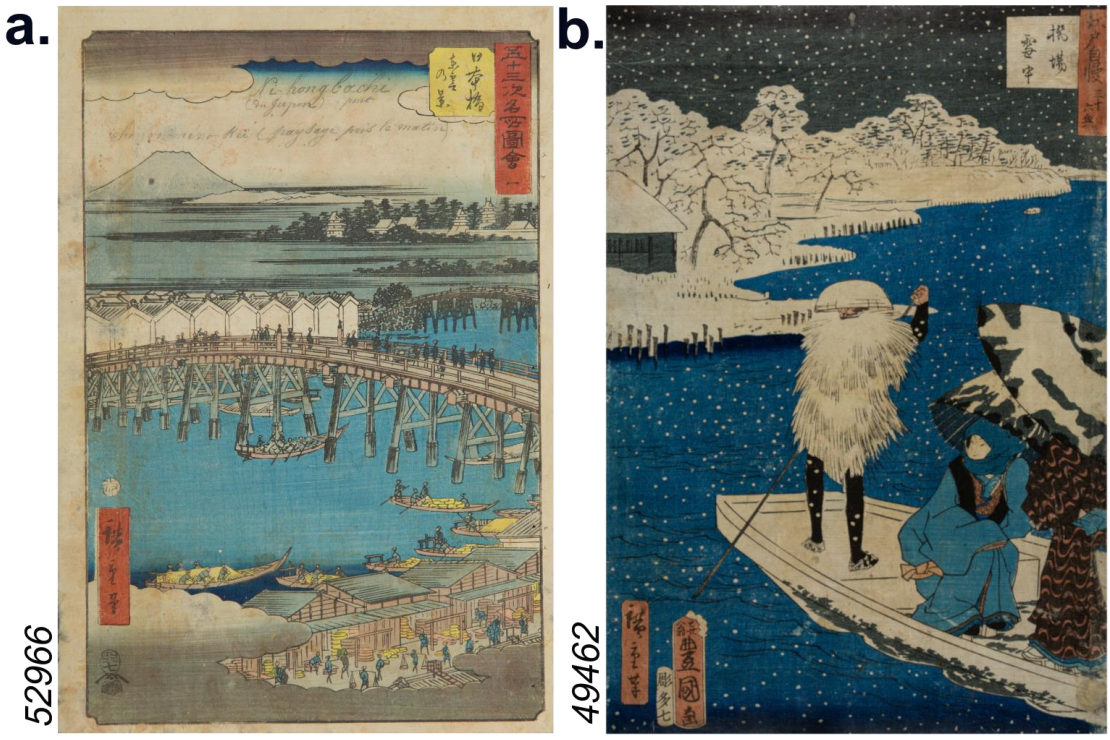


Figure IV.16. a. Hiroshige, Pont de Nihonbashi, Paysage pris le matin, 1855, nishiki-e, n°52966 ; b. Hiroshige II et Kunisada, La traversée à Hashiba sous la neige, série Fierté d'Edo : 36 Vues, 1864, nishiki-e, n°49462

Les analyses réalisées, notamment en spectroscopie proche et moyen infrarouge (exemple des résultats en infrarouge sur l'estampe 49909_Senchô voir Figure IV.17), ont effectivement révélé la présence de bleu de Prusse sur toutes les estampes sans aucune exception. Ce résultat confirme la place prépondérante prise par ce pigment bleu en l'espace de quelques années. Il

[94] Inventaire des estampes de la collection F. Torralba.

[95] Minneapolis Institute of Art, « Hashiba Ferry in Snow, 1864, 7th lunar month », Catalogue en ligne, URL : Catalogue en ligne du MIA (consulté le 12/09/19) ; Museum of Fine Arts Boston, « Hashiba Ferry in Snow (Hashiba setchû), from the series The Pride of Edo: Thirty-six Scenes (Edo jiman sanjû rokkei) », Catalogue en ligne, URL : Catalogue en ligne du MFA (consulté le 12/09/2019)

est utilisé aussi bien seul qu'en mélange pour obtenir une large gamme de teintes : du bleu clair au vert. Il sert pour tout type de représentation : l'eau et le ciel (Figure IV.16), les éléments végétaux (Figure IV.14.a), les décors de kimono (Figure IV.15), le maquillage d'acteurs de théâtre (CRP2A_Kunisada).

Ce constat est d'autant plus frappant en imagerie hyperspectrale. Le bleu de Prusse est détecté aussi bien dans le visible que dans le proche infrarouge. Il est donc possible de cartographier sa présence, qu'il soit utilisé seul ou en mélange. Nous prenons ici l'exemple des images en fausse couleur infrarouge (IRFC) recombinées à partir des spectres enregistrés sur l'estampe 49462_Hiroshige II (Figure IV.18). Rappelons qu'en IRFC, le bleu de Prusse, en fonction de sa concentration, apparaît de violet à presque noir, tandis qu'en SWIRFC, selon la combinaison FC1 choisie ici, il apparait dans des tons jaunes vifs. Ces couleurs sont observées sur presque toutes les zones colorées de l'estampe. Dans le cas de l'image SWIRFC il est même possible de mettre en évidence son emploi dans le ciel neigeux, certainement en mélange avec du noir.

Concernant son emploi en mélange, il a principalement été identifié associé à de l'orpiment pour les couleurs vertes des estampes 498725_Kuniyoshi, 52966_Hiroshige, 49148_Koryûsai ainsi que sur le triptyque de Kunisada du CRP2A.

De manière ponctuelle, il a aussi été employé avec du rouge de carthame et du noir (à base de carbone) pour conférer une teinte particulière au ciel dans l'estampe d'Hiroshige (Figure IV.16.a) ou encore en mélange avec de l'indigo dans les estampes 49225_Utamaro et 49148_Koryûsai (Figure IV.14.b, Figure IV.15.b). Concernant le résultat sur l'estampe 49225_Utamaro, le signal en moyen infrarouge permettant d'identifier la présence de bleu de Prusse (bande à 2090 cm^{-1}) est assez faible, ce qui indique l'emploi de bleu de Prusse en très petite quantité. À partir de ces constats, on peut se demander si ce bleu était utilisé volontairement (pour obtenir une teinte spécifique) ou involontairement (pollution en atelier, résidus de bleu de Prusse sur le pinceau employé pour déposer l'indigo sur la planche d'impression) dans les mélanges. Cela interroge sur les pratiques d'atelier, sur la préparation des couleurs à imprimer et de l'utilisation des bols remplis de couleur (pigment(s) mélangé à de l'eau) : étaient-ils utilisés uniquement pour une seule couleur ou servaient-ils à différentes couleurs, ce qui expliquerait la pollution possible par des particules d'autres pigments ? Il reste difficile de répondre à cette question.

Outre le bleu de Prusse, les matériaux colorants employés sont restreints. Le rouge de carthame est utilisé sur toutes les estampes datées entre 1830 et 1865 (49909_Senchô, 49872_Kuniyoshi, CRP2A_Kunisada, 52966_Hiroshige, 49462_Hiroshige II). Après cette date, il n'est plus identifié. Le vermillon devient alors la principale source de rouge sur les

estampes (49225_Utamaro, 49445_Utamaro, 49148_Koryûsai). Comme pour le mélange de deux bleus différents pour modifier la teinte finale, nous avons observé l'adjonction d'un deuxième pigment au rouge de carthame ou au vermillon.

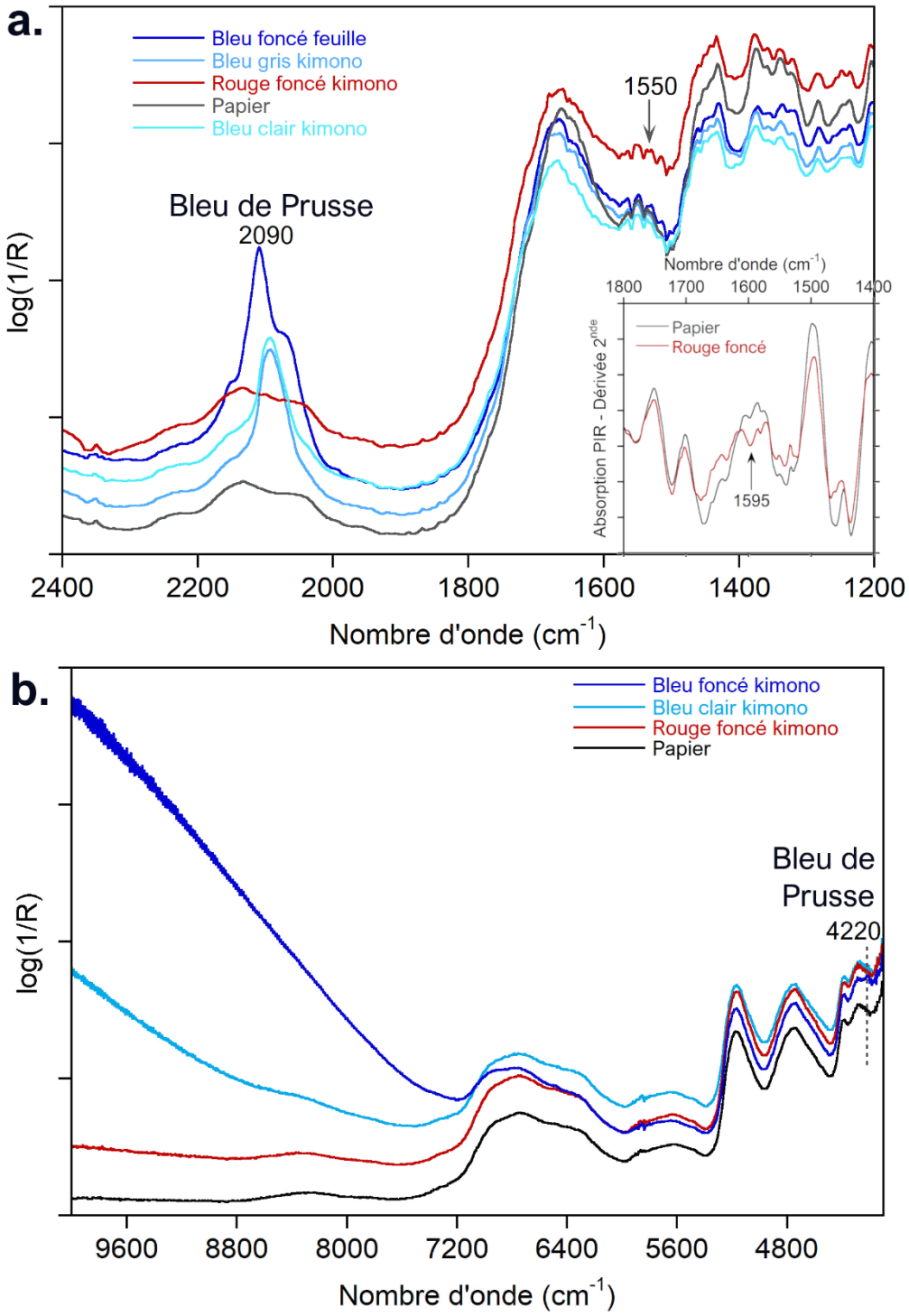


Figure IV.17. Spectres infrarouge enregistrés sur l'estampe 49909_Senchô : a. spectre pFTIR des zones bleue et rouge (dérivée 2nde calculée avec l'algorithme de Savitzky-Golay, polynôme 2, 21 points) ; b. Spectres FT-NIR FORS des zones bleue et rouge

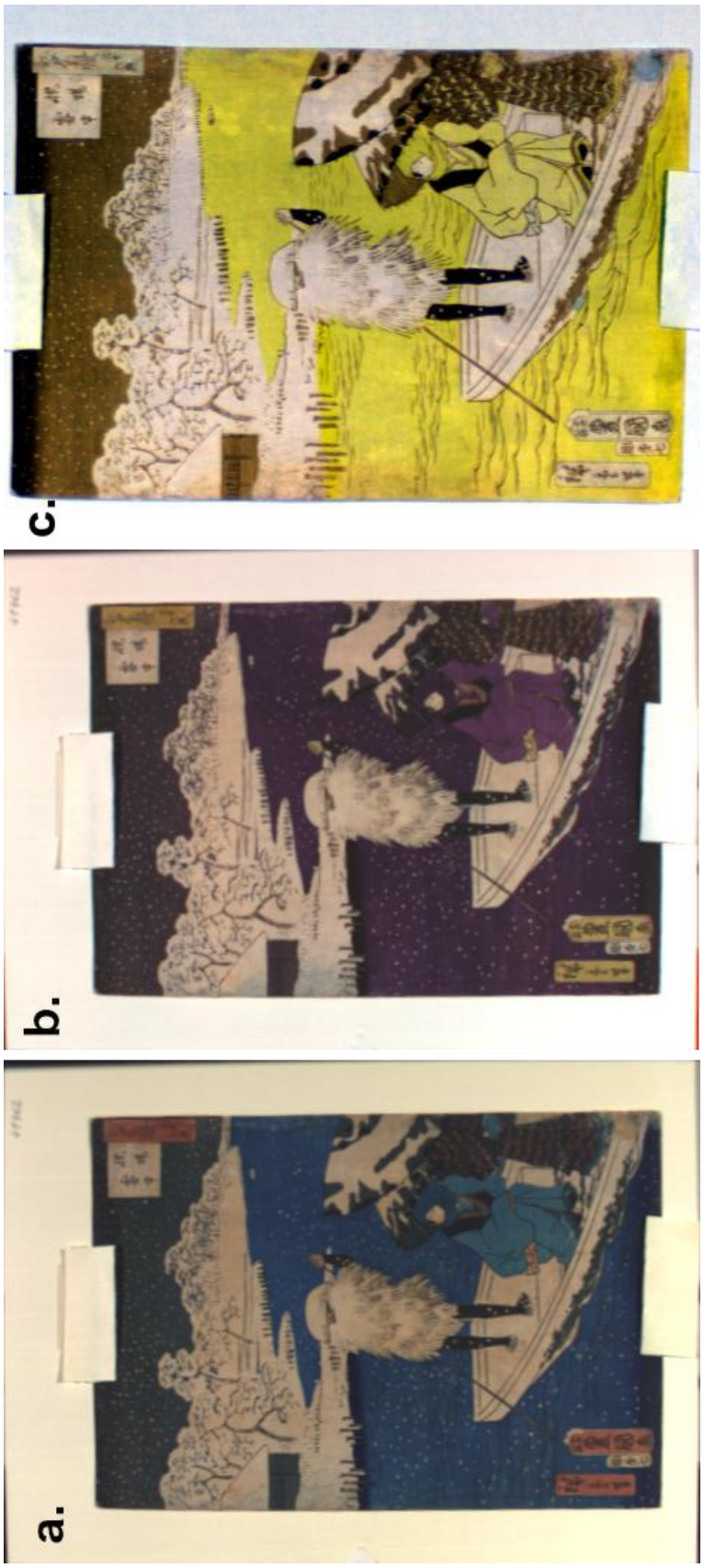


Figure IV.18. Images hyperspectrales VNIR et SWIR de l'estampe 49577_Koryûsai : a. image RGB (650, 540, 450 nm)(HSI VNIR IQ) ; b. image IRFC (900, 650, 540 nm) (HSI VNIR IQ) ; c. images SWIRFC (FC1, 4058, 5141, 9940 cm-1) (HSI SWIR)

De l'ocre rouge a été ajoutée au rouge de carthame dans les estampes 52966_Hiroshige et 49462_Hiroshige II, comme dans l'estampe CRP2A_Kunisada (voir III.2.2.iiv), afin de renforcer la teinte rouge du pigment organique. Notons que le carthame reste utilisé pour obtenir des teintes de rouge plus clair, presque rosé ou en mélange avec de la comméline pour les teintes violettes (CRP2A_Kunisada). En revanche, la comméline n'a pas été identifiée comme source de bleu seul. Le carthame a également été employé pour teinter de rouge le ciel dans l'estampe 52966_Hiroshige, associé à du noir (noir de carbone probablement) et du bleu de Prusse. Il s'agit du seul mélange de carthame et de bleu de Prusse relevé sur toutes les estampes.

Quant au vermillon, il a été associé à la cochenille dans l'estampe 49148_Koryûsai afin d'obtenir un rouge rosé.

Concernant les jaunes, outre l'orpiment, essentiellement employés en mélange, ils sont d'origine organique. Leur identification n'a pas pu être précisée. Dans l'estampe 49148, l'emploi d'ocre jaune a été identifié grâce à la présence de kaolinite, minéral accessoire de l'ocre (Figure IV.19). La couleur marron a été utilisée une fois dans l'estampe 49872_Kuniyoshi (partie supérieure de l'estampe), mais n'a pas été identifiée. Le marron employé dans les estampes *ukiyo-e* pouvait provenir de deux sources distinctes : soit sous forme d'oxyde de fer (ocre, terres brûlées) soit sous forme organique. La forme organique est mentionnée dans divers textes, mais n'a, pour l'instant, pas été clairement caractérisée ni identifiée [Winter, 2008, 20]. Les spectres d'ocre ou d'oxyde de fer présentent dans leur signature visible un point d'inflexion vers 580 nm associés à un maximum d'absorption vers 875 nm [Aceto *et al.*, 2014]. Ce maximum d'absorption n'est pas observé dans ce cas, l'allure du spectre est croissante (voir annexe 5). Il pourrait donc s'agir d'un marron organique.

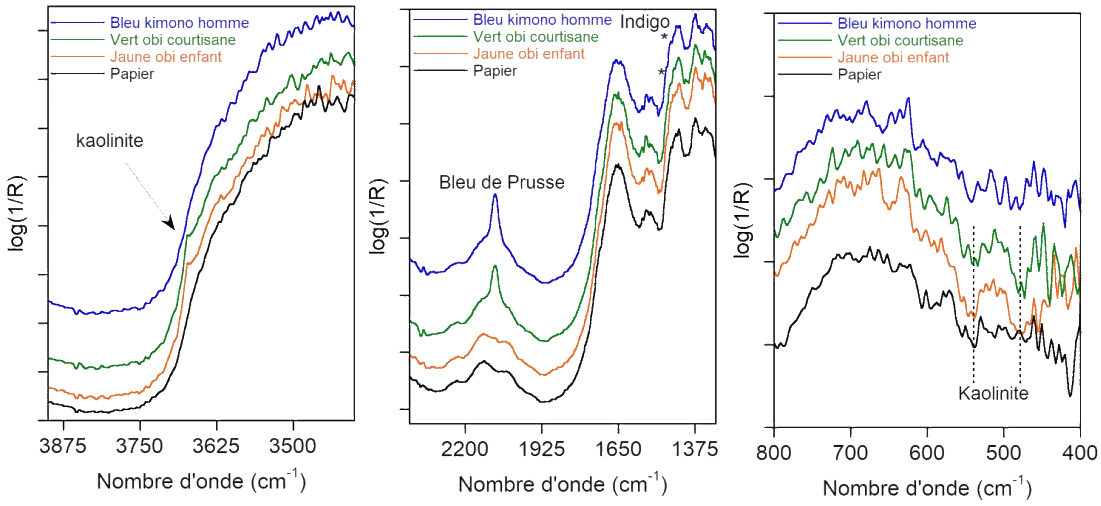


Figure IV.19. Mise en évidence du bleu de Prusse et de la présence de kaolinite (minéral accessoire de l'ocre) grâce aux données en moyen infrarouge (spectres normalisés pFTIR enregistrés sur les zones jaunes, bleues et vertes de l'estampe 49148_Koryûsai)

Du point de vue matériel, les analyses ont donc bien révélé une « révolution bleue » dans les estampes *ukiyo-e*. Le bleu de Prusse est systématiquement employé. Toutes les possibilités de nuances de bleu offertes par le bleu de Prusse sont exploitées. Cependant, le reste de la palette reste traditionnelle avec l'emploi d'orpiment, principalement en mélange, de jaune organique et de rouge de carthame, dont le mélange avec la comméline est attesté jusque dans les années 1850 (estampe CRP2A_Kunisada). L'indigo est employé, mais en mélange avec du bleu de Prusse, sans doute pour obtenir différentes teintes de bleu.

La réelle évolution de la palette réside dans la multiplication des mélanges employés, qui se traduit par une palette chromatique très large observée sur toutes les estampes. Le bleu de Prusse ou le rouge (carthame, vermillon) est souvent associé à un autre pigment afin d'obtenir des effets de couleur particuliers. Même dans les estampes mettant en jeu seulement quatre pigments (bleu de Prusse, indigo, vermillon, noir), comme pour l'estampe 49225_Utamaro, diverses nuances sont obtenues par dilution du pigment, mélange de deux (ou trois) pigments (indigo + bleu de Prusse ; indigo + bleu de Prusse + noir) ou d'impressions successives (pour le rose : rouge puis bleu). Une exception a cependant été notée dans le corpus. L'estampe de Senchô (49909) est basée sur une palette réduite aux trois couleurs primaires déclinées pour le bleu et le rouge en plusieurs nuances. Pour chaque couleur, un seul pigment est utilisé : le bleu est obtenu avec du bleu de Prusse, le rouge avec du carthame et un jaune, non identifié, sans doute organique. Cette palette simple est cependant mise en œuvre avec dextérité pour obtenir diverses nuances et rendre le luxe du kimono par la multiplication des détails et l'emploi de la technique du dégradé, ou *bokashi*.

Une deuxième évolution, cette fois-ci au niveau des rouges, a également été observée. Sur la période considérée, entre 1830 et 1880, un changement au niveau de l'emploi du carthame s'opère. En effet, il est utilisé sur les estampes jusqu'en 1864 (estampe 49462_Hiroshige II). Il n'est plus identifié après. Le vermillon a été identifié sur les estampes suspectées d'être des réimpressions tardives, sans doute de l'époque Meiji. L'identification du bleu de Prusse a confirmé qu'elle n'avait sans doute pas été imprimée avant les années 1830 et, dans le cas de l'estampe 49148_Koryûsai, l'utilisation du papier *chirimen* confirme une réimpression après 1868 (début de l'ère Meiji). L'emploi de vermillon, ainsi que de cochenille, concorde avec une datation au début de l'ère Meiji, en accord avec la littérature. En effet, les travaux d'A. Yamato[96] ont démontré que le vermillon a principalement été utilisé à partir des années 1860. Des lieux de production de vermillon existaient au Japon depuis au moins le XVII^e^ siècle [Takamatsu, 1878 ; Yamasaki et Emoto, 1979]. La raison de la généralisation de l'usage de ce pigment serait

[96] Une partie de ces résultats nous ont été présentés par A. Yamato à la Tokyo University of the Art en Juin 2018. Ils sont également cités dans Cesaratto *et al.*, 2018.

liée à l'ouverture du port de Yokohama, à proximité de Tokyo, au commerce international en 1859 et la fin du contrôle du gouvernement sur les importations de cinabre chinois[97]. À partir de ce moment, du cinabre de haute qualité, extrait en grande quantité des mines chinoises, alimente le commerce japonais [Winter, 2008]. Concernant la cochenille, Cesaratto *et al.* (2018) ont démontré que la cochenille, importée du continent américain par les Espagnols *via* la Chine, avait remplacé le carthame dans les estampes aux alentours de 1869. Son identification dans une estampe dont l'impression a été réalisée sous l'ère Meiji est cohérente avec ces travaux.

Jusque dans les années 1860, cette deuxième « révolution », rouge cette fois-ci, ne fait qu'annoncer les modifications importantes subies par la palette de l'imprimeur avec l'introduction massive de nouveaux colorants synthétiques dans les années suivantes.

c. Une modernisation rapide de la palette de l'imprimeur (1880 – 1900)

Avec l'ouverture économique du Japon dans les années 1850, s'amorce une modernisation rapide du pays qui se traduit par l'importation de nouveaux matériaux et technologies venant d'Occident. Ces modifications sont perceptibles dans les estampes *ukiyo-e* dont l'iconographie évolue. De nouveaux thèmes sont proposés pour s'adapter aux nouveaux goûts de l'époque qui oscillent entre un vif intérêt pour les nouveautés occidentales (représentation d'étrangers, vêtements à la mode occidentale, vue urbaine, etc.) et la volonté de préserver les traditions face à ces changements. Les représentations considérées comme traditionnelles ont un intérêt commercial, car elles sont appréciées par le public occidental, qui les fait importer, mais également de connaisseurs japonais, cultivés et exigeants [Almazán, 2015]. Outre l'iconographie, la palette chromatique change. Les teintes rouges et violettes, saturées, dominent les représentations. Ces couleurs sont permises par l'emploi des colorants synthétiques à l'aniline puis azoïque (naphtol) introduit au Japon dès les années 1860 [Cesaratto *et al.*, 2018].

Trois estampes du corpus sont datées entre 1880 et 1900 et intègrent l'emploi de ces nouveaux matériaux colorants.

La plus ancienne est un triptyque conçu par Chikanobu et imprimé en 1880. Elle fait partie du genre *kaika-e*, ou images de la société Meiji, car elle met en jeu une nouvelle iconographie autour de la représentation des dirigeants de l'ère Meiji, et notamment de l'empereur. L'empereur est figuré sur l'estampe, vêtu d'un uniforme à l'occidentale, entouré de membres de la cour impériale (panneaux gauche et central), assistant à une pièce de théâtre nô, la danse du lion Shakkyô (panneau droit) (Figure IV.20.a) [Almazán, 2011]. L'objectif de ces images est

[97] Travaux d'A. Yamato

d'évoquer les nouvelles idées de modernisation, de progrès et d'occidentalisation en cours à l'ère Meiji. Ce phénomène se traduit par la représentation de la classe dirigeante, ainsi que l'usage de nouvelles teintes de rouge et de violet, très vives, contrastant fortement avec les teintes employées dans les estampes plus anciennes. La palette chromatique tranche ainsi franchement avec les estampes étudiées précédemment. Les couleurs employées restent les mêmes (rouge, bleu, vert, jaune, violet dans une certaine mesure), mais sont plus vives, plus saturées.

La deuxième estampe est signée par Tsukioka Yoshitoshi, la seule de sa conception conservée dans la collection F. Torralba. Élève d'Utagawa Kuniyoshi, il est considéré comme l'un des artistes d'*ukiyo-e* majeur de l'ère Meiji [Hinohara, 2015]. Il a réalisé de nombreuses séries comme les *Cent Aspects de la lune*, publiée entre 1885 et 1891. L'estampe de la collection, imprimée en 1886, appartient à cette série (Figure IV.20.b). Elle représente le poète Minamoto no Tsunenobu (1016-1097), dont un poème est rappelé dans le cartouche carré[98] [Almazán, 2011]. Le poète est assis dans la partie inférieure de l'estampe, à côté d'une lampe, et regarde vers l'arrière. Son regard se dirige vers une scène onirique où se distingue la jambe d'un démon et une bande de tissu bleu au motif vert. Au loin, la lune, élément central de cette série, se dégage des nuages gris. Contrairement à l'estampe précédente, les couleurs sont moins saturées. Les couleurs vives sont restreintes à la représentation de détails (tissus dans le ciel, kimono du poète). Cette estampe présente une palette chromatique assez complexe puisqu'au moins une dizaine de teintes a été dénombrée, variations de six couleurs de base (jaune, rouge, marron, vert, bleu, gris).

Un deuxième triptyque, datant de l'extrême fin du XIX^e^ siècle (1898-1899), référencé sous le numéro d'inventaire 49770, est issu d'un livre illustré conçu par Myagawa Shuntei. Il a pour thème la représentation des *Beautés des douze mois*. Douze triptyques se succèdent montés suivant le format *orihon* et reliés en accordéon. Ils correspondent à chaque mois de l'année et mettent en scène de belles femmes (*bijin*), de la nouvelle classe bourgeoise de l'ère Meiji, dans diverses activités. Le triptyque étudié est celui évoquant le mois de janvier et s'intitule *Hago* (Figure IV.20.c). Ce titre fait référence à un jeu, *hanetsuki*, pratiqué lors de la saison du Nouvel An. Similaire au badminton, il est joué par les jeunes filles japonaises. Le *hago* doit être maintenu en l'air à l'aide de raquettes en forme de pelle (*hagoita*). Le livre a été imprimé entre 1898 et 1899 par l'éditeur Matsuki Heikichi (1971-1931), propriétaire de Daikokuya, Tokyo [Pérez Arantegui *et al.*, 2018]. Destiné à un public d'amateurs, le plus grand soin a été accordé à son impression avec des matériaux luxueux : nombreuses couleurs et encres métalliques,

[98]The British Museum, « Tsunenobu 経信 », catalogue en ligne, URL : Catalogue en ligne du British Museum (consulté le 12/09/19)

divers effets (dégradé *bokashi*, gaufrage du papier *karakuzi*) [Almazán, 2011 ; Almazán, 2010]. La technique du *bokashi* est employée presque une dizaine de fois (kimonos des femmes et du petit personnage en l'air, fondu du ciel et du sol, paupières ornées de rose des personnages, cartouche rouge). De nombreuses couleurs sont employées : jaune, rouge, rose, violet, bleu, vert. Comme pour l'estampe 49861_Yoshitoshi, les teintes sont moins saturées que celles observées sur le triptyque de Chikanobu. Si la palette a clairement changé avec l'emploi de nombreuses teintes violettes et roses, elles sont plus douces, plus fondues.

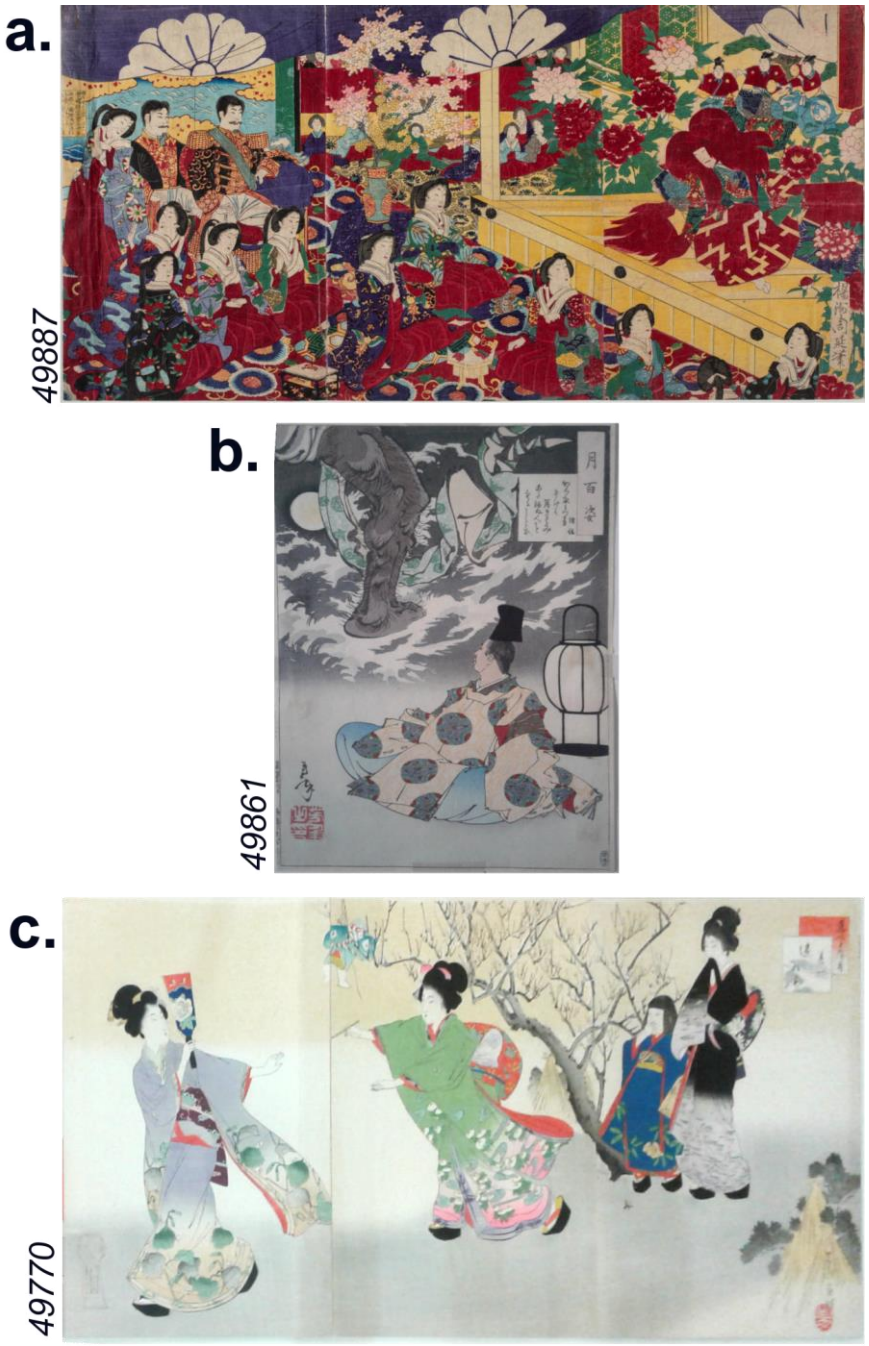


Figure IV.20.a. Chikanobu, Illustration de la vraie audition impériale de Shakkyô, 1880, nishiki-e, n°49887 ; b. Yoshitoshi, Minamoto Tsunenobu série Cent Aspects de la Lune, 1886,nishiki-e, n°49861 ; c., Shuntei, Hago, série Beautés des douze mois,1898-1899, nishiki-e, n°49770

Comme pour toutes les estampes imprimées après 1830, que nous avons étudiées, les zones bleues, grises et vertes sont obtenues à partir de bleu de Prusse. À titre d'exemple, les images IRFC et SWIRFC recombinées à partir des données hyperspectrales sur l'estampe 49887_Chikanobu sont présentées en Figure IV.21.

Figure IV.21. Images hyperspectrales VNIR et SWIR de l'estampe 49887_Chikanobu : a. image RGB (650, 540, 450 nm) (HSI VNIR IQ) ; b. image IRFC (900, 650, 540 nm) (HSI VNIR IQ) ; c. images SWIRFC (FC1, 4058, 5141, 9940 cm-1) (HSI SWIR)

Les zones contenant du bleu de Prusse apparaissent violettes en IRFC et dans différentes teintes de jaune en SWIRF distinguant ainsi les aplats de bleu, gris, vert, mais également parme. Suivant la pratique mise en place depuis plusieurs décennies, l'orpiment est associé au bleu de Prusse pour réaliser les verts.

Des zones jaunes sont présentes sur les trois estampes. Comme pour les estampes précédentes, elles ont été réalisées à partir de jaune organique sauf pour l'estampe 49861_Yoshitoshi. L'orpiment a été employé pour obtenir les teintes vertes, mais également seul pour les motifs du kimono du poète Minamoto no Tsunenobu. Un deuxième jaune de nature organique a, quant à lui, été employé pour réaliser le jaune plus pâle de la lune. Les données dans le moyen infrarouge (après post-traitement) ont permis de distinguer les bandes spécifiques de la gomme-gutte (à 1740 et 1598 cm^{-1} attribuées à l'acide gambogique) (Figure IV.22).

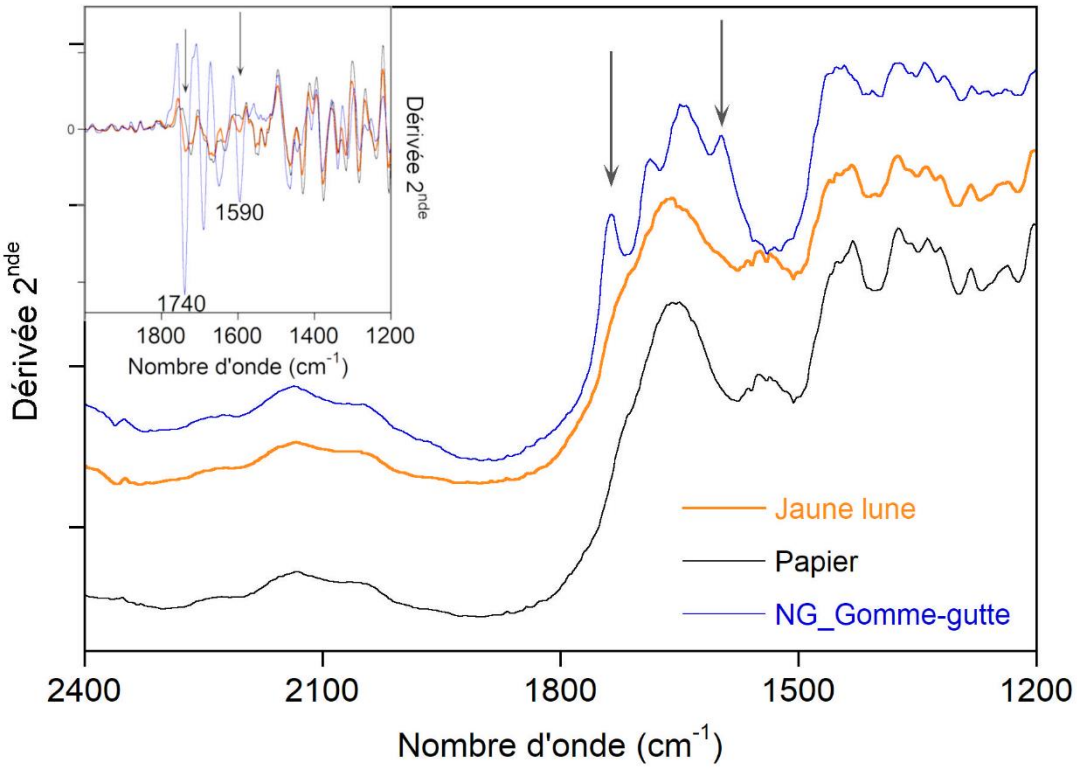


Figure IV.22. Mise en évidence des bandes caractéristiques de la gomme-gutte par calcul de la dérivée seconde (Algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, fenêtre de 15 points) des spectres pFTIR du jaune de la lune, du papier de l'estampe 49861_Yoshitoshi et du spectre de référence du dépôt de gomme-gutte (NG)

L'usage de ces deux jaunes n'est pas le même : l'orpiment permet d'obtenir des teintes de jaune plus franches (motif du kimono) et des mélanges (pratiques observées sur de nombreuses estampes du corpus) tandis que, dans ce cas, la gomme-gutte permet d'obtenir un jaune plus pâle, plus fondu. Du point de vue technique, la gomme-gutte est aisément soluble

dans l'eau, au contraire de l'orpiment, dont le broyage est difficile et mélangé obligatoirement avec de la colle de peau. Il se prête donc sans doute plus aisément à la technique du *bokashi* pour obtenir un dégradé progressif. Par ailleurs, rappelons que, suivant les indications de prix fournies par Takamatsu en 1878 (soit quelques années seulement avant l'impression de l'estampe), la gomme-gutte est trois fois plus chère que l'orpiment (Tableau I.3). Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cet emploi : esthétique (jaune plus pâle que celui fourni par l'orpiment), technique (plus soluble dans l'eau donc facilité de mise en œuvre pour la technique du *bokashi*) ou « symbolique » (utilisation d'un pigment plus coûteux que l'orpiment pour l'élément central de l'estampe et de la série).

Pour les autres couleurs (violets, parme, rouge, rose), la palette de pigments et colorants employés rompt avec celle utilisée précédemment. Les rouges et les roses sont obtenus à partir de pigments (ou colorants) synthétiques (fuchsine, éosine, rouge azoïque), inventés quelques années auparavant en Europe. Pour les rouges, il n'a pas été possible de les identifier plus précisément. Cependant pour l'estampe 49861_Yoshitoshi, les analyses élémentaires (XRF) ont permis d'identifier la présence de baryum et de soufre, sans doute due à l'emploi de sulfate de baryum ($BaSO_4$). Ce composé inorganique blanc est connu pour avoir été utilisé comme substrat ou charge inorganique dans les encres lithographiques au XIX^{e} siècle. Son ajout dans les colorants en tant que charge permet d'en modifier la teinte et d'en augmenter l'opacité [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.,* 2017]. Le rose est de l'éosine.

Concernant les différentes teintes de violet (parme à violet foncé), les analyses dans le visible et l'infrarouge ont révélé qu'il s'agissait de mélanges impliquant deux voire trois pigments. Les mélanges sont systématiquement à base de violet synthétique [99] et de bleu de Prusse (exemple du violet de l'estampe 49887_Chikanobu, Figure IV.23). Ce mélange est plausible au regard de la date d'impression des estampes (après 1880) puisque les violets synthétiques ont été rapidement importés au Japon au XIX^{e} siècle et intégrés dans la palette des imprimeurs d'*ukiyo-e* dès les années 1870 (Cesaratto *et al.*, 2018). Des mélanges de magenta (ou fuchsine) ont déjà été identifiés dans les estampes par Cesaratto *et al.* (2018) faisant sans doute suite aux mélanges de comméline et de carthame, traditionnellement employés dans les estampes. Le mélange de colorant violet et de bleu de Prusse apparaît donc dans une continuité des pratiques. Les imprimeurs continuent de mettre en œuvre des mélanges de couleurs, tout en introduisant les nouveaux matériaux à disposition.

Le mélange peut être plus complexe. Par exemple, pour les violets étudiés sur les panneaux du triptyque de Shuntei, les résultats indiquent, pour le violet du kimono de la femme sur le

[99] Les violet de méthyle et violet de cristal présentent les mêmes signatures dans le visible et l'infrarouge. Il n'est donc pas possible de les discriminer.

panneau droit, un mélange de violet synthétique avec un autre composé non identifié. Le violet du kimono de la femme du panneau de gauche est bien un mélange de bleu de Prusse et de violet synthétique, mais cette fois-ci additionné de fuchsine. Cet ajout supplémentaire avait certainement pour objectif d'atténuer le possible aspect bleuté du mélange. Il apparaît également que les mélanges pour une même couleur peuvent varier au sein d'une œuvre. Cela pourrait témoigner de l'emploi de recettes distinctes dans un même atelier d'impression : du fait des pratiques différentes de deux imprimeurs ou alors à cause des variations des recettes au cours du temps (et des impressions), sans doute préparées au jour le jour.

Pour la couleur parme, observée sur les deux triptyques, le mélange de base reste violet synthétique + bleu de Prusse, mais cette fois de la fuchsine est ajoutée pour obtenir cette teinte bien distincte du violet foncé.

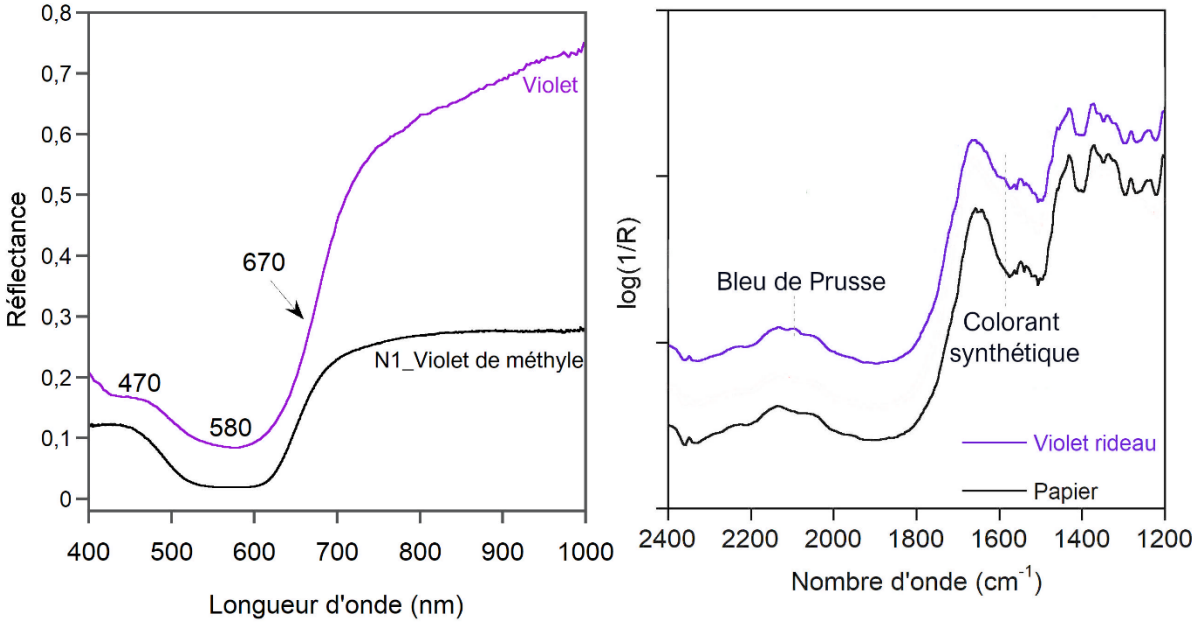


Figure IV.23. Identification du mélange de bleu de Prusse et de violet synthétique dans le visible (à gauche, spectres HSI VNIR IQ) et dans le moyen infrarouge (à droite, spectre pFTIR)

En cette fin de XIXe siècle, la palette intègre donc les nouveaux colorants synthétiques rouges et violets importés d'Occident quelques années auparavant. Excepté pour le rouge et le rose, les analyses ont révélé qu'ils n'étaient pas utilisés purs pour les teintes violettes, mais en mélange avec du bleu de Prusse. Notons toutefois que la couleur violet vif fournie par ces nouveaux colorants n'a pas été choisie dans ce cas. Elle a été atténuée par l'ajout de bleu de Prusse lui conférant une teinte plus bleutée que violette.

La pratique des mélanges vaut également pour le vert. Le bleu de Prusse reste associé à l'orpiment, ce qui a déjà été observé sur les estampes précédemment (voir les résultats pour les estampes 49872_Kuniyoshi, 52966_Hiroshige et 49148_Koryûsai).

Si l'apparence colorée des estampes rompt avec celle des estampes précédentes par la vivacité des teintes, les mélanges se complexifient et sont plus nombreux. Dans le cas du triptyque de Shuntei, le soin et la grande qualité voulus pour cette impression se traduisent matériellement par la mise en œuvre de savants mélanges afin d'obtenir des teintes modernes (violets), moins vives que si les colorants synthétiques avaient été utilisés purs. L'emploi de ces mélanges procède sans doute aussi d'une habitude, d'une tradition, puisque de nombreux mélanges ont été mis en évidence sur les estampes précédentes. Seuls les matériaux évoluent.

IV.1.3. Synthèse sur l'usage des matériaux dans les estampes entre 1750 et 1900

Les 15 estampes étudiées présentent des couleurs variées, plus ou moins éclatantes, couvrant presque toutes les nuances de l'arc-en-ciel, du violet foncé au rouge le plus écarlate. Les imprimeurs obtenaient ces nuances à partir des matériaux colorants purs, mais surtout à partir de mélanges de deux pigments ou colorants, ou plus.

Pour rappel, les résultats analytiques pour chaque estampe sont proposés en annexe 5. Ils sont récapitulés dans la Figure IV.24.

La palette générale est finalement restreinte à une quinzaine de pigments et colorants sur toute la période étudiée. Seules des couleurs primaires (bleu, rouge, jaune) sont employées. Les couleurs secondaires (vert, violet, marron, etc.) sont obtenues par mélange ou par impressions successives de différentes couches colorées. Exception faite des estampes les plus récentes pour lesquelles il était possible d'obtenir du rose ou du violet directement à partir des nouveaux colorants. Néanmoins, dans le cas des violets, un ou plusieurs autres pigments/colorants peuvent être ajoutés (49887_Chikanobu, 49770_Shuntei). Aucun des pigments verts comme la malachite ou les vert-de-gris, pourtant employés en peinture à la même époque, n'ont été utilisés. Cependant, toutes les couleurs, du violet au rouge, ont été obtenues avec cette palette restreinte.

Trois différents bleus ont été identifiés au cours de cette étude. Les deux bleus organiques indigo et comméline, traditionnellement mis en œuvre en peinture et en teinture au Japon, sont présents sur les estampes jusqu'au début de la seconde moitié du XIX^{e} siècle. L'indigo (*ai*), dont l'identification repose sur les résultats complémentaires en spectroscopie de réflectance dans le visible et dans le moyen infrarouge, est systématiquement mélangé avec un autre pigment. Il peut être associé à du bleu de Prusse (49148_Koryûsai) pour obtenir une teinte de bleu plus claire et grisée, avec de l'orpiment pour produire un vert bleuté (49571_Harunobu) ou foncé (49895_Eisen) ou avec du vermillon (49225_Utamaro). La comméline n'est mise en évidence que par spectroscopie de réflectance dans le visible. Elle est principalement employée

en mélange avec du carthame rouge. Cet usage est identifié jusque dans les années 1860 (BDX_Kunisada).

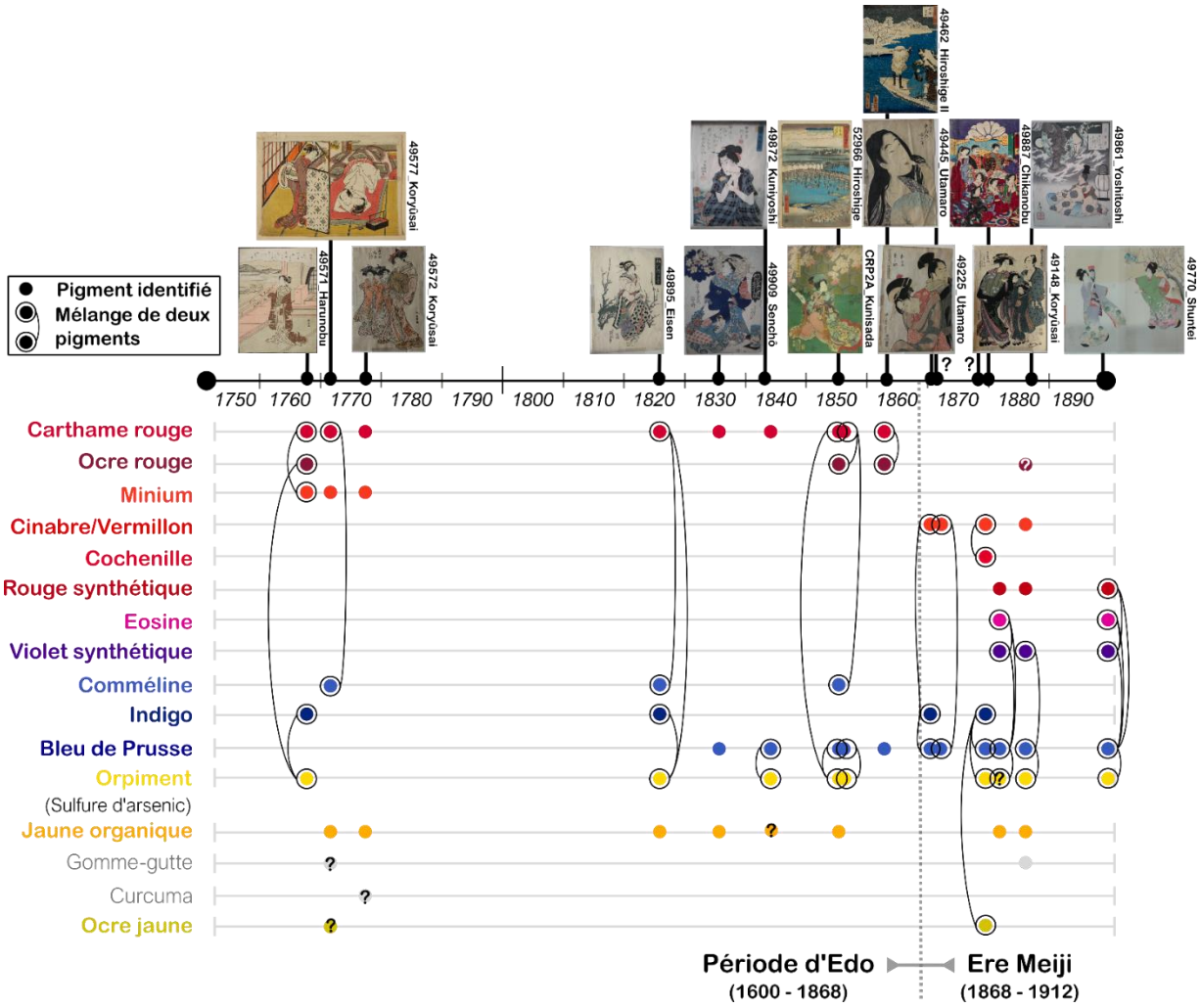


Figure IV.24. Récapitulatif schématique des différents pigments identifiés dans les 15 estampes étudiées (le triptyque de Kunisada du CRP2A est inclus), ainsi que des mélanges observés identifiés par les cercles et liaisons noires.

Du point de vue des rouges, plusieurs pigments et colorants sont utilisés au cours du temps. Le rouge de carthame est identifié sur toutes les estampes jusqu'aux années 1860. Il est employé seul (49572_Koryûsai par exemple) ou en mélange. Son aspect rouge rosé ou rouge brique, en fonction de la quantité de pigment employé, est modifié à plusieurs reprises par l'ajout d'un deuxième pigment rouge : du minium pour l'estampe 49571_Harunobu ou de l'ocre rouge pour obtenir un rouge plus profond (BDX_Kunisada ou 49462_Hiroshige II).

Trois types de pigments inorganiques ont également été identifiés dans les estampes : le minium pour trois des estampes les plus anciennes (49571_Harunobu, 49577_Koryûsai) ; de l'ocre rouge, toujours en mélange (carthame rouge ou orpiment) et du cinabre (ou vermillon)

pour les estampes les plus récentes. Pour ces dernières, l'emploi de cochenille et de rouge synthétique a également été mis en évidence. La cochenille est présente sur une réimpression d'une estampe de Koryûsai datant de l'époque Meiji, en mélange avec du cinabre (ou vermillon). Les rouges synthétiques à base d'aniline ou de naphtol ont été mis en œuvre sur les estampes les plus récentes du corpus étudié. Importés au Japon peu de temps après leur invention en Occident, ils sont rapidement intégrés dans les estampes.

Les jaunes ont posé plus de difficulté d'identification. Cette couleur est observée sur presque toutes les estampes étudiées. La plupart des impressions jaunes sont obtenues à partir de matériaux d'origine organique. L'orpiment, quant à lui, peut être employé seul (49571_Kuniyoshi), mais est surtout en mélange, principalement avec du bleu (indigo puis bleu de Prusse) afin d'obtenir du vert.

Concernant les résultats obtenus sur les estampes, trois remarques complémentaires à ces résultats peuvent être faites.

Du point de vue d'une éventuelle norme d'usage des matériaux et des couleurs

La palette de base de l'imprimeur compte au final quatre couleurs à partir desquelles il produit toutes les teintes désirées : noir, rouge, jaune, bleu. Le blanc est généralement obtenu en laissant le papier en réserve. Nous retrouvons, de manière pratique, le cadre des « Cinq couleurs » évoqué au chapitre 1. Cependant, il apparaît extrêmement hasardeux à partir de nos résultats de proposer un éventuel cadre théorique ou symbolique à l'usage de ces matériaux colorants. L'emploi des colorants rouges et violets synthétiques est reconnu pour être porteur d'un message de modernisation à l'ère Meiji. Il révèle les changements s'opérant dans la société japonaise de cette époque, balançant entre les traditions (le rouge et le violet étaient des couleurs importantes et symboliques, associées depuis la période Heian aux habits de l'aristocratie dans le *Kusagusa no some yôdo,* voir partie I.2.3.a) et le processus d'occidentalisation accéléré, qui intègre et promeut les nouveaux matériaux et les nouvelles technologies au progrès et à la modernité [Parmal, 2004 ; Almazán, 2015b].

L'identification de l'emploi de deux jaunes de prix très différents dans l'estampe 498618_Yoshitoshi, pour représenter des éléments distincts, pose également question sur une éventuelle signification autre que matérielle. Cependant il s'agit d'un exemple isolé.

Néanmoins, des usages normés de certains matériaux ressortent de cette étude. En effet, il apparaît clairement que le choix du type de jaune dépend de son usage et de la couleur finale obtenue. Les jaunes organiques sont employés exclusivement pour imprimer en jaune. Nous n'avons pas relevé de mélange impliquant un jaune organique. Au contraire, l'orpiment est presque uniquement utilisé en mélange avec du rouge ou avec des bleus (indigo, puis bleu de Prusse) pour obtenir la couleur verte.

Le même constat est fait pour les rouges : un pigment rouge de base est employé (carthame, vermillon, rouge synthétique en fonction des périodes). Il sert généralement pour toutes les teintes à partir de rouge, mélangé avec d'autres pigments suivant la couleur désirée (minium, ocre rouge, cochenille).

Du point de vue des informations d'ordre « chronologique » apportées par ces analyses

L'identification des matériaux peut aider à argumenter sur la réimpression supposée d'estampes. Ainsi, l'identification de bleu de Prusse ou de pigments habituellement utilisés à la fin du XIX^e^ siècle (vermillon, cochenille) permet de proposer des *terminus post quem* pour l'impression des *ukiyo-e* pouvant aider les historiens de l'art dans l'établissement d'une chronologie. Elle permet aussi d'éliminer la possibilité qu'il s'agisse d'un premier tirage.

L'identification des matériaux ne peut cependant pas répondre à toutes les questions. Par exemple, l'estampe 495725_Koryûsai est supposée être une réimpression très tardive. Les matériaux identifiés correspondent à des matériaux traditionnellement utilisés au Japon depuis plusieurs siècles. Ces résultats n'infirment pas la possibilité qu'il s'agisse d'un premier tirage, mais pas non plus d'une réimpression ultérieure, auquel cas cela pourrait témoigner d'une poursuite des pratiques traditionnelles d'impression. La mise en place d'un cadre chronologique par les historiens de l'art reste indispensable à notre travail.

Du point de vue de l'évolution des usages des matériaux

Une variation du nombre de matériaux utilisés a été constatée. En moyenne, cinq matériaux colorants sont employés (sans compter le noir) pour imprimer les estampes. Les plus récentes (après 1870) présentent des associations de couleurs plus complexes et un nombre de pigments/colorants mis en œuvre plus important (plus de cinq, sans compter le noir). Au contraire, les estampes imprimées entre 1820 et 1840 ne mettent pas en œuvre plus de cinq pigments. Cette période connaît une phase d'austérité, l'ère Tempô (1830 – 1843) qui a touché le milieu artistique nippon, dont la production des estampes. Des édits moraux et artistiques ont été émis pour restreindre l'impression des *ukiyo-e*, considérées comme des produits luxueux, en limitant notamment le nombre de couleurs et de pigments autorisés [Tinios, 2005 ; Takahashi, 1955]. Ce climat, peu propice à la diversification des matériaux colorants, peut expliquer dans une certaine mesure, cette palette encore plus limitée utilisée pour les estampes de cette époque.

Finalement, une chronologie générale de l'emploi des colorants et pigments dans les estampes *ukiyo-e* entre 1700 et 1900 est proposée en combinant les résultats obtenus avec ceux déjà publiés dans la littérature, recensés dans les chapitres 1 et 2 [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Zaleski *et al.,* 2018 ; Derrick *et al.*, 2017 ; Luo *et al.*, 2016 ; Winter, 2008 ; Connors *et al.,* 2005 ; Fitzhugh *et al.*, 2003 ; Feller *et al.,* 1984] (Figure IV.25).

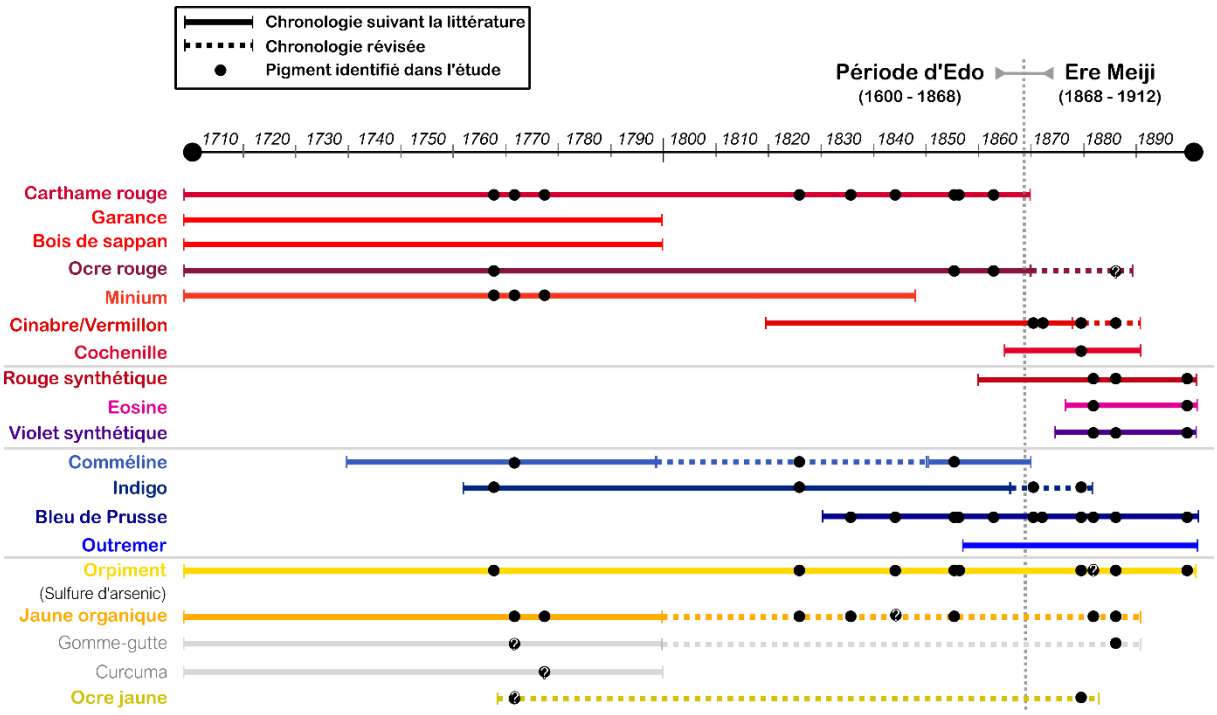


Figure IV.25. Frise chronologique synthétisant l'emploi des différents matériaux colorants suivant les résultats déjà publiés dans la littérature, augmentée des résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

La palette de l'imprimeur évolue au cours de ces deux siècles. Les pigments et colorants considérés comme traditionnels, utilisés dès les premières estampes imprimées (minium, ocre, rouge de carthame, orpiment, jaunes organiques, comméline, indigo) [Sasaki, 2005 ; Takahashi, 1955], sont employés jusqu'au début de la seconde moitié du XIXe siècle, autrement dit jusqu'à la fin de la période d'Edo.

Les changements sont réellement perceptibles durant le dernier quart du XIXe siècle et l'usage des colorants synthétiques, faciles à employer grâce à leur solubilité dans l'eau et leur fort pouvoir colorant, complètement adapté à l'impression. Certains pigments et colorants ne sont alors plus utilisés, comme la comméline ou le carthame. Les colorants synthétiques rouges et violets prévalent, mais sont mis en œuvre de la même manière que les anciens matériaux.

Concernant les jaunes, orpiment et jaune organique, ils sont utilisés sur toute la période de production des estampes sans changement majeur. Les difficultés de discrimination des jaunes organiques ne permettent pas d'affiner cette chronologie en fonction de la nature chimique des jaunes et donc de l'espèce de plantes desquelles ils sont extraits (gardénia, sophora, curcuma…). Jusqu'à présent aucune étude n'avait mis en évidence l'emploi d'ocre jaune dans les estampes. Comme l'orpiment, elle pourrait avoir été utilisée pendant une grande partie de la période de production des estampes.

Avec les méthodes d'analyses employées, il n'a pas été possible de faire la distinction entre orpiment naturel et orpiment synthétique. Cependant, d'après les travaux menés au Metropolitan Museum de New York spécifiquement sur l'orpiment utilisé dans les estampes [Luo *et al.*, 2016 ; Zaleski *et al.*, 2018], l'orpiment naturel a été employé jusque dans les années 1830. À cette époque commence la production d'orpiment synthétique en Chine et au Japon. L'orpiment synthétique, moins cher, remplace alors l'orpiment naturel.

Nous tenons à souligner que le résultat important obtenu dans le cadre de ces analyses est la mise en évidence de l'emploi presque systématique de mélanges de pigments. Finalement, l'emploi de pigment seul pour obtenir une couleur est une pratique moins fréquente que celles des mélanges. Par exemple, le violet correspond principalement à l'association de rouge de carthame et de bleu de comméline, tandis que le vert est obtenu à partir d'orpiment mélangé à un bleu, indigo pour les estampes les plus anciennes, puis bleu de Prusse à partir de son introduction dans les estampes après les années 1820.

Les nouveaux pigments importés, comme le bleu de Prusse, des rouges organiques (cochenille puis rouges synthétiques), n'ont donc pas remplacé immédiatement les anciens, mais ont élargi le nuancier de couleurs possibles. Les imprimeurs les ont certainement utilisés pour des raisons pratiques (accessibilités, besoins colorés, habitudes de travail transmises), économiques, mais aussi suivant les goûts du moment.

IV.2. APPORTS MÉTHODOLOGIQUES

Les analyses conduites ont permis d'apporter un nouvel éclairage sur l'emploi des matériaux colorants dans les estampes, mais également sur l'intérêt de mettre en œuvre la spectroscopie infrarouge, intégrée à une stratégie analytique comprenant plusieurs méthodes d'analyse. Si des difficultés et obstacles à la bonne interprétation des données en spectroscopie proche et moyen infrarouge ont été rencontrées, sur lesquels nous reviendrons dans un premier temps, la méthodologie proposée a été confrontée avec succès aux cas réels représentés par les *ukiyo-e*. Les apports de la spectroscopie infrarouge ont été évalués au regard des données obtenues avec la spectroscopie d'absorption dans le visible et la spectroscopie de fluorescence des rayons X. Une bonne complémentarité de ces trois méthodes pour l'application aux estampes japonaises ressort de cette étude de cas. Les mesures en proche et en moyen infrarouge se sont révélées pertinentes, en particulier dans la mise en évidence des nombreux mélanges.

IV.2.1. Limitations et difficultés rencontrées lors de l'analyse en spectroscopie infrarouge des estampes

a. Les contraintes de l'analyse *in situ*

Le chapitre III est focalisé sur le développement méthodologique de la spectroscopie infrarouge, essentiellement par la construction d'une base de données adaptée et la définition de paramètres d'acquisition optimaux pour l'analyse des estampes. Ce travail a été mené sur des références dont la composition était connue et maîtrisée. Une mise en application préalable, véritable phase de test, a été réalisée sur une estampe *ukiyo-e* en laboratoire (voir partie III.2). Ces mesures, toujours effectuées en laboratoire, sont toutefois mises en œuvre dans des conditions considérées comme les plus favorables, par rapport aux mesures en musée :

- L'estampe n'était pas montée sur un carton facilitant sa manipulation. Il a ainsi été possible de la plier en trois, suivant les plis séparant chaque panneau du triptyque, préexistant à son arrivée au laboratoire, afin de l'analyser par XRF ou par imagerie hyperspectrale. Cela n'a évidemment pas été possible sur les œuvres conservées au musée.
- L'estampe a pu être transportée entre les différents équipements dans des pièces adaptées aux analyses.
- Mais surtout, le temps d'accès à l'œuvre, donc le temps d'analyse, était illimité. Nous avions donc la possibilité de faire autant de points de mesure que nécessaire ou de revenir ultérieurement sur l'œuvre en cas de résultats lacunaires ou pour vérification.

Les conditions sont différentes en musée. Les estampes sont accessibles sur un temps restreint, ce qui limite fortement le nombre de points de mesure possibles, imposant de choisir rapidement les zones d'intérêt à analyser.

D'autre part, l'état de surface des estampes peut être variable. Par exemple, nous évoquions précédemment l'aspect duveteux des papiers de certaines estampes (partie IV.1.1.c). Dans ce cas une multitude de fibres se dresse à sa surface. Les spectres en proche infrarouge enregistrés sur ces estampes présentent un bruit plus important. Une des hypothèses d'explication à ce phénomène serait l'aspect de surface du papier de l'estampe. En positionnant la sonde du FT-NIR FORS à environ 5 mm de l'estampe, nous observons des fibres dans le champ lumineux émis par les 6 fibres optiques illuminatrices. La présence de ces fibres pourrait perturber le signal enregistré par la fibre collectrice et provoquer une partie du bruit noté sur les spectres.

Par ailleurs, certains détails présentaient une taille trop petite pour qu'ils puissent être analysés avec nos appareils. Certaines couleurs n'ont pas pu être analysées avec tous les appareils à cause de leur résolution spatiale insuffisante.

Une adaptation constante des paramètres d'acquisition

Les mesures *in situ* sont donc caractérisées par une constante adaptation aux conditions extérieures et à l'optimisation des paramètres suivant l'expérience des analyses précédentes. Les analyses conduites sur les estampes de la collection F. Torralba se sont déroulées en trois temps, par groupes, présentés dans le Tableau IV.3. Chaque série de mesures a permis d'affiner les paramètres d'acquisition, définis préalablement en laboratoire, en spectroscopie infrarouge afin d'acquérir les résultats de la meilleure qualité possible suivant le temps d'analyse imparti.

Tableau IV.3. Récapitulatifs des équipements employés pour analyser les divers groupes d'estampes et de certaines conditions d'analyses en spectroscopies infrarouges et imagerie hyperspectrale.

	Estampes étudiées	HSI VNIR & VNIR IQ	HSI SWIR	FT-NIR FORS	pFTIR
1	49572_Koryûsai 49895_Eisen 49225_Utamaro 49445_Utamaro 49148_Koryûsai	Moyenne de 10x10 pixels	x	30 scans	128 scans
2	49571_Harunobu 49909_Senchô 49872_Kuniyoshi 49861_Yoshitoshi		x	200 scans	200 scans
	49770_Shuntei		x	200 scans	x
3	49577_Korûsai 49462_HiroshigeII 49887_Chikanobu		Moyenne de 10x10 pixels	x	200 scans
	52966_Hiroshige[100]		x		

[100] Suite à un problème technique lors de l'acquisition, il n'a pas été possible d'exploiter les données enregistrées avec la caméra HSI SWIR sur cette estampe.

Le facteur temps

Le temps d'analyse est le paramètre primordial en condition *in situ*. Les méthodes portables mises en œuvre doivent permettre de réaliser les mesures rapidement. Il n'est généralement pas possible de mobiliser indéfiniment ni les œuvres ni les conservateurs et restaurateurs veillant à la préservation de ces objets. Les mesures à l'aide de caméras hyperspectrales, dans le visible ou le proche infrarouge, présentent l'avantage de ne durer que quelques minutes par œuvre, ce qui est le temps nécessaire pour réaliser un seul point d'analyse en FT-NIR FORS ou en pFTIR pour un spectre de 200 scans. Moins de scans réduit le temps d'acquisition, mais diminue le rapport signal sur bruit. Il n'a donc été possible de réaliser que quelques points sur chaque estampe avec ces deux appareils, au minimum un par couleur observée.

Ce facteur temps a donc eu des conséquences sur les possibilités de traitement statistique des données. Avec les appareils de mesure ponctuelle (FT-NIR FORS, pFTIR) cinq à quinze spectres ont été acquis par estampe, un nombre bien adapté à une interprétation spectre par spectre en comparaison avec une base de données, mais insuffisant pour des traitements chimiométriques. En effet, la construction de modèles robustes pour obtenir des résultats représentatifs nécessite un nombre de spectres plus important. Les essais de traitements statistiques pour extraire des données utiles à l'interprétation des spectres en proche infrarouge (voir partie III.2.2.c et d) n'ont donc pas pu être appliqués avec succès sur les données en proche infrarouge relatives aux estampes. L'imagerie hyperspectrale représente dans ce cas une très bonne solution puisqu'en très peu de temps il est possible d'acquérir plusieurs milliers de spectres (1 spectre par pixel). L'arrivée tardive de la caméra HSI SWIR au cours du projet n'a pas permis de mener à bien les traitements envisagés au cours du chapitre III. Mise en œuvre sur le troisième groupe d'estampes, une première approche de traitement a été faite sur l'estampe 49571_Harunobu (voir Annexe 5). Elle semble prometteuse pour extraire certaines informations spectrales (mise en évidence de certains pigments, distinction de zones dégradées) et aller plus loin dans l'interprétation des données.

b. Les difficultés d'interprétation des données

Les limites intrinsèques aux méthodes

Outre l'aspect pratique des contraintes d'analyse en musée et/ou spécifique aux objets, plusieurs difficultés relatives aux méthodes spectroscopiques dans l'infrarouge ont pu limiter l'interprétation des données et la bonne identification des matériaux.

Les spectres enregistrés en proche et moyen infrarouge sur les estampes présentent les mêmes difficultés d'interprétation que celles rencontrées sur les spectres des matériaux et des nuanciers de référence enregistrés au laboratoire, à savoir :

- La superposition des signatures spectrales du support papier et des matériaux colorants. Comme cela a été proposé dans le chapitre III, il a été possible dans certains cas de contourner ce problème en effectuant des soustractions spectrales (Figure IV.11) ou en dérivant les spectres (Figure IV.22) pour mettre en évidence certaines bandes cachées par le signal du papier.
- La similitude de la signature de plusieurs matériaux colorants, notamment organiques, qui rend quasiment impossible leur discrimination. Ce problème a été rencontré dans l'étude des colorants organiques jaunes. La présence de certaines bandes est commune à plusieurs jaunes organiques (curcuma et *amur cork tree* par exemple). Cet inconvénient est plus perceptible en proche infrarouge, car les bandes d'absorption sont assez larges et localisées à peu près aux mêmes nombres d'onde, notamment pour les matériaux organiques. Les différences entre chaque matériau se jouent au niveau des décalages des maxima d'absorption, difficiles à identifier dans le cas d'un mélange. L'étude des spectres bruts dans le moyen infrarouge s'est donc avérée plus informative pour identifier les matériaux organiques et les mélanges.
- Les limites de détection ont également été envisagées lors de la phase de développement méthodologique sur deux pigments bleus, indigo et bleu de Prusse (voir partie III.1.2.b). En reprenant les résultats obtenus sur les estampes, nous avons constaté que de nombreux matériaux colorants sont d'origine organique. Or, les colorants organiques disposent généralement d'un fort pouvoir colorant. Il faut très peu de quantité de matière pour obtenir une teinte vive. Les limites de détection des spectromètres dans l'infrarouge employés ont pu être atteintes pour certaines zones colorées. Il est toutefois compliqué d'en évaluer l'incidence sur les spectres par rapport aux deux limitations citées précédemment : dans les trois cas, les bandes relatives aux matériaux colorants sont très difficilement discriminées, voire ne sont pas observées.

À propos des mélanges et de la construction d'une base de données adaptée

Ces trois difficultés se sont certainement combinées sur les résultats obtenus. En effet, de nombreux mélanges ont été mis en évidence sur les estampes impliquant deux à trois matériaux colorants. Nous avions envisagé cette possibilité en constituant les nuanciers de référence par la préparation de plusieurs mélanges mentionnés dans la littérature (voir Tableau I.5) et en mélangeant deux pigments à parts égales, sans prendre en compte diverses proportions de pigments. Or excepté les mélanges de bleu (indigo ou bleu de Prusse) avec de l'orpiment ou celui de comméline et de carthame, les autres mélanges n'ont pas été identifiés tandis que d'autres ont été employés par les imprimeurs (carthame + ocre rouge, carthame + orpiment, carthame + indigo + bleu de Prusse, carthame + bleu de Prusse + noir, bleu de Prusse + colorants synthétiques, etc.). Ces mélanges se sont finalement avérés nombreux,

variés et plus complexes que prévu. La base de données s'est donc rapidement trouvée limitée puisqu'un important nombre de cas de figure n'avait jamais été rencontré.

Cela a, par exemple, constitué une limite pour appliquer la classification SAM sur l'estampe Sakura (voir partie III.2.2.d.ii) afin d'observer la répartition des matériaux. En utilisant toute la base de données, le résultat obtenu ne fournissait aucune attribution correcte des diverses zones colorées (Figure III.61) même pour le bleu de Prusse qui présente pourtant des bandes caractéristiques. Une liste plus restreinte de pigments plausibles a donc été appliquée à laquelle ont été ajoutés les spectres du bleu de Prusse à différentes concentrations pour améliorer la classification. Cela prouve l'influence non négligeable de la concentration des pigments, mais aussi de la construction d'une base de données prenant en compte un grand nombre de cas de figure (pigment seul, à plusieurs concentrations ; divers mélanges, à différentes proportions de pigments).

Un autre exemple illustrant l'importance de compléter la base de données initiale et de disposer d'une bonne connaissance des limites de détection est l'identification du mélange de bleu de Prusse et d'indigo dans l'estampe 49225_Utamaro (Figure IV.26.a). Les résultats en moyen infrarouge ont permis l'identification de bleu de Prusse, certainement présent en très petite quantité puisque sa bande caractéristique à 2090 cm^{-1} est peu intense (Figure IV.26.b). Les résultats dans le visible indiquent quant à eux la présence d'indigo (maximum d'absorption à 660 nm), dont la signature n'est pas identifiée sur les spectres en proche et en moyen infrarouge (Figure IV.26.c).

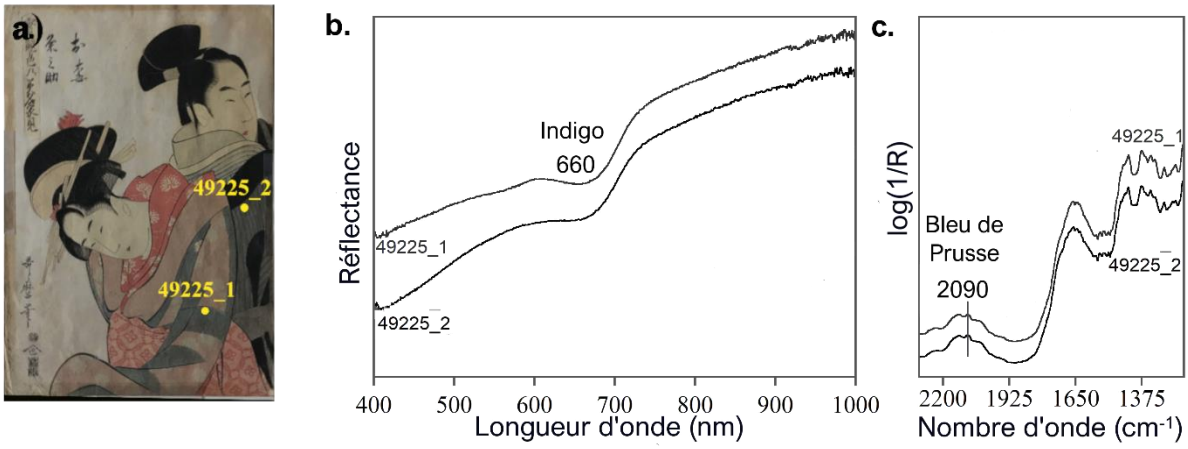


Figure IV.26. Identification du mélange indigo + bleu de Prusse sur l'estampe 49225_Utamaro : a. localisation des points d'analyse ; b. spectres HSI VNIR ; b. spectres pFTIR.

Le mélange indigo-bleu de Prusse à différentes proportions a fait l'objet d'une étude plus approfondie grâce à la constitution d'un nuancier de référence (voir la partie III.1.2.b.iii). Les résultats sur l'estampe d'Utamaro présentent cependant des différences par rapport à ceux obtenus sur le nuancier de référence. En effet, les spectres MIR permettent l'identification de

bleu de Prusse, sans doute présent à une concentration assez basse (très faible intensité de la bande à 2090 cm^{-1}). Le signal de l'indigo est toujours identifiable sur le spectre HSI. Cependant, selon les résultats de références, si le bleu de Prusse est présent en très petite quantité dans le mélange, les bandes de l'indigo devraient être distinguées. Dans ce cas, la couche de bleu est très transparente, donc très fine. L'indigo est certainement employé en très petite quantité également pour obtenir cette teinte. Suivant les proportions étudiées sur le nuancier de référence de l'indigo (voir la partie III.1.2.b.i), il n'est plus détecté pour une concentration inférieure ou égale à 50 mg/mL, ce qui est probablement le cas dans ce mélange de bleus. Cette étude de cas démontre la nécessité de combiner les résultats de plusieurs méthodes d'analyse. Si seule la spectroscopie dans le visible ou la spectroscopie infrarouge avait été utilisée, le mélange n'aurait pas pu être identifié et une attribution partielle aurait été proposée. De plus, il apparaît important de connaître les limites de détection pour les différents matériaux susceptibles d'être présents et l'importance de combiner les méthodes d'analyses complémentaires (sans spectroscopie dans le visible ou l'infrarouge, l'un ou l'autre des pigments n'aurait pas été identifié). Elle prouve aussi qu'il est nécessaire d'envisager plusieurs mélanges de pigments, à différentes proportions, afin de disposer des bons spectres de référence, surtout dans l'optique du traitement de données de l'imagerie hyperspectrale.

Les analyses sur les estampes ont donc permis d'éprouver la spectroscopie en proche et moyen infrarouge et d'en déterminer les limites pour une étude de cas *in situ*. Les limites déjà identifiées sur les références étudiées en laboratoire se sont confirmées, mais les solutions qui avaient alors été proposées ont permis d'interpréter les données. Les analyses sur les estampes et l'identification de très nombreux mélanges ont toutefois mis en avant l'importance de la construction *a priori* de la base de données et, finalement, de l'intérêt de l'enrichir *a posteriori* suivant les cas de figure rencontrés sur les objets étudiés (types de mélanges notamment).

Néanmoins, cette limite n'a pas pour autant empêché l'identification des divers matériaux colorants en infrarouge, mais elle l'a peut-être rendue plus ardue. L'étude a cependant permis de démontrer la très bonne complémentarité de la spectroscopie infrarouge avec les autres méthodes employées et de valider la stratégie analytique proposée.

IV.2.2. Application de la spectroscopie infrarouge : quels apports ?

Du point de vue méthodologique, nous pouvons souligner la très bonne complémentarité des différentes gammes spectrales (du visible au MIR) mises en œuvre qui n'identifient pas exactement les mêmes pigments et colorants. Cette complémentarité s'est avérée très précieuse face au nombre important de mélanges employés dans les estampes. Sans l'une ou l'autre méthode, il aurait été facile de passer à côté de certains composants de ces mélanges.

Rappelons que la spectroscopie de réflectance dans le visible et la spectroscopie XRF ont également des limites.

La spectroscopie XRF permet de mettre en évidence la présence d'éléments à partir du sodium (Na). Elle n'est donc pas adaptée à l'identification d'éléments légers, qui sont les principaux éléments chimiques composants les molécules organiques (H, O, C). Dans le cas de l'analyse de colorants ou pigments organiques, la spectroscopie XRF s'avère donc inutile.

Les mesures dans le visible ont constitué une très bonne approche préalable pour une première proposition d'attribution des composés présents. Cependant, en cas de mélanges ou en fonction de la quantité de pigment, les spectres peuvent présenter des décalages de bandes rendant plus complexe l'attribution de la signature spectrale (voir par exemple la modification des spectres visibles du bleu de Prusse en fonction de la quantité de pigment utilisé, partie III.1.2.b.ii).

Complémentarité des mesures ponctuelles et des informations spectrales

Le tableau suivant fournit un exemple du type d'informations complémentaires obtenues avec les différentes méthodes mises en œuvre pour analyser les estampes. Plusieurs cas de figure se sont ainsi présentés :

- La spectroscopie infrarouge n'a pas permis d'aider à l'identification des matériaux colorants et seule la combinaison des données dans le visible et en XRF ont permis d'obtenir des résultats (lignes surlignées en bleu), voire parfois seulement les mesures en XRF (ligne en gris). Dans la majorité des cas où la spectroscopie dans le proche et le moyen infrarouge n'a pas fourni d'information, il s'agissait de composés n'ayant pas de bandes d'absorption dans ces deux gammes (orpiment, vermillon, minium, oxyde de fer).
- Les lignes du tableau surlignées en vert illustrent le cas idéal où les trois méthodes fournissent des résultats convergents. Ainsi pour le bleu ou le rouge de l'estampe 49909_Senchô, les trois méthodes ont respectivement identifié la présence de bleu de Prusse (signature spectrale correspondant aux références dans le visible et le proche et le moyen infrarouge, identification du fer en XRF) et du rouge de carthame (signature spectrale correspondant aux références dans le visible et spécifique d'un rouge organique dans le moyen infrarouge, aucun élément détecté en XRF indiquant l'emploi d'un matériau organique). Le même constat est établi pour le vert foncé de l'estampe 49861_Yoshitoshi où le mélange d'orpiment et de bleu de Prusse est suspecté dans le visible (spectre de référence du mélange identique), la présence du bleu de Prusse est confirmée par spectroscopie infrarouge (l'orpiment n'a pas de bandes d'absorption caractéristiques en PIR et en MIR) et la XRF confirme la présence des éléments chimiques caractéristiques de l'orpiment (As_2S_3).

- Les lignes surlignées en rouge indiquent les cas où les résultats obtenus dans le proche ou le moyen infrarouge se sont avérés indispensables pour identifier correctement les matériaux colorants. Dans certains cas, il s'agit des seules informations disponibles (cas de la gomme-gutte ou du gris pour l'estampe 49861_Yoshitoshi) du fait des limitations des autres méthodes (présence de composés organiques non détectables en XRF ; pour le gris, le visible ne fournit pas d'information du fait de la présence du noir, le spectre présente alors un faible niveau de réflectance). Dans d'autres cas, les informations dans le proche et moyen infrarouge sont complémentaires avec les résultats des autres méthodes : identification de la présence d'un composé organique en mélange avec un pigment inorganique (rose de l'estampe 49571_Harunobu), identification d'un composé supplémentaire (mise en évidence d'un mélange : présence du bleu de Prusse en mélange avec un violet synthétique dans l'estampe 49861_Yoshitoshi) et enfin rejet de l'hypothèse d'un mélange suite aux résultats obtenus dans le visible (problème des décalages de bandes en fonction de la proportion du pigment, exemple du bleu clair obtenu à partir de bleu de Prusse dans l'estampe 49909_Senchô).

Les mesures par spectroscopie de réflectance dans le visible et par XRF fournissent une très bonne première approche des matériaux colorants et permettent d'identifier ou de suspecter la présence de nombreux pigments et colorants. Cependant, ces attributions peuvent s'avérer incomplètes, voire erronées : suspicion d'un mélange là où il n'y en a pas ou non identification de composés. Dans ce cas, les mesures en spectroscopie dans le proche et moyen infrarouge ont permis d'affiner et de rectifier certaines interprétations. Par ailleurs, pour certains cas, la spectroscopie dans le moyen infrarouge a été la seule méthode capable de fournir des informations spectrales permettant de proposer une attribution des composés en présence (notamment pour les jaunes organiques).

Tableau IV.4.Exemple de la complémentarité des résultats sur trois estampes de la collection F. Torralba en spectroscopie dans le visible, spectroscopie PIR et MIR et spectroscopie XRF (pour les résultats XRF, le tiret « - » indique qu'aucun élément n'a été détecté).

Estampe (Date estimée)	Couleur analysée	HSI VNIR (*nm*)	FT-NIR FORS (*cm⁻¹*)	FTIR (cm⁻¹)	XRF	Attributions
49571_Harunobu (1767-1768)	Vert	Indigo *(660ª)*			As, S	Indigo + orpiment
	Gris	Indigo *(660ª)*				Indigo + Encre noire (?)
	Marron	Ocre *(580ⁱ)*	Ocre *(11000-8000)*		As, S, Fe	Orpiment + Ocre
	Rose	Minium (560ⁱ)	Rouge organique *(4330)*	Carthame *(2960, 2920, 2850, 1740ép)*	Pb	Minium + Carthame rouge
49909_Senchô (années 1830)	Bleu clair	Bleu de Prusse mélangé ? *(490ʳ)*	Bleu de Prusse *(11000-7500)*	Bleu de Prusse *(2090)*	Fe	Bleu de Prusse
	Bleu foncé	Bleu de Prusse *(455ʳ)*	Bleu de Prusse *(11000-7500)*	Bleu de Prusse *(2090)*	Fe	Bleu de Prusse
	Rouge	Carthame *(530ª)*		Rouge organique *(1595 [ép.])*	-	Carthame rouge
	Jaune				-	Jaune organique
49861_Yoshitoshi (1886)	Bleu clair	Bleu de Prusse mélangé ? *(490ʳ, 690ª)*	Bleu de Prusse *(11000-8000)*	Bleu de Prusse *(2090)*	Fe	Bleu de Prusse
	Bleu violet	Violet synthétique + ? *(500ʳ, 585ª, 620ⁱ)*	Bleu de Prusse *(11000-8000)*		-	Violets synthétiques + Bleu de Prusse
	Gris			Bleu de Prusse *(2090)*		Bleu de Prusse (dilué) + Encre noire (?)
	Vert foncé	Orpiment + Bleu de Prusse *(525ʳ, 690ª)*	Bleu de Prusse *(11000-8000)*	Bleu de Prusse *(2090)*	As, S	Bleu de Prusse + Sulfure d'As
	Marron	Ocre ? *(570ⁱ)*			Fe, (As)	Encre noire (?) + oxydes de Fe (?) + traces of Sulfure d'As
	Jaune clair			Gomme-gutte *(1740, 1598 [ép.])*		Gomme-gutte
	Jaune foncé				As, S	Sulfure d'As synthétique (?)
	Rose visage homme	Ocre ? *(565ⁱ)*			(Fe)	Oxyde de fer (?)
	Sceau rouge	Minium ou vermillon ? *(585ⁱ)*			Pb, (Ba)	Minium
	Rouge foncé kimono	Rouge synthétique (azoïque) *(610ⁱ)*			Ba, S	Rouge synthétique (azoïque) +$BaSO_4$ (?)

Remarques préliminaires sur les apports de l'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge

Jusqu'à présent seuls les résultats obtenus à partir des mesures ponctuelles sur les estampes ont été évoqués. Comme nous l'avons mentionné précédemment, les analyses en imagerie hyperspectrale n'ont pu être conduites qu'à la fin de ce travail, sur quelques estampes.

Bien que limitée, une première évaluation peut être dressée à propos de l'application de ce type de mesure sur les estampes. L'apport des mesures spectrales dans cette gamme est identique à celle du FT-NIR FORS puisqu'il y a peu de perte d'information spectrale entre les mesures ponctuelles et les mesures en mode hyperspectral, malgré la différence de résolution spectrale (voir partie III.1.2.a.iv). La rapidité d'acquisition en imagerie hyperspectrale d'un très grand nombre de spectres en très peu de temps représente cependant un apport important en proche infrarouge, au vu de la difficulté d'interprétation des données et de l'application de traitements statistiques préconisée.

De manière générale, la spectroscopie dans le proche infrarouge reste moins informative que dans le moyen infrarouge (bandes plus larges, superpositions des bandes spectrales empêchant la discrimination des divers composés). Cependant des informations peuvent être extraites des spectres par différents traitements et l'imagerie peut constituer un formidable outil d'interprétation et de visualisation des données, complémentaires à l'imagerie hyperspectrale dans le visible (localisation des composés organiques, cartographie de certains pigments et colorants disposant de signatures très caractéristiques dans le proche infrarouge comme le bleu de Prusse, etc.).

Synthèse des apports des spectroscopies en proche et moyen infrarouge intégrées à la méthodologie globale appliquée aux estampes japonaises.

La spectroscopie infrarouge, dans les deux gammes considérées, permet d'apporter de nombreuses informations sur les matériaux des estampes japonaises. Dans notre stratégie analytique, elle s'est révélée indispensable et incontournable pour identifier, affiner, mais également compléter la caractérisation des composés colorants en présence dans les impressions des estampes *ukiyo-e*, comme le résume la Figure IV.27.

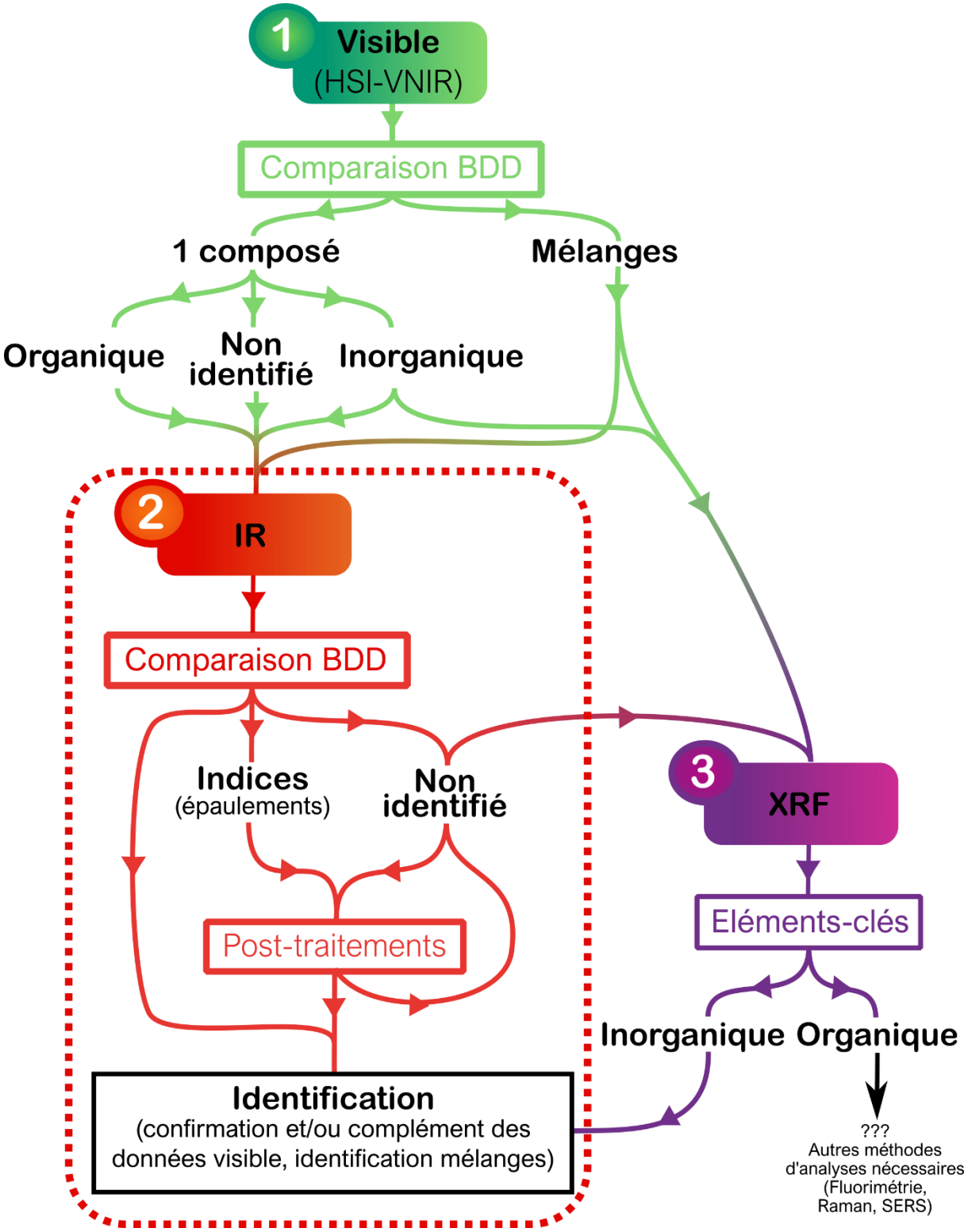


Figure IV.27. Représentation schématique des apports de la spectroscopie infrarouge (proche et moyen infrarouge) à la stratégie analytique globale appliquée aux estampes.

La spectroscopie dans le moyen infrarouge présente une très bonne complémentarité avec les analyses dans le visible et en XRF. Elle permet d'identifier avec certitude de nombreux pigments inorganiques (dont le bleu de Prusse omniprésent) et de mettre en évidence la présence de composés organiques, voire de les identifier. Cette capacité s'est avérée très utile pour affiner la caractérisation de certains jaunes organiques, qui ne sont pas identifiables dans le visible ou en XRF. Les résultats sur les mélanges ont également démontré que se limiter aux mesures dans le visible pouvait être hasardeux pour la bonne attribution des spectres et qu'il était nécessaire de combiner ces résultats avec les données infrarouges. Par ailleurs, la spectroscopie XRF, utile pour confirmer la présence de composés organiques suspectés en visible et en infrarouge, ne met en évidence que des éléments chimiques. Seule une méthode de spectroscopie moléculaire, l'infrarouge, en l'occurrence, ou la spectroscopie Raman, permet d'assurer la présence d'un composé. Par exemple, la présence de fer en analyse élémentaire peut indiquer l'emploi de bleu de Prusse ou d'ocre rouge. Dans l'hypothèse d'un mélange des deux, la méthode se trouve rapidement limitée alors que la spectroscopie infrarouge permet une distinction des deux composés.

Ce travail a fait l'objet de plusieurs communications scientifiques ou grand public et un article a été proposé pour publication :

Articles

- Biron, C., Mounier, A., Pérez-Arantegui, J., Le Bourdon, G., Servant, L., Roldán, C., Almazán, D., Diez-de-Pinos, N., Chapoulie, R., Daniel, F., 2019a. Colours of the 'Images of the Floating World'. Non-invasive analyses of japanese ukiyo-e prints (18th and 19th centuries, F. Torralba collection, Museum of Zaragoza, Spain), Soumis à *Microchemical Journal* (en révision)

Communications

- C. Biron, A. Mounier, G. Le Bourdon, L. Servant, R. Chapoulie, F. Daniel, 2019. Les couleurs des « images du monde flottant ». Analyses non-invasives d'estampes japonaises ukiyo-e (18e et 19e siècles, collection F. Torralba, Musée de Saragosse, Espagne) [Communication orale], XXIIe colloque du GMPCA (9-12.05.2019), Montréal, Canada
- C. Biron, J. Pérez-Arantegui, A. Mounier, B. Rabehl, A. Gil, F. Daniel, C. Roldán, D. Almazán, N. Díez-de-Pinos, 2019. Non-invasive multi-analytical approach to characterize traditional and new pigments in Japanese woodblock printings: new contributions to the insight of oriental materials [Poster], Technart 2019 (7-10.05.2019), Bruges, Belgique
- C. Biron, 2018. Organic dyes and pigments in ukiyo-e prints. Identification by chemical analyses [Conmmunication orale] (9.06.2018), Villa Kujoyama, Kyoto, Japon
- C. Biron, 2018, « Les images du monde flottant » : Produire et imprimer la couleur dans les estampes japonaises ukiyo-e (XVIIIe – XIXe siècle) [Communication orale], Journée des Doctorants de la Fédération des Sciences Archéologiques de Bordeaux « Savoir-faire : transmission et innovation à travers le geste » (15.05.2018), Bordeaux, France

PERSPECTIVES

Le travail mené au cours de ces trois ans de thèse a permis d'apporter de nombreux éclairages sur l'usage des matériaux colorants au Japon dans cette période particulière d'ouverture, de transformation sociale et politique de l'époque d'Edo et de l'ère Meiji et sur les apports de la spectroscopie infrarouge et de l'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge. Ce domaine de recherche en physique (spectroscopie et sciences moléculaires) connaît un fort développement dans l'art et tout particulièrement sur les œuvres peintes pour leur étude pour répondre, entre autre, à ces questions techno-culturelles. Il était prévisible dans un sujet aussi vaste que les questionnements et perspectives de recherche qui devaient émerger seraient abondants.

Une approche analytique non invasive a été proposée dans le cadre de cette étude et les résultats obtenus avec les différentes méthodes sur les estampes se sont avérés complémentaires. Ils ont mis en évidence l'évolution de la palette des imprimeurs sur ce corpus d'estampes qui couvre 150 ans (1760 – 1900) de production d'*ukiyo-e*. Il s'agit de la seule étude, rédigée en langue occidentale, proposant une identification de tous les types de matériaux colorants (toutes couleurs et tous types) dans les estampes *ukiyo-e* sur presque toute la période de production des estampes imprimées *nishiki-e*[101].

Plusieurs points ont été mis en avant ou éclaircis par ce travail. Nous avons initialement proposé une liste des matériaux colorants disponibles au Japon à ces époques et de leur emploi à partir des textes et études précédentes menées sur les peintures, les textiles teints et les estampes *ukiyo-e*. Les textes mentionnent épisodiquement des couleurs ou des matières premières utilisées pour obtenir certaines teintes, mais rares sont les informations pratiques sur leur préparation ou leur usage, à l'exception des manuels de peintures qui fournissent quelques normes d'application des couleurs et des matériaux colorants en fonction des types de représentations (oiseaux, plantes, paysages…).

La palette de l'imprimeur est finalement réduite à une dizaine de matériaux colorants. Elle ne comprend pas tous les pigments pourtant mentionnés dans les textes sur la peinture (azurite, malachite, vert-de-gris, blanc de plomb par exemple). Pour les estampes les plus anciennes, les matériaux sont principalement d'origine naturelle et organique. Le rouge de carthame, le bleu de comméline, d'indigo ou les jaunes organiques sont fréquemment employés et correspondent aux pigments et colorants mentionnés dans les textes.

[101] Pour les références bibliographiques relatives à la question, voir les chapitre I (partie I.3) et chapitre II (partie II.1).

Après les années 1830, des changements interviennent avec l'intégration du bleu de Prusse dans la palette. Cependant, les pigments et colorants « traditionnels » restent utilisés suivant les pratiques antérieures à l'usage du bleu de Prusse.

Une révolution plus profonde a lieu lors de l'ouverture économique du pays et au passage à l'ère Meiji, dans les années 1860. Les recours aux anciens pigments (carthame, comméline, indigo) disparaissent progressivement. Dans un premier temps, ils laissent la place à des pigments anciennement connus (vermillon, cochenille), mais dont l'importation était difficile voire impossible avant l'ouverture du pays. Rapidement les nouveaux colorants synthétiques issus de l'industrie chimique naissante (aniline, naphtol) remplacent tous les rouges utilisés auparavant et permettent de nouvelles teintes violettes.

Les résultats ont surtout mis en évidence la complexité des compositions des couleurs imprimées. Les palettes sont souvent restreintes à quelques pigments (parfois deux ou trois seulement), mais de nombreux mélanges sont effectués pour obtenir de multiples nuances. Cet usage se poursuit et s'amplifie jusqu'à la fin du XIX^e^ siècle puisque la palette de pigments et colorants employés s'élargit et que les mélanges se multiplient. Malgré l'évolution des matériaux et des teintes, certaines normes relatives à l'emploi des pigments semblent se dégager et se perpétuer.

Du point de vue des estampes et de leur étude, ce travail représente donc une première approche globale qui s'est révélée probante. Le choix du corpus (16 estampes au total) s'est révélé judicieux même s'il peut être considéré comme assez restreint pour proposer une compréhension globale de la production des *ukiyo-e* et de l'usage des matériaux. Notre objectif principal consistait à valider une méthodologie et de fournir des résultats exploitables. Ce protocole bien établi offre désormais la possibilité d'étendre le corpus à des estampes bien datées et produites notamment entre 1780 et 1820, puisqu'il s'est avéré que les estampes étudiées datées de cette période sont au final des réimpressions plus tardives. Le choix chronologique est de première importance. Sans date précise, il est difficile de contextualiser les matériaux identifiés, ce qui limite en partie l'interprétation possible de l'usage des matériaux colorants. Une deuxième orientation du choix des estampes pourrait être guidée par les éditeurs ayant commandé les estampes. Il est rare d'avoir accès aux noms des imprimeurs. En revanche, les éditeurs, dont les cachets sont imprimés sur les estampes, sont décisionnaires dans les matériaux engagés dans la production des *ukiyo-e*, puisqu'ils les financent. Il serait par conséquent instructif de mener une étude sur les pratiques en fonction des éditeurs : y a-t-il une homogénéité des palettes significative ou non ?

Du point de vue méthodologique, la plupart des identifications de pigments et colorants ont été basées sur la spectroscopie de réflectance dans le visible, dont les résultats ont été

confirmés et complétés par spectroscopie infrarouge, ou la fluorescence de rayons X pour les matériaux n'ayant pas de signature dans l'infrarouge. En combinant ces méthodes, tous les composés inorganiques ont été identifiés, y compris dans le cas de mélanges. Concernant les matériaux organiques, largement employés dans les *ukiyo-e*, les résultats sont également concluants notamment pour les zones rouges et bleues. Les jaunes organiques sont détectés, mais leur discrimination reste complexe. Tout l'intérêt de l'emploi de la spectroscopie infrarouge s'est révélé dans ce cas puisque c'est la seule méthode qui a permis d'améliorer l'identification des colorants jaunes. Les premiers tests en imagerie hyperspectrale dans le domaine du proche infrarouge (SWIR) se sont avérés féconds et doivent être poursuivis. La possibilité de réaliser des mesures *in situ* sur les estampes en un temps très court (quelques minutes) a été démontrée. Le réel défi réside dans la phase beaucoup plus longue et complexe du traitement des données et la mise en place d'algorithmes spécifiques pour faire ressortir les bandes propres aux colorants et non aux supports, couches préparatoires ou autre.

Plusieurs pistes sont à explorer pour mettre au point un post-traitement des données efficient. La première, qui nous est apparue lors des premiers tests de classification, est l'amélioration de la base de données de référence afin de mieux concorder avec les mélanges mis en évidence sur les estampes.

La deuxième approche proposée est la transposition aux données de l'imagerie hyperspectrale, des traitements chimiométriques testés sur les mesures ponctuelles par spectroscopie FT-NIR FORS. Concernant les analyses en composantes principales, il est important de comprendre ce que discriminent les différentes composantes principales et de relier cette information aux données chimiques. La compréhension et l'interprétation des images en fausses couleurs recombinées à partir des composantes principales en seront améliorées. D'autre part, le prétraitement des spectres (dérivation, normalisation, etc.) sera un élément important à développer sous le logiciel de traitement d'image ENVI qui, pour l'instant, ne prévoit pas ces fonctionnalités. D'autres types de traitements chimiométriques pourraient s'avérer prometteurs tels que la PLS-DA (Partial Least Square – Discriminant Analysis). Cependant, cette méthode reposant sur la construction de modèles prédictifs, ils nécessitent d'acquérir des bases de données de références dont les compositions sont strictement connues et variées afin de construire le modèle le plus robuste possible. Il est donc important de souligner la nécessité absolue de constituer une base de données spécifique exhaustive dans le but de proposer des traitements en chimiométrie adéquats.

Il nous apparaît important de faire une remarque à propos de ces traitements. La multiplication des données nous oblige à nous former à ce type de traitement. Or il semble primordial d'avoir une approche réflexive sur l'application de ce genre d'outils ainsi que sur la complexité et le temps nécessaire à leur mise en œuvre. Notre approche du traitement de

données a permis d'utiliser des techniques chimiométriques de base, relativement simples à mettre en œuvre. Des études récentes ont proposé des procédures plus poussées, combinant plusieurs étapes de traitements (ACP, PLS-DA, *clustering*, etc.), afin d'automatiser l'identification des divers composés dans les peintures et d'exploiter les techniques d'imagerie spectrale. Néanmoins, comme le souligne Grabowski *et al.* (2018), pour chaque application et pour chaque type d'objet étudié des limitations sont rencontrées et de nouveaux algorithmes spécifiques doivent être développés. Après avoir appliqué, de manière simple, ces traitements, des limites en compétences sont apparues nécessitant une formation spécifique, notamment en codage informatique. Ils ne relèvent pas de la méthode de routine. Une adaptation permanente aux objets analysés est essentielle. La mise en place de procédures trop complexes et « chronophages » peut constituer un frein à l'exploitation des données. En effet, elle peut déconnecter l'information interprétée de l'information utile initiale relative aux matériaux dans les objets analysés. Un travail important reste donc à mener.

Par ailleurs, la question des effets du vieillissement n'a été que peu abordée au cours de cette étude en raison du très bon état de conservation des estampes étudiées. Il a pu être mis en évidence par les analyses. Toutefois, le nombre important de colorants et pigments organiques, connus pour être sensibles à la lumière et/ou à l'humidité, incite à envisager de mener une étude de vieillissement de ces matériaux, avec pour objectif d'enrichir nos bases de données et d'améliorer les capacités de détection des différents matériaux organiques.

La possibilité d'appliquer la méthodologie, développée dans le cadre de ce projet sur les *ukiyo-e*, à d'autres œuvres est envisagée. Le caractère non invasif et portable des équipements permet de considérer de nombreuses études de cas afin de répondre à des questions matérielles spécifiques sur des documents graphiques similaires aux estampes. Le réseau de chercheurs mobilisés ou contactés lors de cette étude a ouvert de nouveaux questionnements, sur les *ukiyo-e* et sur d'autres types d'estampes japonaises datant de la même époque. Un nouveau projet pourrait ainsi voir le jour sur l'identification des matériaux colorants employés dans les estampes japonaises *ôtsu-e*. Elles sont apparues au XVII^e^ siècle, au début de la période d'Edo (1603-1868). Ces images populaires, à thématique bouddhique, étaient produites dans la ville d'Ôtsu et ses environs et vendues aux pèlerins. Mettant en œuvre diverses techniques d'impression (pochoirs, tampons encreurs) et de peinture, elles n'avaient pas vocation à durer ni à être conservées. Les matériaux utilisés étaient donc réputés de mauvaise qualité. À ce jour, aucune étude n'a été menée pour identifier les matériaux et confirmer cette hypothèse.

Outre les applications directes, le travail de perfectionnement et d'adaptation de la méthodologie non invasive pour l'identification des matériaux colorants à l'aide d'appareils portables se poursuit à l'IRAMAT-CRP2A. Un projet de recherche portant sur l'analyse des teintures mises en œuvre dans des tapisseries issues de la manufacture d'Aubusson (Creuse,

France) a démarré en septembre 2019. Les problématiques d'identification des matériaux colorants organiques sont un des questionnements centraux du projet, du double point de vue historique et méthodologique. L'approfondissement du travail de recherche sur les applications de la spectroscopie infrarouge, et notamment de l'imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge, initié au cours de ces trois ans de thèse, représente une avancée méthodologique et une contribution à l'ensemble des moyens analytiques dont disposent les laboratoires pour l'identification des colorants et fibres textiles. Cette approche apporte un nouvel éclairage sur les œuvres polychromes en établissant des relations entre choix et mise en œuvre des matériaux et évolutions iconographique, technique ou sociétale. Elle fournit un cadre interprétatif supplémentaire à celui offert par l'histoire de l'art et complète, de manière plus générale, la connaissance de notre patrimoine culturel.

Aceto, M., Agostino, A., Fenoglio, G., Idone, A., Gulmini, M., Picollo, M., Ricciardi, P., Delaney, J. K., 2014. Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic uv-visible-nir reflectance spectrophotometry, *Analytical Methods,* 6 (5), 1488-1500

Aceto, M., Agostino, A., Gulmini, M., Pellizzi, E., Bianco, V., 2011. A protocol for non-invasive analysis of miniature paintings, *Revista de Historia Da Arte*, 1(W), 230-241

Almazán, D., 2015a. El grabado *ukiyo-e* de la era Meiji, dans Barlés, E., Almazán, D. (éd.), *La fascinación por el arte del país del sol naciente. El encuentro entre Japón y Occidente en la era Meiji (1868-1912*), Catalogue d'exposition [Musée de Saragosse, 10 mai 2012 – 31 janvier 2015], Fundación Torralba Fortún, Fundación Japón, Saragosse, 229-307

Almazán, D., 2015b. La modernización de Japón y el encuentro con Occidente en la era Meiji, dans Barlés, E., Almazán, D. (éd.), *La fascinación por el arte del país del sol naciente. El encuentro entre Japón y Occidente en la era Meiji (1868-1912*), Catalogue d'exposition [Musée de Saragosse, 10 mai 2012 – 31 janvier 2015], Fundación Torralba Fortún, Fundación Japón, Saragosse, 15-38

Almazán, D., 2014. 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, 493-511

Almazán, D., 2011. 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, 785-815

Almazán, D., 2010. Miyagawa Shuntei (1873-1914) y la série *Bijin jûni kagetsu*. Modas y costumbres tradicionales en el *ukiyo-e* de la era Meiji, *Artigrama*, 25, 645-664

Anselmi, C., Vagnini, M., Cartechini, L., Grazia, C., Vivani, R., Romani, A., Rosi, F., Sgamellotti, A., Miliani, C., 2017. Molecular and structural characterization of some violet phosphate pigments for their non-invasive identification in Modern paintings, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 173, 439-444.

Bacci, M., Fabbri, M., Picollo, M., Porcinai, S., 2001. Non-invasive Fibre Optic Fourier Transform-Infrared Reflectance spectroscopy on painted layers: identification of materials by means of principal component analysis and Mahalanobis distance, *Analytica Chimica Acta,* 446 (1-2), 15-21

Bacci, M., 1995. Fibre optics applications to works of art, *Sensors and Actuators B*, 29, 190-196

Bacci, M., Cappellini, V., Carla, R., 1987. Diffuse reflectance spectroscopy: an application to the analysis of art works, *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 132-133

Bailey, K., 2012. A note on Prussian blue in nineteenth-century canton, *Studies in Conservation*, 57 (2), 116-121

Baran, A., Flieder, A., Schulz, H., Baranska, M., 2010. *In situ* Raman and IR spectroscopic analysis of indigo dye, *Analytical Methods*, 2, 1372-1376

Baumer, U., Dietemann, P., 2010. Identification and differentiation of dragon's blood in works of art using gas chromatography/mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397 (3), 1363-1376

Bayou, H., 2011. Du Japon à l'Europe, changement de statut de l'estampe *ukiyo-e*, *Arts Asiatiques*, 66, 155-176

Benedetti, D. P., Zhang, J., Tague Jr, T. J., Lombardi, J. R., Leona, M., 2014. *In situ* microanalysis of organic colorants by inkjet colloid deposition surface-enhanced Raman scattering, *Journal of Raman Spectroscopy*, 45, 123-127

Bikiaris, D., Daniilia, S. , Sotiropoulou, S., Katsimbiri, O., Pavlidou, E., Moutsatsou, A. P., Chryssoulakis, Y., 1999. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: Application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 56, 3-18

Binyon, L., O'Brien Sexton, J. J., 1960. *Japanese colour prints*, Faber and Faber Limited, Londres, 66 p.

Biron, C., Daniel, F., Le Bourdon, G., Chapoulie, R., Servant, L., 2019. 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*, 15–22

Biron, C., Le Bourdon, G., Pérez-Arantegui, J., Servant, L., Chapoulie, R., Daniel, F., 2018. Probing some organic *ukiyo-e* Japanese pigments and mixtures using non-invasive and mobile infrared spectroscopies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 410 (27), 7043–7054

Biron, C., 2015. *Approches spectroscopiques appliquées aux matériaux des enluminures*, Mémoire de Master, Université Bordeaux-Montaigne, 90 p.

Blanco, M., Villarroya, I., 2002. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 21 (4), 240-250

Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J. A., Van Dam, J. E. G., 2004. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, *Industrial Crops and Products,* 20 (2), 205-218

Bouquillard, J., 2008. L'avènement de l'estampe de paysage au XIXe siècle, dans *L'estampe japonaise* [exposition, Barcelone, Fundacio Catalunya, du 16 juin au 14 septembre 2008, Paris, Bibliothèque nationale de France, site Richelieu, Galerie Mazarine et Crypte, du 17 novembre 2008 au 15 février 2009], URL : http://expositions.bnf.fr/japonaises/arret/08.htm (consulté le 12/09/2019)

Brosseau, C. L., Gambardella, A., Casadio, F., Grzywacz, C. M., Wouters, J., van Duyne, R. P., 2009. Ad-hoc surface-enhanced Raman spectroscopy methodologies for the detection of artist dyestuffs : thin layer chromatography-surface enhanced Raman spectroscopy and *in situ* on the fiber analysis, *Analytical Chemistry*, 81 (8), 3056-3062

Brown, K., 2005. Prints and modernity: developments in the early twentieth century, dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 279-293

Bruni, S., De Luca, E., Guglielmi, V., Pozzi, F., 2011a. Identification of natural dyes on laboratory-dyed wool and ancient wool, silk, and cotton fibers using attenuated total reflection (ATR) Fourier transform infrared (FTI-IR) spectroscopy and Fourier transform Raman spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, 65 (9), 1017-1023

Bruni, S., Guglielmi, V., Pozzi, F., 2011b. Historical organic dyes: A surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectral database on Ag Lee-Meisel colloids aggregated by NaClO4, *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(6), 1267-1281

Bruni, S., Caglio, S., Guglielmi, V., Poldi. G., 2008. The joined use of n.i. spectroscopic analyses - FTIR, Raman, visible reflectance spectrometry and EDXRF - to study drawings and illuminated manuscripts, *Applied Physics A*, 92, 103-108

Bruni, S., Cariati, F., Casadio, F., Toniolo, L., 1999. Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55, 1371-1377

Burns, D. A., Ciurczak, E. W. (éd.), 2008. *Handbook of near-infrared analysis*, CRC Press - Boca Raton, Londres, New York

Buti, D., Domenici, D., Grazia, C., Ostapkowicz, J., Watts, S., Romani, A., Presciutti, F., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., Miliani, C., 2018. Further insight into mesoamerican paint technology: unveiling the colour palette of the pre-columbian codex Fejérváry-Mayer by means of non-invasive analysis, *Archaeometry*, no. March 2017, 1-18

Buti, D., Domenici, D., Miliani, C., García Sáiz, C., Gómez Espinoza, T., Jímenez Villalba, F., Verde Casanova, A., Sabía de la Mata, A., Romani, A., Presciutti, F., Doherty, B., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., 2014. non-invasive investigation of a pre-hispanic Maya screenfold book: the Madrid codex, *Journal of Archaeological Science*, 42, 166-178

Buti, D., Rosi, F., Brunetti, B. G., Miliani, C., 2013. In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 405, 2699-2711.

Calvini, P., Gorassini, A., Chiggiato, R., 2006. Fourier Transform infrared analysis of some japanese papers, *Restaurator*, 27 (2), 81-89

Calvini, P., Gorassini, A., 2002. FTIR - deconvolution spectra of paper documents, *Restaurator*, 23, 48-66

Cañamares, M. V., Reagan, D. A., Lombardi, J. R., Leona, M., 2014. TLC-SERS of mauve, the first synthetic dye, *Journal of Raman Spectroscopy*, 45 (11-12), 1147-1152

Cañamares, M. V., Leona, M., Bouchard, M., Grzywacz, C. M., Wouters, J., Trentelman, K., 2010.

Evaluation of Raman and SERS analytical protocols in the analysis of cape jasmine dye (Gardenia Augusta L.), *Journal of Raman Spectroscopy*, 41, 391-397

Cañamares, M. V., Leona, M., 2007. Surface-Enhanced Raman scattering study of the red dye laccaic acid, *Journal of Raman Spectroscopy*, 38, 1259-1266

Cañamares, M. V., Garcia-Ramos, J. V., Domingo, C., Sanchez-Cortés, S., 2006. Surface-Enhanced Raman Scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid, *Vibrational Spectroscopy*, 40 (2), 161-167

Cardon, D., 2014. *Le monde des teintures naturelles*, Belin, Paris, 783 p.

Carlesi, S., Becucci, M., Ricci, M. 2017. Vibrational spectroscopies and chemometry for nondestructive identification and differentiation of painting binders, *Journal of Chemistry*, 2017, 1-11

Carlesi, S., Ricci, M., Cucci, C., Lofrumento, C., Picollo, M., Becucci, M., 2016. Multivariate analysis of combined reflectance FT-NIR and micro-Raman spectra on oil-paint models, *Microchemical Journal*, 124, 703-711

Carlesi, S., Bartolozzi, G., Cucci, C., Marchiafava, V., Picollo, M., 2013. The artists' materials of Fernando Melani: a precursor of the Poor Art artistic movement in Italy, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104, 527-537

Casadio, F., Toniolo, L., 2001. The analysis of polychrome works of art: 40 years of infrared spectroscopic investigations, *Journal of Cultural Heritage*, 2, 71-78

Castro, K., Pérez, M., Rodriguez-Laso, M. D., Madariaga, J. M., 2003. FTIR Spectra database of inorganic art materials, *Analytical Chemistry*, 214A-221A

Castro, R., Pozzi, F., Leona, M., Melo, M. J., 2014. Combining SERS and microspectrofluorimetry with historically accurate reconstructions for the characterization of lac dye paints in medieval manuscript illuminations, *Journal of Raman Spectroscopy*, 45 (11-12), 1172-1179

Cavaleri, T., Buscaglia, P., Migliorini, S., Nervo, M., Piccablotto, G., Piccirillo, A., Pisani, M., Puglisi, D., Vaudan, D., Zucco, M., 2017. Pictorial materials database: 1200 combinations of pigments, dyes, binders and varnishes designed as a tool for heritage science and conservation, *Applied Physics A: Materials Science and Processing,* 123 (6), 1-15

Cavaleri, T., Giovagnoli, A., Nervo, M., 2013. Pigments and mixtures identification by visible reflectance spectroscopy, *Procedia Chemistry*, 8, 45-54

Cesaratto, A., Leona, M., Pozzi, F., 2019. The cultural meanings of color: Raman spectroscopic studies of red, pink and purple dyes in late Edo and early Meiji period prints, dans Vandenabeele, P., Edwards, H. G. M. (éd.), *Raman spectroscopy in archaeology and art history*, Volume 2, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 271-288

Cesaratto, A., Luo, Y. B., Smith, H. D., Leona, M., 2018. A timeline for the introduction of synthetic dyestuffs in japan during the late Edo and Meiji periods, *Heritage Science*, 6 (1), 1-12

Cesaratto, A., Centeno, S. A., Lombardi, J. R., Shibayama, N., Leona, M., 2017. A complete Raman study of common acid red dyes: application to the identification of artistic materials in polychrome prints, *Journal of Raman Spectroscopy*, 48 (4), 601-609

Cesaratto, A., Londero, P., Shibayama, N., Lombardi, J. R., Leona, M., 2016. Fourier filtering ultraviolet laser ablation SERS for the analysis of yellow lakes, *Microchemical Journal*, 126, 237-242

Chahine, C., 2013. *Cuir et parchemin ou la métamorphose de la peau*, CNRS Editions, Paris, 468 p.

Chen, J. B., Zhou, Q., Sun, S. Q., 2016. Direct chemical characterization of natural wood resins by temperature-resolved and space-resolved Fourier transform infrared spectroscopy, *Journal of Molecular Structure,* 1115, 55-62

Chen, T.-H., Chen, Y.-C., Huang, C.-C., Tseng, C.-L., 2017. Pigments and colouration in the 18th century Chinese court paintings of Giuseppe Castiglione (1688-1766), dans Carrero, J. A., Fernández, L. A., Gómez, O., Gómez, L. (éd.), *Book of Abstract Technart 2017*, Université du Pays Basque, Bilbao

Chen, Z., Gu, A., Zhang, X., Zhang, Z., 2017. Authentication and inference of seal stamps on chinese traditional painting by using multivariate classification and near-infrared spectroscopy, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 171, 226-233

Clark, R. J. H., 1995. Pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy, *Journal of Molecular* Structure, 347, 417-428

Claro, A., Melo, M. J., Schäfer, S., Seixas de Melo, J. S., Pina, F., van den Berg, K. J., Burnstock, A., 2008. The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments, *Talanta*, 74, 922-929

Clementi, C., Nowik, W., Romani, A., Cardon, D., Trojanowicz, M., Davantès, A., Chaminade, P., 2016. Towards a semiquantitative non-invasive characterisation of Tyrian purple dye composition: Convergence of UV-Visible reflectance spectroscopy and fast-high temperature-high performance liquid chromatography with photodiode array detection, *Analytica Chimica Acta,* 926, 17-27

Clementi, C., Doherty, B., Gentili, P. L., Miliani, C., Romani, A., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., 2008. Vibrational and electronic properties of lakes, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 92, 25-33

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, dans Jett, P., Winter, J., McCarthy, B., *Scientific research on the pictorial arts of asia. Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art*, Archetype publications Ltd./Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, Londres, 35-47

Cordella, C., 2010. L'analyse en composantes principales . Une des techniques fondatrices de la chimiométrie, *L'actualité Chimique*, 345, 13-18

Cosentino, A., 2014. FORS Spectral Database of historical pigments in different binders, *e-conservation*, 2, 53-65

Daher, C., 2012. *Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie

Daniel, F., Mounier, A., Pérez-Arantegui, J., 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), *Microchemical Journal*, 126, 113-120

Delaney, J. K., Ricciardi, P., Glinsman, L., Palmer, M., Burke, J., 2016. Use of near infrared reflectance imaging spectroscopy to map wool and silk fibres in historic tapestries, *Analitical Methods*, 8 (44), 7886-7890

Delaney, J. K., Ricciardi, P., Glinsman, L., Facini, M., Thoury, M., Palmer, M., de la Rie, R, 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

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

Delaney, J. K., Walmsley, E., Berrie, B. H., Fletcher, F., 2005. Multispectral imaging of paintings in the infrared to detect and map blue pigments, dans *Scientific Examination of Art - Modern Techniques in Conservation and Analysis*, The Nation, Washington D.C., 120-136

Delay, N., 2012. *L'estampe Japonaise*, Hazan, Paris, 328 p.

Delay, N., Ruspoli, D., 2012. *Cipango : Japon-Occident, l'histoire d'une rencontre*, Phébus, Paris, 159 p.

Della Gatta, Badea, E., Masic, A., Ceccarelli, R., 2007. Structura and thermal stability of collagen within parchment: a mesoscopic and molecular approach, dans Larsen, R., *Improved damage assessment of parchment IDAP*, The Royal Danish Academy of Fine Arts, School Conservation - European Communities, Copenhague, 89-97

De Luca, E., Bruni, S., Sali, D., Guglielmi, V., Belloni, P., 2015. *In situ* nondestructive identification of natural dyes in ancient textiles by reflection Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectroscopy, *Applied Spectroscopy,* 69 (2), 222-229

De Oliveira, L. F. C., Edwards, H. G. M., Velozo, E. S., Nesbitt, M., 2002. Vibrational spectroscopic study of brazilin and brazilein, the main constituents of brazilwood from Brazil, *Vibrational Spectroscopy,* 28 (2), 243-249

Derrick, M., Newman, R., Wright, J., 2017a. Characterization of yellow and red natural organic colorants on Japanese woodblock prints by EEM Fluorescence spectroscopy, *Journal of the American Institute for Conservation,* 56 (3-4), 171-193

Derrick, M., Wright, J., Newman, R., 2017b. Plant dye identification in Japanese woodblock prints, *Arnoldia*, 74 (3), 1-17

Derrick, M., Stulik, D., Landry, J. M., 1999. *Infrared spectroscopy in conservation science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles

Derrick, M., Stulik, D., Landry, J. M., Bouffard, S. P., 1992. Furniture finish layer identification by infrared linear mapping microspectroscopy, *Journal of the American Institute for Conservation*, 31 (2), 225-236.

De Viguerie, L., Alfeld, M., Walter, P., 2016. La Lumière pour une imagerie chimique des peintures, *Reflets de La Physique,* 47-48, 106-111

Doherty, B., Daveri, A., Clementi, C., Romani, A., Bioletti, S., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., Miliani, C., 2013. The book of Kells: A non-invasive MOLAB investigation by complementary spectroscopic techniques, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, 330-336

Dooley, K. A., Coddington, J., Krueger, J., Conover, D. M., Loew, M. H., Delaney, J. K., 2017. Standoff chemical imaging finds evidence for Jackson Pollock's selective use of alkyd and oil binding media in a famous 'drip' painting, *Analytical Methods*, 9 (1), 28-37

Dooley, K. A., Lomax, S., Zeibel, J. G., Miliani, C., Ricciardi, P., Hoenigswald, A., Loew, M. H., Delaney, J. K., 2013. Mapping of egg yolk and animal skin glue paint binders in Early Renaissance paintings using near infrared reflectance imaging spectroscopy, *The Analyst*, 138 (17),: 4838-4848

Durliat, G., 1997. *Biochimie structurale*, Diderot Editions, Paris, 543 p.

Dusenbury, M. M. (éd.), 2015a. *Color in Ancient and Medieval East Asia*, Spencer Museum of Art, University of Kansas, Yale University Press, New Haven & Londres, 287 p.

Dusenbury, M. M., 2015b. Introduction, dans Dusenbury, M. M. (éd.), 2015. *Color in Ancient and Medieval East Asia*, Spencer Museum of Art, University of Kansas, Yale University Press, New Haven & Londres, 11-15

Dusenbury, M. M., 2015c. Color at the Japanese court in the Asuka and Nara Periods, dans Dusenbury, M. M. (éd.), 2015. *Color in Ancient and Medieval East Asia*, Spencer Museum of Art, University of Kansas, Yale University Press, New Haven & Londres, 123-133

Dusenbury, M. M., 2015d. Color at the court of Japan in the Heian Period, dans Dusenbury, M. M. (éd.), 2015. *Color in Ancient and Medieval East Asia*, Spencer Museum of Art, University of Kansas, Yale University Press, New Haven & Londres, 163-177

Dusenbury, M. M., 2015e, Appendix - The Substance of Color, dans Dusenbury, M. M. (éd.), 2015. *Color in Ancient and Medieval East Asia*, Spencer Museum of Art, University of Kansas, Yale University Press, New Haven & Londres, 237-251

Dusenbury, M. M., 2004. The kusagusa no some yôdo: a tenth century manual for court dyers in Japan, *Bulletin Du CIETA*, 81, 33-40

Edwards, H. G. M., De Oliveira, L. F. C., Quye, A., 2001. Raman spectroscopy of coloured resins used in antiquity: Dragon's blood and related substances, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 57 (14), 2831-2842

Eremin, K., Stenger, J., Green, M. L., 2006. Raman spectroscopy of Japanese artists' materials: the tale of Genji by Tosa Mitsunobu, *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 1119-1124

Escande, Y., 2001. *L'art en chine : la résonnance intérieure*, Hermann, Paris, 310 p.

Fabbri, M., Picollo, M., Porcinai, S., Bacci, M., 2001a. Mid-Infrared Fiber-Optics Reflectance Spectroscopy: A noninvasive technique for remote analysis of painted layers. Part I: Technical setup, *Applied Spectroscopy* 55 (4), 420-427

Fabbri, M., Picollo, M., Porcinai, S., Bacci, M., 2001b. Mid-Infrared Fiber-Optics Reflectance Spectroscopy: A noninvasive technique for remote analysis of painted layers. Part II: Statistical analysis of spectra, *Applied Spectroscopy* 55 (4), 428-433

Fan, D., Ma, W., Wang, L., Huang, J., Zhao, J., Zhang, H., Chen, W., 2012. Determination of structural changes in microwaved rice starch using Fourier transform infrared and Raman spectroscopy, *Starch – Stärke,* 64 (8), 598-606

Feller, R. L., Curran, M., Bailie, C. 1984. Identification of traditional organic colorants employed in Japanese prints and determination of their rates of fading, dans Keyes, R, Feller, R. L., Curran, M. (éd.), *Japanese Woodblock prints: a catalogue of the Mary A. Ainsworth collection*, Allen Memorial Art Museum, Oberlin College, Ohio

Fischer, C., Kakoulli, I., 2006. Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation: current research and potential applications, *Reviews in Conservation* 7, 3-16

Fiske, B., Morenus, L. S., 2004. Ultraviolet and Infrared examination of Japanese woodblock prints: identifying reds and blues, *The Book and Paper Group Annual* 23, 21-32

Fitzhugh, E.W., 2003. A database of pigments on Japanese *ukiyo-e* paintings in the Freer Gallery of art, dans Fitzhugh, E.W., Winter, J., Leona, M., *Paintings in later Japanese paintings*, Freer Gallery/Smithsonian Institution, Washington, D.C., 1, 1-56.

Fitzhugh, E.W., 1979. A pigment census of *ukiyo-e* paintings in the Freer Gallery of Art, *Ars Orientalis,* 11, 27-38

Flieder, F., 1968. Mise au point des techniques d'identification des pigments et des liants inclus dans la couche picturale des enluminures de manuscrits, *Studies in Conservation* 13 (2), 49-86

Furihata, C., Katô, E., Sagawa, Y. (éd), (2016), *The anatomy of colors. look closely and read the stories of colors of Edo in kumiezu & ukiyoe* [色の博物誌ー江戸の色材を視る・読む], Meguro-ku Bijutsukan, Tokyo, 227 p.

Garside, P., Wyeth, P., 2003. Identification of cellulosic fibres by FTIR Spectroscopy: thread and single fibre analysis by Attenuated Total Reflectance, *Studies in Conservation,* 48 (4), 269-275

Geerts, A. J. C., 1883. *Les produits de la nature japonaise et chinoise. Partie inorganique et minéralogique*, L. Lévy & S. Salabelle, Imprimeurs-éditeurs, Yokohama, 400 p.

Gen, T., 2011. L'illustration des romans populaires au Japon aux XVIIIe et XIXe siècles, *Arts Asiatiques*,

66, 135-154

Gerhart, K. M., 2001. Issues of talent and training in the seventeent-century Kano workshop, *Ars Orientalis,* 31 (2001), 103-128

Gettens, R. J., Kühn, H., Chase, W. T., 2012. Lead White, dans Roy, A. (éd.), *Artists' Pigments. A handbook of their history and characteristics. Volume 2*. National Gallery of Art, Washington / Archetype Publications, Washington, D.C./Londres, 67-81

Gettens, R. J., Fitzhugh, E. W., Feller, R. L., 1974. Calcium carbonate whites, *Studies in Conservation* 19 (3), 157-184

Giaccai, J., Winter, J., 2005. Chinese painting colors: history and reality, dans Jett, P., Winter, J., MacCarthy, B. (éd.), S*cientific research on the pictorial arts of Asia. Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art,* Archetype publications Ltd./Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, London, 99-108

Gillard, R. D., Hardman, S. M., Thomas, R. G., Watkinson, D. E., 1994. The detection of dyes by FTIR microscopy, *Studies in Conservation* 39 (3), 187-192

Grabowski, B., Masarczyk, W., Głomb, P., Mendys, A., 2018. Automatic pigment identification from hyperspectral data, *Journal of Cultural Heritage,* 31, 1-12

Grantham, S., 2006. Some painting techniques and materials used in Japan and the Far East, *The Paper Conservator*, 30 (1), 11-24

Grzywacz, C. M., Wouters, J., Bomin, S., Yuquan, F., 2010. Asian organic colorants: A collaborative research project, dans Agnew, N., *Conservation of Ancient Sites on the Silk Road: Proceedings of the Second International Conference on the Conservation of Grotto Sites, Mogao Grottoes, Dunhuang, People's Republic of China, June 28-July 3, 2004,* Getty Conservation Institute, Los Angeles, 450-456

Gupta, D., Bleakley, B., Gupta, R. K., 2008. Dragon's blood: Botany, chemistry and therapeutic uses, *Journal of Ethnopharmacology,* 115 (3), 361-380

Hayakawa, Y., Ota, A., 2010. Blue-colored materials used in Doshoku Sai-e (Colorful Realm of Living Beings) by Ito Jakuchu -〔報告〕伊藤若冲『動植綵絵』に見られる青色材料, *Science for Conservation, Annual Report of the Tokyo National Research Institute for Cultural Properties (Tobunken)* - 保存科学, 49, 131-137

Hayem, A., 2015. *Caractérisation de pigments sur des peintures de chevalet par des méthodes optiques non-invasive*s. Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise

Hayes, P. A., Vahur, S., Leito, I., 2014. ATR-FTIR spectroscopy and quantitative multivariate analysis of paints and coating materials, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 133, 207-213

Hinohara, K., 2015. ようこそ浮世絵の世界へ 英訳付 *(An introduction to ukiyo-e, in English and*

Japanese), Tokyo Bijutsu Co, Ltd. - The Ôta Memorial Museum of Art, Tokyo

Huang, J.-F., 2007. A technical study of a painting by Suzuki Harunobu at the Museum of Fine Arts, Boston: artist's palette and techniques, *The Book and Paper Group Annual*, 26, 151-153

Humbert, B., Mevellec, J.-Y., Grausem, J., Dossot, M., Carteret, C., 2012. Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, *Techniques de l'ingénieur*, p2850

Illouz, C., 1985. *Les Sept Trésors du Lettré. Les matériaux de la peinture chinoise et japonaise*. EREC, Puteaux, 135 p.

Janssens, K., Van der Snickt, G., Vanmeert, F., Legrand, S., Nuyts, G., Alfeld, M., Monico, L., Anaf, W., De Nolf, W., Vermeulen, M., Verbeeck, J., De Wael, K., 2016. Non-invasive and non-destructive examination of artistic pigments, paints, and paintings by means of X-ray methods, *Topics in Current Chemistry* 374 (6), 374-381

Jenkins, D., 2008. Le thème de l'*ukiyo-e*, dans Maucuer, M. (éd), *Splendeurs des courtisanes : Japon, peintures Ukiyo-e du musée Idemitsu,* Catalogue d'exposition [Paris, Musée Cernuschi-Musée Des Arts de l'Asie de La Ville de Paris, 19 Septembre 2008 - 4 Janvier 2009], Paris Musées - Musée Cernuschi, Paris

Jenkins, D., 2005. The Roots of *Ukiyo-e*: Its Beginning to the Mid-Eighteenth Century, dans Reigle Newland, A. (éd.), *The Hotei Encyclopedia of Japanese Woodblock Prints,* Hotei Publishing, Amsterdam, 47-74

Jett, P., Winter, J., McCarthy, B. (éd), 2005. *Scientific Research on the Pictorial Arts of Asia. Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery*. Archetype publications Ltd./Freer Gallery of Art, Smithsonian Institution, Washington, D.C.

Jurado-López, A., Luque de Castro, M. D., 2004. Use of near Infrared Spectroscopy in a Study of Binding Media Used in Paintings, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380 (4), 706-711

Jûzô, S., 2005. Forewords, dans Reigle Newland, A. (éd.), *The Hotei Encyclopedia of Japanese Woodblock Prints,* Hotei Publishing, Amsterdam, 8-9

Kaneko, T., 2013. Digital archiving printing blocks and establishing woodblock bibliography, *Scholarly and Research Communication*, 3 (4), 1-16

Kaneko, T., 2018. Tracing the footprints of printing blocks to discover the publishing industry of the Edo Period, *Radiant. Ritsumeikan University Research Report*

Karnes, C., Edwards, G., 2012. Characterization and Identification of Colorants in a Japanese Pillar Print, Conservation Highlights, Congress Library, Washington, D.C., URL : http://www.loc.gov/preservation/conservators/japanesecolorants/index.html (consulté le 09/09/19)

Kendix, E. L., Moscardi, G., Mazzeo, R., Baraldi, P., Prati, S., Joseph, E., Capelli, S., 2008. Far Infrared and Raman spectroscopy analysis of inorganic pigments, *Journal of Raman Spectroscopy*, 39, 1104-1112

Kendix, E. L., Prati, S., Joseph, E., Sciutto, G., Mazzeo, R., 2009. ATR and transmission analysis of pigments by means of Far Infrared Spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394, 1023-1032

Kenneth Boysworth, M., Booksh, K. S., 2008. Aspects of multivariate calibration applied to Near-Infrared Spectroscopy, dans Burns, D., Ciurczak, E., *Handbook of near-infrared analysis. Third Edition*, Boca Raton, Londres, New York, 207-228

Keyes, R. S., Feller, R. L., Curran, M., Bailie, C., 1984. *Japanese Woodblock Prints. A Catalogue of the Mary A. Ainsworth Collection*, Allen Memorial Art Museum, Oberlin College, Ohio, Oberlin, 269 p.

Kida, K., Kitada, M., 2010. Deterioration of ferric ferrocyanide pigment in *Ukiyo-e* printed in the Late Edo Period, *Journal of Japan Institute of Metals*, 74 (3), 158-164

Kirby, J., Spring, M., Higgitt, C., 2005. The technology of red lake pigment manufacture: study of the dyestuff substrate, *National Gallery Technical Bulletin,* 26, 71-87

Kogou, S., Lucian, A., Bellesia, S., Burgio, L., Bailey, K., Brooks, C., Liang, H., 2015. A holistic multimodal approach to the non-invasive analysis of watercolour paintings, *Applied Physics A*, 121 (3), 987-1002

Kokaly, R.F., Clark, R. N., Swayze, G. A., Livo, K. E., Hoefen, T. M., Pearson, N. C., Wise, R. A., Benzel, W.M., Lowers, H.A., Driscoll, R.L., Klein, A.J., 2017. USGS Spectral Library Version 7. *U.S. Geological Survey Data series 1035*

Kondo, T., Yoshida, K., Yoshikane, M., Goto, T., 1991. Mechanism for color development in purple flower of commumelina-communis, *Agricultural and Biological Chemistry,* 55, 2919-2921

Koperska, M., Łojewski, T., Łojewska, J., 2011. Vibrational spectroscopy to study degradation of natural dyes . Assessment of oxygen-free cassette for safe exposition of artefacts, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 399, 3271-3283

Korenberg, C. F., Pereira-Pardo, L., McElhinney, P. J., Dyer, J., 2019. Developing a systematic approach to determine the sequence of impressions of Japanese woodblock prints: The case of Hokusai's 'Red Fuji.', *Heritage Science*, 7 (1), 1-11

Kornicki, P. F., 2005. The publishing trade, dans Reigle Newland, A. (éd.), *The Hotei Encyclopedia of Japanese Woodblock Prints,* Hotei Publishing, Amsterdam, 305-317

Lambert, G., 2008. L'apparition de l'*ukiyo-e* à l'époque d'Edo, dans *L'estampe japonaise* [exposition, Barcelone, Fundacio Catalunya, du 16 juin au 14 septembre 2008, Paris, Bibliothèque nationale de France, site Richelieu, Galerie Mazarine et Crypte, du 17 novembre 2008 au 15 février 2009], URL : http://expositions.bnf.fr/japonaises/arret/01.htm. (consulté le 06/10/2019)

Lang, P. L., Orna, M. V., Richwine, L. J., Mathews, T. F., Nelson, R. S., 1992. The visible and infrared microspectroscopic characterization of organic red pigments removed from three Medieval Byzantine manuscripts, *Microchemical Journal,* 46, 234-248

Legrand, S., Alfeld, M., Vanmeert, F., De Nolf, W., Janssens, K., 2014. Macroscopic Fourier Transform Infrared Scanning in Reflection Mode (MA-RFTIR), a new tool for chemical imaging of culture heritage artefacts in the mid-infrared range, *Analyst,* 139, 2489-2498

Legrand, S., Ricciardi, P., Nodari, L., Janssens, K., 2018. Non-invasive analysis of a 15th century illuminated manuscript fragment: point-based vs imaging spectroscopy, *Microchemical Journal* 138, 162-172

Leona, M., Winter, J., 2003. The identification of indigo and Prussian blue on Japanese Edo-Period paintings, dans Fitzhugh, E. W., Winter, J., Leona, M., *Paintings in Later Japanese Paintings*, Freer Gallery/Smithsonian Institution, Washington, D.C., 57-80

Leona, M., Winter, J., 2001. Fiber Optics Reflectance Spectroscopy: A unique tool for the investigation of Japanese Paintings, *Studies in Conservation,* 46 (3), 153-162

Linhartová, V., 1996. *Sur un fond blanc : écrits japonais sur la peinture du XIe Au XIXe Siècle,* Le Promeneur, Paris, 677 p.

Low, M. J. D., Bear, M., 1977. Application of Infrared Fourier Transform Spectroscopy to problems in conservation. I. general principle. *Studies in Conservation* 22 (3), 116-128

Luo, Y. B., Basso, E., Smith, H. D., Leona, M., 2016a. Synthetic arsenic sulfides in Japanese Prints of the Meiji Period, *Heritage Science,* 4, 17-23

Luo, X., Fang, N., Zhang, W., Du, Y., 2016b. Influence of Environment on the Stability of Chinese Traditional Colorants, *Studies in Conservation,* 61 (supplement 2), 305-307

Macé, F., Macé, M., 2006. *Le Japon d'Edo*, Les Belles Lettres, Paris, 319 p.

Madariaga, J. M., 2015. Analytical chemistry in the field of Cultural Heritage, *Analytical Methods,* 7 (12), 4848-4876

Manfredi, M., Barberis, E., Aceto, M., Marengo, E., 2017. Non-Invasive characterization of colorants by portable Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy and Chemometrics, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 181, 171-179

Manzano, E., Navas, N., Checa-Moreno, R., Rodríguez-Simón, L. R., Capitán-Vallvey, L. F., 2009. Preliminary study of UV ageing process of proteinaceous paint binder by FT-IR and Principal Component Analysis, *Talanta,* 77 (5), 724-731

Manzano, E., Romero-Pastor, J., Navas, N., Rodríguez-Simón, L. R., Cardell, C., 2010. A study of the interaction between rabbit glue binder and blue copper pigment under UV radiation: A Spectroscopic and PCA Approach, *Vibrational Spectroscopy,* 53, 260-268

Marengo, E., Liparota, M. C., Robotti, E., Bobba, M., 2005. Multivariate calibration applied to the field of Cultural Heritage: Analysis of the pigments on the surface of a painting, *Analytica Chimica Acta,* 553, 111-122

Marquet, C., 2014. Learning painting in books: Typology, readership and uses of printed painting manuals during the Edo Period, dans Hayek, M., Horiuchi, A. (éd.), *Listen, Copy, Read. Popular Learning in Early Modern Japan,* Brill, Leiden, Boston, 319-367

Marquet, C., 2011. Figures divines et démoniaques : les Ôtsu-e, peintures populaires japonaises de l'époque d'Edo, *Arts Asiatiques,* 66, 45-68

Marquet, C., 2008a. Le Rôle Des « Livres de Peinture » (Gafu) dans la transmission du savoir artistique au japon à l'époque d'Edo, dans Blanchon, F. (éd.), *La question de l'art En Asie Orientale*, Presse de l'Université Paris-Sorbonne, Paris, 223-250

Marquet, C., 2008b. Sur la notion de patrimoine archéologique et artistique à l'aube du Japon Moderne, dans Demoule, J.-P., Souyri, P.-F. (éd.), *Archéologie et Patrimoine Au Japon*, Editions de la Maison des sciences de l'Homme, Paris, 108-117

Mas, S., Miguel, C., Melo, M. J., Lopes, J. A., De Juan, A., 2014. Screening and quantification of proteinaceous binders in Medieval paints based on μ -Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,* 134, 148-157

Mason, P., 2005. *History of Japanese Art*, Pearson, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 432 p.

Masschelein-Kleiner, L., Heylen, J. B., 1968. Analyse des lacques rouges anciennes, *Studies in Conservation,* 13 (2), 87-97

Masuda, K., 1985. Japanese paper and Hyogu, *The Paper Conservator*, 9 (1), 32-41

Matteini, P., Camaiti, M., Agati, G., Baldo, M. A., Muto, S., Matteini, M., 2009. Discrimination of painting binders subjected to photo-ageing by using microspectrofluorometry coupled with deconvolution analysis, *Journal of Cultural Heritage,* 10, 198-205

Maynez-Rojas, M. A., Casanova-González, E., Ruvalcaba-Sil, J. L., 2017. Identification of natural red and purple dyes on textiles by Fiber-Optics Reflectance Spectroscopy, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 178, 239-250

Melo, M. J., Otero, V., Vitorino, T., Araújo, R., Muralha, V. S. F., Lemos, A., Picollo, M., 2014. A Spectroscopic study of brazilwood paints in Medieval Books of Hours, *Applied Spectroscopy,* 68 (4), 434-443

Melo, M. J., Sousa, M. M., Parola, A. J., Seixas De Melo, J. S., Catarino, F., Marçalo, J., Pina, F., 2007. Identification of 7,4′-dihydroxy-5-methoxyflavylium in "dragon's blood": To be or not to be an anthocyanin, Chemistry - A European Journal, 13 (5), 1417-1422

Merritt, H., 2005. Woodblock prints of the Meiji Era, dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 239-260

Miguel, C., Lopes, J. A., Clarke, M., Melo, M. J., 2012. Combining infrared spectroscopy with chemometric analysis for the characterization of proteinaceous binders in Medieval Paints, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems,* 119, 32-38

Miliani, C., Domenici, D., Clementi, C., Presciutti, F., Rosi, F., Buti, D., Romani, A., Laurencich Minelli, L., Sgamellotti, A., 2012a. Colouring materials of Pre-Columbian Codices: non-invasive *in situ* spectroscopic analysis of the Codex Cospi, *Journal of Archaeological Science,* 39 (3), 672-679

Miliani, C., Rosi, F., Daveri, A., Brunetti, B. G., 2012b. Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive *in situ* study of artists' pigments, *Applied Physics A,* 106, 295-307

Miliani, C., Rosi, F., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., 2010. *In situ* noninvasive study of artworks: the MOLAB multitechnique approach, *Accounts of Chemical Research,* 43 (6), 728-738

Miliani, C., Rosi, F., Borgia, I., Benedetti, P., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., 2007. Fiber-Optic Fourier Transform Mid-Infrared Reflectance spectroscopy: a suitable technique for *in situ* studies of mural paintings, *Applied Spectroscopy,* 61 (3), 293-299

Minamikawa, T., Nagai, D., Kaneko, T., Tanigushi, I., Ando, M., Akama, R., Takenaka, K., 2017. Analytical imaging of colour pigments used in Japanese woodblock prints using Raman microspectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy,* 48, 1887-1895

Montagner, C., Sanches, D., Pedroso, J., Melo, M. J., Vilarigues, M., 2013. Ochres and earths: matrix and chromophores characterization of 19th and 20th century artist materials, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 103, 409-416

Moon, T., Schilling, M. R., Thirkettle, S., 1992. A Note on the use of False-Color infrared photography in conservation, *Studies in Conservation,* 37 (1), 42-52

Mounier, A., Le Bourdon, G., Aupetit, C., Lazare, S., Biron, C., Pérez-Arantegui, J., Almazán, V. 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 non-invasive spectroscopic methods, *Microchemical Journal,* 140, 129-141

Mounier, A., Denoël, C., Daniel, F., 2016a. Material identification of three french medieval illuminations of the XVIth Century by hyperspectral imaging (Treasury of Bordeaux Cathedral, France), *Color Research & Application,* 41 (3), 302-307

Mounier, A., Lazare, S., Le Bourdon, G., Aupetit, C., Servant, L., Daniel, F., 2016b. LEDμSF: A new portable device for fragile artworks analyses. Application on medieval pigments, *Microchemical Journal,* 126, 480-487

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 medieval miniatures materials, *Heritage Science,* 2, 24-36

Moura, L., Melo, M. J., Casanova, C., Claro, A., 2007. A study on Portuguese manuscript illumination: The Charter of Vila Flor (Flower Town), 1512, *Journal of Cultural Heritage,* 8, 299-306

Mouri, C., 2015. Jincao (Arthraxon hispidus) a plant used in traditional Chinese medicine and for dyeing yellow, dans Dusenbury, M. M. (éd.), *Color in Ancient and Medieval East Asia*, Spencer Museum of Art, University of Kansas, Yale University Press, New Haven & Londres, 93-101

Mulholland, R., Howell, D., Beeby, A., Nicholson, C. E., Domoney, K., 2017. Identifying eighteenth century pigments at the Bodleian Library using *in situ* Raman spectroscopy, XRF and hyperspectral imaging. *Heritage Science* 5 (43), 1-19

Nagai, S., Wakai, E., Shibano, M., Fujimori, K., 2016. Anti-obesity effects of Asian dayflower, Commelina communis, in mice with high-fat diet-induced obesity and in 3T3-L1 cells, *Journal of Functional Foods*, 22, 490-503

Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (5th edition)*, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York

Nakamura, R., Tanaka, Y., Ogata, A., Naruse, M., 2009. Dye analysis of Shosoin textiles using Excitation-Emission Matrix Fluorescence and Ultraviolet-Visible Reflectance Spectroscopic Techniques, *Analytical Chemistry,* 81 (14), 5691-5998

Navas, N., Romero-Pastor, J., Manzano, E., Cardell, C., 2008. Benefits of applying combined Diffuse Reflectance FTIR Spectroscopy and Principal Component Analysis for the study of blue tempera historical painting, *Analytica Chimica Acta,* 630, 141-149

Nelson Davis, J., 2015. *Partners in print: artistic collaboration and the ukiyo-e market,* University of Hawai'i press, Honolulu

Newman, R., 1979. Some Applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials, *Journal of the American Institute for Conservation,* 19 (1), 42-62

Oikawa, S., 2005a. The maintenance of tradition in the face of contemporary demands: a reassessment of Meiji Prints. dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 261-265

Oikawa, S., 2005b. *Ukiyo-e* collecting in Japan. dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 378-385

Orlando, A., Picollo, M., Radicati, B., Baronti, S., Casini, A., 1995. Principal Component Analysis of near-infrared and visible spectra: an application to a XIIth Century Italian work of art, *Applied Spectroscopy,* 49 (4), 459-465

Pallipurath, A., Skelton, J., Ricciardi, P., Bucklow, S., Elliott, S., 2013. Multivariate analysis of combined Raman and Fibre-Optic Reflectance Spectra for the identification of binder materials in simulated medieval paints, *Journal of Raman Spectroscopy,* 44 (6), 866-874

Parmal, P. A., 2004. The impact of synthetic dyes on the luxury textiles of Meiji Japan., *Textile Society of America Symposium Proceedings*, 397-405

Parmentier, 2016. La mise en place de l'enseignement de la couleur dans les écoles Japonaises à l'ère Meiji (1868-1912), dans *Ecole Thématique Interdisciplinaire Du CNRS : Lumière, Couleurs et Leurs Enjeux de Société - 21 Au 25 Mars 2016 - Ecole de Printemps (Roussillon)*, 169-176

Parmentier, 2015. Les couleurs de l'arc-en-ciel dans le Japon de l'époque Edo (1603-1868), dans Zink, M., Filliozat, P.-S., *Voir et concevoir la couleur en Asie*, Académie des Inscriptions et Belles-

Lettres, 267-318

Parmentier, M., 2012. *L'évolution de la perception et des théories relatives aux couleurs dans le japon de l'époque d'Edo (1603 - 1868) et de l'ère Meiji (1868 - 1912)*, Thèse de doctorat, Institut national des langues et civilisation orientales, 1162 p.

Perego, F., 2007. *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Belin, Paris, 895 p.

Pérez-Arantegui, J., Rupérez, D., Almazán, V. D., Díez-de-Pinos, N., 2018. 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, *Microchemical Journal,* 139, 94-109

Perkin, A. G., Everest, A. E., 1918, *The natural organic colouring matters*, Longmans, Green and Co, Londres, 655 p.

Perrin, J., 2008. *Le traité illustré du coloris de Hokusai,* You Feng, Paris, 346 p.

Picollo, M., Aceto, M., Vitorino, T., 2018. UV-VIS Spectroscopy, *Physical Sciences Reviews,* 4 (4), 2018-0008

Picollo, M., Bacci, M., Lotti, A., Casini, A., Porcinai, S., Radicati, B., Stefani, L., 2000. Fiber Optics Reflectance Spectroscopy : a non-destructive technique for the analysis of works of art, dans Martellucci, S., Chester, A. N., Mignani, A. G., *Optical Sensors and Microsystems: New Concept, Materials, Technologies,* , Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 259-265

Piozzi, F., Passannanti, S., Paternostro, M. P., Nasini, G., 1974. Diterpenoid resin acids of Daemonorops draco, *Phytochemistry*, 13 (10), 2231-2233

Pottier, F., Kwimang, S., Michelin, A., Andraud, C., Goubard, F., Lavédrine, B., 2017. Independent macroscopic chemical mappings of Cultural Heritage materials with reflectance imaging spectroscopy: case study of a 16th century Aztec manuscript, *Analytical Methods,* 9 (42), 5997-6008

Pozzi, F., Basso, E., Rizzo, A., Cesaratto, A., Tague, T. J., 2019. Evaluation and optimization of the potential of a handheld Raman spectrometer: *in situ*, noninvasive materials characterization in artworks, *Journal of Raman Spectroscopy,* 50 (6), 861-872

Pozzi, F., Leona, M., 2016. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, *Journal of Raman Spectroscopy,* 47, 67-77

Pronti, L., Pelagotti, A., Uccheddu, F., Massini Rosati, L., Felici, A. C., 2018. Intrinsic limits of reflectance spectroscopy in identifying pigments in paint layers, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering,* 364 (1)

Put, M., 2005. Japanese prints in Europe, 1860-1930. dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 387-398

Reigle Newland, A., Uhlenbeck, C., 2005. Preface. dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia*

of japanese woodblock prints, Hotei Publishing, Amsterdam, 10-11

Reischauer, E. O., 1997. *Histoire du Japon et des Japonais, 1. des origines à 1945*, Editions du Seuil, Paris, 251 p.

Ricciardi, P., Legrand, S., Bertolotti, G., Janssens, K., 2016. Macro X-ray Fluorescence (MA-XRF) scanning of illuminated manuscript fragments: potentialities and challenges, *Microchemical Journal,* 124, 785-791

Ricciardi, P., Delaney, J. K., Facini, M., Glinsman, L., 2013a. Use of imaging spectroscopy and *in situ* analytical methods for the characterization of the materials and techniques of 15th century illuminated manuscripts, *Journal of the American Institute for Conservation,* 52 (1), 13-29

Ricciardi, P., Pallipurath, A., Rose, K., 2013b. 'It's not easy being green': a spectroscopic study of green pigments used in illuminated manuscripts, *Analytical Methods,* 5 (16), 3819-3824

Ricciardi, P., Delaney, J. K., 2011. Combining visible and infrared imaging spectroscopy with site specific, in-situ techniques for material identification and mapping, *Revista de Historia Da Arte,* 252-261

Riffault, J.-R., Vergnaud, A.-D., Toussaint, C.-J., 1862. *Nouveau manuel complet du fabricant de couleurs et de vernis*, Librairie encyclopédique de Roret, Paris, 466 p.

Roberts, J. C., 1996, *The chemistry of paper*, The Royal Society of Chemistry - RSC Paperbacks, Cambridge, 190 p.

Roh, J. Y., Matecki, M. K., Svoboda, S. A., Wustholz, K. L., 2016. Identifying pigment mixtures in art using SERS: a treatment flowchart approach, *Analytical Chemistry,* 88 (4), 2028-2032

Romani, A., Clementi, C., Miliani, C., Favaro, G., 2010. Fluorescence spectroscopy: a powerful technique for the noninvasive characterization of artwork, *Accounts of Chemical Research,* 43 (6), 837-846

Rosi, F., Federici, A., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., Clementi, S., Miliani, C., 2011. Multivariate chemical mapping of pigments and binders in easel painting cross-sections by micro IR reflection spectroscopy, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 399 (9), 3133-3145

Rosi, F., Burnstock, A., Van den Berg, K. J., Miliani, C., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., 2009a. A Non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 71 (5), 1655-1662

Rosi, F., Daveri, A., Miliani, C., Verri, G., Benedetti, P., Piqué, F., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., 2009b. Non-invasive identification of organic materials in wall paintings by Fiber Optic Reflectance Infrared Spectroscopy: A statistical multivariate approach, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 395 (7), 2097-2106

Rouessac, F., Rouessac, A., Cruché, D., 2004. *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, Paris

Sakamoto, A., Ochiai, S., Higashiyama, H., Masutani, K., Kimura, J. I., Koseto-Horyu, E., Tasumi, M., 2012. Raman studies of Japanese art objects by a portable Raman spectrometer using liquid crystal tunable filters, *Journal of Raman Spectroscopy,* 43 (6), 787-791

Sanyova, J., 2001. *Contribution à l'étude de la structure et des propriétés des laques de garance*, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 320 p.

Sarmiento, A., Pérez-Alonso, M., Olivares, M., Castro, K., Martínez-Arkarazo, L., Fernández, L. A., Madariaga, J. M., 2011. Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier Transform Infrared spectroscopy and Principal Component Analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 399, 3601-3611

Sarris, A., Papadopoulos, N., Agapiou, A., Salvi, M. C., Hadjimitsis, D. G., Parkinson, W. A., Yerkes, R. W., Gyucha, A., Duffy, P. R., 2013. Integration of geophysical surveys, ground hyperspectral measurements, aerial and satellite imagery for archaeological prospection of prehistoric sites: The case study of Vészto{doubleacute}-Mágor Tell, Hungary. *Journal of Archaeological Science,* 40 (3), 1454-1470

Sasaki, Y., Sasaki, K., 2013. Analysis of protoberberines in historical textiles : determining the provenance of East, *e-Preservation science*, 10, 83-89

Sasaki, S., 2005. Materials and techniques, dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 325-350

Sasaki, S., Coombs, E. I., 2005. Dayflower blue: its appearance and lightfastness, dans Jett, P., Winter, J., McCarthy, B., *Traditional Japanese Prints. In Scientific Research on the Pictorial Arts of Asia. Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art*, Archetype, Freer Gallery of Arts, Smithsonian Institution, Londres, 48-57

Sasaki, S., Webber, P., 2002. A study of dayflower blue used in *ukiyo-e* prints, *Studies in Conservation*, 47 (3), 185-188

Schafer, E. S., 1957. Rosewood, Dragon's blood and Lac, *Journal of the American Oriental Society*, 77 (2), 129-136

Schweppe, H., 1992. Handbuch des naturfarbstoffe : vorkommen, verwendung, nachweis, ecomed, Landberg/Lech, 800 p.

Screech, T., 2000. *The shogun's painted culture: fear and creativity in the japanese states, 1760-1829*, Reaktion Book, Londres, 311 p.

Serrano, A., Sousa, M. M., Hallett, J., Simmonds, M. S. J., Nesbitt, M., Lopes, J. A., 2013. Identification of Dactylopius cochineal species with high-performance liquid chromatography and multivariate data analysis, *The Analyst,* 138 (20), 6081

Servant, L., Le Bourdon, G., Buffeteau, T., 2011. Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en œuvre, *Photoniques,* 53, 68-73

Shearer, J. C., Peters, D. C., Hoepfner, G., Newton, T., 1983. FTIR in the service of art conservation,

Analytical Chemistry, 55 (8), 874-880

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, *Bunseki Kagaku,* 55 (2), 121-126

Shimoyama, S., 2002. Colorants employed in Suzuki Harunobu's prints 'Night Rain on the Daisu' and 'Ki No Tomonori' - A report on non-destructive analysis, dans *Suzuki Harunobu [Catalogue d'exposition, Chiba City Museum et Hagi Uragami Museum, 14 Septembre - 20 Octobre 2002 et 2 Novembre - 8 Décembre 2002]*, Chiba City Museum of Art, Hagi Uragami Museum, Chiba, 298-299

Shimoyama, S., Noda, Y., Katsuhara, 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., 1992. Non-destructive determination of natural dyestuffs used for ancient coloring cloth by the Three-Dimensional Fluorescence spectrum, *Bunseki Kagaku,* 41 (6), 243-250

Silva, C. E., Silva, L. P., Edwards, H. G. M., De Oliveira, L. F. C., 2006. Diffuse Reflection FTIR Spectral database of dyes and pigments, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 386 (7-8), 2183-2391

Smith, G. D., Clark, R. J. H., 2004. Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science,* 31 (8), 1137-1160

Smith, H. D., 2005. Hokusai and the Blue Revolution, dans Carpenter, J. T. (éd.), *Hokusai and his Age: ukiyo-e painting, printmaking and book illustration in Late Edo Japan*, Hotei Publishing, Etats-Unis, 234-269

Sonoda, N., Rioux, J.-P., Duval, A.-R., 1993. Identification des materiaux synthetiques dans les peintures modernes. II. Pigments organiques et matiere picturale, *Studies in Conservation,* 38 (2), 99-127

Sousa, M. M., Melo, M. J., Parola, A. J., Seixas de Melo, J. S., Catarino, F., Pina, F., Cook, F. E. M., Simmonds, M. S. J., Lopes, J. A., 2008. Flavylium chromophores as species markers for dragon's blood resins from Dracaena and Daemonorops trees, *Journal of Chromatography A*, 1209 (1-2), 153-161

Sung, Y.-H., Zen Sun, E., Sun, S.-C., 1966. Chinese technology in the seventeenth century [traduction de S. Yingxing, T'ien kung k'ai-wu, 1637], Pennsylvania State University Press, 372 p.

Šuštar, V., Kolar, J., Lusa, L., Learner, T., Schilling, M. R., Rivenc, R., Khanjian, H., Koleša, D., 2014. Identification of historical polymers using near-infrared spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability,* 107, 341-347

Sut, M., Fischer, T., Repmann, F., Raab, T., Dimitrova, T., 2012. Feasibility of field portable near infrared (NIR) spectroscopy to determine cyanide concentrations in soil, *Water, Air & Soil Pollution,* 223, 5495-5504

Takahashi, S., 1955. *The evolution of ukiyoé : the artistic, economic and social significance of japanese wood-block prints*. H. Yamagata, Yokohama, 154 p.

Takamatsu, T., 1878. *On Japanese pigments*, Tokio Daigaku, 54 p.

Takeda, K., 2006. Blue metal complex pigments involved in blue flower color, *Proceedings of Japan Academ,y* 82, 142-154

Tamburini, D., Dyer, J., 2019. 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), *Dyes and Pigments,* 162, 494-511

Tanaka, Y., 2015. Embroidered slippers in the Shōsōin repository, dans Dusenbury, M. M. (éd.), 2015. *Color in Ancient and Medieval East Asia*, Spencer Museum of Art, University of Kansas, Yale University Press, New Haven & Londres, 143-147

Tinios, E., 2005. Diversification and further popularization of the full-colour woodblock print, c. 1804-1868, dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 187-220

Tokuno, T., 1894. *Japanese wood-cutting and wood-cut printing*. Koelher, S. R. (éd.), Smithsonian Institution, United States National Museum, Washington, D.C., 56 p.

Torralba, F., Ulibarri Arganda, J., Barlés, E., Navarro Polo, S., Beltrán, M., 2003. Museo de Zaragoza. La colección de arte oriental Federico Torralba, *Artigrama,* 18, 125-160

Torralba, F., Beltrán, M., Ulibarri, J., Fayanas, S., 2002. *Arte oriental. Collección Federico Torralba*. Museo de Zaragoza - Departamento de Cultura y Turismo, Gobierno de Aragón, Saragosse

Trafela, T., Strlič, M., Kolar, J., Lichtblau, D. A., Anders, M., Mencigar, D. P., Pihlar, B., 2007. Nondestructive analysis and dating of historical paper based on IR spectroscopy and chemometric data evaluation, *Analytical Chemistry,* 79 (16), 6319-6323

Trombert, E., 1997, Des fleurs rouges en galette. Une plante tinctoriale de la Chine ancienne : le carthame, *Journal Asiatique*, 285 (2), 509-547

Tsiantos, C., Tsampodimou, M., Kacandes, G. H., Sánchez Del Río, M., Gionis, V., Chryssikos, G. D., 2012. Vibrational investigation of indigo-palygorskite association(s) in synthetic Maya blue, *Journal of Materials Science,* 47 (7), 3415-3428

Uhlenbeck, C., 2005. Collecting *ukiyo-e* prints: issues of quality, condition and rarity, dans Reigle Newland, A. (éd.), *The Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 366-370

Uhlenbeck, C., 2004. Production Constraints in the World of *Ukiyo-e*: An Introduction to the Commercial Climate of Japanese Printmaking, Reigle Newland, A. (éd.), *The commercial and cultural climate of japanese printmaking*, Hotei Publishing, Amsterdam, 11-22

Vagnini, M., Gabrieli, F., Daveri, A., Sali, D., 2017. Handheld new technology Raman and portable FT-

IR spectrometers as complementary tools for the *in situ* identification of organic materials in Modern Art, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 176, 174-182

Vagnini, M., Miliani, C., Cartechini, L., Rocchi, P., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., 2009. FT-NIR spectroscopy for non-invasive identification of natural polymers and resins in easel paintings, *Analytical and Bioanalytical Chemistry,* 395 (7), 2107-2118

Valeur, B., 2017. *Lumière et luminescence : ces phénomènes lumineux qui nous entourent*. Belin, Paris, 239 p.

Vandenabeele, P., Donais, M. K., 2016. Mobile spectroscopic instrumentation in archaeometry Research, *Applied Spectroscopy,* 70 (1), 27-41

Vandenabeele, P., Edwards, H. G. M., Jehlička, J., 2014. The role of mobile instrumentation in novel applications of raman spectroscopy: archaeometry, geosciences, and forensics, *Chemical Society Reviews,* 43 (8), 2628-2649

Vandenabeele, P., Edwards, H. G. M., Moens, L., 2007. A decade of raman spectroscopy in Art and Archeology, *Chemical Reviews,* 107 (3), 675-686.

Vetter, W., Schreiner, M., 2011. Characterization of pigment-binding media systems: comparison of non-invasive in-situ reflection FTIR with transmission FTIR microscopy, *E-Preservation Science,* 8, 10-22

Volker, T.., 1949. *Ukiyo-e quartet: publisher, designer, engraver and printer,* E. J. Brill, Mededeling. Leiden, 629 p.

Waterhouse, D., 2005. The birth of the full-colour print: Suzuki Harunobu and His Age, Early 1760s to Early 1780s. dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 93-116

Webber, P., 2005. The care of Japanese prints, dans Reigle Newland, A. (éd.), T*he Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 351-364

Whitmore, P. M., Cass, G. R., 1988. The ozone fading of traditional Japanese colorants, *Studies in Conservation,* 33 (1), 29-40

Winkel, M., 2005. Photography and *ukiyo-e* prints, dans Reigle Newland, A. (éd.), *The Hotei encyclopedia of japanese woodblock prints*, Hotei Publishing, Amsterdam, 269-272

Winter, J., 2008. *East Asian Paintings - Materials, structures and deterioration mechanisms,* Archetype, Londres, 201 p.

Winter, J., 1981."Lead White" in Japanese paintings, *Studies in Conservation*, 26 (3), 89-101

Workman Jr, J., Weyer, L., 2012. *Practical guide and spectral atlas for interpretative near-infrared spectroscop*y, CRC Press, Londres, 332 p.

Yamasaki, K., 1954. Technical studies on the pigments used in the ancient paintings of Japan,

Proceedings of Japan Academy, 30 (8), 781-785

Yamasaki, K., Emoto, Y., 1979. Pigments used on Japanese paintings from the Protohistoric Period through the 17th Century, *Ars Orientalis*, 11, 1-14

Yamato, A., 2013. *Kôki Ukiyo-e Hanga Ni Shiyô Sareta Shikizai No Hensen Ni Kan- Suru Kenkyû (Studies on Changes in the Colorants Used in Later Ukiyo-e Prints),* Mémoire de master, Tohoku University of Art and Design

Yonenobu, H., Tsuchikawa, S., Sato, K., 2009. Near-Infrared spectroscopic analysis of aging degradation in antique washi paper using a deuterium exchange method, *Vibrational Spectroscopy,* 51 (1), 100-104

Yonenobu, H., Tsuchikawa, S., Oda, H., 2003. Non-destructive near infrared spectroscopic measurement of antique washi calligraphic scrolls, *Journal of Near Infrared Spectroscopy,* 11 (5), 407-411

Yoshida, T., Yuki, R., 1966. *Japanese print-making. A handbook of traditional & modern techniques*, Charles E. Tuttles Company, Rutland, Vermont & Tokyo, 176 p.

Yoshioka, S., 2010. History of Japanese colour: traditional natural dyeing methods, *Colour: Design and Creativity,* 5 (4), 1-7

Zaffino, C., Bedini, D., Mazzola, G., Bruni, S., 2016. Online coupling of High-Performance Liquid Chromatography with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for the identification of historical dyes, *Journal of Raman Spectroscopy,* 47, 607-615

Zaffino, C., Guglielmi, V., Faraone, S., Vinaccia,A., Bruni, S., 2015. Exploiting external reflection FTIR spectroscopy for the in-situ identification of pigments and binders in illuminated manuscripts. brochantite and posnjakite as a case study, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy,* 136, 1076-1085

Zaleski, S., Takahashi, Y., Leona, M., 2018. Natural and synthetic arsenic sulfide pigments in Japanese woodblock prints of the Late Edo Period, *Heritage Science*, 6 (1), 32-40

Zoleo, A., Nodari, L., Rampazzo, M., Piccinelli, F., Russo, U., Federici, C., Brustolon, M., 2014. Characterization of pigment and binder in badly conserved illuminations of a 15th-Century manuscript, *Archaeometry,* 56 (3), 496-512

Pigments et colorants dans l'art de l'estampe japonaise *ukiyo-e* (XVIII^{e} – XIX^{e} siècles). Apports de l'imagerie hyperspectrale et de la spectroscopie infrarouge

Carole BIRON

Les *ukiyo-e* désignent les estampes produites au Japon entre le XVII^{e} et le XIX^{e} siècle. Elles sont le reflet des changements sociaux et économiques de la société japonaise pendant la période d'Edo (1615-1868), ère de paix et de prospérité, et adoptent une nouvelle iconographie représentant des scènes de la vie quotidienne et des plaisirs de la vie. Les techniques et les matériaux employés par les artistes évoluent également. Les premières estampes colorées apparaissent au début du XVIII^{e} siècle et au XIX^{e} siècle, avec l'ouverture économique du Japon, des pigments chimiques importés d'Occident enrichissent la palette chromatique disponible.

La collection Torralba (Musée de Saragosse, Espagne) comprend un fonds d'estampes *ukiyo-e* représentatives du XVIII^{e} et XIX^{e} siècle. L'accès à ce corpus nous donne l'opportunité d'étudier les matériaux utilisés grâce à des méthodes adaptées, non invasives et sans contact, afin de suivre l'évolution de la technique et/ou des matériaux (locaux ou importés) employés.

Un développement méthodologique est impératif afin d'analyser et de caractériser ces matériaux (pigments, colorants, liants, support), notamment les colorants organiques, difficiles à identifier. Les techniques de spectroscopie de réflectance dans l'infrarouge et d'imagerie hyperspectrale sont théoriquement capables de discriminer les matériaux organiques et inorganiques. Cependant les œuvres analysées sont souvent des systèmes complexes et les données obtenues sont la plupart du temps difficiles à interpréter de manière certaine. Il est donc indispensable de mettre en place une stratégie multi analytique afin de croiser les données et d'obtenir un maximum d'informations pour permettre l'identification des matériaux.

L'étude de l'évolution des matériaux au cours du temps permet ainsi d'obtenir des informations importantes du point de vue de l'histoire de l'art et des techniques, reflets notamment des évolutions culturelles et sociétales au Japon au cours du XIX^{e} siècle.

Mots clés : pigments, estampes, *ukiyo-e*, spectroscopie infrarouge, imagerie hyperspectrale, histoire des techniques, méthodes non invasives

---

Pigments and dyes used in the Japanese prints *ukiyo-e* (18th – 19th centuries). Contribution of hyperspectral imaging and infrared spectroscopy

Ukiyo-e means the prints produced in Japan between the 17th and 19th centuries. They reflect the social and economic changes in Japanese society during the Edo period (1615-1868), era of peace and prosperity, and adopt a new iconography depicting scenes of everyday life and the pleasures of life. The techniques and materials used by artists are also changing. The first coloured prints appear in the early 18th century. From the 19th century, with Japan's economic opening, chemical pigments imported from the West enrich the available color palette.

The Federico Torralba Collection (Museum of Zaragoza, Spain) includes ukiyo-e prints representative of the 18th and 19th centuries. Access to this corpus gives us the opportunity to study the materials used, through appropriate non-invasive and contactless methods, and to follow the evolution of technologies and/or materials (local or imported) used.

A methodological development is imperative to analyse and characterise these materials (pigments, dyes, binders), including organic dyes which are difficult to identify. Reflectance spectroscopy techniques in the infrared (FORS) and Hyperspectral Imaging (HSI) are theoretically capable of distinguishing organic from inorganic materials. However, the analysed works are often complex systems and the data obtained are difficult to interpret with certainty for the most of the time. It is therefore essential to establish a multianalytical strategy to cross the data in order to get maximum information allowing the identification of materials.

The study of the evolution of materials over time gives the opportunity to obtain important information in art history and history of technology, reflecting the cultural and societal evolution in 19th century Japan.

Key words: pigments, prints, *ukiyo-e*, infrared spectroscopy, hyperspectral imaging, archaeometry, technique history, non-invasive methods

Université Bordeaux Montaigne

École Doctorale Montaigne Humanités (ED 480)

THÈSE DE DOCTORAT EN « SCIENCES ARCHÉOLOGIQUES »

Pigments et colorants dans l'art de l'estampe japonaise *ukiyo-e* (XVIII^{e} – XIX^{e} siècles)

Apports de l'imagerie hyperspectrale et de la spectroscopie infrarouge

ANNEXES

Présentée et soutenue publiquement le 28 novembre 2019 par

CAROLE BIRON

Sous la direction des professeurs Rémy Chapoulie et Laurent Servant

Membres du jury

Rapporteurs

M. Christophe Marquet, Directeur d'études, École Française d'Extrême-Orient

Mme Maria João Melo, Professeure, Université Nouvelle de Lisbonne

Examinateurs

Mme Gwénaëlle Le Bourdon, Ingénieure de recherche, ISM, Bordeaux.

Mme Josefina Pérez Arantegui, Professeure, Université de Saragosse

ANNEXE 1. FICHES PIGMENTS ET COLORANTS

ENCRE DE CHINE

Japonais : *Sumi*

Anglais : *Chinese Ink*

Description

Composition chimique

L'encre de Chine est essentiellement composée d'éléments organiques :

- Du carbone
- De la colle de peau (matériau protéinique)
- D'autres éléments en fonction des recettes : parfums ou conservateurs (camphre, musc), colorants (indigo*, murasaki*, garance, carthame, gomme-gutte…), consolidants (laque), etc. [Winter, 2008, p. 47-52].

Méthode de préparation

L'encre de Chine est essentiellement un mélange de carbone et de colle animale (*nikawa*). Le carbone est obtenu de différentes manières : à partir de charbon broyé très fin, de suie de pin brûlé ou de noir de lampe (suie d'huile de graines brûlée de lin, colza, camélia, etc.). Un couvercle est placé au-dessus du bois ou de l'huile en combustion afin de recueillir la suie. Ce noir de carbone est gratté régulièrement [Illouz, 1985, p. 45]. En fonction du type de suie, la teinte de l'encre finale peut différer et prendre des tons plus bleutés ou marron.

Il est possible d'ajouter des ingrédients secondaires (conservateur, dispersant, consolidant ou élément olfactif). De plus, l'encre peut parfois être additionnée de colorants pour en modifier la teinte, comme de l'indigo, du carthame ou de la gomme-gutte [Winter, 2008, p. 50].

En mélangeant tous les ingrédients nécessaires et après battages et cuissons successives, une pâte est obtenue, mise dans un moule et laissée à sécher lentement afin d'éviter les craquelures [Illouz, 1985, p. 45-47].

Cette encre, solidifiée sous forme de pains ou de bâtonnets (Figure A. 1), est frottée sur une pierre à encre (*suzuri*) en ardoise généralement, et humidifiée afin d'obtenir le liquide approprié pour l'impression ou la peinture.

Figure A. 1. Pierre à encre (sumi) (d'après Furihata et al., 2016, p. 155)

Emploi

D'après le *Nihongi* (*Chroniques du Japon*), compilé en 720, l'encre serait arrivée au Japon en 610 [Winter, 2008, p. 46]. L'encre revêt une grande importance au Japon et en Chine, où la calligraphie est élevée au rang d'art.

Dans le cas des estampes, l'encre noire est utilisée pour imprimer le motif principal et certains détails, comme les chevelures.

BLANC DE COQUILLE

Japonais : *Gofun*

Anglais : *Shell white*

Description

Composition chimique

$CaCO_3$

Le carbonate de calcium est largement présent dans la nature sous trois formes : la calcite, la vatérite et l'aragonite. Les coquilles de mollusque contiennent essentiellement de l'aragonite. Cette forme est moins stable dans le temps que la calcite et à tendance à recristalliser sous forme de calcite. Les études menées sur le blanc de coquille obtenu à partir des mollusques ont démontré qu'il contenait essentiellement de la calcite [Winter, 2008, p. 36-37 ; Gettens *et al.*, 1974].

Méthode de préparation

Le blanc de coquille en peinture est une spécificité japonaise et est toujours préparé selon les recettes ancestrales. Il est préparé à partir de coquilles d'huître majoritairement. Elles sont laissées à l'air libre pendant plusieurs années afin d'éliminer tout résidu organique. Les coquilles sont ensuite lavées pour éliminer les saletés de la coquille et broyées dans un mortier. La poudre obtenue est tamisée puis de nouveau broyée afin d'obtenir la poudre la plus fine possible (Figure A. 2).

Cette poudre est ensuite lévigée dans un fût afin d'obtenir une pâte. Elle est mise à sécher soit par étalement sur une planche (obtention de *hirate*), soit dans un moule (obtention de *jingasate*). Les résidus encore présents dans le fût de filtrage sont appelés *Nezumikaki* et peuvent être employés en médecine [Winter, 2008, p. 36 ; Fitzhugh, 2003 ; Takamatsu, 1878].

Le blanc de coquille demande un long temps de pétrissage avec la colle de peau [Illouz, 1985].

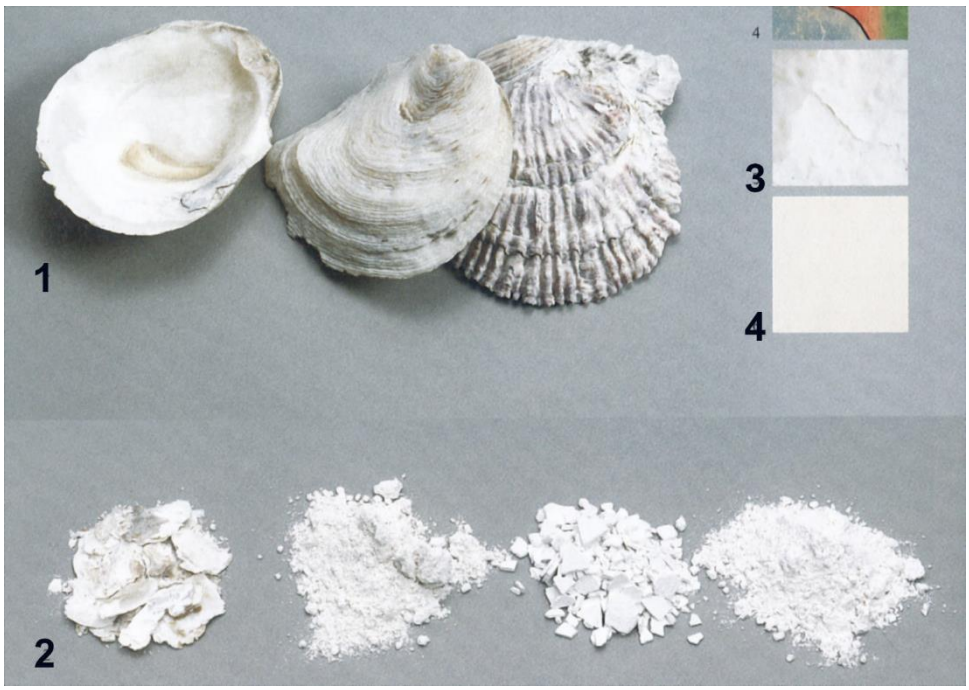


Figure A. 2. Coquilles après plusieurs années passées à l'extérieur ; 2. Coquilles broyées plus ou moins grossièrement ; 3 & 4. Peinture blanche obtenue à partir de gofun (d'après Furihata et al., 2016, p.152)

Emploi

D'après Takamatsu (1878), le *gofun* était largement produit dans la province d'Idzumi (ancienne province, située au sud-ouest d'Osaka). La production dans cette province à la fin du 19e siècle s'élevait à environ 100 000 *kamme* (soit 375 t).

Il était très employé dans les peintures murales, car il présente l'avantage de ne pas s'altérer à l'air contrairement au blanc de plomb, et en peinture à partir du XVIe siècle jusqu'à la période d'Edo [Fitzhugh, 2003 ; Yamasaki & Emoto, 1979].

Il est par ailleurs utilisé comme charge pour les papiers et les pigments. Le blanc de coquille pouvait également servir de couche préparatoire aux peintures ou en mélange avec d'autres couleurs pour en modifier la teinte (voir les recommandations d'Hokusai dans le *Traité illustré du coloris* [Perrin, 2008]).

Il présente les avantages, contrairement au blanc de plomb, de ne pas être toxique, de ne pas noircir dans le temps et d'être compatible avec les pigments contenant du soufre, comme l'orpiment.

BLANC DE PLOMB

Japonais : *Oshiroi*, *To-no-tsuchi* (ou Terre chinoise), *Empaku, Gofun*

Anglais : *Lead White*

Description

Composition chimique

$2PbCO_3.Pb(OH)_2$

Il s'agit d'un carbonate basique de plomb. La forme naturelle, rare, est appelée hydrocérusite. Le blanc de plomb peut également être synthétisé à partir de plaque de plomb.

Méthode de préparation

T. Takamatsu (1878) fournit une description de la préparation de blanc de plomb suivant la méthode dite hollandaise, issue de l'observation directe du procédé dans un atelier de Kyoto.

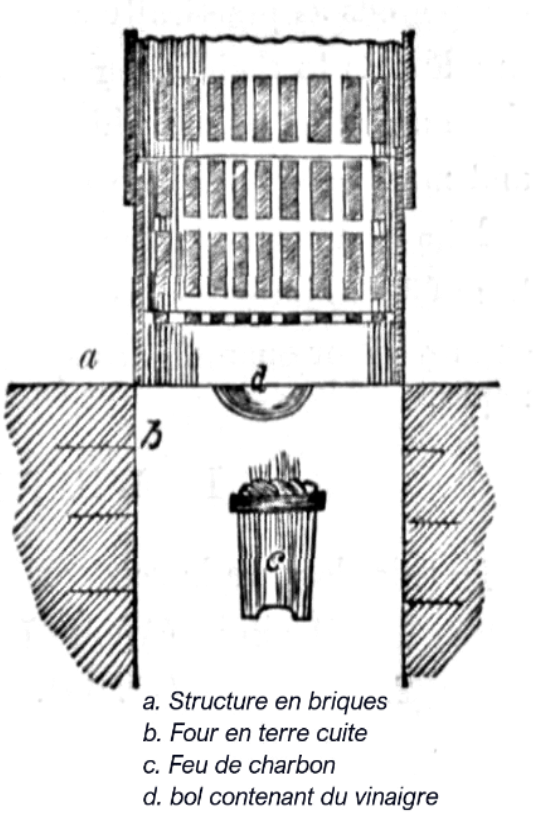


Figure A. 3. Schéma de la structure permettant de produire du blanc de plomb (d'après Takamatsu, 1878, p.2)

Un four divisé en deux parties est employé (Figure A. 3). Une partie basse sert à chauffer. Une partie haute contient un récipient de vinaigre dont la vapeur passe à travers une grille en bambou pour venir au contact des plaques de plomb. La partie supérieure est composée de plusieurs fûts superposés et imbriqués pouvant faire jusqu'à environ 3,5 m de haut. Les espaces laissés vides par le montage de la structure sont bouchés hermétiquement à l'aide d'argile. Les plaques de plomb, conditionnées sous forme de rouleaux, sont suspendues dans chaque fût. Au contact de la vapeur de vinaigre, une couche de poudre blanche se forme à la surface des plaques. La poudre est mise dans l'eau et filtrée à plusieurs reprises. La pâte obtenue est découpée en petits carrés et mise à sécher, avant d'être emballée et vendue.

La description du principe de préparation du blanc de plomb par Tamatsu est incomplète. Au contact de l'acide acétique, vaporisé sous l'effet de la chaleur, se forme de l'acétate de plomb

basique. Pour obtenir du carbonate de plomb, il faut une grande quantité de dioxyde de carbone, généralement apporté par la présence de fumier. Le carbonate de plomb se forme suite à l'action combinée de la chaleur, de l'acide carbonique sur l'acétate de plomb [Gettens *et al.*, 2012].

Comme la plupart des pigments inorganiques, le blanc de plomb était mêlé à de la colle de peau avant son usage en peinture ou en impression.

Il est incompatible avec l'orpiment, car il réagit avec le soufre présent dans le pigment jaune. La réaction du plomb et du soufre produit de la galène, provoquant le noircissement du mélange.

Emploi

La première mention du blanc de plomb au Japon remonterait à la fin du VII^e^ siècle sous le règne de l'impératrice Jitô, préparé par un moine nommé Kanjô (6^e^ année de son règne, soit l'an 695). La mise en production du blanc de plomb aurait commencé 250 ans plus tard et Kyoto serait devenu le plus important lieu de production au XIX^e^ siècle [Takamatsu, 1878].

Son emploi serait attesté dès le VIII^e^ siècle dans des peintures conservées dans le trésor du Shôsôin [Yamasaki & Emoto, 1979]. On le retrouve dans plusieurs peintures des périodes suivantes [Winter, 1981 ; Yamasaki & Emoto, 1979] ainsi que dans des peintures *ukiyo-e* [Fitzhugh, 2003].

BOIS DE SAPPAN

Japonais : *Suwo, Suô*

Anglais : *Sappanwood*

Description

Espèce et culture

Le bois de Sappan est issu d'un arbuste *Caesalpinia sappan L.* poussant de manière indigène en Asie du Sud-Est (Centre et sud de l'Inde, sud de la Chine, Malaisie, Indochine) et adapté aux régions d'Indonésie, Philippines, Taiwan, Papouasie-Nouvelle Guinée, Hawaï.

Le bois est utilisé pour la teinture. Il est obtenu à partir du bois de cœur, laissé à pousser pendant 6 à 8 ans avant d'être coupé [Cardon, 2014, p. 274]. Le tronc est coupé à 1 m du sol afin de permettre la repousse de l'arbuste.

Principes colorants

Le principe colorant de ce bois est la braziline. Il s'agit d'une molécule isolée pour la première fois par Chevreul en 1808. Elle appartient à la famille des homoisoflavones. Son oxydation produit la braziléine, de couleur rouge (Figure A. 4).

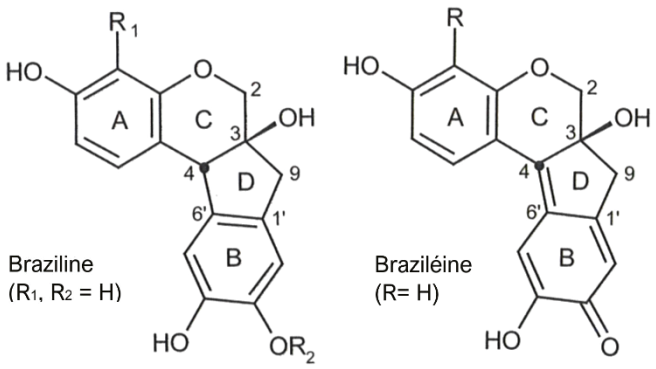


Figure A. 4. Principes colorants présents dans le bois de sappan (d'après Cardon, 2014)

Plusieurs autres composants, notamment de type flavonoïdes, ont été identifiés dans le bois de sappan utilisé en teinture, ne conférant pas ou peu de couleurs (jaune) [Cardon, 2014, p. 668-669] :

- Des flavonols (quercétine, rhamnétine, ombuine)
- Une chalcone : sappanchalcone
- Des homoisoflavonoïdes : sappanol, épisappanol, sappanone.

Méthode de préparation

Dans son livre, Dominique Cardon associe le bois de Sappan, le Pernambouc et le bois de Sainte-Marthe dans la même section en ce qui concerne les méthodes de préparation et d'utilisation.

Les parties de l'arbuste utilisées sont le bois de cœur ainsi que les grosses branches qui présentent une teinte rouge foncé.

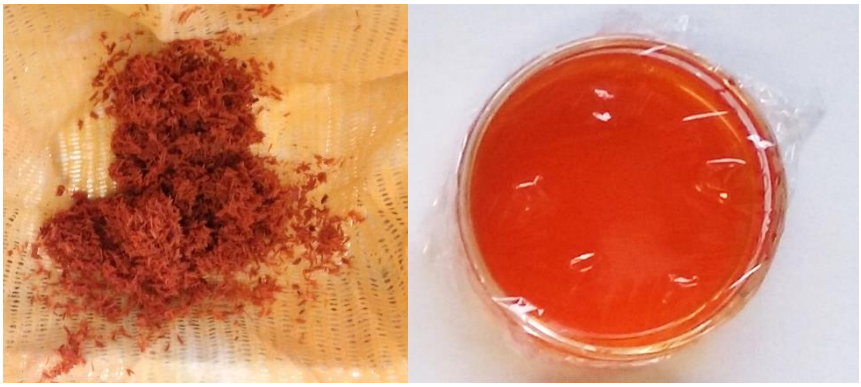


Figure A. 5. Bois de sappan (bois de cœur) broyé et colorant obtenu après extraction à l'eau bouillante ©C. Biron

La formation de braziléine, rouge foncé, à partir de la braziline est obtenue par oxydation. Le bois de sappan, préalablement broyé en poudre plus ou moins grossière (Figure A. 5), est ainsi mis à fermenter ou à bouillir. Cette décoction peut être préparée à l'avance (une nuit à plusieurs semaines suivant les recettes et les sources) afin d'en tirer le maximum de principe colorant. Les tissus teints sont préalablement mordancés à l'alun ou/et au tartre (crème de tartre ou bitartrate de potassium, $C_4O_6H_5K$).

Emploi

Le bois de sappan aurait été importé de Chine dès la période Asuka (593-710 ap. J.-C.). Le mot *suwo* désigne à la fois la plante et le nom de la couleur rouge cramoisi [Dusenbury, 2015e ; Cardon, 2014, p. 274].

L'emploi du bois de sappan dans la teinture est ancien au Japon et remonte au moins au X^e^ siècle. En effet, il est mentionné dans le texte médiéval japonais *Kusagusa no some yôdo* (« Fournitures diverses pour la teinture »), fascicule XIV, *Engishiki* (927 ap. J.-C.) pour obtenir un rouge vif (« flamboyant »). Associé au jaune du sumac japonais (anglais *wax tree, toxicodendron succedaneum*), il conférait une teinte rouge-marron à la soie, désignée comme *koro* ou *korozen*, réservée à l'empereur [Dusenbury, 2004].

Ce rouge aurait été introduit après 1825 d'après les travaux de Roger Keyes sur les estampes du Allen Art Museum d'Oberlin [Keyes *et al.*, 1984], mais il a été identifié dans des estampes datant du XVIII^e^ siècle par Derrick et al. (2017a).

En médecine traditionnelle, le bois est utilisé en infusion contre les affections sanguines et pour réduire la douleur [Dusenbury, 2015e]. En effet le sappan possède des propriétés médicinales et a été utilisé dans la médecine chinoise en tant qu'analgésique et anti-inflammatoire [de Oliveira *et al.*, 2002].

CARTHAME

Autres noms français : Centaurées des teinturiers, Safran bâtard (Inventaire National du Patrimoine Naturel, MNHN)

Japonais : *Beni, Kurenai* (pour la plante)

Anglais : *Safflower*

Description

Espèces et culture

La plante produisant le rouge de carthame est *Carthamus tinctorius* L. (Figure A. 6). Cette espèce descend de l'espèce sauvage *Carthamus palaestinus* Eig, originaire de Palestine, et a été diffusée vers l'Orient *via* la route de la soie. Elle serait arrivée en Chine au IIIe siècle puis rapidement au Japon comme l'atteste la découverte de pollen de carthame à Nara, dans un monument daté du IIIe siècle [Cardon, 2014].

Figure A. 6. À gauche, plante de carthamus tinctorius (Jardin botanique Man'yo, Sanctuaire shinto Kasugataisha, Nara, © C. Biron) ; à droite, fleur de carthamus tinctorius (© Wikipedia)

La plante pousse dans de nombreux endroits au Japon et plus particulièrement dans la région de Mogami (préfecture de Yamagata, au nord-est de l'île de Honshu) où sa culture est importante. Les meilleures plantes viendraient d'ailleurs de cette région selon Takamatsu (1878) qui mentionne par ailleurs l'existence de trois types de plantes :

- *Azamibotan* : ce type pousse en hauteur et porte beaucoup de fleurs. Il présente l'inconvénient d'être fortement épineux, ce qui rend la collecte des fleurs difficile.
- *Oshimebotan* : la qualité de la fleur de carthame est inférieure.
- *Koshimebotan* : ce type de carthame pousse moins que les deux autres. Les fleurs sont donc moins nombreuses, mais leur qualité semble supérieure à celle des deux autres.

Il est possible de distinguer ces trois types grâce à leurs graines : le premier type présente des graines blanches, tandis que celles des deux autres sont respectivement grises et marron.

La culture du carthame connaît un ralentissement, si ce n'est un arrêt, à la fin du 19e siècle à cause de la concurrence des importations de carthame bon marché en provenance de Chine ainsi que de l'introduction au Japon des teintures et pigments synthétiques [Cardon, 2014].

Actuellement la production est maintenue à un petit niveau, notamment dans la préfecture de Yamagata, région historique de la production de beni, grâce au « Benibana project » mené au sein du département Textile de la *Tohoku University of Art and Design* où les étudiants cultivent le carthame afin d'obtenir leur propre teinture[102].

Principes colorants

Le colorant rouge principal du carthame est la **carthamine**. Il s'agit d'une quinochalcone C-glucoside (Figure A. 7)[103].

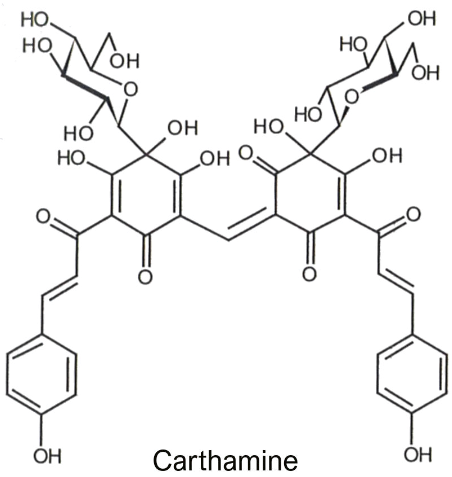


Figure A. 7. Molécule de carthamine (d'après Cardon, 2014)

Méthode de préparation

Récolte

On emploie uniquement les fleurs, qui sont de couleur orangée feu (Figure A. 6). Les graines sont plantées en mars et les fleurs sont récoltées aux mois de juillet et août. Les fleurs peuvent se conserver telles quelles ou sous forme de pâte ou tablette dans la tradition asiatique. Dans

[102] Voir le site de la Tohoku University of Art and Design : https://www.tuad.ac.jp/english/departments/atx/ (consulté le 08/07/2019)

[103] Pour une description plus détaillée des molécules et réactions chimiques à l'origine des couleurs des colorants et pigments naturels, voir l'appendice « Chimie des colorants naturels » dans Cardon, 2014, *Le monde des teintures naturelles*, pp. 643-696

ce cas, il est recommandé de cueillir les fleurs à l'aube quand les fleurs sont encore couvertes de rosée et de les transformer aussitôt en pâte [Sung *et al.*, 1966].

Recettes

De nombreuses recettes, occidentales et asiatiques existent afin de préparer les fleurs de carthame pour l'utilisation en teinture ou en pigment.

La première étape consiste à traiter les fleurs encore humides, après la récolte, afin de les conserver. Au Japon, comme en Chine, elles sont conditionnées sous forme de galettes juste après leur récolte (Figure A. 8). Les fleurs séchées, mentionnées dans les recettes occidentales, conservées dans des sacs en toile, sont également exploitables, mais la teinture obtenue est plutôt jaune et se détériore rapidement dans le temps [Trombert, 1997].

Figure A. 8. Galette de carthame et sasa-beni, carthame précipité utilisé comme rouge à lèvres (Aoki Mazaaki, Atelier Tezomeya, Kyoto) ©C. Biron

Textes anciens, relatifs à la préparation du carthame

[Chine] Jia Sixie, Qimin yaoshu, v. 535 (ouvrage chinois, traduction imprimée entre 1023 et 1031) – cité dans Trombert, 1997

> *« Méthode pour réduire les fleurs : cueillir [les fleurs], et les écraser aussitôt avec un pilon pour en faire [une pâte homogène]. La tremper dans de l'eau, puis la pressurer dans un sac en toile pour en exprimer le suc jaune. L'écraser à nouveau. La tremper dans de la soupe de millet clarifiée et surie [nda : à rapprocher de la soupe de riz claire, boisson fermentée, contenant de l'acide lactique] et la pressurer à nouveau dans un sac pour en exprimer le suc. Ne pas jeter [le second suc] : il sera conservé pour teindre en rouge. Une fois le pressurage entièrement achevé, placer [le marc] dans une jarre et couvrir avec un linge. Au chant du coq, écraser une nouvelle fois pour obtenir [un mélange] homogène. L'étaler sur une natte pour qu'il sèche au soleil. C'est mieux que d'en faire des galettes ; le façonnage en galette empêche le séchage, si bien que les fleurs, confinées dans l'humidité, ternissent.*

Pour fabriquer du far rouge (yanzhi). Brûler d'abord du kochia, du chénopode blanc [nda : plantes particulièrement riches en soude], ainsi que de l'armoise ; les réduire en cendres. À défaut, des cendres d'herbes [provenant d'un feu domestique ordinaire] conviendront également. Filtrer en versant de l'eau chaude [sur ces cendres] pour obtenir un jus clair. Les premiers jus [de filtrage] sont trop épais et trop concentrés ; ne pas les utiliser pour traiter les fleurs. Ils ne pourront servir qu'à laver les vêtements. Le troisième jus conviendra mieux pour être incorporé aux fleurs [à la pâte séchée préparée à l'étape précédente] et pour qu'on obtienne, après malaxage, une belle couleur. Le malaxage des fleurs : Opérer une dizaine de fois, jusqu'à ce qu'elles aient donné tout [leur pigment]. Essorer dans un sac en toile pour en obtenir de l'extrait pur qu'on recueillera dans un pot en porcelaine. Prendre deux ou trois grenades acides. Les ouvrir, ôter les pépins, écraser, y incorporer un peu de liquide de soupe de millet extrêmement acide, et mélanger. Pressurer dans une toile pour en exprimer le jus. Mélanger [celui-ci] avec l'extrait des fleurs. À défaut de grenades, du vinaigre de bonne qualité mélangé à de la soupe de grains fera l'affaire. Si l'on n'a pas non plus de vinaigre, de la soupe de grains très acide pourra être utilisée seule. [Dans le liquide obtenu] verser de la fécule de grains blanche [nda : obtenu à partir de millet], gros comme un jujube acide : plus il y aura de fécule, plus la couleur sera claire. Mélanger longuement et vigoureusement à l'aide d'un bâtonnet en bambou bien propre et non graisseux. Recouvrir à l'aide d'un couvercle jusqu'à la nuit. Verser alors le liquide clair qui surnage ; s'arrêter de verser quand on parvient à la partie épaisse. Vider celle-ci dans un sac en soie fine, écrue ou cuite, en forme de corne, et le suspendre. Le lendemain, quand [le produit est] à moitié sec, le modeler entre les doigts pour en faire des petits lobes gros comme la moitié d'une graine de chanvre. Les laisser sécher à l'ombre, et c'est terminé. »

[Chine] Song Yingxing, Tiangong kaiwu, 1637 – cité dans Trombert, 1997

« Méthode de fabrication des galettes de fleurs rouges. Les cueillir [tant qu'elles sont] couvertes de rosée. Les écraser [en une pâte] homogène. Tremper celle-ci dans de l'eau, puis la pressurer dans un sac en toile pour en exprimer le suc jaune. L'écraser de nouveau. La tremper dans de l'eau surie provenant du lavage de millet ou de riz et la pressurer à nouveau dans un sac pour en exprimer le suc. Couvrir avec de l'armoise verte [et laisser reposer]

une nuit. Modeler en minces galettes. Les faire sécher à l'abri de la lumière, et les entreposer.

La couleur écarlate est obtenue seulement avec les galettes de carthame. On les met à bouillir dans un jus de prunes noires [le jus de ces prunes cuites donne une solution acide qui permet d'éliminer ce qui restait encore de principe jaune dans les galettes]. [Également] on clarifie [par décantation] plusieurs fois avec une solution sodée. Le même résultat sera obtenu en remplaçant la soude par des cendres de paille de riz. La couleur sera d'autant plus éclatante que les décantations auront été nombreuses. Par souci d'économie, certains teinturiers teignent d'abord [le tissu] au bois de fustet pour lui donner un pied [de jaune]. »

[Japon] Takamatsu, T., 1878. On Japanese pigments. Department of Science, University of Tokyo/Tokyo Daigaku

« In order to prepare it in the form of small lumps it is put in a tub, and washed with water four or five times so as to remove the greater part of the useless matter, the pulp thus obtained being now placed in a basket, again treated with water, and lastly exposed to the sunshine. ***The partially dried mass is then cut into a number of round cakes, about 1 sun[104] in diameter, and 2 sun thick, which are placed on a moistened mat, laid in a box (6 shaku long, and 3 shaku wide) till they are four or five sun high****. Above this another piece of mat is laid down which is also moistened with water forming the second bed of another layer of cakes, and so on to the extent of five layers, pressure being given each time by the feet of the workmen.*

A little water is now sprinkled over them every morning for 3 or 4 days until the mass becomes very soft, when they are dried by exposure to sunshine, and preserved till sent into commerce. They are then put in paper bags, each of which contains 500 momme[105], and every bag of 64 is sold at different prices according to the quality of cakes, and the places where they are produced […]

[104] Suivant le système de mesure traditionnel japonais :
1 *sun* = 3 cm
1 shaku = 10 sun = 30 cm
[105] 1 *momme* = 3,75 g

1500 momme of the safflower cake are placed in a large tub, and steeped in water for one night, then washed four or five times with water so as to remove the soluble yellow colouring matter as much as possible, which would otherwise spoil the red colour of the carthamine. The washing liquid is usually poured over a mass of ropes made of asa (hemp) which takes up a small amount of the carthamine contained in it; this is extracted from time to time, when a sufficient amount has been collected.

The washed mass is then put into a number of bags made of asa, about 2.5 by 2 shaku in size which are placed one above another on the bed of a pressing apparatus [...].

After ***the complete removal of the yellow colouring body*** *the pressed mass is pulled apart so as to reduce it to a fibrous condition, and it is the sifted into a tub where it is treated with 1 sho*[106] *of water, and 3 sho of the lye above prepared. The whole is now well agitated by the feet of a workman, and again put into bags, which are pressed as before, but this time the liquid is received in a smaller tub, thence it is transferred into a porcelain vessel about 9 shaku in diameter, and 1.2 shaku in height, after passing through cotton cloth in order to free it from any suspended matter. The residue in the bag may be again treated with 5 or 6 sho of water, and 5 sho of the lye, and the second extract may be added to the main part of the liquid.*

If 1 sho of the acid be now added, the carthamin is at ones precipitated as a very beautiful red powder, which, when allowed to settle, and washed by decantation constitutes what is known as Shomi beni (pure safflower) ready to be used for dyeing. When required as a pigment the precipitated safflower is pressed between fine silk cloth (Habutai) so as to obtain a paste called Saiku beni, to which a little starch made from Kudzu is added. A pure kind of the past, Komachi beni, is prepared by dissolving the Shomi beni in the alkaline liquid, from which it is reprecipitated by acid, and squeezed through silk cloth as before.

The latter has a much brighter colour than the former, and is principally used as a cosmetic, whilst the other is used for colouring cakes and other materials. »

[106] 1 *sho* = 1,803 9 L

[France] Riffault Deshétres, J.E.D., Vergnaud, A.D., Toussaint, C.J., Malepeyre, F., 1862. Nouveau manuel complet du fabricant de couleurs et de vernis : contenant les meilleures formules et les procédés les plus nouveaux. Tome 1. Roret, Paris, p. 386 (Numérisation Gallica, consulté le 3/11/2016)

> *« Le principe colorant rouge dont il est question a été appelé carthamine, ou acide carthamique, par les chimistes ; il est uni, dans le carthame, à une matière colorante jaune soluble dans l'eau, tandis que la carthamine y est insoluble.*
>
> *Le carthame dont on se sert pour jaunir les parquets des appartements, est une laque où entre surtout le principe colorant jaune, et qu'on prépare en faisant bouillir du carthame dans de l'eau contenant un peu d'alun, qui devient une belle couleur jaune, et à laquelle on ajoute un peu de curcuma pour en relever le ton. Cette eau sert ensuite à délayer la colle.*
>
> *Les fleurons de carthame qu'on a dépouillés ainsi du principe jaune au moyen de l'eau alunée, ou plutôt avec de l'eau aiguisée avec un peu d'acide acétique, et ne contenant plus que le principe rouge, sont propres à fournir le rouge de carthame, en pétrissant la masse avec son poids d'eau froide chargée de 15 à 16 pour 100 de carbonate de soude. On filtre la liqueur sur une toile ; on répète ce traitement deux ou trois fois, le carthame, dépouillé de carthamine, est rejeté. On réunit la liqueur dans une cuve en bois où l'on a déposé des chiffons de laine ou de coton qui s'emparent de cette carthamine. On lave ces chiffons à l'eau bien pure, et on leur enlève la matière colorante au moyen de l'eau chargée d'un dixième de son poids de carbonate de soude qui dissout cette matière, qu'on précipite de sa solution par une dissolution dans l'eau d'acide citrique pur. On lave à plusieurs reprises à l'eau froide, les flocons qui se sont précipités ; on les recueille sur un filtre et on les fait sécher à l'ombre. »*

Préparation de galettes de carthame

De manière générale, les fleurs, préalablement placées dans un sac, sont lavées plusieurs fois, dans un premier temps avec de l'eau, afin d'éliminer le principe colorant jaune, soluble dans l'eau. Certaines recettes mentionnent l'emploi de soupe de millet ou de riz (Tia Sixie, v.535 ; Song Yingxing, 1637) ou encore l'emploi d'acide acétique [Riffault *et al.,* 1862]. Cette solution de teinture jaune peut être employée afin de colorer les tissus ou pour servir de base à la teinture rouge.

Les pétales lavés sont mis à fermenter pendant 4 à 5 jours afin de concentrer la couleur, autrement dit favoriser la formation de carthamine dans les pétales.

Les pétales ainsi traités sont récupérés et conditionnés sous forme de petites galettes ou *beni moshi* (beni = carthame, moshi = gâteau de riz) puis mise à sécher, à l'abri de la lumière ou au soleil suivant les recettes. Ce type de galette est utilisé depuis plus de 500 ans (époque Heian). Le principal lieu de production du carthame à l'époque d'Edo est l'actuelle préfecture de Yamagata. Cependant elle était située loin d'Edo et de Kyoto (au nord) à plusieurs jours de marche et de transport par bateau (moins cher).

Il est également possible de réaliser les galettes avant d'extraire le colorant jaune [Takamatsu, 1878]. Elles sont par la suite enveloppées dans du papier avant d'être commercialisées.

Teinture

La pulpe de fleur de carthame, sous forme de galette, est placée dans une cuve dans laquelle on ajoute de l'eau ainsi que de la soude [Cardon, 2014 ; Takamatsu, 1878 ; Riffault *et al.*, 1862 ; Song Yingxing, 1637], des cendres végétales (cendres de pailles de riz pour Song Yingxing, 1637) ou de la potasse (à hauteur de 30 à 60 g par livre de fleurs selon les recettes, Cardon, 2014).

Ce mélange est malaxé et pressé afin de récupérer un liquide rouge qui servira de bain de teinture. La teinture au carthame présente la particularité, par rapport à la majorité des teintures naturelles, de ne pas nécessiter de mordant pour fixer le colorant sur la fibre. Le tissu à teindre est placé dans la cuve de teinture. L'ajout d'acide (sous la forme de jus de citron, de jus de grenade acide ou encore de vinaigre [Cardon, 2014 ; Trombert, 1997 ; Riffault *et al.*, 1862] fait passer le bain alcalin à un bain acide provoquant la précipitation du colorant sur les fibres textiles à teindre[107].

Le pH joue un rôle important. Avec un pH supérieur à 11, la couleur obtenue sera plus violette. Généralement il ne faut pas dépasser un pH de 10 pour obtenir un rouge-orange associé au carthame. C'est pour cette raison que les cendres de bois n'étaient pas utilisées pour solubiliser le colorant, car elles sont trop basiques. Au Japon, les cendres sont obtenues à partir de pailles ou de riz.

Si la solution contient du jaune et du rouge de carthame :

- La teinture sur soie sera orange

[107] Une vidéo sur le travail de Sashio Yoshioka, artisan teinturier qui cherche à reproduire les recettes traditionnelles de teinture, a été réalisée par le Victorian & Albert Museum. La teinture au carthame y est montrée : https://www.youtube.com/watch?v=7OiG-WjbCQA (consulté le 08/07/2019). Voir également Yoshioka, 2010.

- La teinture sur coton sera plutôt rose, le coton n'absorbe pas la partie colorante jaune[108]

Afin de pallier à la présence du jaune dans les pétales, le rouge était extrait et fixé sur du coton. Le jaune, quant à lui, ne permet pas de teindre les tissus et reste dans la cuve. Le colorant est récupéré en répétant l'opération de solubilisation à l'aide d'une solution alcaline. Cette méthode a certainement été employée pour obtenir du carthame à moindre coût à partir des déchets de teinturerie, comme en témoigne le texte chinois *Tiangong kaiwu* écrit par Song Ying Xing (1637, japonais *Tenkô kaibutsu*, « Exploitation des œuvres du ciel », cité dans M. Parmentier, 2012, note 112) :

> *« Carmin : en ce qui concerne l'ancienne méthode de fabrication, la teinture d'un tissu avec le ziguan [jp. shikô] était la meilleure. [La teinture] à l'aide des jus de carthame et de grenadier sauvage [ou azalées] venait en deuxième position. Ces derniers temps, dans la région du Shantung, on le fabrique à l'aide du mou de carthame qui reste après la teinture. Le coût est extrêmement faible. Ce résidu, une fois séché, se nomme zifen [jp. shifun ; « poudre violette »], et les peintres l'utilisent. Les teinturiers qui le considèrent comme un simple dépôt le jettent. ».*

Au Japon, il aurait donc pu se passer la même chose ce qui permettrait d'expliquer l'usage de carthame, onéreux initialement, dans les estampes *ukiyo-e*.

Pigment/poudre

Dans le cas de la préparation de poudre de pigment rouge de carthame, le liquide rouge obtenu à partir des galettes de carthame est également employé. Dans ce cas de l'acide est ajouté afin de faire précipiter le carthame sous forme de flocons. La matière solide est filtrée, lavée par décantation et séchée. La poudre peut être employée en tant que fard cosmétique ou en tant que pigment.

Takamatsu précise que dans le cas de la préparation de pigment, de l'amidon est ajouté dans la pâte obtenue après précipitation et décantation [Takamatsu, 1878].

Emploi

L'utilisation du carthame en tant que colorant trouverait son origine au Moyen-Orient ou en Égypte. Sa diffusion aurait été permise par la route de la Soie jusqu'en Chine (sans doute sous le règne de la dynastie Han, 206 avant J.-C. – 9 ap. J-C.). Des documents décrivant les techniques d'extraction de la couleur rouge datent du IV – VI[e] siècles (Dynastie Wei du Nord).

[108] Informations recueillies lors d'un entretien avec Aoki Mazaaki, Atelier Tezomeya, Kyoto

Les premières traces de carthame au Japon, documenté grâce à la découverte de pollen à Nara, dateraient du IIIe siècle [Tanaka, 2015].

Il apparait pour la première fois dans la liste des couleurs officielles pour les habits de cour en 685 (empereur Tenmu, règne de 673 à 686, *Nihonshoki*,). Il ne s'agit pas d'une couleur « correcte » au sens de la conception chinoise du *wuxing*, ou des « Cinq couleurs ». Le carthame a pourtant été introduit dans cette liste au Japon. Comme la majorité des teintures, la matière première (pétales) ainsi que la technologie, complexe, associée à sa production ont certainement été importées du continent (comme pour le grémil *murasaki* et l'indigo au départ). Chère et complexe à produire, la teinture au carthame, par sa position dans les listes des couleurs de vêtements de cours, devait cependant être fortement appréciée à la cour. L'introduction du carthame montre les capacités d'intégration et d'adaptation des concepts chinois au Japon suivant les besoins et les goûts locaux [Dusenbury, 2015c].

Le rouge de carthame est le colorant organique rouge le plus employé entre 1700 et le milieu du 19e siècle au Japon [Fiske & Morenus, 2004].

Le rouge de carthame était également utilisé en cosmétique en Chine en tant que fard rouge employé par les femmes pour se colorer les joues [Trombert, 1997]. Au Japon, ce rouge était appelé *sasa-beni*. *Sasa* signifie feuille de bambou et *beni* désigne le carthame, mais également les lèvres. Le carthame était ainsi utilisé pour la réalisation de « rouge à lèvres ». Sa couleur peut être tellement concentrée que des reflets verts/bronze sont visibles (Figure A. 8). La présence de reflets verts est le signe de la haute qualité du carthame[109].

En médecine traditionnelle, le carthame peut être utilisé en infusion contre les douleurs, améliorer la circulation sanguine et traiter l'hypertension [Dusenbury, 2015e].

[109] Informations recueillies lors d'un entretien avec Aoki Mazaaki, Atelier Tezomeya, Kyoto

CARMIN / COCHENILLE

Japonais : *Shojenji, Shôenji, Enji*

Anglais : *Carmine pigment, Cochineal*

Description

Le rouge est obtenu à partir de cochenille de la famille des *dactylopius coccus* [Winter, 2008, p. 19]. Certaines références parlent aussi d'insecte à laque d'Inde (Kerria lacca, anglais *lac dye/stick lac*) comme source de carmin [Winter, 2008, p. 19 ; Fitzhugh, 2003 ; Fitzhugh, 1979]. Il est connu au Japon depuis le VIIe siècle [Cardon, 2014, p. 633].

Principes colorants

La couleur de la cochenille est due à la présence d'acide carminique, appartenant à la famille des anthraquinones. Dans le cas de la laque, il s'agit d'acides laccaïques (Figure A. 9).

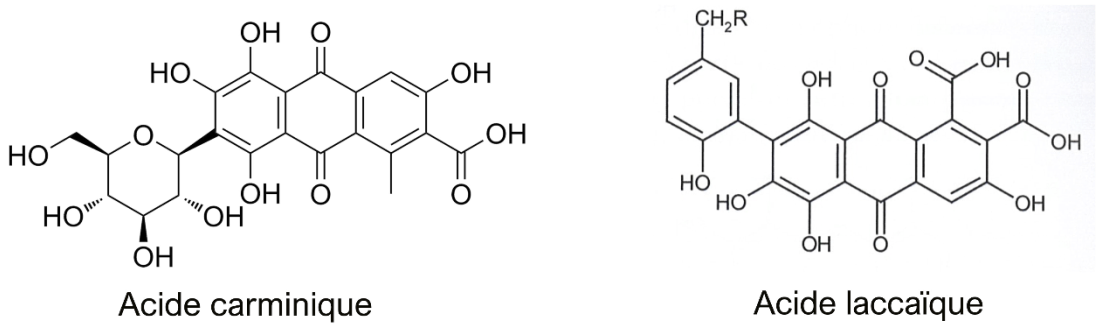


Figure A. 9. Molécules des principaux chromophores présents dans la cochenille et l'insecte à laque (d'après Cardon, 2014)

Méthode de préparation

Comme pour la garance, il n'existe pas de mentions à notre connaissance expliquant comment était préparé le carmin utilisé en peinture ou en impression. Néanmoins les principes généraux de préparation de pigments et de teinture à partir des cochenilles/insectes à laque sont explicités ci-dessous.

La laque provient d'Asie, principalement d'Inde. Les insectes sont élevés dans des arbres et lorsque les branches en sont couvertes, elles sont coupées et séchées pour obtenir des bâtons (*stick-lac*) (Figure A. 10).

Figure A. 10. Wata-enji (coton teint avec du carmin provenant de la laque ou de la cochenille) ; 2. Stick-lac (bâtons couverts d'insectes à laque séchés) (d'après Furihata et al., 2016, p. 139)

Les cochenilles sont originaires d'Amérique et sont élevées sur des cactus, appelés nopals. Le colorant est contenu dans les femelles pleines d'œufs. Les cochenilles sont ramassées directement sur le cactus et séchées (Figure A. 11). La couleur rouge des laques est extraite du corps de l'insecte, mais également des œufs et des larves.

Figure A. 11. À gauche : cochenille sur un cactus © Invvigren (Visualhunt) ; à droite, cochenille séchée © C. Biron

Teinture

Le rouge de la laque ou de la cochenille peut être fixé sur des tissus. Ces tissus étaient vendus au Japon sous le nom de *wata-enji* (rouge de coton) (Figure A. 10).

Dans le cas de la laque, celle-ci préalablement broyée, est mise dans de l'eau chaude, et additionnée de fruits ou d'extraits de fruits macérés (source d'acide, notamment tartrique ?). Le liquide est filtré afin de constituer le bain de teinture. Le tissu, préalablement mordancé, est trempé dans ce bain jusqu'à obtenir la teinte voulue [Cardon, 2014, p. 636-639].

Pour la cochenille, les insectes séchés sont broyés et mis dans de l'eau à bouillir. L'eau est généralement additionnée d'éléments alcalins pour faciliter l'extraction du principe colorant. Le tissu, préalablement mordancé (à l'alun, au tartre) est ensuite immergé dans ce bain de teinture jusqu'à obtention de la teinte désirée [Perego, 2007, p. 160-161].

Pigment

La laque de cochenille est obtenue par précipitation du colorant (dissout dans de l'eau et un composé alcalin tel que l'alun, KAl(SO4)2.12H2O) sur un substrat inorganique (de type alumine, Al_2O_3) [Perego, 2007, p. 587].

La laque est ensuite réduite en poudre. De la lessive de soude est ajoutée afin d'extraire le colorant rouge, précipité par la suite à l'aide d'alun afin de forme un pigment laqué ou « laque-laque » (*lac-dye*).

Emploi

Le carmin est un pigment importé de Chine sous forme de linge de coton teinté en rouge. La nature exacte de la matière colorante n'aurait pas été connue avant la fin du XIX^e^ siècle, selon T. Takamatsu qui effectue des tests chimiques pour identifier la source colorante. Il s'agirait de cochenille préparée avec de l'alun et du carbonate alcalin (cendres de bois ?) afin de fixer le colorant sur le coton [Takamatsu, 1878]. D'après Feller *et al.* (1984), la cochenille aurait été importée de Chine en remplacement du carthame et employée dans les estampes tardives.

Toujours d'après T. Takamatsu (1878, p. 21), ce rouge était largement employé par les peintres de l'ère Meiji : *« Notwitstanding, the colour is very important for them [les peintres] to paint ordinary pictures, as, being soluble in water it presents no difficulty in manipulation, and moreover the colour is very beautiful. »*

GARANCE JAPONAISE

Japonais : *Akane*

Anglais : *Madder*

Description

Espèces et culture

La *Rubia akane Nakai* (Rubia akane Nakai / Rubia argyi Hara) est une espèce de garance présentant des feuilles en forme de cœur et de longues tiges de section carrée (Figure A. 12). Cette plante, commune dans les fourrés, lisières de forêt et haies, se trouve au Japon dans les îles d'Honshu, Shikoku et Kyushu. On la trouve également en Corée, en Chine du sud-est et à Taiwan [Cardon, 2014, p. 150].

Figure A. 12. À gauche, plante de Rubia akane (Jardin botanique Man'yo, Sanctuaire shinto Kasugataisha, Nara) ; à droite, Racines de garance (de type indienne, Rubia cordiolia) ©C. Biron

Principes colorants

Les principales molécules colorantes de la garance appartiennent à la famille des anthraquinones. L'anthraquinone caractéristique de l'*akane* est la 6-hydroxyrubiadine, majoritairement présente dans les racines sèches (Figure A. 12).

La munjistine est le principal colorant de la garance indienne, mais se trouve également dans l'*akane*, sous forme de glucoside. On retrouve également de la pseudopurpurine et de la purpurine (formée après décarboxylation de la pseudopurpurine) (Figure A. 13).

L'alizarine, principal colorant de la garance des teinturiers (*R. Tinctorium*), est présente en faible quantité dans l'*akane*.

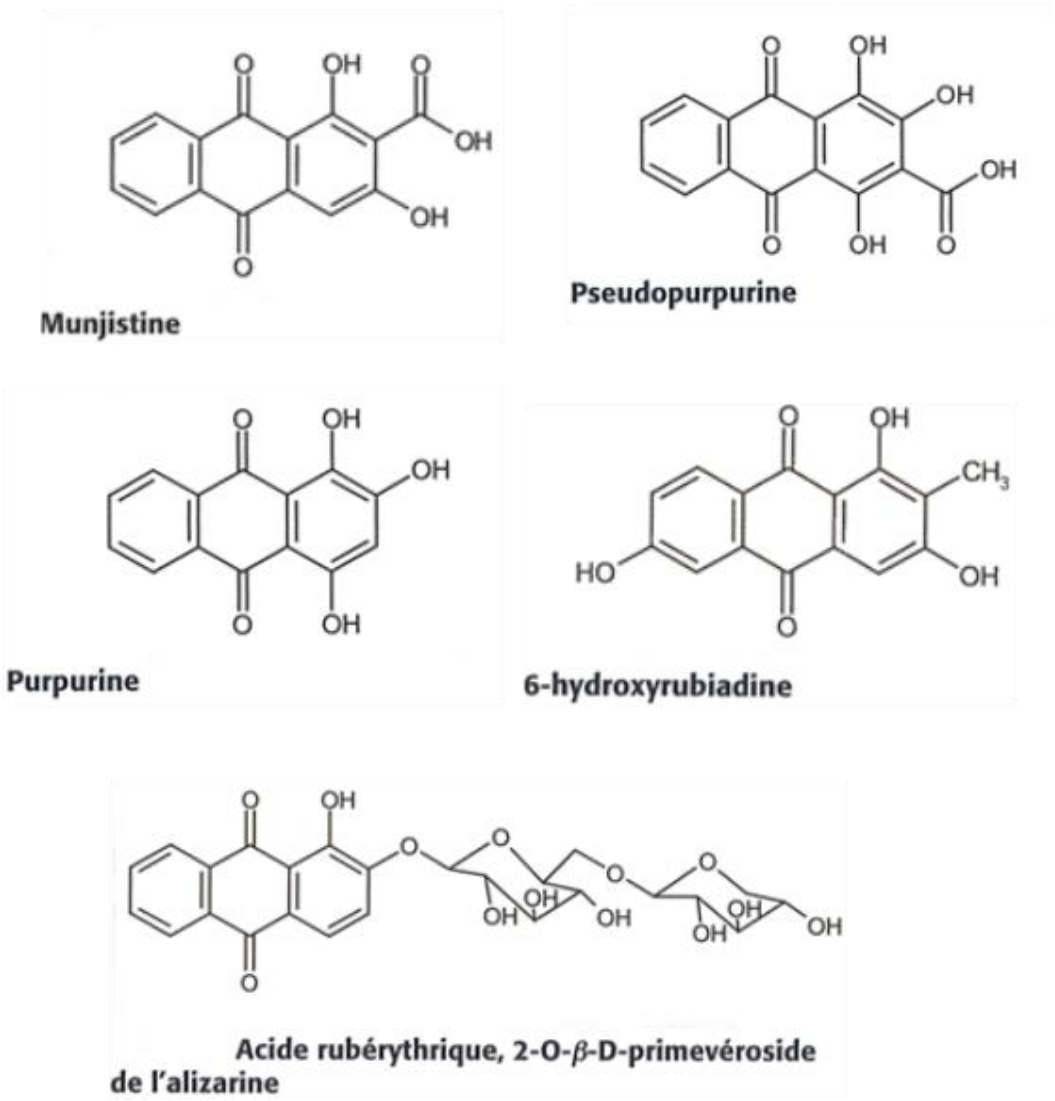


Figure A. 13. Molécules des chromophores présents dans les différentes espèces de garance (d'après Cardon, 2014)

Méthode de préparation

La partie utilisée pour obtenir la couleur est les racines (parties souterraines). En Asie, la garance japonaise n'a pas fait l'objet d'une culture intensive comme cela a pu être le cas de la garance des teinturiers en Europe [Cardon, 2014, p. 150-153].

Les racines sont choisies à l'automne sur des plantes présentant un système racinaire bien développé.

Les racines, préalablement broyées, sont mises pendant trois jours dans de l'eau tiède. Ce liquide, additionné d'eau, est ensuite mis à bouillir pendant deux ou trois heures puis filtré.

Pour la teinture des tissus, le bain est de nouveau chauffé jusqu'à la bonne température. Le tissu ou les fibres à teindre sont placés dans le bain. À la sortie, ils sont rincés et mis à sécher à l'ombre [Cardon, 2014, p. 26-27].

Il n'existe pas de mentions à notre connaissance expliquant comment la garance était préparée pour être utilisée en peinture ou en impression. Néanmoins, de manière générale, il est possible de préparer de la laque de garance en précipitant le colorant (dissout dans de l'eau avec de l'alun) sur un substrat inorganique (de type alumine) [Perego, 2007, p. 327].

Emploi

La garance japonaise a été employée dès l'époque de Nara (710-794). Cependant, le processus d'extraction du colorant est long et coûteux et il perd de son importance dès la période Muromashi (1333-1573) [Yoshioka, 2010].

Le rouge de garance a été identifié dans des peintures et des estampes *ukiyo-e* au cours des études menées sur les collections de la Freer Gallery (Smithsonian Institution, Washington) et au Museum of Fine Arts de Boston [Derrick *et al.*, 2017 ; Fitzhugh, 2003 ; Fitzhugh, 1979].

Cependant, sa mention n'apparait pas dans d'autres références sur les pigments japonais et les productions picturales japonaises [Takamatsu, 1878 ; références citées dans Fiske & Morenus, 2004[110]). La garance était la première source de rouge dans la codification de l'usage des couleurs des vêtements de cours au Japon (*kurai iro*), mais a rapidement été remplacée par le rouge de carthame [Dusenbury, 2015b ; Dusenbury, 2015c].

La garance fait également partie des produits utilisés en médecine chinoise. Les racines étaient utilisées en infusion contre la jaunisse, les rhumatismes et les hémorragies [Dusenbury, 2015e].

Autres sources de Garance

Garance des teinturiers (Rubia tinctorium L.)

Anglais : *madder*

Japonais : *Matsuba akane, Sezyo akane*

[110] Hirano, C., 1939. *The making of Japanese prints and the history of* ukiyo-e. *Kinoyaga: a study of his life and works.* Cambridge, Mass.; Published for the Museum of Fine Arts by the Harvard University Press
Kendo cho, I., 1929. Nishiki-e no hori to suri : *The engraving and printing of Japanese prints*. Unsodo, Tokyo [en japonais, republié en 1994]
Morse, P. (éd.), 1982. Tokuno's description of Japanese printmaking. In Matthi Ferrer (éd.), *Essays on Japanese art presented to Jack Hillier,* R.G.Sawers Publishing, Londres

Plante originaire du Moyen-Orient et de l'est du bassin méditerranéen. Les racines contiennent le principe colorant et sont utilisées en teinture. L'arrachage des plantes pour récupérer les racines se faisait en automne.

Le sol dans lequel a poussé la garance a un impact sur sa teinte finale. En effet, un sol marécageux, riche en humus et en carbonate de chaux donne une garance proche de l'écarlate. Un terrain argileux fournit un rouge brique plus ou moins soutenu [Cardon, 2014, p. 128 ; Perego, 2007, p. 327].

Dans la garance des teinturiers, 19 pigments anthraquinoniques ont été dénombrés et isolés en 1968 dans les racines de plantes adultes, 31 dérivés anthraquinoniques. Parmi ces éléments se trouvent l'alizarine (forme libre) et l'acide rubérythrique (alizarine sous forme de primevéroside – forme glycosidique).

L'alizarine est présente en quantité beaucoup plus faible (voire indétectable) dans les racines d'autres types de garance, notamment *R. Cordifolia* (Garance indienne).

Le deuxième colorant le plus important dans les racines de garance, *rubia*, est la pseudopurpurine (après l'alizarine pour la garance des teinturiers et la munjistine pour la garance indienne). La purpurine est également présente dans les racines. Cependant elle se développe principalement lors du séchage et du conditionnement de la garance (décarboxylation de la pseudopurpurine). La purpuroxanthine se retrouve également dans les racines de garance (issu de la décarboxylation de la munjistine).

Garance indienne / munjeet (Rubia cordifolia L. / rubia munjista Roxb.)

Il s'agit d'une liane grimpante à tiges robustes pouvant atteindre plusieurs mètres de longueur. Le principal principe colorant présent dans la garance indienne, au contraire de la garance des teinturiers, est la munjistine.

Actuellement au Japon, la garance indienne est majoritairement employée et vendue à des fins de teinture, car l'*akane* n'est plus produite en grande quantité et est par conséquent trop onéreuse. La garance ramenée du Japon (juin 2018) est de la *Rubia Cordifolia* et non de l'*akane* (Figure A. 12).

MINIUM / OXYDE DE PLOMB

Japonais : *Tan*

Anglais : *Red lead*

Description

Le minium, ou rouge de plomb, est généralement un pigment de synthèse de couleur rouge brique. Il existe également à l'état naturel, mais de manière rare [Perego, 2007, p. 476].

Composition chimique

Il s'agit d'un tétroxyde de plomb de formule Pb_3O_4.

Méthode de préparation

Rare dans la nature, le minium est un pigment synthétisé par l'homme à partir de plomb (Figure A. 14). Le minium est obtenu en chauffant du monoxyde de plomb (PbO, litharge ou massicot) entre 300 et 500 °C à l'air libre.

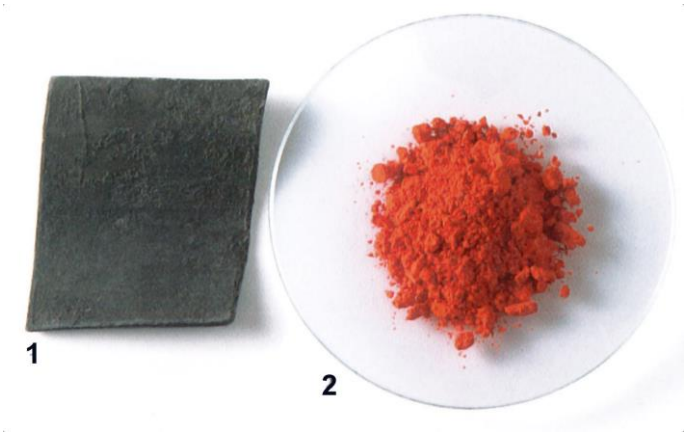


Figure A. 14. Minerai de plomb ; 2. Minium (Tan) (d'après Furihata et al., 2016, p. 139)

La litharge (orangé) et le massicot (jaune) sont eux-mêmes des produits obtenus à partir de plomb. Le massicot est préparé soit en raclant directement les couches d'oxydes formées à la surface de plaques de plomb, soit en chauffant du blanc de plomb vers 300°C. La litharge est obtenue par chauffe du massicot au-dessus de 555°C [Perego, 2007, p. 476-478].

Takamatsu décrit ces opérations permettant d'obtenir trois qualités différentes de rouge de plomb [Takamatsu, 1878] :

1. Oxydation du plomb par chauffage pendant plusieurs heures : production du massicot.
2. Broyage du massicot formé à l'étape 1
3. Lavage et lévigation du massicot

4. Séchage au soleil et par chauffage du massicot dépouillé de ses impuretés pendant 24 heures. Le produit sec est de nouveau broyé et tamisé.
5. La poudre fine est de nouveau chauffée pendant quatre jours jusqu'à apparition de la teinte rouge.

Emploi

À l'instar du cinabre et de l'ocre rouge, ce pigment inorganique a été employé assez tôt au Japon dans les peintures murales, au VIII^e^ siècle [Yamasaki & Emoto, 1979]. D'après T. Takamatsu, le procédé de fabrication du minium serait arrivé de Chine aux alentours du IX^e^ siècle et la production de ce pigment rouge-orangé se serait concentrée à Sakai, dans l'ancienne province d'Idzumi, comme pour le vermillon [Takamatsu, 1878, p. 17]. Le minium pouvait être coupé avec du vermillon de faible qualité.

Le minium fait partie des pigments employés dès la première heure des estampes *ukiyo-e* colorées au début du XVIII^e^ siècle. Les *tan-e* doivent leur nom au minium employé pour rehausser de rouge ces images, à l'aide d'un pinceau.

Ce pigment peut noircir au cours du temps à cause de l'exposition à la lumière ou en présence de soufre. Ainsi, comme le blanc de plomb, il est incompatible avec l'orpiment.

OXYDE DE FER/ OCRES ROUGE ET BRUN

Japonais : *Bengara* (pour l'oxyde de fer), parfois B*eni-gara* (dérivé, impropre, de *beni*), T*aisha* ; S*hudo* (signifie « vermilion earth », désigne plutôt l'ocre rouge).

Anglais : *Iron oxide, Red earth*

Description

Composition chimique

Figure A. 15. Blocs et poudre d'ocre rouge © Kremer Pigmente

- Oxydes de fer (hématite α-Fe_2O_3)

Les ocres rouges et marron sont composées d'oxydes de fer, mais également d'autres éléments, principalement :

- du quartz
- de la calcite
- des minéraux argileux (kaolinite, par exemple)

Méthode de préparation

Les ocres étaient soumises à lévigation afin de séparer l'oxyde de fer natif des impuretés. Takamatsu (1878) précise que les ocres pouvaient également être mises à bouillir dans une décoction de thé et broyées dans un mortier. Elles pouvaient également être mises à chauffer dans une poêle afin d'obtenir une teinte plus brune.

Un autre procédé pour préparer de l'oxyde de fer est également décrit par Takamatsu à partir de sulfate de fer (FeSO4, *rokuban*) chauffé (également mentionné dans [Yoshida & Yuki, 1966].

Emploi

L'ocre fait partie des pigments les plus anciennement employés au Japon. Il a été identifié sur des poteries protohistoriques japonaises (période Yayoi III^{e} s. av. J.-C. – III^{e} siècle ap. J.-C.) [Yamasaki & Emoto, 1979].

Des oxydes de fer fournissant des teintes marron sont également documentées et peuvent être présentes parmi les pigments employés dans la peinture chinoise et japonaise tels que la maghémite (γ-Fe_2O_3), la lépidocrocite (FeO(OH)) ou encore la limonite ($Fe_2O_3.nH_2O.pFeO(OH)_nH_2O$) [Winter, 2008, p. 17].

Des bâtonnets d'ocres rouges et brunes (*taishasumi*) étaient importés de Chine, préparés suivant le procédé décrit précédemment et mélangé à de la cire d'abeille [Takamatsu, 1878, p. 21].

ROUGES SYNTHÉTIQUES

Japonais : *Aka*

Anglais : (*Synthetic) Aniline dye*

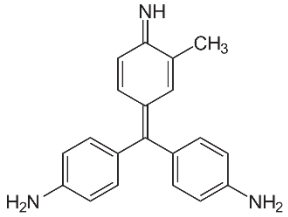
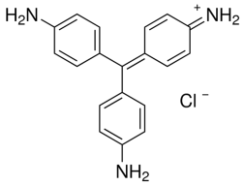
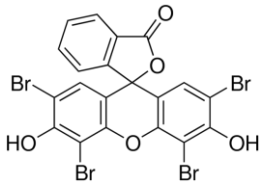
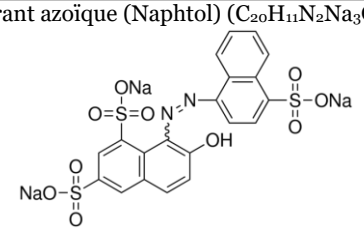
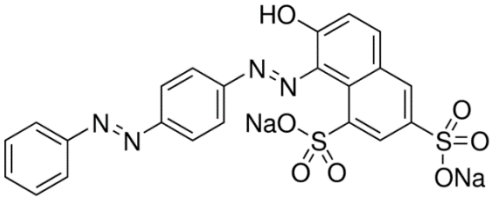
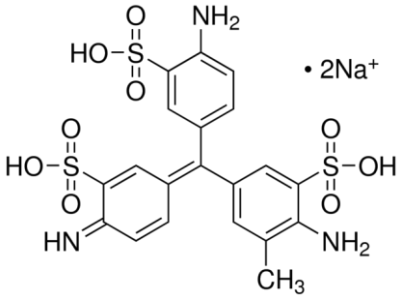
Description

Plusieurs rouges synthétiques sont utilisés dans les estampes dans la deuxième moitié du XIXe siècle (Figure A. 16). Les colorants organiques synthétiques recensés pour avoir été identifiés dans les estampes japonaises sont présentés dans le.Tableau A.1.

Figure A. 16. Exemple de colorants synthétiques, de gauche à droite : Eosine Y (Acid Red 87), Ponceau 4R (Acid Red 18), Magenta (Basic Red 9), Fuchsine Acide (Acid Violet 19) ©C. Biron

Ces colorants se subdivisent en plusieurs familles chimiques. Les colorants à l'aniline, terme parfois employé de manière impropre pour désigner tous les colorants synthétiques, ont été les premiers découverts. Ils regroupent des composés de type triaryl-méthane (voir la fuchsine, Tableau A. 1) ou de xanthène (voir l'éosine, Tableau A. 1). Les colorants azoïques contiennent un ou plusieurs groupes diazo –N=N-.

Tableau A. 1. Rouges synthétiques identifiés dans les estampes japonaises (d'après Cesaratto et al., 2017)

COLORANT	NOMENCLATURE	COLOUR INDEX	FAMILLE CHIMIQUE	DATE DE PREMIÈRE PRODUCTION
Rosaniline/ Fuchsine	Basic Red 14	*42510*	Aniline (Triaryl-méthane) ($C_{20}H_{20}ClN_3$) 	1856-1858
Pararosaniline / Magenta / Basic Fuchsin	Basic Red 9	*42500*	Aniline (Triaryl-méthane) ($C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$) 	1869
Eosine Y	Acid Red 87	*45380*	Aniline (Xanthène) ($C_{20}H_8Br_4O_5$) 	1871
New Coccine/Ponceau 4R	Acid Red 18	*16255*	Colorant azoïque (Naphtol) ($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$) 	1878
Cotton Scarlet / Brilliant croceine / croceine scarlet / carmoisine / cocceine	Acid Red 73	*27290*	Colorant azoïque (Napthol) ($C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$) 	1882
Acid Fuchsin	Acid Violet 19	*42685*	Aniline (Triaryl-méthane) ($C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$) 	

Emploi

Ces divers composés qui forment la base des colorants synthétiques ont été mis au point au cours du XIX^e^ siècle.

La découverte de l'aniline est liée aux travaux sur l'indigo. O. Unverdorben est le premier à la découvrir en 1826 au cours de la distillation sèche de l'indigo. Et en 1840, Fritzche l'identifie également en traitant de l'indigo par de la potasse. Le premier colorant à l'aniline est synthétisé par W.H. Perkin en 1856. Il obtient une substance noire qui, dissoute dans l'alcool, prend une teinte violet vif. Il s'agit de la mauvéine. Elle permet de teindre les tissus. À la même époque est synthétisée la fuchsine (ou rosaniline) qui fournit un rouge vif.

À partir de ces premiers composés, de nombreux autres ont été produits permettant d'obtenir des teintes du bleu foncé au violet, en passant par le vert. Les premiers colorants azoïques apparaissent dans les années 1860 (Figure A. 16) [Perego, 2007, p. 70-74, 240-243].

Ils se présentent sous la forme de poudre soluble dans l'eau. Une petite quantité de poudre permet d'obtenir une teinte vive. Ils se prêtent ainsi facilement à l'application en imprimerie et ont été largement employés en chromolithographie. Les composés azoïques se présentent également sous forme de pigments laqués, fixés sur du sulfate de baryum ($BaSO_4$) ou du carbonate de calcium ($CaCO_3$).

Ils ont été rapidement intégrés au Japon à l'ère Meiji et dans la palette des imprimeurs et des teinturiers [Parmal, 2004]. De récentes analyses sur plusieurs estampes de la seconde moitié du XIX^e^ siècle ont permis d'établir une frise chronologique de l'introduction de ces nouvelles couleurs synthétiques dans les *ukiyo-e* : la fuchsine, ou magenta (rosaniline/pararosaniline), est employée dès le début des années 1860 et les colorants azoïques remplacent rapidement les autres rouges (notamment le carthame et le carmin) à partir des années 1890 [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.*, 2017].

SANG-DE-DRAGON

Japonais : *Kirin-Kakketsu*

Anglais : *Dragon's blood*

Description

Espèces et culture

Le sang-de-dragon est une résine extraite de nombreuses plantes. Le terme générique de sang-de-dragon désigne ainsi toute sorte de résines et de sèves obtenues à partir de 4 plantes distinctes [Gupta *et al.*, 2008] :

1. Dracaena (Dracaenaceae) :

Dracaena draco (Liliacae) – production dans les îles Canaries

Dracaena cinnabari Liliacae – localisée au départ sur le pourtour de la Méditerranée, actuellement endémique de l'île de Socotra (Corne de l'Afrique)

2. Deamonorops (Palmaceae)

Deamonorops draco (Palmae) – Asie du Sud-Est, rattan-palm ou cane-palm. Source principale du sang-de-dragon actuellement commercialisé (Figure A. 17).

Figure A. 17. Résine de sang-de-dragon (espèce Deamonorops draco) ©Andy Dingley (Winkipedia)

3. Croton (Euphorbiaceae) : Croton draco – Mexique
4. Pterocarpus (Fabaceae)

Principes colorants

Le sang-de-dragon est une substance complexe contenant un nombre important de molécules différentes dont la caractérisation a fait l'objet de plusieurs études[111]. De plus, sa composition chimique est variable et dépend de la source botanique et géographique. Ainsi, en fonction des espèces considérées, des composés différents peuvent être identifiés [Edwards *et al.*, 2001]. Cependant, les principes colorants contenus dans les différents sangs de dragon sont la dracorubine et dracorhodine (Figure A. 18). Ces groupements chimiques sont similaires ceux de la braziléine, de la famille des homoisoflavones [de Oliveira *et al.*, 2002].

L'espèce asiatique, *Deamononorops draco,* contient entre autres des composés dracoresinotannole, dracorubine ainsi que les acides abiétique et benzoïque [Gupta *et al.*, 2008].

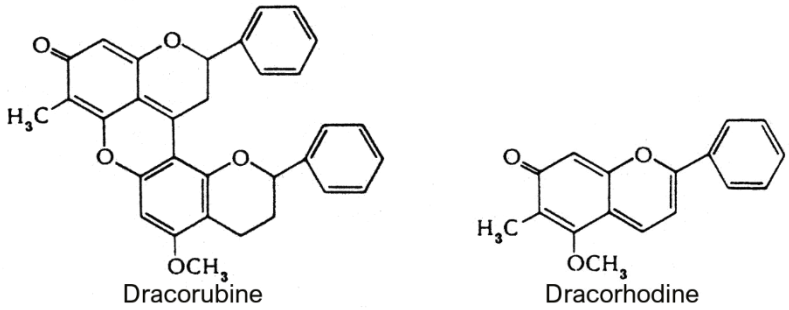


Figure A. 18. Formules chimiques des deux principales molécules à l'origine de la couleur rouge du sang-de-dragon (d'après Edward et al., 2001)

Méthode de préparation

La résine, de couleur rouge profond, provient de l'exsudation de fruits (pour l'espèce *Daemenorops*) et de troncs (pour l'espèce *Dracaena*). Dans le cas des fruits, la résine est récoltée sous la forme de larmes rouges en la séparant du fruit. Pour les troncs, la résine exsude naturellement ou grâce à la pratique d'incisions dans l'écorce. La résine est ensuite fondue à l'aide d'eau chaude puis façonnée à la forme voulue [Perego, 2007, p. 654].

Elle est ensuite broyée afin d'obtenir une poudre écarlate. La couleur de la résine est indépendante du pH et les principes colorants correspondent à des composants majeurs [Edwards *et al.*, 2001].

[111] Voir par exemple : Bruni *et al.*, 2011b ; Baumer & Dietmann, 2010 ; Sousa *et al.*, 2008 ; Melo *et al.*, 2007 ; Piozzi *et al.*, 1974 ; Schafer, 1957.

Emploi

Le sang-de-dragon est employé depuis l'Antiquité à diverses fins, médicinales et artistiques. De nombreuses histoires et légendes entourent ce pigment [Gupta *et al.*, 2008]. Le sang-de-dragon est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau. Sa couleur est fugace s'il est exposé à l'air [Perego, 2007, p. 651-654]. En tant qu'élément médicinal, il possède des propriétés antiseptiques.

VERMILLON / CINABRE

Japonais : *Shu, Shin-sha* (pour le cinabre)

Anglais : *vermilion / Cinnabar*

Figure A. 19. Cinabre naturel ©National Museum of Natural History, Smithsonian Institution

Description

Le cinabre est un sulfure de mercure naturel, issu de l'exploitation de mines (Figure A. 19). Le vermillon est sa version synthétique.

Composition chimique

Il s'agit d'un sulfure de mercure de formule : α-HgS. Le minéral peut contenir des impuretés, sous forme d'inclusions de sélénium, de tellure, d'antimoine et de bitume [Perego, 2007, p. 196-197].

Méthode de préparation

Dans le cas du cinabre natif, si le minerai est de très bonne qualité, il peut être simplement réduit en poudre et purifié par lévigation, c'est-à-dire que la poudre est mise dans de l'eau afin de trier les particules : les plus grosses précipitent tandis que les particules plus fines restent en suspension. Elles peuvent être récupérées puis filtrées ou décantées.

Pour le cinabre de moins bonne qualité, le mercure était extrait et permettait de produire du vermillon, suivant le principe de préparation par voie sèche : du mercure et du soufre sont mélangés et triturés afin d'obtenir la forme noire de sulfure de mercure (α'-HgS). Ce produit noir est chauffé et au-delà de 580°C, le sulfure de mercure rouge se forme par sublimation.

Takamatsu nous fournit une description de ce procédé de fabrication mis en œuvre à Sakai au Japon à partir de mercure extrait de cinabre natif [Takamatsu, 1878, p. 16-17] :

> *« 30 kin [18 kg] of powdered cinnabar are placed in an iron pot, heated by a charcoal fire below. This is covered with another inverted pot having a hole at the top from which a bent tube of iron passes into a receiver where the mercury is collected by condensation under cold water. […] The heating is continued about 10 hours in order to obtain the whole of the mercury from the ore, and after cooling for a day, the residue is taken out from the still, and a fresh charge introduced, and so on the next operation. Now to prepare vermilion 1 kin [600 g] of mercury is mixed with two kin [1,2 kg] of sulphur until no globules of the mercury can be seen, and when heated a black mass is obtained, which is place in either an iron or an earthenware pot. […] After*

> *heating for a sufficient time the pot is cooled by throwing water upon it by means of an old brush, and when the cover is removed it will be found that the vermilion has been deposited on it, as well as on the interior of the pot, the former of which is more beautiful in appearance than the latter. The remaining portion of the sulphur is found at the bottom and may be used again in the next charge. Thus from 1 kin of mercury 56 momme [210 g] of the best, and 17 momme [~64 g] of the lower kind of vermilion can be obtained, but in order to get rid of the yellow tinge it is subjected to the process of levigation. »*

Le cinabre ou le vermillon est ensuite broyé finement et additionné de colle de peau pour préparer la peinture. Le cinabre est de couleur rouge vif, néanmoins, s'il est broyé très finement il peut prendre des teintes orangées [Perego, 2007, p. 197].

Emploi

Le cinabre a été identifié sous sa forme naturelle dans des peintures murales japonaises datant des VII-VIII^e^ siècles. Yamasaki et Emoto précisent que l'usage du vermillon (synthétique) est arrivé plus tard. Sa production a été encadrée à partir de 1609 et la création de guildes à Edo et Sakai (port près d'Osaka) [Yamasaki & Emoto, 1979].

Dans la deuxième moitié du XIX^e^ siècle, du cinabre de haute qualité semble importé de Chine et des îles Ryuku. Des mines importantes de cinabre étaient présentes dans les provinces méridionales de Guizhou et Hunan, tandis qu'au Japon une mine est renseignée à Awa, à Shikoku [Winter, 2008, p. 14]. Par ailleurs, le vermillon de moindre qualité pouvait être coupé avec du minium (*tan*). Cela fournissait cependant une couleur de moins bonne qualité [Takamatsu, 1878].

BLEU DE PRUSSE

Japonais : *Berein buraau* (XVIII^e siècle), *herozin/berozin, bero* ou *berorin*

Anglais : Prussian blue

Description

Le bleu de Prusse (Figure A. 20) est un pigment artificiel découvert par erreur à Berlin en 1704 par H. E. Diesbach en mélangeant de l'alun et du sulfate de fer afin d'obtenir une laque de cochenille synthétique [Perego, 2007, p. 117-121].

Figure A. 20. Poudre de bleu de Prusse ©Kremer Pigmente

Composition chimique

Le bleu de Prusse est un ferrocyanure ferrique de formule $M^{+}Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6.nH_2O$. La composition du bleu de Prusse peut varier en fonction de sa préparation, M^{+} pouvant être de diverses natures : sodium, potassium, ammonium, etc.), de même que la teneur en eau *n*.

Méthode de préparation

La façon la plus simple de préparer du bleu de Prusse est de le faire précipiter en mélangeant une solution de sel ferrique à une solution de ferrocyanure de sodium.

Kate Bailey rapporte une recette anglaise, publiée par John Woodward en 1724, indiquant la chauffe, dans un creuset, d'une quantité égale de salpêtre (KNO_3), de tartrate de potassium ($K_2C_4H_4O_6$) et de sang de bœuf séché. Ce mélange était ensuite lavé à l'eau. L'eau était récupérée et additionnée d'une solution d'alun et de sulfate de fer (FeSO4) afin d'obtenir un précipité vert. Par ajout d'acide chlorhydrique (HCl), le précipité vire au bleu [Bailey, 2012]. D'autres recettes existent [Winter, 2008, p. 32-33 ; Perego, 2007, p. 117-121].

Emploi

L'arrivée du bleu de Prusse au Japon se fait quelques décennies plus tard grâce aux importations des Hollandais et des Chinois à Nagasaki dès 1747 ou à partir des années 1780 suivant les sources [Hayakawa & Ota, 2010 ; Smith, 2005]. Les importations se font d'abord en petites quantités. Son coût élevé en limite l'usage à des peintures précieuses en Chine (à Canton) et au Japon [Smith, 2005 ; Giaccai & Winter, 2005 ; Screech, 2000]. Le bleu de Prusse a été identifié sur des peintures du dernier quart du XVIII^e siècle en Chine et au Japon [Bailey, 2012 ; Hayakawa & Ota, 2010]. À partir des années 1820, les prix baissent et deviennent abordables grâce aux importations chinoises. Le bleu de Prusse est rapidement intégré à la

production d'estampes *ukiyo-e*, comme en témoigne l'usage provoquant une « Blue Revolution » selon l'étude menée par H. Smith (2005).

Il se retrouve dans les textes sur les ressources naturelles et les matériaux japonais dès la deuxième moitié du XVIII^e^ siècle :

Hiraga Gennai, Butsurui hinshitsu (Classification de matériaux divers, 1763, cité par Marie Parmentier, 2012, p. 124) :

« Bereinburâu [Berlijnblauw]

Les Hollandais l'importent. Il ressemble à l'iwa-konjô [azurite]. Sa matière est légère. Si on le compare à l'iwa-konjô, sa couleur est plus foncée et extrêmement vive. Les formes et les couleurs des milliers de variétés [de plantes] représentées dans l'album hollandais des illustrations de végétaux sont criantes de vérité. On peut voir que cette couleur bleue est due à l'application de bleu de Berlin. Cette couleur est merveilleuse. Dongbi dit qu'il existe une grande variété de bleus et que sans nul doute le kaikai-sei [fifi-sei] est le meilleur. Ne s'agirait-il pas de celui-ci ? »

COMMÉLINE COMMUNE

Japonais : *Tsuyukusa*, *Aigami* ou *Aobana-gami*

Anglais : *Dayflower*

Description

Espèces et culture

La comméline commune porte deux noms au Japon : *Tsuyukusa* et *aobana*. Ce sont des termes recouvrant deux types distincts de plantes. *Tsuyukusa* est la dénomination de l'espèce naturelle/sauvage de la plante, tandis qu'*aobana* désigne une espèce modifiée de *tsuyukusa* présentant des fleurs plus grandes (Figure A. 21). Dans le cas de la plante *aobana*, la taille plus importante des pétales bleus de la fleur permet une plus grande production de colorant.

Figure A. 21. À gauche, Tsuyukusa, espèce sauvage de commelina communis Linné (Jardin botanique Man'yo, Sanctuaire shinto Kasugataisha, Nara) ©C. Biron ; A droite, Aobana, espèce de commelina communis L. ver. Hortensis Makino (Crédit, consulté le 12/07/2019)

Composition chimique

La commélinine est le colorant bleu conférant sa couleur bleue à la comméline commune. Il s'agit d'une molécule complexe, un metalloanthocyane, composé de six molécules avec d'une part des anthocyanes (malonylawobanine) et d'autre part des flavones (flavocommelin), ainsi que deux atomes de magnésium (Figure A. 22) [Kondo *et al.*, 1991].

Les anthocyanes sont à la base des couleurs rouge, bleue et violette d'un grand nombre de fleurs. Le terme *anthocyane* a été utilisé pour la première fois par Marquart dans *Die Farben der Blüten* pour désigner le bleu présent dans les fleurs. Puis après, appliqué de manière indistincte pour désigner les pigments à l'origine des couleurs bleues, rouges et pourpres [Perkin & Everest, 1918].

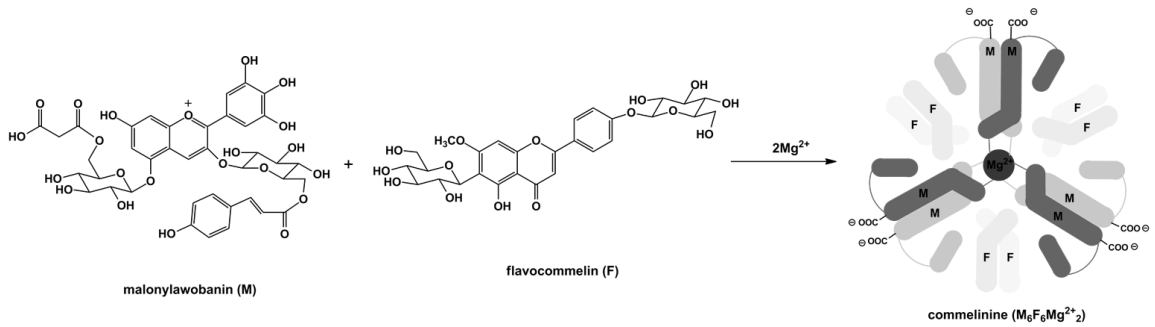


Figure A. 22. Composition et formation de la molécule de commélinine (Crédit, consulté le 12/07/2019)

Méthode de préparation

Le bleu de comméline est conditionné sous la forme d'*aobana-gami* (papier imbibé de colorant).

La culture de la comméline à colorant ne concerne que l'espèce *aobana* [Furihata *et al.*, 2016 ; Sasaki & Coombs, 2005 ; Sasaki & Webber, 2002].

1. Les graines sont récupérées et triées grâce à un tamis placé dans l'eau (pour évacuer les résidus légers de plante).
2. Les semis sont effectués en février et repiqués.
3. La récolte des pétales se fait en été, au moment de la floraison. Elle se fait le matin à partir de 3-5h du matin (rosée). Après, les fleurs dépérissent et ne sont plus utilisables (d'où le nom *dayflower*, fleur qui ne dure qu'une journée). Seuls les pétales bleus sont récoltés, le pétale blanc et les pistils sont laissés sur les plantes.
4. Les pétales sont ensuite triés afin de ne conserver que les parties bleues.
5. Ils sont ensuite malaxés dans une bassine.
6. Les pétales sont ensuite pressés dans un sac en coton pour en exprimer le maximum de liquide. La couleur du colorant peut évoluer d'un jour à l'autre en fonction de la récolte.
7. Le liquide est ensuite utilisé pour imbiber du papier Japon très fin. Dans l'exemple présenté, 96 couches de papier sont utilisées pour absorber le colorant. 10,8L de colorant a été utilisé pour réaliser ces *aobana-gami*.
8. Les feuilles sont ensuite mises à sécher à l'extérieur. Le liquide colorant est appliqué plusieurs fois de suite pour obtenir cette teinte bleue foncée (cinq fois dans l'exemple). Toutes ces étapes sont réalisées le même jour et feuille par feuille. Les feuilles sont ensuite mises sous presse (Figure A. 23).

Remarque : Cette plante est surnommée « hell plant », car afin d'en produire un colorant exploitable et qui se conserve, elle nécessite énormément de travail et d'étapes au cours d'une seule journée.

Figure A. 23. Aobana-gami préparé dans la préfecture de Shiga, principal lieu de production de comméline depuis la période d'Edo.

9. L'extraction du colorant est réalisée par la suite en découpant un petit carré de papier et en mettant un coin à tremper dans l'eau (Figure A. 24).

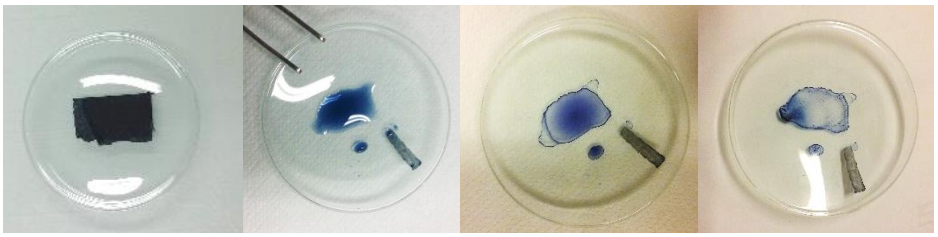


Figure A. 24. Extraction du colorant bleu d'un morceau d'aobana-gami

Emploi

Les écrits de la période Edo mentionnent l'utilisation de ce colorant pour la teinture de tissus, mais pas pour l'impression d'*ukiyo-e*. Il existe peu de descriptions, mais les chercheurs supposent que le procédé actuel de récolte et de fabrication et d'extraction du colorant est le même que celui employé au XVII^{e} siècle (Figure A. 25) [Sasaki & Webber, 2002].

Figure A. 25. Hiroshige Utagawa, Kusatsu (Station 53 - 草津), Série des 53 stations du Tokaido (五十三次（人物東海道)), 1852, nishiki-e, Honolulu Museum of Art

La culture de la comméline pour en extraire le bleu est actuellement en voie de disparition. Il ne reste plus que trois exploitations productrices d'*aobana* dont une dans la Préfecture de Shiga (Kansai, capitale Ôtsu), qui était le principal lieu de production à la période Edo[112].

Ce colorant a longtemps été employé au Japon afin de réaliser les dessins préparatoires à la peinture sur soie. Il est toujours utilisé dans la production textile afin de dessiner le motif sur le tissu à teindre, suivant la technique *yûzen-zome*. Il est ensuite éliminé au lavage [Fiske & Morenus, 2004 ; Sasaki & Webber, 2002]. La comméline a été identifiée dans des estampes datant du XVIII^{e} et du XIX^{e} siècle [Sasaki & Coombs, 2005 ; Sasaki & Webber, 2002]. Elle est très sensible à son environnement et sa couleur a tendance à s'affadir ou à griser au cours du temps. Très soluble dans l'eau, le bleu de comméline est sensible à l'humidité. Les feuilles de cette plante sont également employées dans la médecine chinoise en tant qu'anti-inflammatoire, antibactérien, anti-hyperglycémique, antioxydant [Nagai *et al.*, 2016].

[112] Informations recueillies lors d'un entretien avec *Riyo Kikuchi*, Senior Researcher, Department of Intangible Cultural Heritage, Tokyo National Research Institute for Cultural Properties

INDIGO JAPONAIS / RENOUÉE DES TEINTURIERS

Japonais : A*i, Tade ai*

Anglais : *Indigo, Dyer's Knotweed* ou *Knotgrass* (pour le *polygonium tinctorium*)

Description

Espèces et culture

L'indigo est un bleu naturel obtenu à partir d'un grand nombre de plantes poussant dans le monde entier, ou « plantes à indigo », recensées par D. Cardon (2014). Au Japon, la plante à indigo est la renouée des teinturiers (*Persicaria tinctoria/Polygonum tinctorium*) (Figure A. 26).

Figure A. 26. Feuilles de Renouée des teinturiers © Udo Schröter (Wikipedia)

La Renouée des teinturiers est présente en Asie de l'est (Vietnam, Chine, Japon, etc.) et aurait été introduite au Japon au IVe siècle. Une autre plante japonaise fournissait également du bleu, le *Mercurialis leiocarpa* (*yama-ai* ou indigo des montagnes) dont le principal composé colorant est le cyanohermidine [Dusenbury, 2015e ; Takamatsu, 1878]. Cette espèce ne produit que peu de bleu. Elle permet d'obtenir un bleu ciel, et aurait été pratiquement abandonnée dès l'arrivée de plantes à indigo du continent (*polygonum tinctorium*). D'autres espèces sont également présentes au Japon telles que *Isatis* spp. au nord ou *strobilanthes* spp. au sud de l'archipel [Dusenbury, 2015e].

Il existe deux manières de cultiver le *tade ai*, soit en sol humide (type rizière) soit en plein champ, méthode principalement employée à Nakanoshima (province d'Awa, île de Shikoku) [Takamatsu, 1878, p. 23]. La plantation s'effectue entre mi-avril et début mai pour une première récolte fin-juin ou début juillet et une deuxième récolte en août. Une troisième pousse peut avoir lieu en automne.

Composition chimique/principes tinctoriaux

Le principe colorant bleu est l'indigotine (Figure A. 27). La substance présente dans les feuilles initialement est l'indican qui par hydrolyse donne de l'indoxyle et du sucre. Par oxydation, deux molécules d'indoxyle s'unissent (précipitation) afin de former une molécule d'indigotine. L'oxydation peut également produire des molécules d'indirubine, de couleur rouge. La quantité d'indican varie en fonction des types de plantes. Elle est présente en grande quantité dans le *polygonum tinctorium*, environ 3,2 % du poids de feuilles sèches [Cardon, 2014, p. 371 ; Baran *et al.*, 2010].

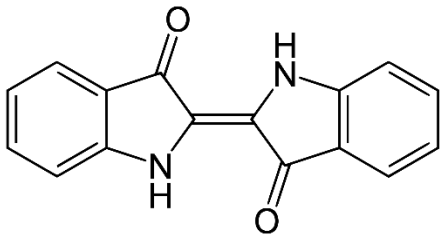


Figure A. 27. Molécule d'indigotine ©Wikipédia

Méthode de préparation

L'indigo est fabriqué à partir des feuilles de *polygonum tinctorium* (Figure A. 26). Plusieurs étapes sont nécessaires à sa préparation en pigment ou en teinture. Il est à noter qu'à l'instar du carthame, l'indigo permet une teinture directe, c'est-à-dire qu'il n'y a pas besoin de mordançage pour que la couleur se fixe sur le tissu.

La première étape est le séchage des feuilles fraîchement récoltées. Deux méthodes peuvent être employées [Takamatsu, 1878, p. 24] :

1. *Kiro-ko* (« powdering by cutting ») : Après la récolte, les feuilles sont divisées en trois qualités puis hachées. Elles sont ensuite mises à sécher sur une natte pendant une demi-journée. Les feuilles noircissent et les tiges sont retirées.
2. *Uchi-ko* (« powdering by heating ») : les feuilles secondaires sont coupées, tôt le matin, et séchées au soleil. Elles sont ensuite battues afin de séparer les tiges et les feuilles.

Dans les deux cas, les feuilles séchées sont conservées dans des sacs en toile.

La deuxième étape est la fermentation des feuilles avant d'extraire l'indican. Deux méthodes existent également [Cardon, 2014, p. 371-372] :

1. *Méthode traditionnelle japonaise/Sukumo* : les feuilles séchées suivant les procédés précédents sont séparées par battage et vannage. Elles sont ensuite entassées en couches épaisses (environ 1 m pour environ 1,3t) dans un local adapté, le *nedoko*. Cette étape a pour objectif la fermentation des feuilles. Dans un premier temps, elles sont aspergées rituellement de *sake,* puis d'eau. Après l'augmentation de la température

(elle peut monter jusqu'à 70°C), signifiant le début de la fermentation, le tas est retourné régulièrement (tous les 2/3 jours) afin d'exposer toute la masse à l'air et à l'eau. Des feuilles sèches sont ajoutées progressivement dans le tas, ainsi que de l'eau, en grande quantité (800-900L) puis de manière décroissante. Cette étape, qui peut durer jusqu'à 80 jours, est très importante, car elle influe sur la qualité de l'indigo final. Elle nécessite un artisan qualifié [Takamatsu, 1878, p. 24].

Quand le volume du tas de feuilles a bien diminué, il est couvert avec une natte de paille afin de conserver la chaleur. Le processus de fermentation se poursuit 3 mois. La matière obtenue, sorte de compost appelé *sukumo*, est conditionnée dans des sacs de toile (*pyo*, contenance de 56,25 kg) ou pressée dans des moules pour obtenir des coques (*ai-dama/Tama-ai*). Le *sukumo* contient entre 3 % et 8 % d'indigotine.

2. *Méthode chinoise* dont le procédé est décrit dans le *Qimin yaoshu* de Jia Sixie (v. 535) et dans le *Tiangong kaiwu* de Song Yingxing (1637) [Cardon, 2014, p. 372 ; Sung *et al.*, 1966]. Cette méthode consiste à extraire la fécule de l'espèce à indigo. La substance présente initialement dans les feuilles est l'indican qui par hydrolyse donne de l'indoxyle, précipité en indigo par oxydation. Afin d'obtenir de l'indoxyle, les feuilles de l'indigotier sont recueillies, entassées et pressées dans des cuves. Elles sont couvertes d'eau chaude et laissées à fermenter pendant plusieurs heures de manière à favoriser l'hydrolyse de l'indican en indoxyle [Clementi *et al.*, 2008]. Le mélange est brassé afin d'apporter de l'oxygène. L'indoxyle précipite alors en indigo bleu sous la forme d'un dépôt boueux. Le dépôt est recueilli, filtré, rincé, égoutté et mis en forme de petits pains.

La troisième étape consiste en la précipitation de l'indigo afin de récupérer le pigment. Contrairement à de nombreux colorants organiques, l'indigo est un pigment et ne nécessite donc pas d'être précipité sur un mordant, car le principe colorant, l'indigo ou indigotine, est insoluble. Dans le cas de teinture, le *sukumo* ou les pains, préalablement broyés pour fournir de la poudre d'indigo, seront employés en cuve.

Dans le cas de la préparation de pigment, un autre traitement est appliqué au *sukumo* afin d'obtenir de l'*airo* [Takamatsu, 1878], désignant à la fois l'indigo pur et une pâte obtenue en mélangeant de l'indigo et de l'amidon (emploi pour teindre des tissus rigides). Afin de récupérer de l'indigo pur, des tissus épais en chanvre sont teints à plusieurs reprises avec de l'indigo puis lavés avec de l'eau afin d'éliminer les impuretés. Ces tissus sont ensuite brossés dans de l'eau afin de séparer l'indigo des fibres. L'indigo est ensuite mis à sécher pour obtenir une poudre.

Dans le cas de la pâte, on récupère l'écume formée dans la cuve de teinture ou après avoir fait bouillir les tissus teintés. Elle est ensuite mélangée à de l'amidon de blé ou de riz. Hokusai

nous en fournit également une description dans le *Traité illustré du coloris* (*Ehon saishiki tsû*, 1848). Des tissus teints à l'indigo sont déposés dans un panier, placés par la suite dans une jarre remplie d'eau alcaline et d'amidon. Le tout est mis à bouillir afin d'extraire le bleu. L'écume bleue formée à la surface de la jarre est récupérée et mise dans un seau (Figure A. 28). La substance bleue, l'indigo, est ensuite mise à sécher (Figure A. 29) [Sasaki, 2005].

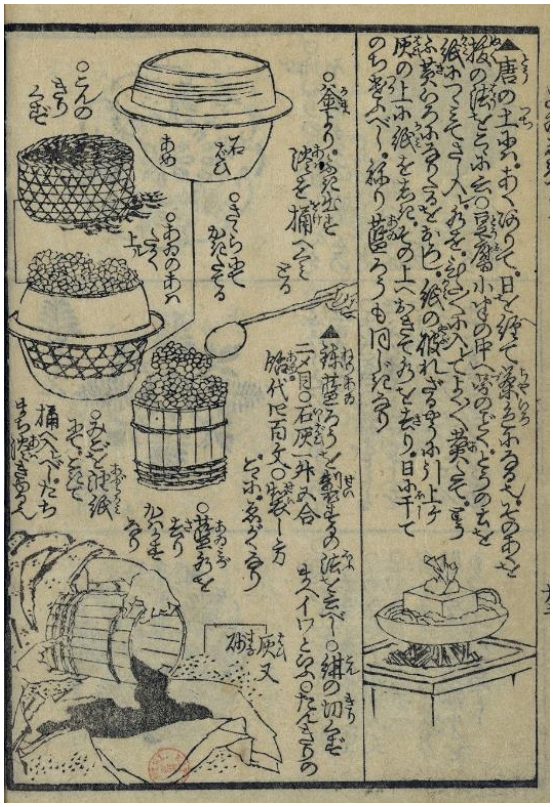


Figure A. 28. Katsushika Hokusai (1760 – 1849), Manuel illustré sur l'usage de la couleur (Ehon saishiki tsû) (p.23v), 1848, Bibliothèque Nationale de France, Paris

Figure A. 29. Poudre et bâtonnet d'indigo (d'après Furihata et al., 2016, p.148)

Emploi

L'emploi de plantes à indigo est ancien en teinture. La mention de l'indigo apparait dans les textes codifiant l'usage des teintures pour les vêtements de cour (*kurai iro*) mis en place au VII^e^ siècle pour les bleus et les verts (en association avec du jaune) [Dusenbury, 2015e]. La présence d'indigo est attestée dans les peintures du IX – X^e^ siècle en association avec de l'ocre pour obtenir un vert, peut-être pour se substituer à l'azurite quand il était peu ou pas accessible [Winter, 2008, p. 29 ; Yamasaki & Emoto, 1979].

L'indigo, au-delà de son large usage en teinture, a également été utilisé en peinture en tant que pigment, dans les peintures et estampes *ukiyo-e* notamment [Korenberg *et al.*, 2019 ; Mounier *et al.*, 2018 ; Leona & Winter, 2003] ou en mélange à de l'encre [Illouz, 1985, p. 48].

Enfin, l'indigo a trouvé un usage également en cosmétique et dans la médecine traditionnelle, contre les troubles d'estomac, la température ou les morsures de serpent [Dusenbury, 2015e].

CURCUMA

Autres noms français : Souchet, safran des Indes

Japonais : Wukon-ko, kio, Ukon

Anglais : turmeric

Description

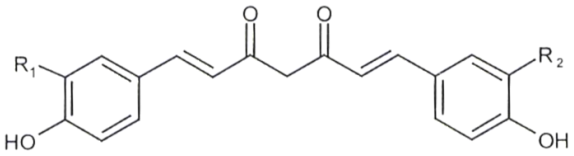
Espèces et culture

Le curcuma est obtenu à partir des rhizomes de la plante *curcuma longa* (Figure A. 30). C'est une plante herbacée de 60 cm à 1 m de haut poussant principalement dans l'Asie du Sud-Est et notamment en Inde d'où elle est originaire [Cardon, 2014, p. 310-312].

Figure A. 30. Rhizome de curcuma longa et poudre de curcuma © Simon A. Eugster (Wikipédia)

Composition chimique

Le principe colorant du curcuma est découvert au début du XIX^e^ siècle et est appelé curcumine. Les travaux ultérieurs ont établi qu'il s'agissait en fait d'un mélange de substances regroupées sous le nom de curcuminoïdes : curcumine, déméthoxycurcumine, bis-déméthoxycurcumine (Figure A. 31).



Curcumine : R_1, $R_2 = OCH_3$
Desméthoxycurcumine : $R_1 = OCH_3$; $R_2 = H$
Bis-desméthoxycurcumine : R_1, $R_2 = H$

Figure A. 31. Molécule de la curcumine et de ses dérivés (d'après Cardon, 2014)

Méthode de préparation

Afin d'extraire le jaune, on utilise le rhizome, frais et pilé, mis en pâte ou séché puis réduit en poudre pour la teinture. Il est sous forme de poudre pour la peinture. Pour obtenir la poudre, les rhizomes sont ébouillantés juste après la récolte et séchés au soleil [Cardon, 2014, p. 311]

Emploi

Le curcuma fournit une teinture jaune très puissante qui présente l'avantage d'être directe. Il n'y a pas besoin de mordancer les tissus pour faire tenir la couleur. Le curcuma a récemment été identifié dans plusieurs estampes du XVIII^e^ siècle [Derrick *et al.*, 2017a].

GARDENIA

Japonais : *Kuchinashi*

Anglais : *Cape jasmine*

Description

Espèces et culture

Le jaune de gardénia est obtenu à partir du fruit du *Gardenia jasminoides* J. Ellis[113]. Le gardénia pousse dans des climats tempérés et des zones tropicales à altitude moyenne. Il est indigène du sud de la Chine, de Taiwan, des îles Ryukyu et du sud du Japon. Il s'agit d'un buisson pouvant atteindre 10m de haut, au feuillage persistant vert foncé brillant. Le gardénia produit des fleurs blanches très odorantes, laissant place à des fruits assez gros (jusqu'à 4 cm de longueur), de couleur orange à maturité (Figure A. 32). Ce sont les fruits qui sont utilisés pour la teinture, récoltés bien mûrs afin que les principes colorants se développent [Cardon, 2014, p. 300].

Figure A. 32. De gauche à droite : buisson de gardénia (Jardin botanique Manyo, Sanctuaire shinto Kasugataisha, Nara), fleur de gardénia et fruit de gardénia ©C. Biron

Composition chimique

Le principe colorant jaune présent dans le fruit est la gardénine ou all -trans-crocine, identique à la crocétine du safran (sous la forme de quatre glycosides) (Figure A. 33). Les fruits contiennent jusqu'à 10 % de leur poids en colorant.

Les fruits contiennent également d'autres colorants : flavonoïdes (3-rutinoside de quercétine par exemple) qui participent au jaune et iridoïdes (des traitements enzymatiques permettent d'en tirer des couleurs jaune, rouge, violet, vert et bleu) [Cardon, 2014].

[113] Cf. fiche TROPICOS : http://www.tropicos.org/Name/27902826 consultée le 21/12/2018

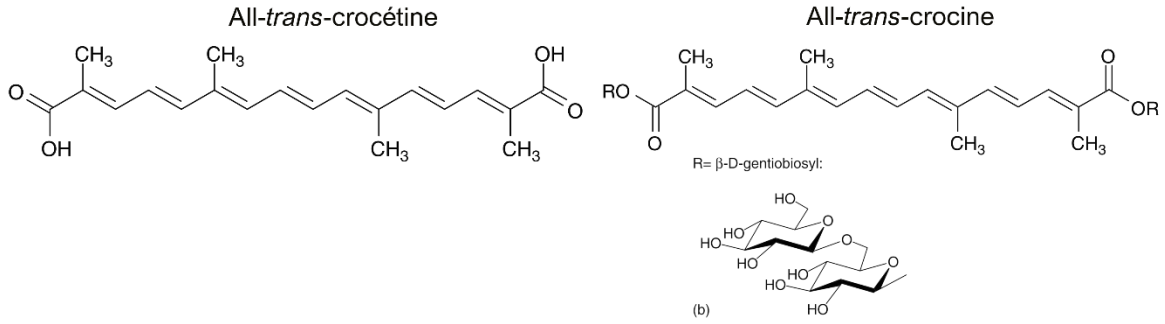


Figure A. 33. Molécules des principaux principes colorants présents dans le fruit du gardénia (d'après Cañamares et al., 2010)

Méthode de préparation

La partie colorante du gardénia est le jus extrait du fruit, directement à partir des fruits frais ou alors par décoction pour les fruits séchés. La teinture au gardénia n'a pas besoin de mordançage pour les fibres textiles d'origine animale [Cardon, 2014, p. 300].

Emploi

Le gardénia est la seule source de jaune mentionnée dans le *Kusagusa no some yôdo* (fascicule XIV, *Engishiki*, 927) pour teindre les tissus en soie [Dusenbury, 2004]. Ce jaune pouvait également servir de base à une teinture au carthame (pied de jaune) pour obtenir des teintes cramoisie, cerise ou écarlate [Cardon, 2014, p. 300]

En médecine traditionnelle, les fruits/coques sont utilisés en infusion contre la fièvre, les inflammations et les hémorragies [Dusenbury, 2015e].

GOMME-GUTTE OU JAUNE DU CAMBODGE

Japonais : *towo* ou *tô-ô* ; *gambôji* ; *kusa-shiô*

Le terme général désignant les pigments jaunes *Shiwo* ou *Shiô* peut également être employé. Il désigne à l'origine l'orpiment natif ou le sulfure d'arsenic [Takamatsu, 1878] puis à partir du XVII[e] siècle, il est employé pour parler de la gomme-gutte [Winter, 2008, p. 24].

Anglais : Gamboge

Description

Espèces et culture

La gomme-gutte est une résine obtenue à partir des arbres de l'espèce *garcinia* (dont *garcinia morella*) présents en Asie du Sud et du Sud-Est.

Elle est produite en Chine en incisant, à la saison des pluies, les troncs d'arbres appelés *Kaito* qui poussent dans des zones de montagne. Le liquide/latex collecté est ensuite coulé dans des moules cylindriques faits à partir de sections de bambou creux (Figure A. 34) [Winter, 2008, p. 24]. La résine brute se présente sous la forme d'un matériau dur, cassant et d'un jaune-marron mat.

Figure A. 34. Cylindre et morceaux de gomme-gutte (d'après Furihata et al., 2016, p. 143)

Composition chimique

Le principe colorant jaune est l'acide gambogique (Figure A. 35).

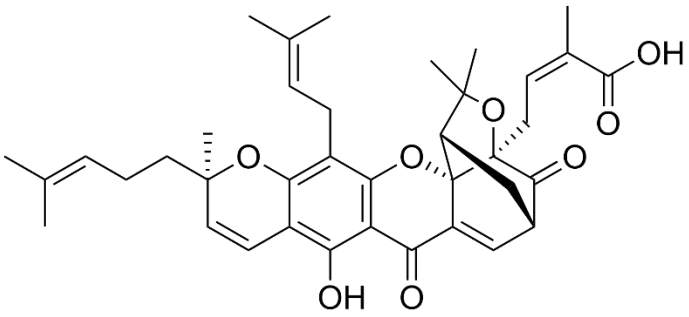


Figure A. 35. Molécule d'acide gambogique ©Wikipédia

Le composant jaune est une résine insoluble dans l'eau. Sa composition peut varier suivant l'origine. Généralement la gomme-résine contient 15-25 % de gomme soluble dans l'eau et 70-80 % de résine, soluble dans de nombreux solvants organiques [Winter, 2008, p. 24-25].

Certains composants mineurs sont présents comme des esters triterpènes, des cires et des hydrocarbures.

Méthode de préparation :

La gomme-gutte est importée de Chine sous forme de cylindre. Elle est broyée afin d'obtenir une poudre d'un jaune lumineux puis mélangée avec de l'eau afin d'obtenir un pigment jaune.

Emploi

La gomme-gutte employée au Japon est importée de Chine [Takamatsu, 1878]. Des études ont détecté l'emploi de la gomme-gutte sur des œuvres conservées au Shôsoin de Nara et datant du VIII^{e} siècle ainsi que sur des rouleaux illustrés du *Dit du Genji* et des peintures *ukiyo-e* de la période d'Edo [Winter, 2008, p. 24-26 ; Eremin *et al.*, 2006 ; Fitzhugh, 2003].

Plutôt transparent, il est souvent employé sur une couche de blanc. De plus, il a été démontré que la gomme-gutte était sensible au pH et se décolore plus facilement en milieu alcalin. L'utilisation de plus ou moins d'alun dans le *dôsa* apprêtant le papier peut donc avoir un impact sur la bonne conservation de la teinte jaune de la gomme-gutte [Grantham, 2006]. Il a pu être utilisé en mélange avec des bleus, notamment avec du bleu de Prusse et de l'indigo, mélanges connus en Occident sous le nom de Hooker's green.

KARYASU

Japonais : *Karyasu*

Anglais : Chinese grass, Eulalia

Description

Espèce et culture

Le *karyasu* (*Miscanthus tinctorius (Steud.) Hackel*) est une graminée vivace possédant des tiges pouvant atteindre 1m de haut (Figure A. 36). Il est présent à l'état sauvage au Japon (prés, lieux non cultivés dans les régions montagneuses) [Mouri, 2015].

Figure A. 36. Miscanthus tinctorius (d'après Cardon, 2014)

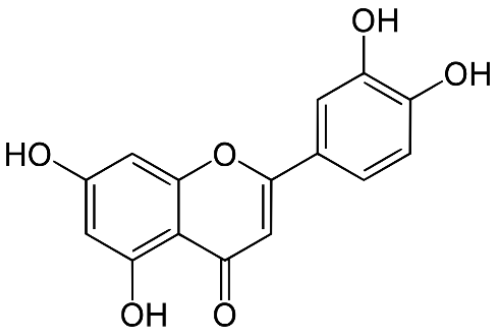


Figure A. 37. Molécule de la lutéoline ©Wikipédia

Composition chimique

Les principes tinctoriaux de la plante sont la lutéoline (Figure A. 37) (et 7-glycoside associé) ainsi qu'une flavone (arthraxine) [Cardon, 2014].

Méthode de préparation

Ce sont les parties aériennes de la plante qui sont utilisées. La méthode de teinture consiste à les faire bouillir. Les pièces de tissu à teindre sont placées dans une cuve dans laquelle est ajoutée la décoction afin de former le bain de teinture. Plusieurs bains de teinture sont nécessaires avec des extraits de nouvelles quantités de plantes. Les fibres à teindre sont enfin passées dans une lessive de cendres (obtenue à partir de camélias, *Camelia japonica* L., riches en sels d'aluminium) [Cardon, 2014].

Emploi

Selon le *Nihonshoki* (Chroniques du Japon, 720), l'impératrice Jitô aurait déclaré en 693 que les paysans devaient se vêtir de jaune, à partir du tissu certainement teint avec du *karyasu,* mais aussi de l'Amur cork tree ou du gardénia [Mouri, 2015]. La teinture au *Karyasu* figure dans le *Kusagasa no some yôdo*, fascicule XIV de l'*Engishiki* (recueil de règlement, 50 volumes, à partir de 905) [Dusenbury, 2004]. Son emploi est également mentionné pour colorer les « papiers fins » dans le *Makuranosôshi* (Seishô-Nagon, v. 1000) [Cardon, 2014].

KIHADA

Japonais : *Kihada*

Anglais : *Amur cork tree*

Description

Espèces et culture

Le *kihada* ou Phellodendron *amurense* Rupr. est un arbre pouvant atteindre jusqu'à 15m de haut, commun dans les forêts des zones montagneuses (Figure A. 38).

Cette espèce se retrouve dans le nord-est de l'Asie (Sibérie, régions de Chine, Corée, Japon). Il existe également une espèce japonaise, le *phellodendron japonicum*, plus petit que *P. amurense* et dont l'écorce est plus fine. Il pousse dans les îles Honshu, Shikoku et Kyushu.

Figure A. 38. À gauche, Phellodendron amurense Rupr. (©Wikipedia/Jean-Pol Grandmont) ; à droite, Herbier, Phellodendron amurense Rupr., à droite, morceaux de kihada avant broyage ©C.Biron

Composition chimique

Les principaux chromophores présents dans l'amur cork tree sont des alcaloïdes, présents sous forme de sels, notamment la berbérine (chlorure de berbérinium) (Figure A. 39) et la palmatine (iodure de palmatinium).

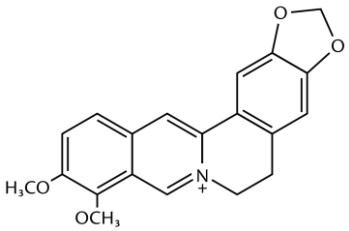


Figure A. 39. Molécule de la berbérine (d'après Dusenbury, 2015e)

Méthode de préparation

Afin d'extraire le colorant, on utilise l'écorce interne du tronc, qui présente une teinte jaune, récupérée au moment de l'abattage des arbres (Figure A. 38).

Le jaune est extrait par une ou plusieurs décoctions à l'eau bouillante afin de récupérer un maximum de colorant du bois. Il n'est apparemment pas nécessaire de mordancer le tissu avant teinture [Cardon, 2014, p. 315-316].

Emploi

Son emploi est attesté en teinture dès les époques anciennes au Japon, avant l'ère Akusa (593-710) et est mentionné dans le *Kusagusa no some yôdo* (fascicule XIV, *Engishiki*, X^e^ siècle) pour l'obtention de teintes vertes en combinaison avec de l'indigo [Dusenbury, 2004]. Des études sont menées au Japon depuis de nombreuses années par Yoshiko et Ken Sasaki (Kyoto Saga University of Arts et Kyoto Institute of Technology) sur les berbérines et notamment celles provenant du *kihada* dans les textiles anciens [Sasaki & Sasaki, 2013].

Comme beaucoup de plantes tinctoriales, le *kihada* était utilisée comme drogue médicinale (contre les maux d'estomac) et également en tant qu'insecticide [Dusenbury, 2015e ; Cardon, 2014].

OCRE JAUNE

Japonais : *ôdô*

Anglais : yellow earth

Description

Composition chimique

Figure A. 40. Poudre et blocs d'ocre jaune © Kremer Pigmente

- Oxydes de fer (goethite $HFeO_2$)

Les ocres sont composées d'oxydes de fer, mais également d'autres éléments, principalement :

- du quartz
- de la calcite
- des minéraux argileux (kaolinite, par exemple)

Méthode de préparation :

Les ocres étaient soumises à lévigation afin de séparer l'oxyde de fer natif des impuretés.

Emploi

L'ocre fait partie des pigments les plus anciennement employés au Japon. Il a été identifié sur des poteries protohistoriques japonaises (période Yayoi III^{e} s. av. J.-C. – III^{e} siècle ap. J.-C.) [Yamasaki & Emoto, 1979]. Vendue sous forme de petites plaques, l'ocre jaune était également utilisée pour l'émaillage de la porcelaine, pour la peinture et en tant que médecine [Takamatsu, 1878].

ORPIMENT / SULFURE D'ARSENIC

Japonais : *Sekiwo* ou *Sekiô* ou *kiwo*

Le terme *Shiwo* ou *Shiô* peut également être employé [Fitzhugh, 2003 ; Takamatsu, 1878]. Il s'agit du terme général pour parler des pigments jaunes. Il désigne à l'origine l'orpiment natif ou le sulfure d'arsenic puis à partir du XVII^e^ siècle il est employé pour parler de la gomme-gutte [Takamatsu, 1878].

Anglais : orpiment

Description

L'orpiment naturel est assez rare et se retrouve dans des gisements en Chine (Yunnan), souvent en association avec un autre sulfure d'arsenic, le réalgar, plus orangé (Figure A. 41). Il est également possible de produire de l'orpiment par synthèse [Perego, 2007, p. 520-523].

Figure A. 41. Orpiment naturel et poudre d'orpiment (d'après Furihata et al., 2016, p.142)

Composition chimique

Il s'agit d'un trisulfure d'arsenic : As_2S_3

Méthode de préparation

L'orpiment natif est extrait puis trié et broyé afin d'obtenir le pigment jaune. Il peut être chauffé pour en modifier la teinte [Perego, 2007, p. 522].

La synthèse du pigment se fait par voie sèche. Elle peut se faire à partir d'orpiment natif chauffé et recristallisé par sublimation, avec ou sans ajout de soufre, ou bien en mélangeant de l'arsenic (sous forme d'anhydride arsénieux) et du soufre. Le sulfure d'arsenic se formait par sublimation [Perego, 2007, p. 522]. La synthétisation de l'orpiment par voie sèche conduit à l'obtention de particule plus fine et de taille plus régulière que pour l'orpiment natif, ainsi qu'à la formation de particules incolores d'anhydride arsénieux (As_2O_3) [Zaleski *et al.*, 2018].. Ces résidus d'anhydride arsénieux pouvaient être éliminés à l'eau bouillante.

Emploi

La date d'introduction du procédé de synthétisation de l'orpiment n'est pas connue. Certains auteurs pensent que les recettes sont diffusées par les Hollandais [Winter, 2008, p.

23], d'autres qu'il s'agirait d'une découverte fortuite faite au Japon au XIX^e^ siècle [Takamatsu, 1878, p. 31-32]. L'orpiment aurait été utilisé dans la peinture japonaise à partir du XVII^e^ siècle, car il est mentionné dans les livres de peinture de cette époque (Tableau I.4). Il est également identifié dans des peintures et estampes *ukiyo-e* du XVIII^e^ siècle [Derrick *et al.*, 2017a ; Fitzhugh, 2003].

Des analyses récentes se concentrant spécifiquement sur l'orpiment employé dans les estampes *ukiyo-e* ont démontré l'emploi d'orpiment naturel importé de Chine, pour la première moitié du XIX^e^ siècle et pour le premier tirage d'une série d'estampes d'Hokusai, tandis que l'orpiment synthétique (produit au Japon ?) a été employé dans la seconde moitié du XIX^e^ siècle [Zaleski *et al.*, 2018 ; Luo *et al.*, 2016]. La version synthétique produite au Japon est de moins bonne qualité que celle importée de Chine, mais est vendue moins cher. L'emploi de cet orpiment, plutôt que celui importé de Chine et de meilleure qualité s'expliquerait ainsi par son coût moindre [Takamatsu, 1878, p. 33].

L'orpiment, certainement dans sa version synthétique, a également été employé avec de la laque afin d'obtenir un vernis jaune ou comme pigment, notamment pour peindre les couvertures des livres japonais [Winter, 2008, p. 24 ; Takamatsu, 1878, p. 31-32].

Sa composition en fait un pigment hautement toxique à préparer et à employer. Il est incompatible avec les pigments à base de plomb, sensibles au soufre, comme le blanc de plomb et le minium, sous peine de provoquer le noircissement de la peinture.

SOPHORA DU JAPON

Japonais : *Enju*

Anglais : Pagoda tree, Chinese yellow berries

Description

Espèces et culture

Le sophora (*sophora japonica* L./*Styphnolobium japonicum*) est un arbre qui peut atteindre les 15 à 20m de haut. Il pousse dans des sols même peu fertiles et supporte la sécheresse. Il produit des fleurs dont les boutons sont employés en teinture (Figure A. 42). Il s'est diffusé dans les pays tempérés et subtropicaux (Chine, Japon) jusqu'en France, où il a été introduction dès 1747 [Cardon, 2014, p. 218].

Figure A. 42. Boutons de fleurs non ouverts destinés à la teinture (Tanaka Nao, Kyoto) et boutons de fleurs mis dans l'eau pour extraire le colorant jaune

Composition chimique

Le jaune extrait du sophora du Japon est obtenu principalement à partir de flavonoïdes (rutine ou 3-0- rutinoside de la quercétine, 3-*o*-rutinoside du kaempférol, isorhamnétine) (Figure A. 43).

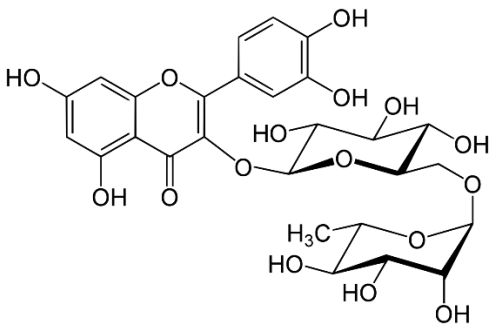


Figure A. 43. Molécule de rutine ©Wikipédia

Méthode de préparation

La couleur jaune est extraite à partir des boutons de fleurs non ouverts par décoction. Les tissus à teindre doivent être préalablement mordancés à l'alun.

Emploi

Il a surtout été utilisé en Chine pour la teinture sur soie, mais aussi en médecine traditionnelle comme antihémorragique [Cardon, 2014, p. 218].

VIOLETS SYNTHÉTIQUES

Japonais : ?

Anglais : (*Synthetic) Aniline dye*

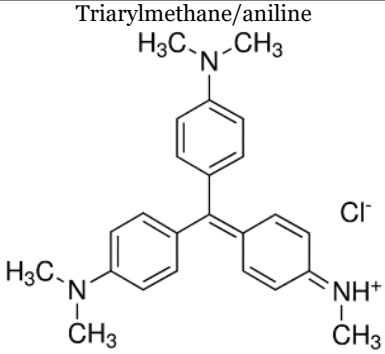
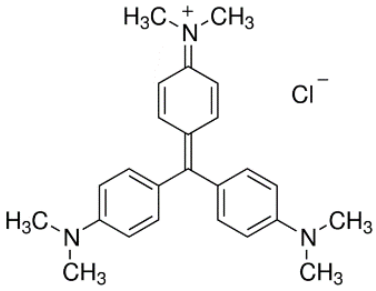
Figure A. 44. Violet de méthyle (Basic Violet 1) et Violet de cristal (Basic Violet 3) © C. Biron

Description

Il existe plusieurs violets synthétiques utilisés dans les estampes dans la deuxième moitié du XIXe siècle (Figure A. 44).

Les colorants organiques synthétiques recensés pour avoir été identifiés dans les estampes japonaises sont deux composés à l'aniline : le violet de méthyle et le violet de cristal (ou violet de gentiane) (Tableau E).

Tableau E. Violets synthétiques identifiés dans les estampes japonaises

COLORANT	NOMENCLATURE	COLOUR INDEX	FAMILLE CHIMIQUE	DATE DE PREMIÈRE PRODUCTION
Violet de méthyle	Basic Violet 1	42535	Triarylmethane/aniline 	1861 (1e synthétisation)
Violet de cristal/Violet de Gentiane	Basic violet 3	42 555	Triarylmethane/aniline 	

Emploi

Ces divers composés qui forment la base des colorants synthétiques ont été mis au point au cours du XIXe siècle (voir « Rouges synthétiques » dans cette annexe). Ils sont conditionnés sous forme de poudre. Hautement soluble dans l'eau, une petite quantité de poudre suffit pour obtenir une teinte vive. Les violets synthétiques ont été importés au Japon de l'ère Meiji peu de temps après leur mise au point en Occident. Ces nouveaux colorants ont été mis en œuvre en teinturerie, qui connaît une forte modernisation à cette époque [Parmal, 2004]. Le violet, à

l'origine obtenu à partir de racines de *murasaki*, teinture très coûteuse et prestigieuse, devient une teinte plus simple à produire, mais également plus abordable. Les violets synthétiques intègrent également rapidement la palette des imprimeurs comme l'a établi une récente étude dédiée à l'identification des matériaux colorants dans des estampes de l'ère Meiji [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.*, 2017]. L'utilisation des violets synthétiques dans les *ukiyo-e* est ainsi attestée dès 1875, alors que le violet de méthyle est connu depuis moins d'une dizaine d'années.

ANNEXE 2. SPECTROSCOPIES ET PRINCIPES THÉORIQUES

NOTIONS D'OSCILLATIONS

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption d'une partie du rayonnement incident donnant lieu à des bandes d'absorption sur le spectre enregistré en transmission ou en réflexion. Cette absorption peut se produire si la fréquence du rayonnement incident est de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration de la molécule étudiée.

Ces vibrations moléculaires peuvent être modélisées par des oscillateurs de raideur *k*, reliant des masses m_1 et m_2. Ces deux masses symbolisent deux atomes reliés entre eux par une liaison chimique dont la force est caractérisée par la valeur de *k* (Figure A. 45).

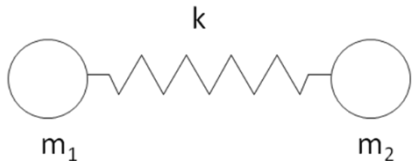


Figure A. 45. Exemple de molécule diatomique modélisée par un oscillateur

a) Pour de très faibles oscillations des atomes autour de leur position d'équilibre, la force de rappel exercée par l'oscillateur de raideur *k*, sur un des atomes, s'exprimera par :

$$\vec{F} = -kx\vec{u} \qquad \text{Équation A. 1}$$

Avec $\vec{u}$ vecteur unitaire de l'axe de la molécule diatomique

Dans le cas d'une telle molécule diatomique, l'élongation *x* vérifiera l'équation différentielle :

$$\ddot{x} + \frac{k}{M}x = 0 \qquad \text{Équation A. 2}$$

Avec M la masse réduite du groupement $M = \frac{m_1.m_2}{m_1 + m_2}$

L'élongation x(t) vérifiant cette équation s'écrit :

$$x(t) = A.\sin(\omega t) \qquad \text{Équation A. 3}$$

$$\text{Avec } \omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$$

La fréquence correspondante est directement liée aux valeurs de *k* et *M* et s'écrit :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}} \qquad \text{Équation A. 4}$$

Compte tenu des valeurs usuelles de k et de M, ν est située entre 4000 et 400 cm^{-1}, autrement dit dans l'infrarouge moyen.

b) Pour des oscillations qui ne peuvent plus être considérées comme faibles, la force de rappel exercée par l'oscillateur n'est plus strictement linéaire et doit être corrigée. Elle s'exprime par exemple par :

$$\vec{F} = -kx - \alpha x^3 \qquad \text{Équation A. 5}$$

$$\text{Avec } \alpha << k$$

Dans ce cas, l'équation différentielle du mouvement s'écrit :

$$\ddot{x} + \frac{k}{M}x + \frac{\alpha}{M}x^3 = 0 \qquad \text{Équation A. 6}$$

L'élongation x(t) est anharmonique et peut s'écrire :

$$x(t) = A.\sin(\omega t) + \varepsilon.A.\sin(3\omega t) \qquad \text{Équation A. 7}$$

$$\text{Avec } \varepsilon << 1$$

Les vibrations de la liaison résultantes sont la superposition d'une vibration fondamentale (d'amplitude A et de pulsation ω) et de vibration dite harmonique (d'amplitude ε.x très faible et de pulsation 3ω pour une harmonique d'ordre 3). On parle alors d'oscillation non linéaire.

De manière plus générale, la force de rappel peut s'écrire

$$\left|\vec{F}\right| = -kx + \varepsilon_2.x^2 + \varepsilon_3.x^3 + \varepsilon_4.x^4 \ldots \qquad \text{Équation A. 8}$$

Les oscillations contiendront alors des harmoniques d'ordre 2, 3, 4… correspondant aux termes correctifs x^2, x^3, x^4…. Ces harmoniques seront visibles entre 12 800 et 4000 cm^{-1}, autrement dit dans le proche infrarouge. Le domaine du proche infrarouge permet ainsi d'observer des modes de vibration « harmonique » (fréquences multiples des vibrations fondamentales 2ν, 3ν…), mais également des modes de vibration de combinaison (somme de vibrations $n.\nu_1 + p.\nu_2$).

Les bandes obtenues dans le proche infrarouge seront d'intensités plus faibles que les bandes fondamentales correspondantes présentes dans le moyen infrarouge (présence d'ε_i petits). Elles apportent néanmoins des informations qualitatives impliquant souvent les élongations dues aux groupes C–H, N–H et O–H. Par exemple, la molécule H_2O présente des vibrations fondamentales à 3700, 3600 et 1600 cm^{-1}. Dans le proche infrarouge, on observera

des vibrations harmoniques, d'intensité de plus en plus faible, à 7000, 11 000 et 13 500 cm^{-1}. Des bandes de combinaison sont aussi observées autour de 5300 cm^{-1}.

D'après l'équation A. 4, définissant la fréquence, nous pouvons d'ores et déjà noter que pour un groupement composé d'atomes lourds la masse réduite du groupement sera élevée et se traduira par la présence de vibrations observées à basse fréquence.

Il est d'usage de distinguer deux types de modes de vibration : les modes de vibration d'élongation affectant la longueur des liaisons, notés ν, laissant les angles fixes, et les modes de vibration de déformation affectant les angles formés par les liaisons, notés δ, laissant les longueurs de liaison fixes.

Cependant le fait d'avoir des fréquences du même ordre de grandeur que celles du rayonnement incident ne suffit pas pour qu'il y ait absorption. Il doit également y avoir une variation du moment dipolaire au sein de la liaison considérée par la modification de la distribution des charges électriques au cours de la vibration considérée [Humbert *et al.,* 2012]. Si ces règles de sélection sont respectées, une bande d'absorption est observée sur le spectre mesuré en spectroscopie infrarouge à la fréquence spécifique de la liaison. La combinaison de plusieurs bandes d'absorption, spécifiques à différents groupements chimiques, est caractéristique du matériau analysé.

PHÉNOMÈNES DE RÉFLEXION

Le phénomène de réflexion a lieu lorsque le rayonnement incident arrive sur une interface séparant deux milieux d'indice de réfraction différents. Lorsqu'un rayon lumineux arrive en un point d'une surface séparant deux milieux d'indice de réfraction n_1 et n_2 différents, une partie de la lumière est réfléchie et l'autre est réfractée (transmise) (Figure A. 46).

Si l'interface séparant les deux milieux est « parfaitement » plane (c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'inhomogénéité, de rugosité de surface de « taille » d à l'échelle de la longueur d'onde, soit $d << \lambda$) alors le rayonnement réfléchi est observé uniquement à un angle $\theta_r = \theta_i$. On parle alors de réflexion spéculaire (Figure A. 46).

Dès lors que la rugosité de surface augmente ($d \sim \lambda$), le rayonnement est dispersé autour de la direction $\theta_r = \theta_i$. On parle alors de réflexion diffuse.

La réflexion spéculaire et la réflexion diffuse sont regroupées sous le terme de réflexion externe [Derrick *et al.*, 1999].

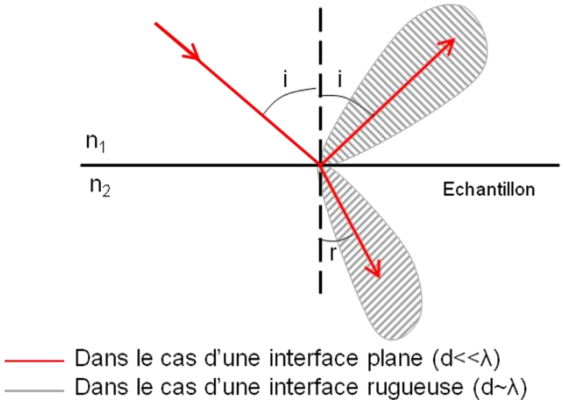


Figure A. 46. . Distribution des rayonnements réfléchis et réfractés

Dans le cas d'une interface plane, l'angle de réfraction et l'angle d'incidence sont liés par la relation de Descartes :

$$n_1.\sin(i_1) = n_2.\sin(i_2)$$ *Équation A. 9. Loi de Descartes*

Lorsque le rayonnement incident est issu d'un milieu dont l'indice n_1 est supérieur à l'indice du milieu d'« arrivée » n_2, alors il existe un angle d'incidence critique pour lequel on ne peut pas détecter de rayonnement transmis, c'est-à-dire $i_t = 90°$.

D'après la loi de Descartes on obtient $\sin(i_c) = \frac{n_2}{n_1}$.

Dès que l'angle d'incidence atteint i_c, il n'y a pas de rayon transmis : il y a réflexion totale.

Les analyses en réflexion permettent ainsi différents types de mesures : en réflexion totale atténuée, en réflexion spéculaire et en réflexion diffuse. Parmi ces trois types de mesures, la réflexion spéculaire semble la plus adaptée à l'analyse des estampes puisqu'elle permet des analyses totalement non invasives et sans contact avec l'échantillon.

NOTION DE PSEUDO-ABSORPTION

On se propose d'exprimer la réflectance d'un film « mince » sur un substrat. La figure ci-dessous modélise la couche mince (milieu 2) reposant sur un substrat (milieu 3). Le rayonnement incident est issu du milieu 1. On suppose que l'épaisseur du film *e* est inférieur à la longueur d'onde ($e<<\lambda$), dans le cas de l'infrarouge, dont la longueur d'onde est de l'ordre de quelques micromètres, l'épaisseur *e* doit être de l'ordre du micromètre.

Les spectres obtenus en réflexion sont initialement exprimés en réflectance.

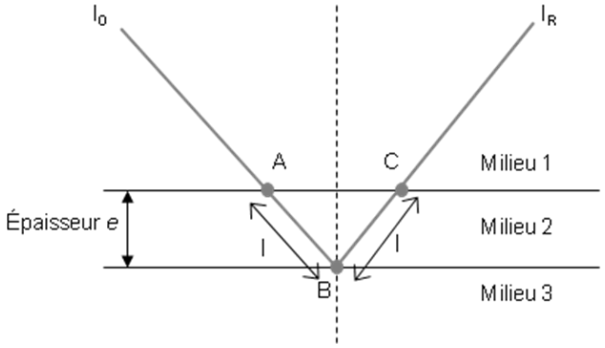


Figure A. 47. Réflexion d'un rayonnement sur un échantillon (milieu 2) reposant sur un substrat (milieu 1) dans le milieu 1 (l'air par exemple)

En A arrive le rayonnement d'intensité I_0.

En B arrive le rayonnement réfléchi d'intensité $I = I_0.e^{-\varepsilon.C.l}$, après avoir parcouru la distance l ;

En B repart le rayonnement d'intensité $I = R_0.I_0.e^{-\varepsilon.C.l}$ (où R est le facteur de réflexion de l'interface 2/3) ; après avoir parcouru la distance l.

Si on désigne par R_0 la réflectivité à l'interface entre le milieu 2 et le milieu 3, en C arrive le rayonnement d'intensité $I_R = [R_0.I_0.e^{-\varepsilon.C.l}].e^{-\varepsilon.C.l} = R_0.[I_0.e^{-2\varepsilon.C.l}]$

La réflectance correspond au rapport entre l'intensité incident I_o à l'intensité réfléchie I_R soit :

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \frac{R_0.[I_0.e^{-2\varepsilon.C.l}]}{I_0} = R_0.e^{-2\varepsilon.C.l} \qquad \text{Équation A. 10}$$

$$\text{Donc : } \frac{R_0}{R} = e^{2\varepsilon.C.l} \qquad \text{Équation A. 11}$$

$$\text{d'où } \log(\frac{R_0}{R}) = 2\varepsilon.C.l \approx A \qquad \text{Équation A. 12}$$

Finalement, l'expression $\log(\frac{R_0}{R})$ nous permet d'interpréter le signal de réflectance directement en termes d'absorption et de concentration du composé, puisqu'il apparait proportionnel à la concentration et à l'épaisseur de la couche.

ANNEXE 3. PRÉPARATIONS DE PIGMENT ET DE COLORANT DE CARTHAME

La préparation du carthame est basée sur un principe simple de précipitation du colorant rouge par modification du pH (basique à acide). Cependant, l'extraction du colorant rouge des pétales nécessite plusieurs étapes qui peuvent s'avérer complexes et assez longues.

Des premiers essais avec très peu de carthame (1g de pétale) ont démontré qu'il fallait une grande quantité de pétales pour obtenir suffisamment de pigment pour être utilisé. Très peu de colorant rouge est extrait par rapport à la quantité de pétales employée : pour 100 g de matière première nous avons réussi à obtenir 0,5 g de pigment !

RECETTE 1 – PIGMENT : EXTRACTION DIRECTE

Certaines recettes asiatiques ont été également retrouvées (voir l'entrée Rouge de Carthame en Annexe 1) mais elles sont généralement peu précises sur les quantités. Les acides et bases indiqués sont des produits naturels (soupe de millet, vinaigre de grenade ou de riz, jus de prune noire, *etc.*) dont l'impact sur la composition finale du pigment n'est pas maîtrisé. Nous avons donc suivi la recette donnée dans Riffault *et al.* (1862, p.386-387) :

> *« Le principe colorant rouge dont il est question a été appelé carthamine, ou acide carthamique, par les chimistes ; il est uni, dans le carthame, à une matière colorante jaune soluble dans l'eau, tandis que la carthamine y est insoluble.*
>
> *Le carthame dont on se sert pour jaunir les parquets des appartements, est une laque où entre surtout le principe colorant jaune, et qu'on prépare en faisant bouillir du carthame dans de l'eau contenant un peu d'alun, qui devient une belle couleur jaune, et à laquelle on ajoute un peu de curcuma pour en relever le ton. Cette eau sert ensuite à délayer la colle.*
>
> *Les fleurons de carthame qu'on a dépouillés ainsi du principe jaune au moyen de l'eau alunée, ou plutôt avec de l'eau aiguisée avec un peu d'acide acétique, et ne contenant plus que le principe rouge, sont propres à fournir le rouge de carthame, en pétrissant la masse avec son poids d'eau froide chargée de 15 à 16 pour 100 de carbonate de soude. On filtre la liqueur sur une toile ; on répète ce traitement deux ou trois fois, le carthame, dépouillé de carthamine, est rejeté. On réunit la liqueur dans une cuve en bois où l'on a déposé des chiffons de laine ou de coton qui s'emparent de cette carthamine.*

On lave ces chiffons à l'eau bien pure, et on leur enlève la matière colorante au moyen de l'eau chargée d'un dixième de son poids de carbonate de soude qui dissout cette matière, qu'on précipite de sa solution par une dissolution dans l'eau d'acide citrique pur. On lave à plusieurs reprises à l'eau froide, les flocons qui se sont précipités ; on les recueille sur un filtre et on les fait sécher à l'ombre. »

Nous avons choisi de ne pas fixer le rouge sur du coton, afin de l'extraire et d'éliminer tout colorant jaune qui ne peut se fixer sur ce type de fibre. Le pigment est précipité directement à partir de la solution rouge extraite des pétales. 50 g de pétales de carthame (Kremer) ont été utilisés dans cette préparation. Plusieurs étapes ont été nécessaires pour obtenir du pigment (Figure A. 48) :

1. **Élimination du colorant jaune, soluble dans l'eau :** les pétales sont lavés plusieurs fois (environ 10 bains) à l'eau distillée afin d'éliminer un maximum de colorant jaune. Ce colorant (carthame jaune) est conservé dans une bouteille, à l'abri de la lumière.
2. **Solubilisation du colorant rouge dans une solution de carbonate de sodium (20 g Na_2CO_3 + 200 mL d'eau distillée) :** les pétales sont pressés pour éliminer le restant d'eau distillée et de colorant jaune. Le colorant rouge est soluble en milieu basique. Par conséquent, la solution de Na_2CO_3 est ajoutée et les pétales sont à nouveau malaxés pour en extraire le plus de colorant rouge possible. Le jus obtenu est ensuite filtré et récupéré.
3. **Précipitation du pigment avec de l'acide acétique :** le colorant rouge est insoluble en milieu acide. Par conséquent, l'acide acétique est ajouté petit à petit car la réaction de précipitation provoque des bulles, ce qui risque de faire déborder la solution du bécher. L'acide est ajouté jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de bulles à la surface de la solution rouge. Le pigment précipite. Il est laissé à décanter une nuit avant d'être filtré.
4. **Filtration du pigment :** Le liquide est filtré à l'aide de papier Joseph afin de récupérer le pigment solide. Il est rincé à l'eau distillée et de nouveau filtré[114].
5. **Séchage et broyage** : le pigment est laissé à sécher à l'air libre et à l'abri de la lumière pendant plusieurs jours. Il est ensuite broyé à l'aide d'un pilon et d'un mortier en agate, mis dans un pot et conservé à température ambiante et à l'abri de la lumière.

[114] Les filtres sont faits en pure cellulose, composition proche du coton, et retiennent donc fortement le carthame.

Ce pigment a été utilisé pour réaliser tous les dépôts de carthame sous forme de pigment solide dans les nuanciers de référence préparés en laboratoire.

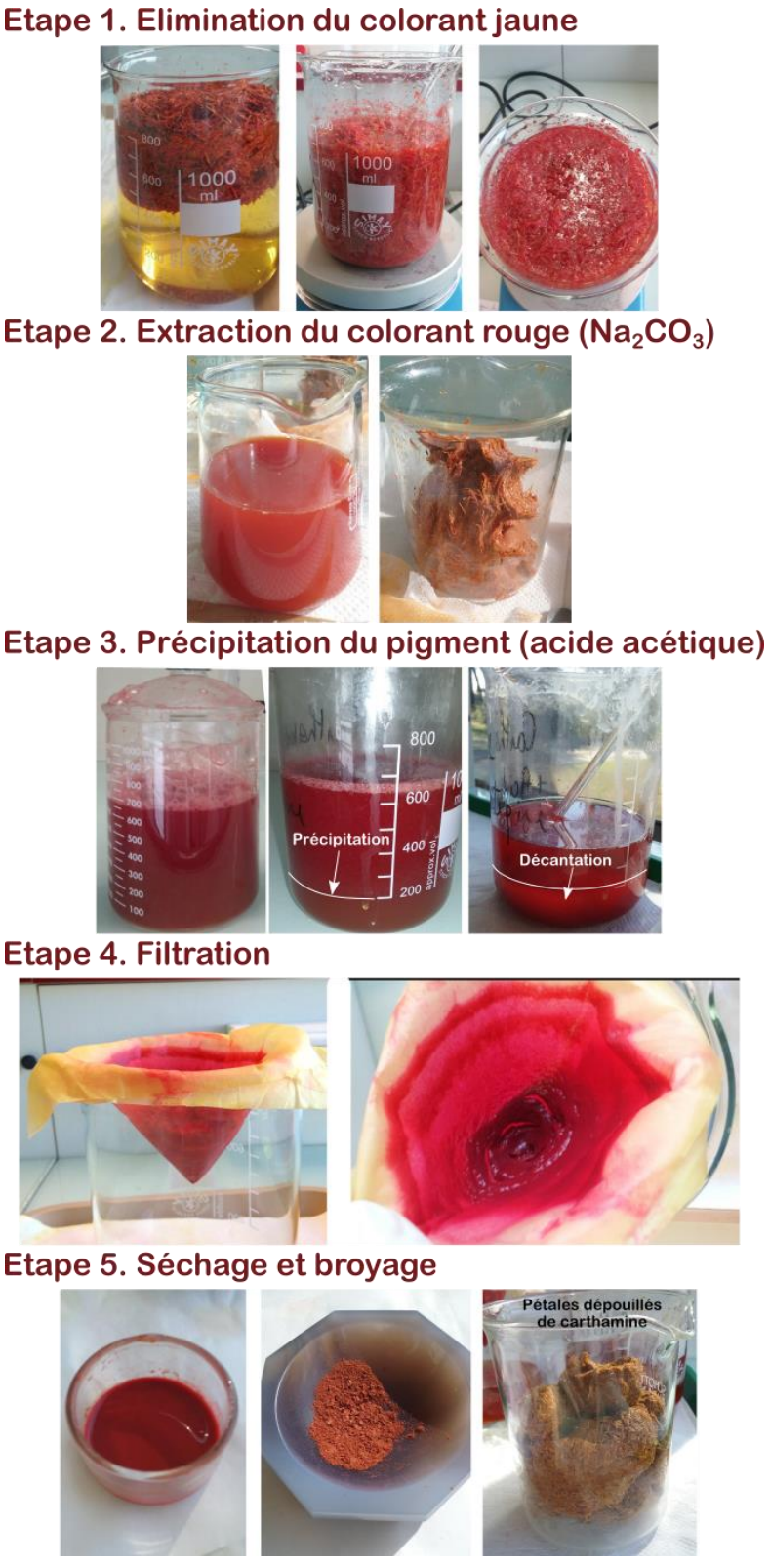


Figure A. 48. Étapes de préparation du pigment rouge de carthame

RECETTE 2 – COLORANT : EXTRACTION À L'AIDE DE TISSU EN COTON

Une deuxième manière de préparer du carthame (sous forme de colorant et de pigment) a été expérimentée suivant les recommandations recueillies au Japon en 2018 auprès d'Aoki Mazaaki (artisan teinturier, Atelier Tezomeya, Kyoto) et d'un livret de teinture moderne au carthame acquis à la boutique spécialisée en teinture Tanaka Nao à Kyoto (Figure A. 49).

Dans ce cas, 100 g de pétales ont été employés.

1. **Fermentation des pétales :** dans un cristallisoir, les pétales sont plongés dans de l'eau distillée et pressés à la main afin de les mélanger. Ils sont laissés dans l'eau à l'abri de la lumière pendant 5 jours afin de favoriser la fermentation des pétales, ce qui provoque la formation de carthamine (concentration en colorant rouge).
2. **Élimination d'un maximum de colorant jaune :** après 5 jours dans le cristallisoir, les pétales sont pressés afin d'en extraire un maximum de colorant jaune. Les pétales sont ensuite placés dans un bécher avec de l'eau distillée. Le tout est chauffé doucement à l'aide d'une plaque chauffante. L'eau est régulièrement renouvelée afin d'extraire un maximum de jaune.
3. **Extraction du rouge à l'aide de coton :** Le coton a la propriété de ne retenir que la carthamine rouge et non le colorant jaune. Cette méthode permet d'éliminer le jaune soluble et de ne garder que la carthamine. Sur les 100 g de pétales fermentés, 50 g ont été utilisés pour préparer du colorant. Les 50 g ont été divisés en deux groupes :
    - Pour le premier, l'extraction du colorant est faite à l'aide de carbonate de sodium (20 g pour 200 mL d'eau distillée, comme pour la recette 1, pH~10) et de mouchoirs blancs (100 % coton) préalablement bouillis plusieurs minutes dans de l'eau distillée afin d'éliminer d'éventuels apprêts. Les pétales sont immergés dans la solution de carbonate de sodium et malaxés afin d'en extraire un maximum de carthamine. Le jus récupéré est jaune. Il est placé dans un bécher. Les tissus en coton sont ensuite placés dans le jus afin d'y fixer la carthamine. Les tissus s'imbibent immédiatement de liquide jaune. Afin d'obtenir du rouge, de l'acide acétique est ajouté en petite quantité à l'aide d'une pipette. À l'ajout de l'acide, les tissus prennent immédiatement une teinte rouge rose et des bulles se forment dans la solution (réaction déjà observée pour les précédentes préparations de carthame quand on utilise le carbonate de sodium + acide acétique).

- Pour le deuxième, la base utilisée est de la lessive de cendres[115] (pH~14). On utilise des gazes stériles en coton. La même procédure que pour les mouchoirs en tissu a été suivie et le rouge de carthame a été précipité à l'aide d'acide acétique.

4. **Préparation du colorant** : lors de la préparation des nuanciers, du colorant de carthame a été utilisé. Le carthame contenu dans les mouchoirs a été solubilisé de nouveau en milieu basique à l'aide de la solution de carbonate de sodium ou de la lessive de cendres.

Ces solutions de carthame ont été employées pour réaliser les dépôts sur les nuanciers, mélangés au moment de l'impression à de l'amidon de riz additionné d'acide acétique, selon la recette préconisée par Derrick *et al.* (2017a).

[115] La lessive de cendres a été obtenue en mélangeant des cendres issues de la combustion de bois de chêne avec de l'eau bouillante. Le mélange est laissé à refroidir. Les résidus solides sont ensuite filtrés pour ne conserver que le liquide, ou lessive.

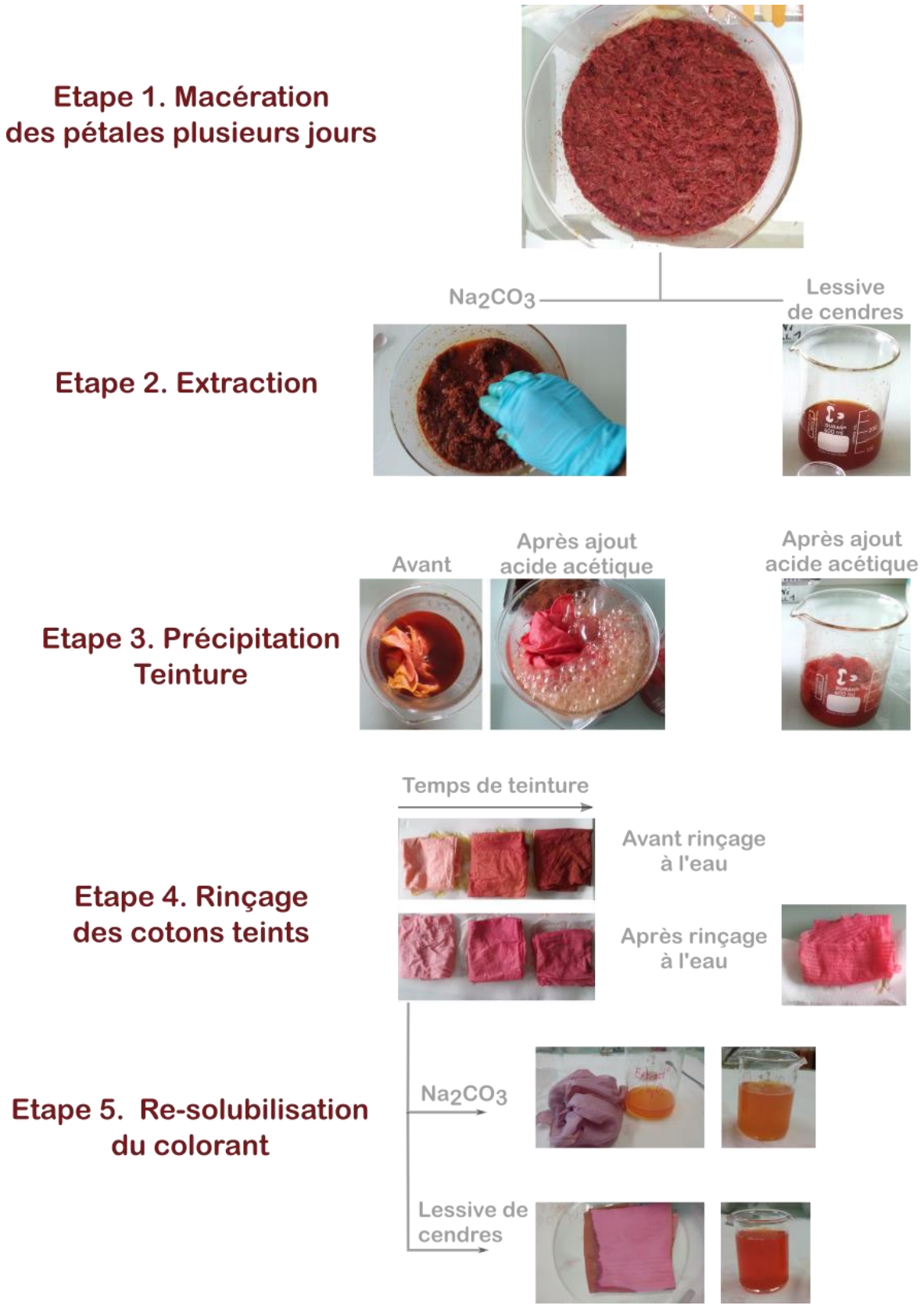


Figure A. 49. Étapes de préparation de colorant de carthame après fixation sur du coton

Plusieurs remarques découlent de ces préparations :

- La teinture au carthame est très fragile et particulièrement sensible au soleil. Ce constat a été réalisé sur l'un des tissus dont un pan a subi une exposition à la lumière directe du soleil pendant quelques heures (2 h maximum, mois de novembre, température ambiante ~20°C) (Figure A. 50).

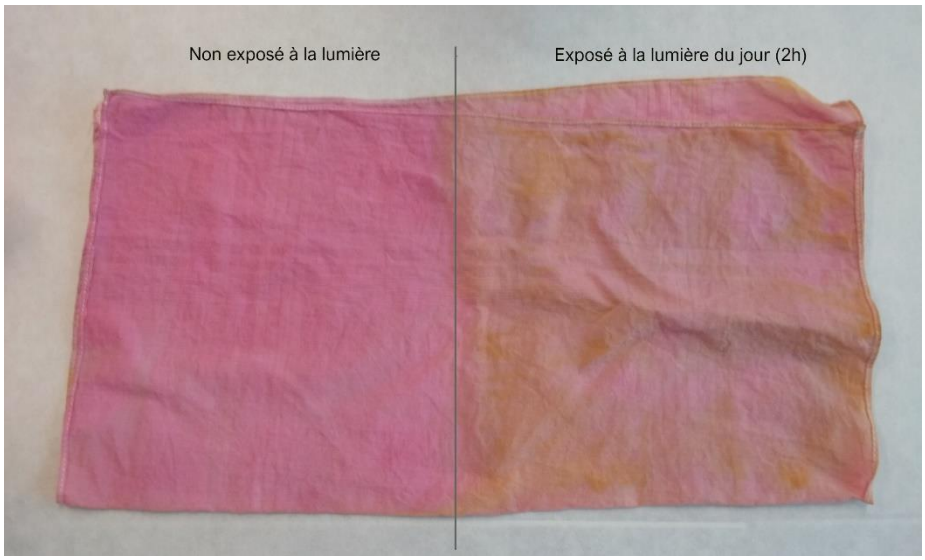


Figure A. 50. Tissu teint moins de 24 h avant présentant une décoloration franche de la partie exposée quelque heure à la lumière.

- L'extraction du colorant semble meilleure extraction avec la lessive de cendres (pH14) qu'avec le carbonate de sodium (pH12).
- Sur ces petites quantités, il est difficile de véritablement concentrer le colorant et le réextraire une fois fixé sur du coton.

RECETTE 3 – PIGMENT : EXTRACTION DIRECTE APRÈS MACÉRATION DES PÉTALES

Sur les 100 g de pétales de carthame fermentés, les 50 g restants ont été utilisés pour préparer du pigment (Figure A. 51).

1. **Solubilisation de la carthamine** : les pétales fermentés sont mis dans une solution d'eau distillée et de lessive de cendres (apparemment plus efficace pour solubiliser la carthamine) et laissés pendant 60 min.
2. **Filtration du liquide** : les pétales sont ensuite pressés dans un tissu en polyester (pour éviter de fixer le rouge, comme avec les filtres en coton) afin d'extraire tout le liquide contenant le rouge solubilisé. À la fin, les pétales sont de couleur marron-kaki tandis que le liquide est rouge-orangé.
3. **Précipitation du pigment :** de l'acide acétique est ajouté dans le liquide afin de faire précipiter le rouge de carthame. La couleur du liquide vire du rouge-orangé au rouge foncé.

   Remarque : Normalement l'ajout d'acide dans le liquide d'extraction du rouge de carthame provoque une réaction. Des bulles se forment à la surface du liquide. Dans le cas de cette préparation, ce phénomène n'a pas été observé.

4. **Première décantation** : le liquide est mis à décanter dans un bécher. Après environ 30 minutes, le liquide surnageant est éliminé.
5. **Répétition des opérations de précipitation et de décantation du pigment :** l'opération est répétée plusieurs fois en ajoutant à chaque étape 200 mL d'eau distillée additionnée d'acide acétique (~5 mL). Lorsque le liquide surnageant devient clair, la solution est mise à filtrer (tamis en toile en fibres polyester, maille de 20 µm).
6. **Séchage du pigment et broyage :** le pigment rouge restant sur le filtre est laissé à sécher pendant deux jours. Il est ensuite broyé dans un mortier en agate.
   Remarque : une autre solution pour éliminer le liquide surnageant a été testée. Une petite partie du liquide avant filtration fine a été placée dans une étuve à 50 °C pendant une nuit. Les résidus obtenus au fond du bécher sont de couleur marron et non rouge.

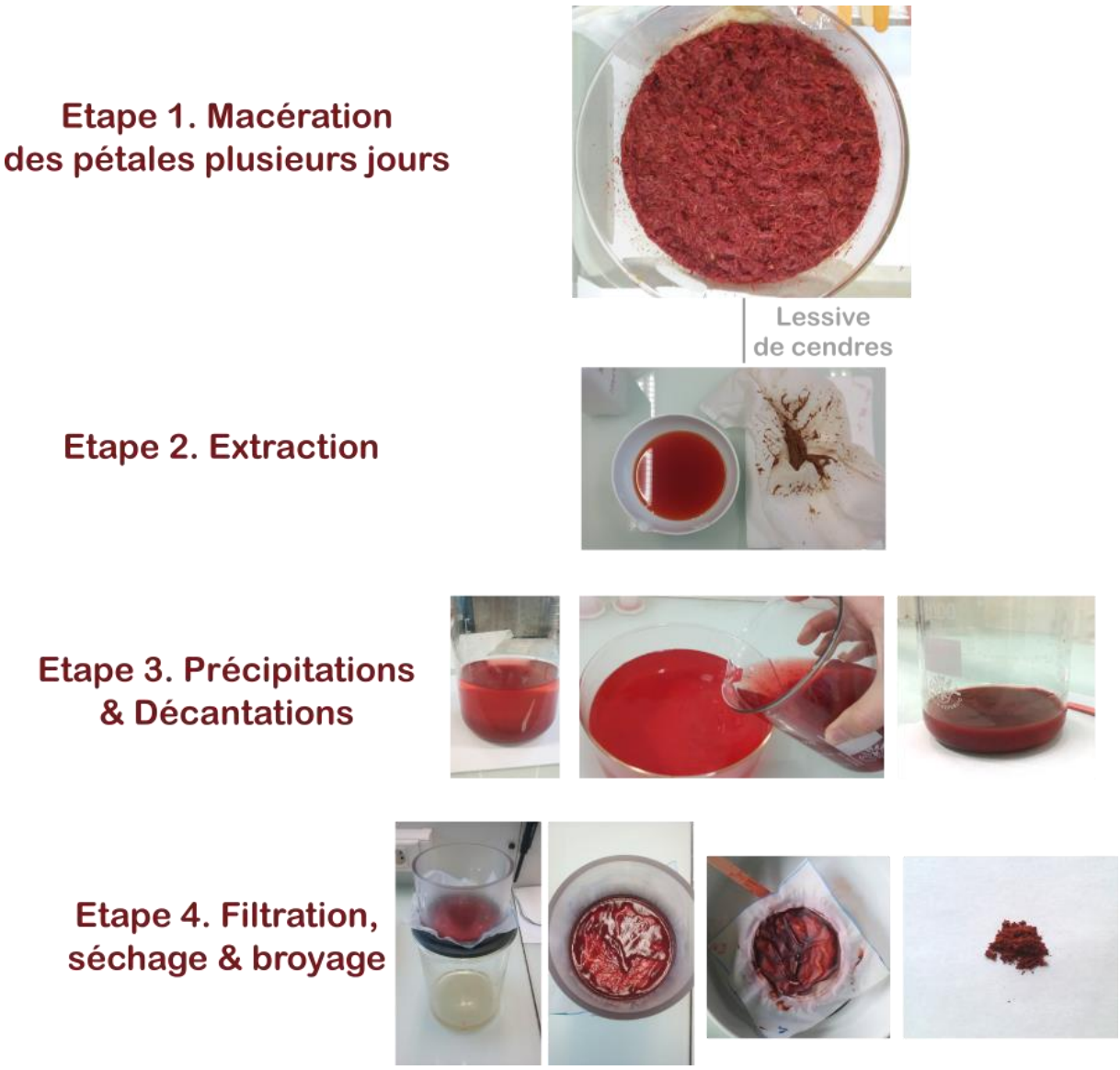
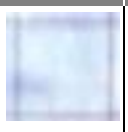
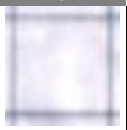
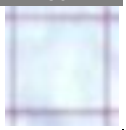
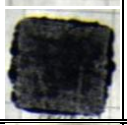
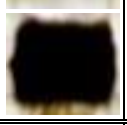
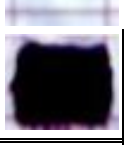
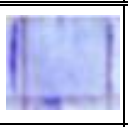
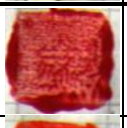
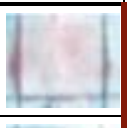
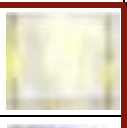
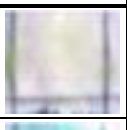
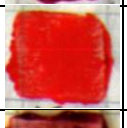
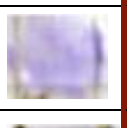
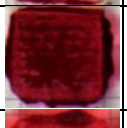
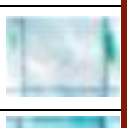
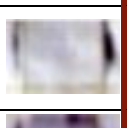
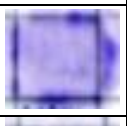
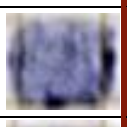
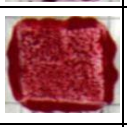
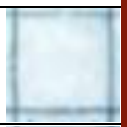
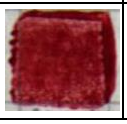
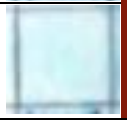
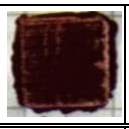
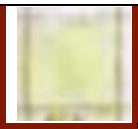
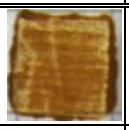
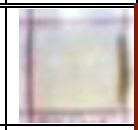
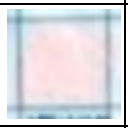
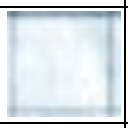
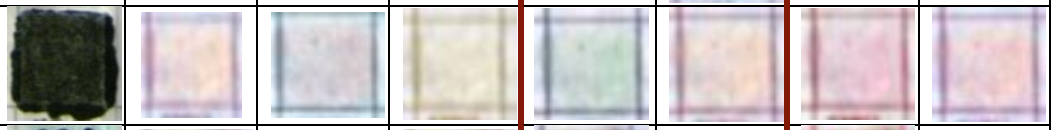
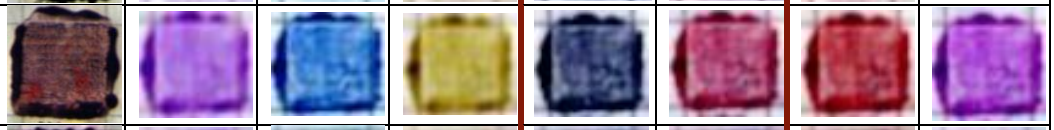
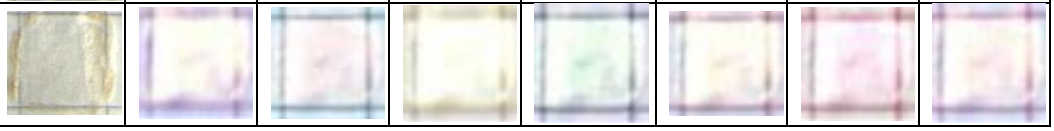


Figure A. 51. Étapes de préparation de colorant de carthame après macération des pétales et décantations successives

ANNEXE 4. HSI SWIR – IMAGES EN FAUSSES COULEURS DU NUANCIER GÉNÉRAL

	RGB	FC1	FC2	FC3	FC4	FC5	FC6	FC7
Longueur d'onde (nm)	650 – 540 -450	2458 – 1945 – 1006	1546 – 1241 – 1090	2276 – 2140 - 1452	1674 – 1491 – 1268	2370 – 1491 – 1268	2309 – 1718 – 1469	2336 – 1435 – 1079
Nombre d'onde (cm-1)		4058 – 5141 – 9940	6468 – 8058 – 9174	4393 – 4672 – 6887	5873 – 6706 – 7704	4219 – 6706 – 7704	4330 – 5820 – 6807	4280 – 6968 – 9267
Bandes		279 – 186 – 17	114 – 59 – 32	246 – 222 – 97	137 – 104 – 64	263 – 104 – 64	252 – 145 – 100	257 – 94 – 30
Papier								
Noir de carbone								
Gofun								
Blanc de Pb								
Cinabre								
Minium								
Carthame								
Cochenille								
Bois de Brésil								
Sang de dragon								
Alizarine								
Laque de garance								

Ocre rouge								
Ocre jaune								
Orpiment								
Jaune de carthame								
Gomme-gutte								
Curcuma								
Vert émeraude								
Malachite								
Vert de gris								
Chrysocolle								
Azurite								
Smalt								
Bleu de Prusse								
Outremer								
Indigo japonais								

Indigo								
Indigo + Cinabre								
Indigo + Cinabre + Cochenille								
Indigo + Gomme-gutte								
Indigo + orpiment								
Vert de gris+indigo								
Malachite + azurite								
Indigo + carthame rouge								
Smalt + carthame rouge								
Indigo + cochenille								
Bleu de Prusse + Gomme-gutte								
Bleu de Prusse + Orpiment								
Bleu de Prusse + indigo								
Amidon								
Mica								

ANNEXE 5. RÉSULTATS ANALYTIQUES DÉTAILLÉS OBTENUS SUR LES ESTAMPES ÉTUDIÉES

Dans cette annexe, les résultats détaillés estampe par estampe, suivant la chronologie proposée par le professeur David Almazán, historien de l'art à l'Université de Saragosse qui a étudié l'ensemble d'estampes de la collection, sont présentés. Afin de simplifier la dénomination des estampes, nous avons choisi de conserver le numéro d'inventaire du musée et de lui associer le nom de l'artiste qui a réalisé l'estampe sous le format : n° d'inventaire_Nom de l'artiste. Par exemple, l'estampe attribuée à Harunobu, dont le numéro d'inventaire est le 49571 sera par la suite appelée 49571_Harunobu.

Les estampes ont été étudiées par groupes (Tableau A. 2). Chaque série de mesures a permis d'affiner les paramètres d'acquisition en spectrométrie infrarouge afin d'optimiser les résultats. En raison de l'arrivée tardive en fin de projet de la caméra hyperspectrale dans le proche infrarouge (SWIR) et de la caméra ultraportable dans le visible (IQ), les analyses par ces méthodes n'ont porté que sur le troisième et dernier groupe d'estampes. Des analyses complémentaires ont été menées en imagerie hyperspectrale et en fluorimétrie par Aurélie Mounier (IRAMAT-CRP2A) et par XRF portable par des collègues des universités du Pays Basque[116] et de Valence[117] (Tableau A. 2).

Tableau A. 2. Récapitulatifs des équipements employés pour analyser les divers groupes d'estampes et de certaines conditions d'analyses en spectroscopies infrarouges et imagerie hyperspectrale

	Estampes étudiées	HSI VNIR (IQ)	HSI VNIR	HSI SWIR	FT-NIR FORS	pFTIR	XRF
1	49572_Koryûsai 49895_Eisen 49225_Utamaro 49445_Utamaro 49148_Koryûsai	x	Moyenne de 10x10 pixels	x	30 scans	128 scans	Équipe de l'université du Pays Basque[118]
2	49571_Harunobu 49909_Senchô 49872_Kuniyoshi 49861_Yoshitoshi	x	Moyenne de 10x10 pixels	x	200 scans	200 scans	Équipe de l'université de Valence
	49770_Shuntei			x	200 scans	x	
3	49577_Korûsai 49462_HiroshigeII 49887_Chikanobu	Moyenne de 10x10 pixels	x	Moyenne de 10x10 pixels	x	200 scans	X
	52966_Hiroshige[119]						

[116] Julene Aramendia, Nagore Prieto-Taboada, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo (Département de chimie analytique, Faculté de Science et Technologie, Université de Pays Basque (UPV/EHU), Leioa, Espagne

[117] Clodoaldo Rodán, Institut de Science des Matériaux, Université de Valence (ICMUV), Paterna, Espagne

[118] Mounier *et al.*, 2018

[119] Suite à un problème technique lors de l'acquisition, il n'a pas été possible d'exploiter les données enregistrées avec la caméra HSI SWIR sur cette estampe.

49571_HARUNOBU

Brève description

L'estampe inventoriée sous le numéro 49571 au Musée de Saragosse a été dessinée par Suzuki Harunobu qui est considéré comme le premier artiste à avoir utilisé la technique nishiki-e pour imprimer diverses couleurs. Cette ukiyo-e, la plus ancienne de la collection, a été imprimée pour la première fois entre 1767 et 1768 par l'éditeur Tsutaya Kichizô, de l'établissement Kôeidô *(*Figure A. 52*)*. Elle fait partie d'une série d'estampes de format chûban réalisée par Harunobu sur les « Trente-six poètes immortels » (Sanjûrokkasen). Dans la partie supérieure de chaque estampe est inscrit un poème attribué à l'un de ces poètes, encadré d'un nuage. En dessous, une jeune femme incarne le contenu du poème.

Dans l'estampe considérée, la jeune femme se trouve dans un intérieur s'ouvrant sur un paysage montagneux. Dans la partie supérieure, un poème de la poétesse Ise (875-938) s'inscrit dans un nuage *[*Almazán, 2014]. Il s'agit d'une œuvre s'intégrant dans les représentations de belles femmes (ou bijin-ga), thème prisé par Harunobu et les artistes de son époque, particulièrement représenté dans la collection d'Art Asiatique F. Torralba.

Résultats analytiques

Résultats en bref

Six pigments ont été identifiés : l'encre noire pour réaliser les motifs, de l'indigo, du carthame, du minium, de l'ocre et de l'orpiment.

Trois mélanges ont été employés :

- *pour les zones bleutées et vertes, l'indigo est systématiquement utilisé en mélange (orpiment ou noir – encre ?)*
- *pour le rose pâle, du minium a été ajouté au carthame rouge*
- *le marron du kimono est composé d'ocre ou de terre brûlée mélangée à de l'orpiment.*

L'estampe 46571_Harunobu présente une palette de couleurs pastel. Six teintes ont été recensées, en plus du papier : bleu de la ceinture (*obi*) du personnage, marron du kimono, rose clair des structures en bois (sol, poutres, balcon), vert gris du sol et des montagnes en arrière-plan, gris des montagnes et orange rehaussant les fleurs à côté du balcon. Dans cette dernière couleur, les zones étaient trop petites pour être analysées en FT-NIR FORS et en pFTIR.

Pour les autres zones, les diverses méthodes d'analyses ont été appliquées afin d'identifier les pigments et/ou colorants (Figure A. 52).

Les microphotographies montrent la présence de longues fibres fines constituant le papier. Du point de vue des couleurs, nous observons la présence de particules jaunes, de granulométrie hétérogène, à la surface de l'impression marron du kimono (Figure A. 52. images 3.1 et 3.2) et, de manière plus éparse, pour le bleu vert du obi (Figure A. 52. Image 2.2).

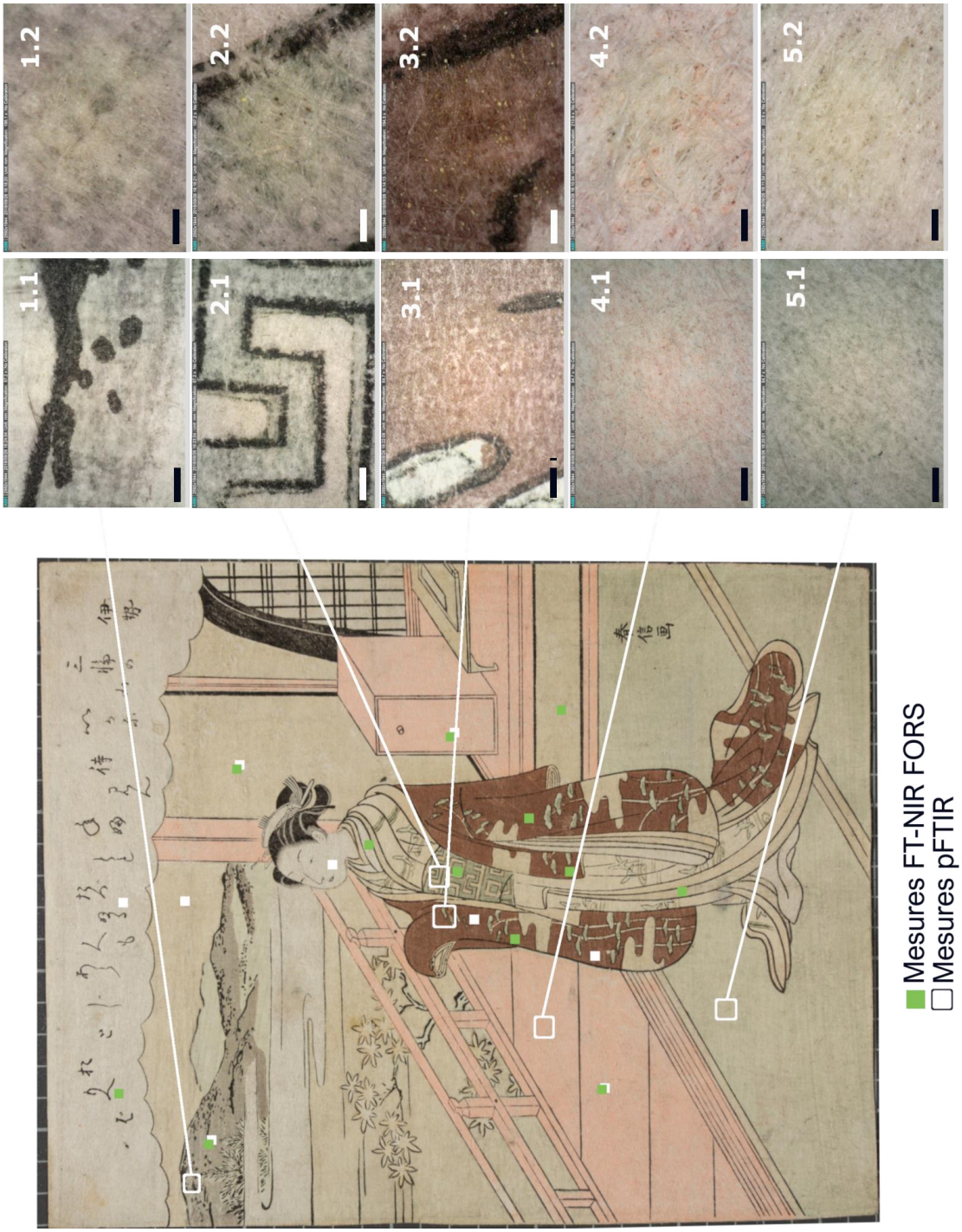


Figure A. 52. 49571_Harunobu, emplacement des points de mesures et des emplacements des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x57 (barre échelle = 1 mm) et x 195 (barre d'échelle = 0,2 mm)

Concernant les impressions roses, de nombreuses particules fines rouges sont dispersées dans les fibres du papier (Figure A. 52. Images 4.1 et 4.2). Ces zones apparaissent jaunes sur les images en IRFC, qui est typique des pigments rouges (*Figure A. 54*). Un mélange de minium, identifié par spectroscopie de réflectance dans le visible (*Figure A. 53*.a) et de carthame (bandes caractéristiques en proche et moyen infrarouge (*Figure A. 54.* b) a été identifié. L'identification du rouge de carthame a été confirmée par des mesures complémentaires en fluorimétrie.

Les zones apparaissant bleu, bleu gris et vertes contiennent de l'indigo, identifié grâce à son maximum d'absorption à 660 nm (Figure A. 53.b). Il a certainement été utilisé en mélange avec du jaune pour obtenir l'apparence bleu vert au regard de l'allure du spectre dans le visible entre 400 et 600 nm qui se rapproche de celui d'un mélange d'indigo et d'orpiment. La présence d'orpiment a été confirmée par les mesures en XRF (présence des éléments As et S). Ce résultat est cohérent avec l'observation des particules jaunes en surface au microscope. Le spectre dans le visible enregistré sur les montagnes grises présente également un maximum d'absorption à 660 nm ainsi qu'une large réflectance entre 400 et 600 nm, signe de la présence d'un autre agent colorant. L'image en IRFC indique une couleur gris rouge (*Figure A. 54*). Ce gris pourrait laisser suspecter l'emploi d'un pigment noir ou d'une encre. Aucune mesure en moyen infrarouge n'a pu être réalisée en raison des petites dimensions du motif.

Pour le kimono marron, *les* images enregistrées avec le microscope ont démontré l'utilisation d'au moins deux matières colorantes marron et jaune (Figure A. 52, image 3.2). L'emploi d'ocre rouge ou de terre brûlée est confirmé par le spectre en visible (Figure A. 53.a) et les analyses XRF qui mettent en évidence la présence de fer, associé à de l'arsenic et du soufre. Par ailleurs, les zones marrons apparaissent vert foncé sur l'image IRFC, code couleur généralement associé aux ocres rouges et aux terres brûlées (Figure III.28) [Moon *et al.*, 1992]. Les particules jaunes observées à la surface de l'impression marron seraient donc du sulfure d'arsenic (orpiment). Les données en infrarouge ne fournissent pas d'information sur l'identité des pigments en présence. Seule une large absorption entre 10 000 et 8000 cm^{-1} est notable en proche infrarouge (Figure A. 55.a), également observée sur le spectre de l'ocre rouge (Figure III.11).

Les données acquises en moyen infrarouge présentent une bande de faible intensité vers 1550 cm^{-1} attribuée aux protéines (Figure A. 55.b). Le papier a donc été apprêté à la colle de peau suivant la recette du *dosa*.

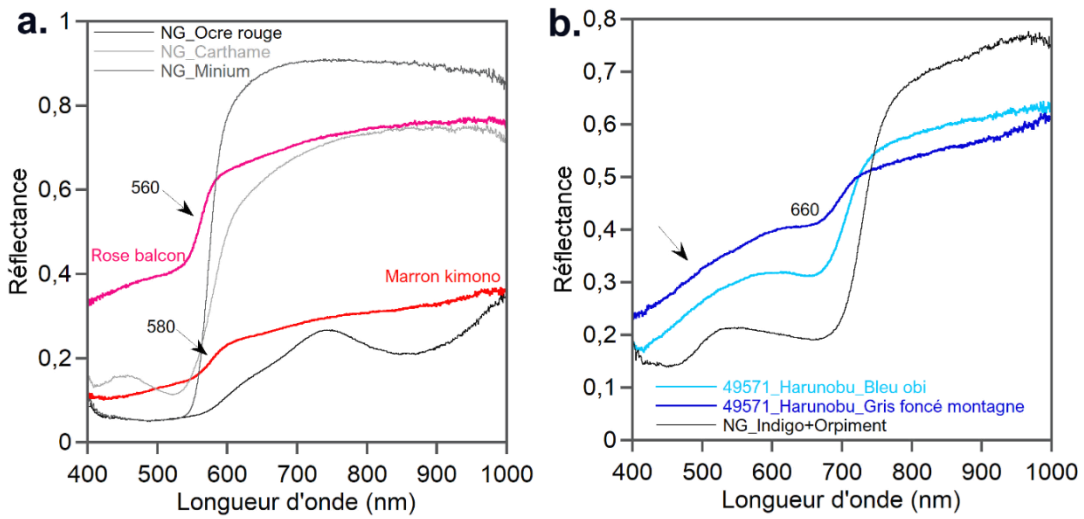


Figure A. 53. Spectres HSI VNIR enregistrés sur l'estampe 49571_Harunobu : a. des zones rose et marron ; b. des zones bleue et grise

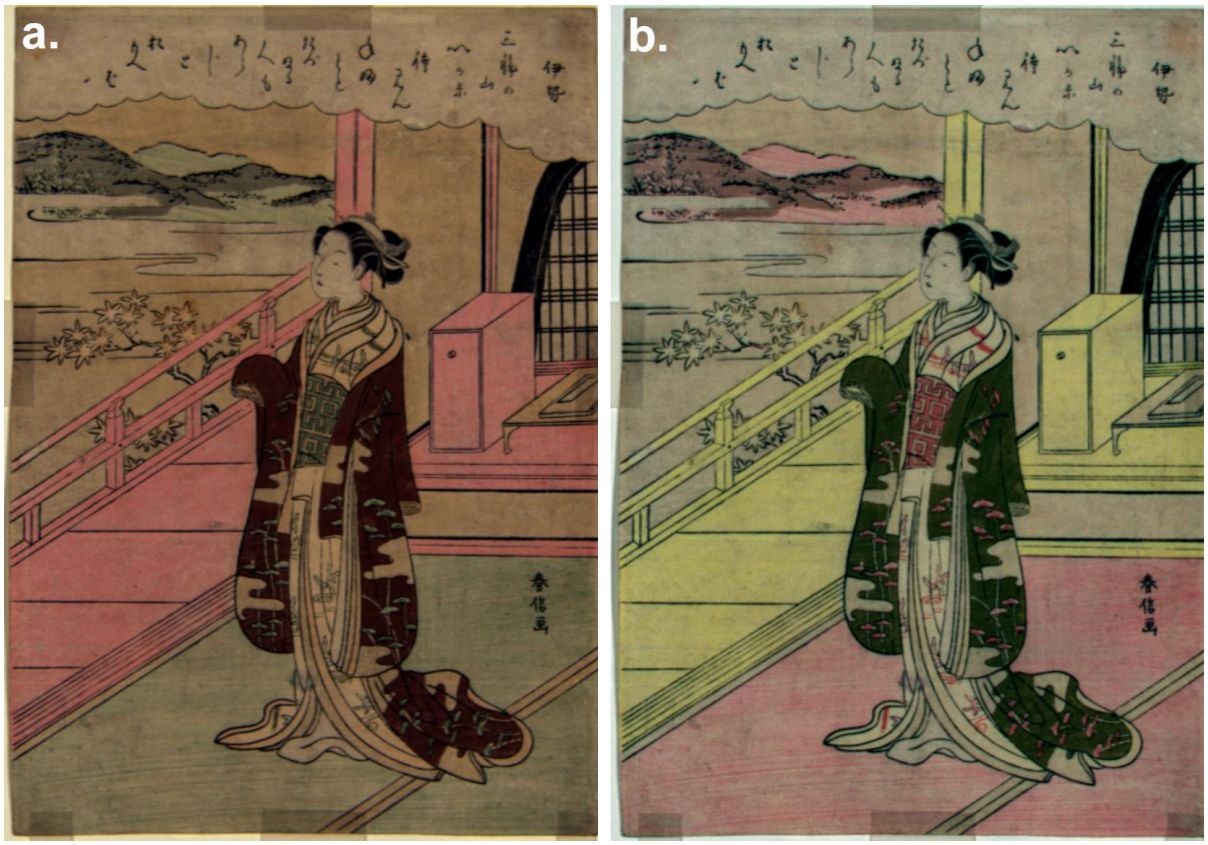


Figure A. 54. Images HSI VNIR de l'estampe 49571_Harunobu : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

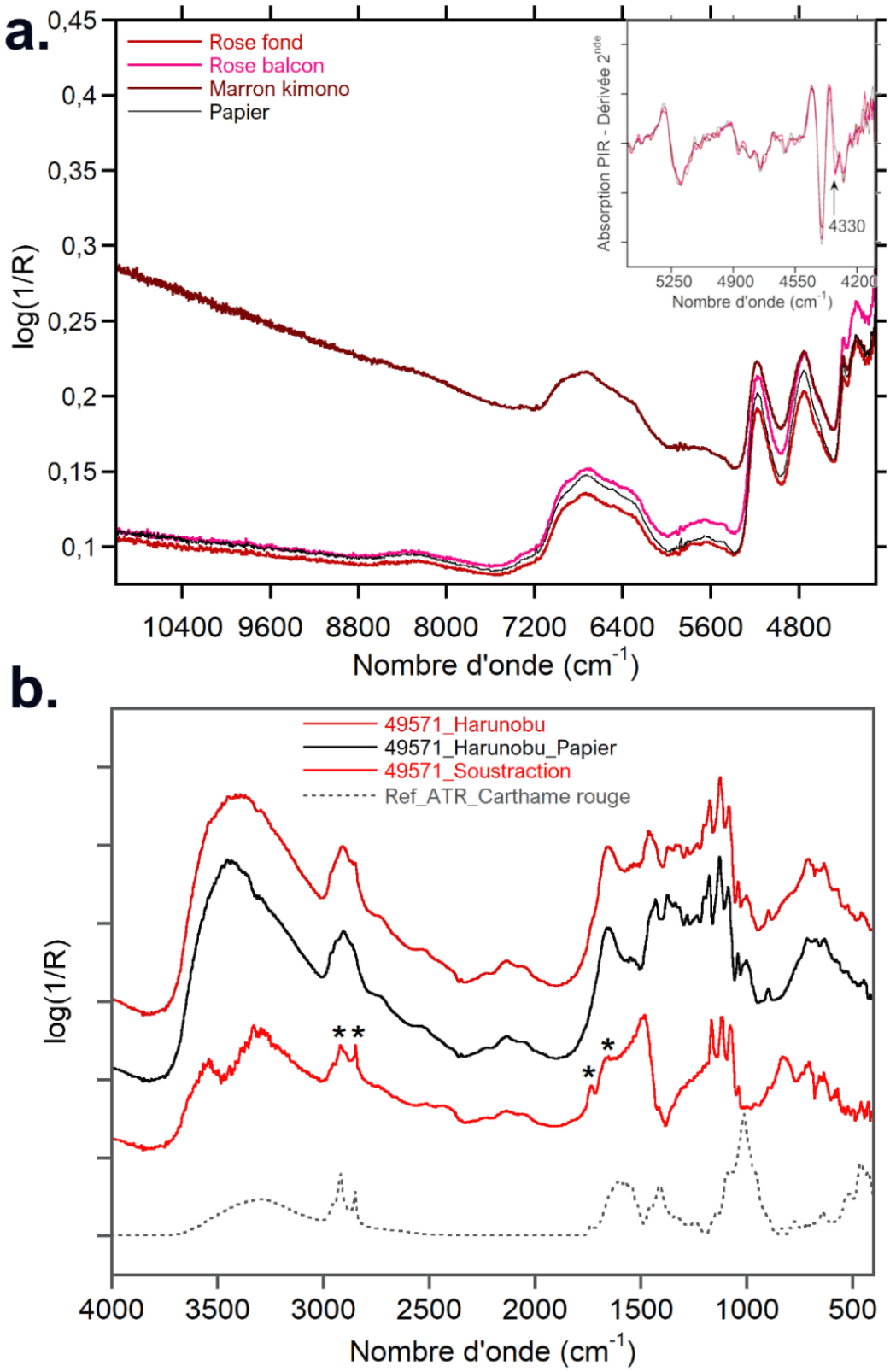


Figure A. 55. Spectres infrarouge enregistrés sur l'estampe 49571_Harunobu : a. spectre FT-NIR FORS des zones rose (dérivée 2nde calculée avec l'algorithme de Savitzky-Golay, polynôme 2, 17 points) et marron ; b. Spectres pFTIR du rose du balcon et soustraction spectrale du papier

49577_KORYUSAI

Brève description

La collection d'Art Asiatique comporte un album de dix estampes érotiques, ou *shunga*, dessinées par Isoda Koryûsai, disciple de Suzuki Harunobu. Elles ont été éditées entre 1770 et 1774 par Tsutaya Kichizô, de l'établissement Kôeido. Imprimées suivant la technique *nishiki-e*, elles sont de format *chûban* horizontal et sont associées par deux sur chaque page de l'album. Nous nous sommes intéressés à deux *shunga* collées sur une même page de l'album représentant deux couples sur un futon, cachés par un paravent décoré de motifs géométriques et végétaux (Figure A. 56). Dans l'estampe de la partie supérieure de la page (1), une jeune femme derrière un paravent, les observe.

Résultats analytiques

Résultats en bref

La palette de pigments et de colorants est traditionnellement japonaise et principalement d'origine organique : carthame, comméline, jaune organique et minium. Ils sont ici principalement utilisés seuls.

Deux mélanges ont cependant été observés :

- *de la comméline et du carthame ont été associés pour obtenir une teinte marron violacée*
- *le jaune pâle contient de la kaolinite* (ocre jaune ? jaune organique + kaolinite ?)

Les deux estampes, de l'album de *shunga* conçues par Koryûsai, présentent une palette chromatique similaire dominée par des teintes « chaudes » (rouge, orange, jaune, marron violacé). Du gris et du gris vert sont également observés pour certains détails de la couche. Les mesures ont été réalisées sur chaque zone colorée pour les deux estampes (Figure A. 56).

Les matériaux colorants employés dans ces deux estampes sont essentiellement d'origine organique. Des épaulements vers 1730 ou 1600 cm^{-1} sont observés sur la plupart des spectres en moyen infrarouge (Figure A. 57), en plus de la bande à 1550 cm^{-1} due à l'emploi de colle de peau. Ces zones analysées apparaissent bleutées sur l'image SWIRFC (Figure A. 58.c), fausse couleur caractéristique des matériaux organiques (voir Annexe 4). Le carthame rouge a été identifié sur le rouge foncé du futon grâce à son spectre caractéristique dans le domaine visible et sa bande d'absorption à 530 nm (Figure A. 59.a). Il a également été utilisé en mélange avec de la comméline commune pour le marron violacé (kimono de la femme, estampe (1), et motifs de la « couette », estampes (1) et (2)) (Figure A. 59.b).

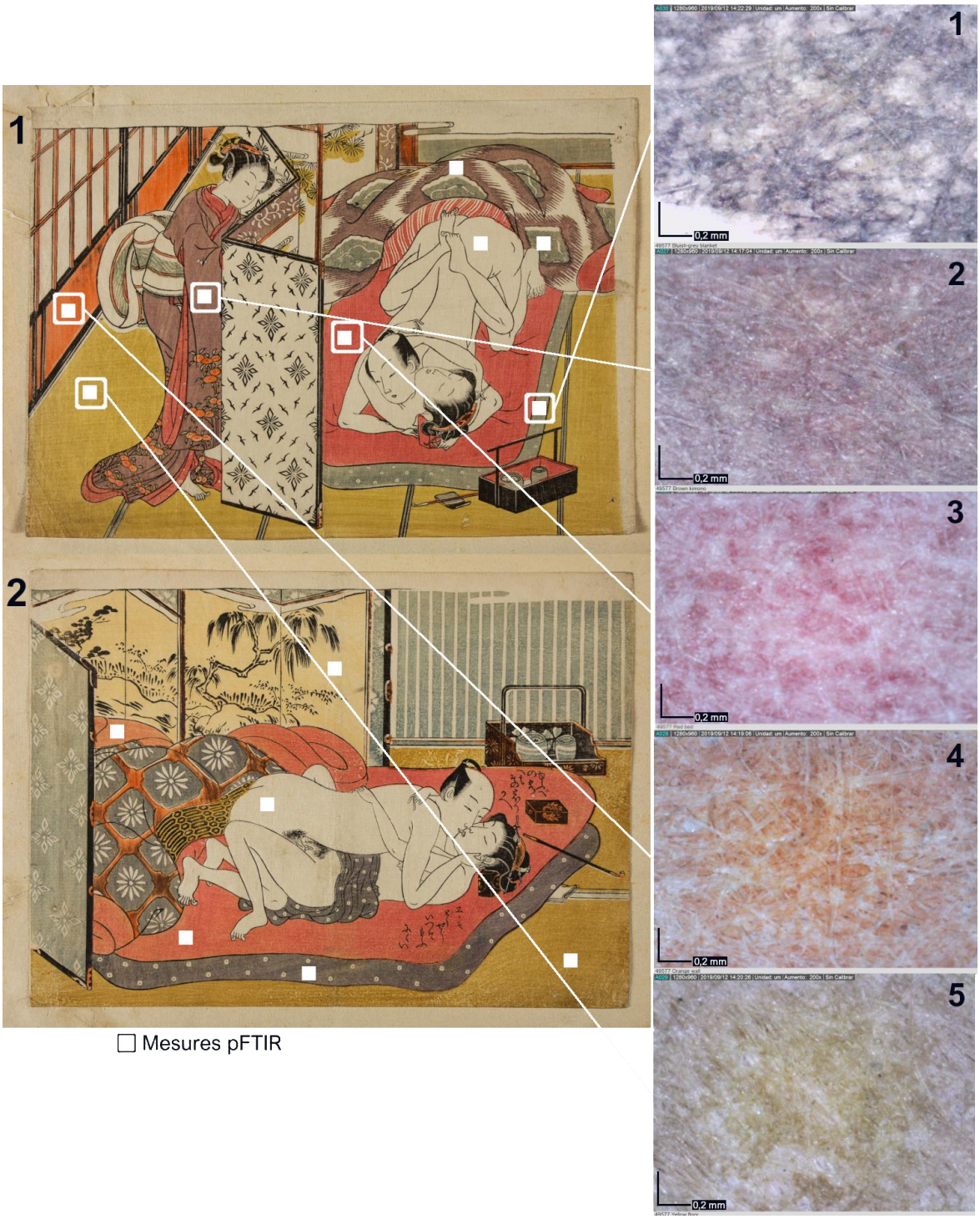


Figure A. 56. 49577_Koryûsai, localisations des points de mesures en pFTIR et des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite (grossissement x 200 - barre d'échelle = 0,2 mm, © J. Pérez Arantegui). Les spectres en HSI SWIR et VNIR ont été extraits aux mêmes localisations.

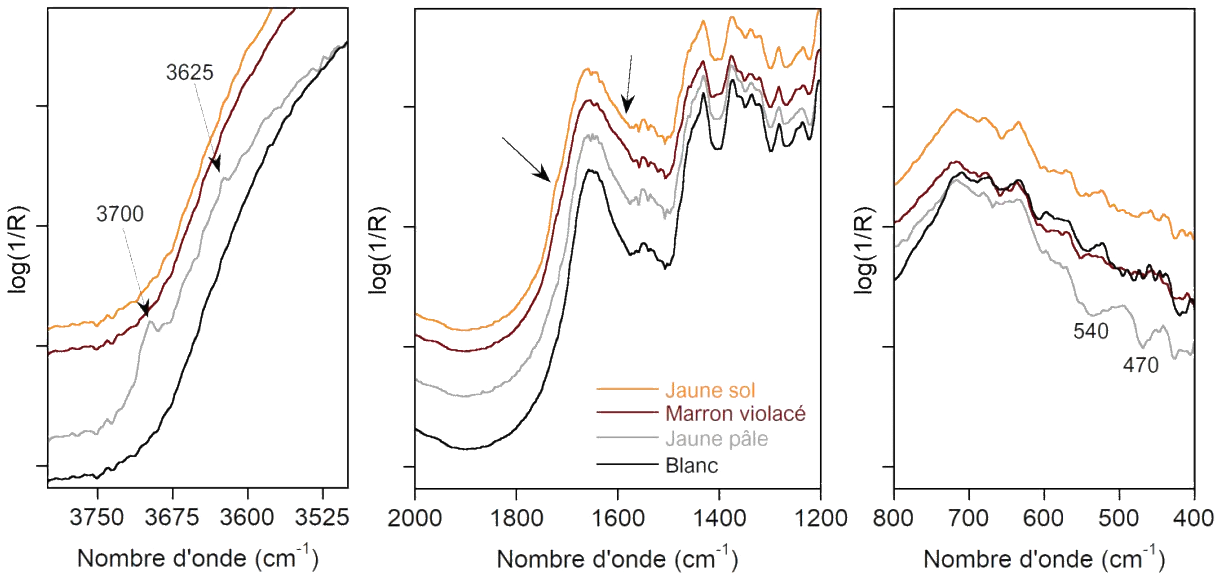


Figure A. 57. Spectres pFTIR des zones jaunes, marron violacé et du papier, enregistrés sur l'estampe 49577_Koryûsai

La comméline, seule, est à l'origine des zones grises et gris vert observées sur les deux estampes. Elles apparaissent rouges en IRFC, ce qui est typique de nombreux bleus, dont la comméline (Figure A. 58.b).

Concernant les jaunes, les résultats analytiques n'ont pas permis d'identifier clairement les colorants employés. Cependant, quelques informations sur leur nature ont pu être obtenues. Le jaune foncé du sol est sans doute d'origine organique. Les bandes en infrarouge permettent de soupçonner l'emploi de gomme-gutte (Figure A. 57, deux bandes à 1735 et 1640 cm^{-1}, présentes dans le quadruplet caractéristique de la gomme gutte). Les résultats sont différents pour le jaune pâle du paravent (2). Le spectre visible est croissant et ne montre pas de maximum ni de minimum de réflectance. Le spectre MIR met en évidence la présence de kaolinite (Figure A. 57) qui peut s'expliquer par deux raisons : la présence d'ocre jaune (minéral accessoire) ou d'une charge inorganique mélangée à un jaune organique pour opacifier et modifier la teinte. Au vu de l'absence de bandes dans le visible, il s'agit certainement de la seconde hypothèse.

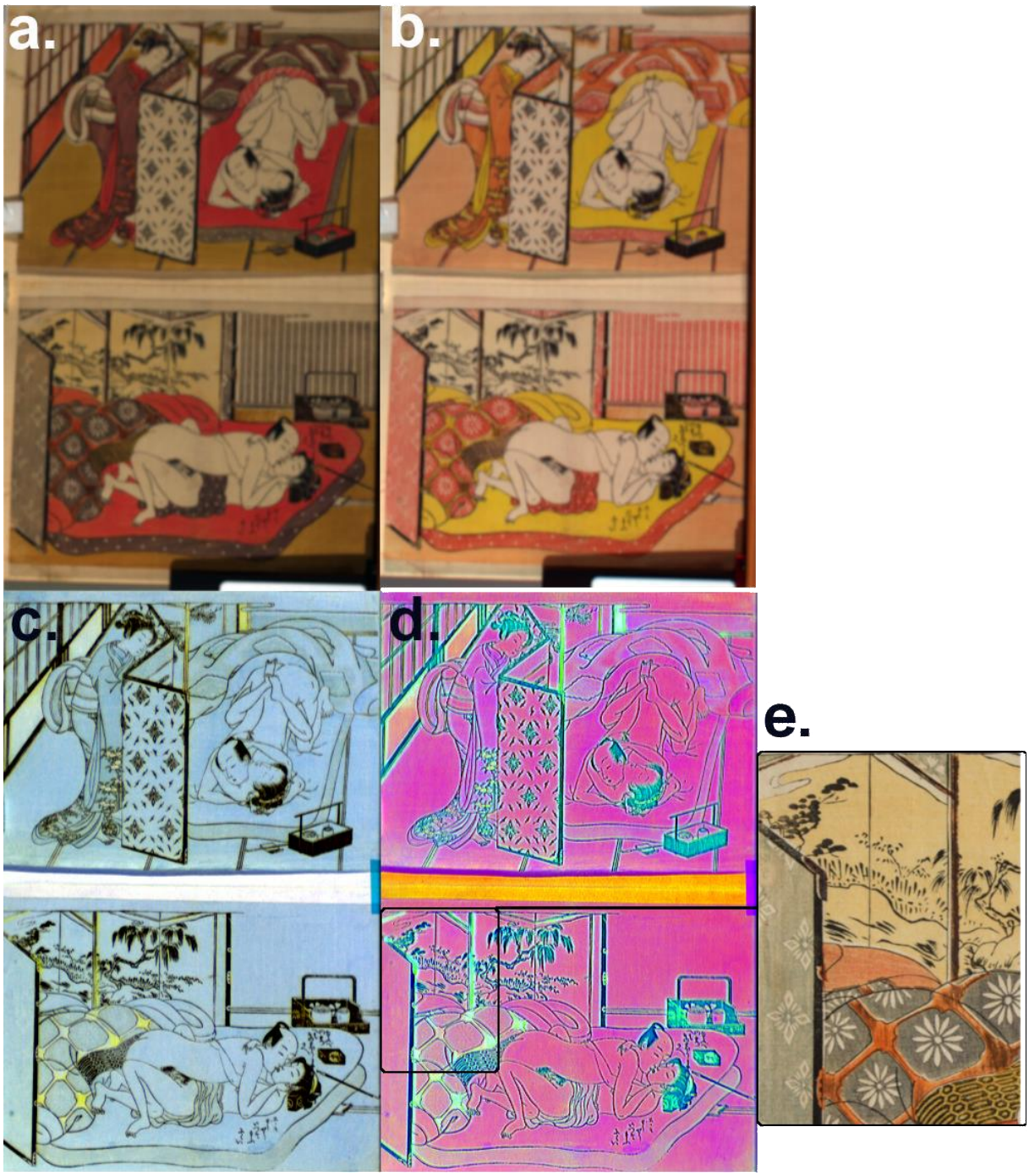


Figure A. 58. Images hyperspectrales VNIR et SWIR de l'estampe 49577_Koryûsai : a. image RGB (650, 540, 450 nm)(HSI VNIR IQ) ; b. image IRFC (900, 650, 540 nm) (HSI VNIR IQ) ; c. images SWIRFC (FC1, 4058, 5141, 9940 cm^{-1}) (HSI SWIR) ; d. image en fausses couleurs obtenue en utilisant les composantes principales (CP) calculées en tant que coordonnés RGB (R > CP1, G>CP2, B>CP3, Variance expliquée : 99,8 %) ; e. détail du paravent et de la literie de l'estampe (1) dont l'orange est obtenu avec du minium et présente des traces de dégradation noire.

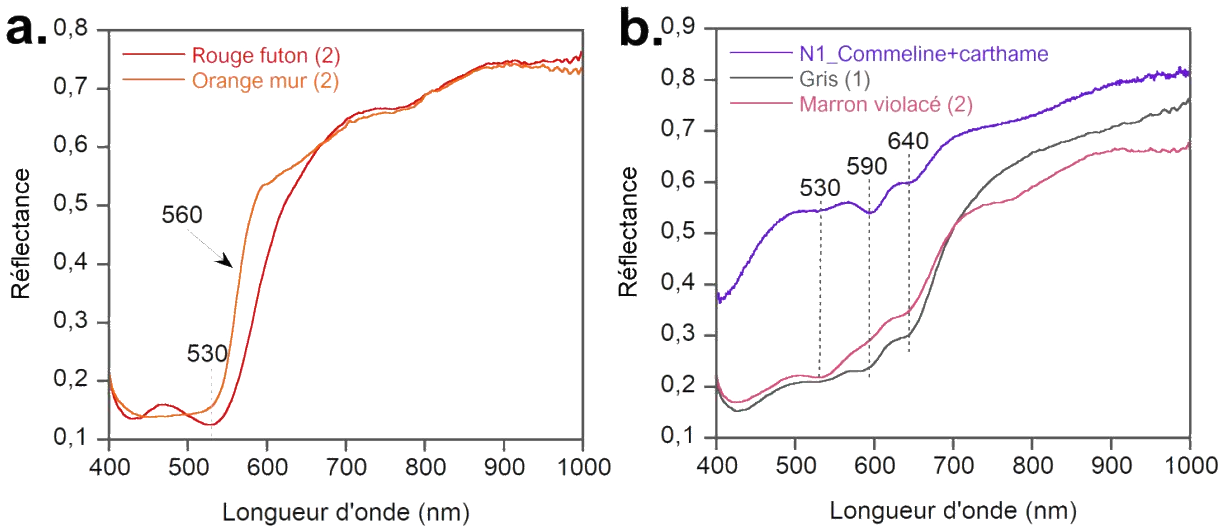


Figure A. 59. Spectres HSI VNIR IQ enregistrés sur l'estampe 49577_Koryûsai : a. des zones rouge et orange, b. des zones grise et marron violacé

Pour les zones orange, les spectres dans le visible présentent un point d'inflexion à 560 nm ce qui indique l'emploi de minium (Figure A. 59.a). Ce pigment ne présente pas de bandes caractéristiques dans le proche infrarouge, ce qui permet de le distinguer des autres matériaux sur l'image SWIRFC, où les zones orange apparaissent jaune vif, de même que sur l'image recombinée à partir des composantes principales calculées[120] (Figure A. 58.c et d). Ces deux images mettent en exergue les zones réalisées avec du minium, qui sont orange, mais aussi noires comme les montants du paravent (2) (Figure A. 58.e). Il s'agit donc certainement d'un minium altéré. Ce pigment inorganique est connu pour être sensible à la lumière et virer au brun sous l'effet d'une oxydation (transformation en dioxyde de plomb - PbO_2 - ou en métaplombate - Pb_2O_3) [Perego, 2005, p. 477]. Cependant, comme nous l'avons précisé à plusieurs reprises, la nature même des estampes (*shunga*) et la bonne conservation du rouge de carthame tendent à laisser penser que les estampes ont été peu exposées à la lumière. Le minium, peut également noircir en présence de soufre qui, avec le plomb forme de la galène (PbS). Or aucun pigment contenant du soufre (comme le cinabre/vermillon ou l'orpiment) n'a été identifié sur cette estampe. L'origine de soufre peut venir du papier japonais, du papier de l'album ou encore de l'action ancienne de composés soufrés (polluants gazeux) présents dans l'atmosphère avant leur conservation en réserve à l'atmosphère contrôlée du musée. Remarquons également que l'image SWIR en fausses couleurs recombinées à partir des composantes principales fait la distinction entre le minium encore orange (jaune orange vif) et le minium qui a noirci (vert vif) (Figure A. 58.d et e). Du point de vue spectral, la signature en

[120] Cette ACP a été calculée sur la gamme réduite entre 4100 et 10 000 cm^{-1} (20 CP). Les trois composantes principales discriminent correctement le motif noir, à base de noir de carbone, qui apparait noir sur l'image en fausses couleurs. Les composantes principales 1 et discriminent également le papier (en fuchsia) et les matériaux organiques (apparaissent en fuchsia et légèrement violet pour les zones contenant de la comméline). La composante principale 2 met en évidence les zones de minium (jaune orangé et vert vif).

proche infrarouge enregistrée sur le minium orange ne présente pas de caractéristique particulière, excepté les bandes du papier sous-jacent, au contraire du spectre de la zone dégradée qui montre une légère absorption entre 10 000 et 8000 cm^{-1}. Le spectre de la galène (PbS, base de données spectrales de l'USGS [Kokaly *et al.*, 2017]) est caractérisé une large absorption sur toute la gamme du proche infrarouge. La formation de ce type de composé de dégradation pourrait expliquer l'allure du spectre enregistré sur la partie noircie des zones orange (Figure A. 60). Ces deux allures ont été clairement distinguées par le calcul de l'ACP.

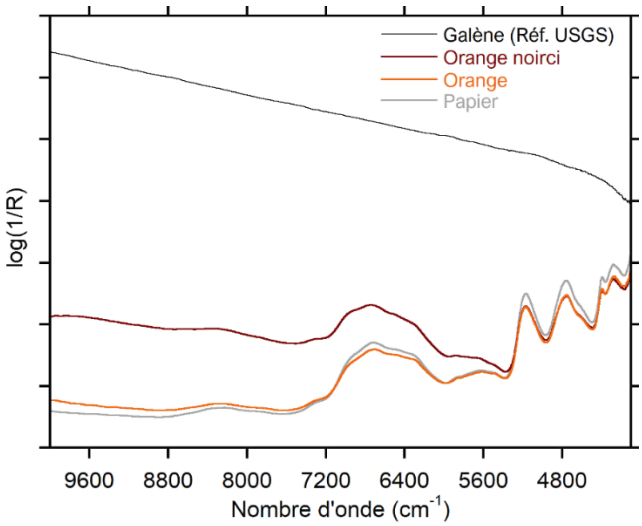


Figure A. 60. Spectres HSI SWIR enregistrés sur les zones orange (noircie ou non) et du papier sur l'estampe 49577_Koryūsai comparés au spectre de la galène (référence issue de la base de données de l'USGS)

49572_KORYÛSAI

Brève description

Une autre estampe signée par Koryûsai fait partie de notre corpus d'étude. Il s'agit d'une *ukiyo-e* de format *ôban*, de la série de 140 estampes représentant les beautés les plus connues de son époque sous le titre *Modèles de mode, dessins de la Nouvelle Année pour les jeunes*, initialement éditée par Nishimuraya Yohachi (établissement Eijudō) entre 1776 et 1781. Cette série prend pour modèles des courtisanes de haut rang, issues de différentes maisons des quartiers de plaisir. L'estampe ici considérée représente la courtisane Takigawa de la maison Ogi-ya avec deux kamuro, jeunes suivantes (Figure A. 61). Il est possible que cette estampe soit une réimpression du XX^{e} siècle [Almazán, 2014].

Résultats analytiques

Résultats en bref

La palette est restreinte à trois matériaux colorants : minium, carthame rouge, jaune organique (sans doute du curcuma). Le papier est apprêté avec de la colle de peau.

L'estampe 49572_Koryusai présente une gamme de couleurs assez restreinte, comprise entre l'orange et le rose. Les analyses ont été menées sur trois zones : le jaune de l'*obi* de la courtisane, l'orange du kimono de la *kamuro* de gauche et la manche rose du kimono de la courtisane. Les images enregistrées au microscope montrent des dépôts de pigments constitués de très fines particules agglomérées entre les fibres de papier (Figure A. 61. Images 3.2 et 4.2 par exemple).

Pour l'orange du kimono, aucune bande infrarouge spécifique d'un pigment n'a été relevée. Le spectre de réflectance dans le visible présente un point d'inflexion à 560 nm, caractéristique du minium (Figure A. 62.a). Cette identification a été confirmée par XRF avec la détection de plomb [Mounier *et al.*, 2018].

Pour le rose, qui apparaît jaune pâle en image IRFC (Figure A. 63), le spectre de réflectance dans le visible permet d'identifier le carthame rouge (Figure A. 62.a). Dans le moyen infrarouge, le spectre confirme la nature organique du pigment puisqu'il présente un épaulement vers 1590 cm^{-1}, présent pour plusieurs rouges organiques de la base de données (sang de dragon, cochenille, etc.) (Figure A. 62.b).

Concernant le jaune, aucune information spectrale spécifique n'a été relevée sur les spectres dans le visible (Figure A. 62.a) et le proche infrarouge. En image IRFC, sa couleur est jaune orangé, similaire à celle du curcuma sur le nuancier général et légèrement différente de celle de la gomme-gutte, par exemple (Figure A. 63). Dans le moyen infrarouge, seul un épaulement vers 1595 cm^{-1} est visible (Figure A. 62.c). Il s'agit d'une bande d'absorption relative à certains jaunes organiques comme le curcuma, le sophora ou l'amur cork tree. Le jaune est de nature organique, mais il est compliqué de préciser l'espèce végétale d'origine.

Les autres mesures n'ont pas fourni d'information sur les couleurs. Concernant le spectre du papier en moyen infrarouge, la bande relative à la présence de protéines vers 1550 cm^{-1} est observée. Elle indique certainement l'apprêt du papier à partir de colle de peau.

Figure A. 61. 49572_Koryûsai, emplacement des points de mesures et des emplacements des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x55 (barre échelle = 1 mm) et x230 (barre d'échelle = 0,2 mm)

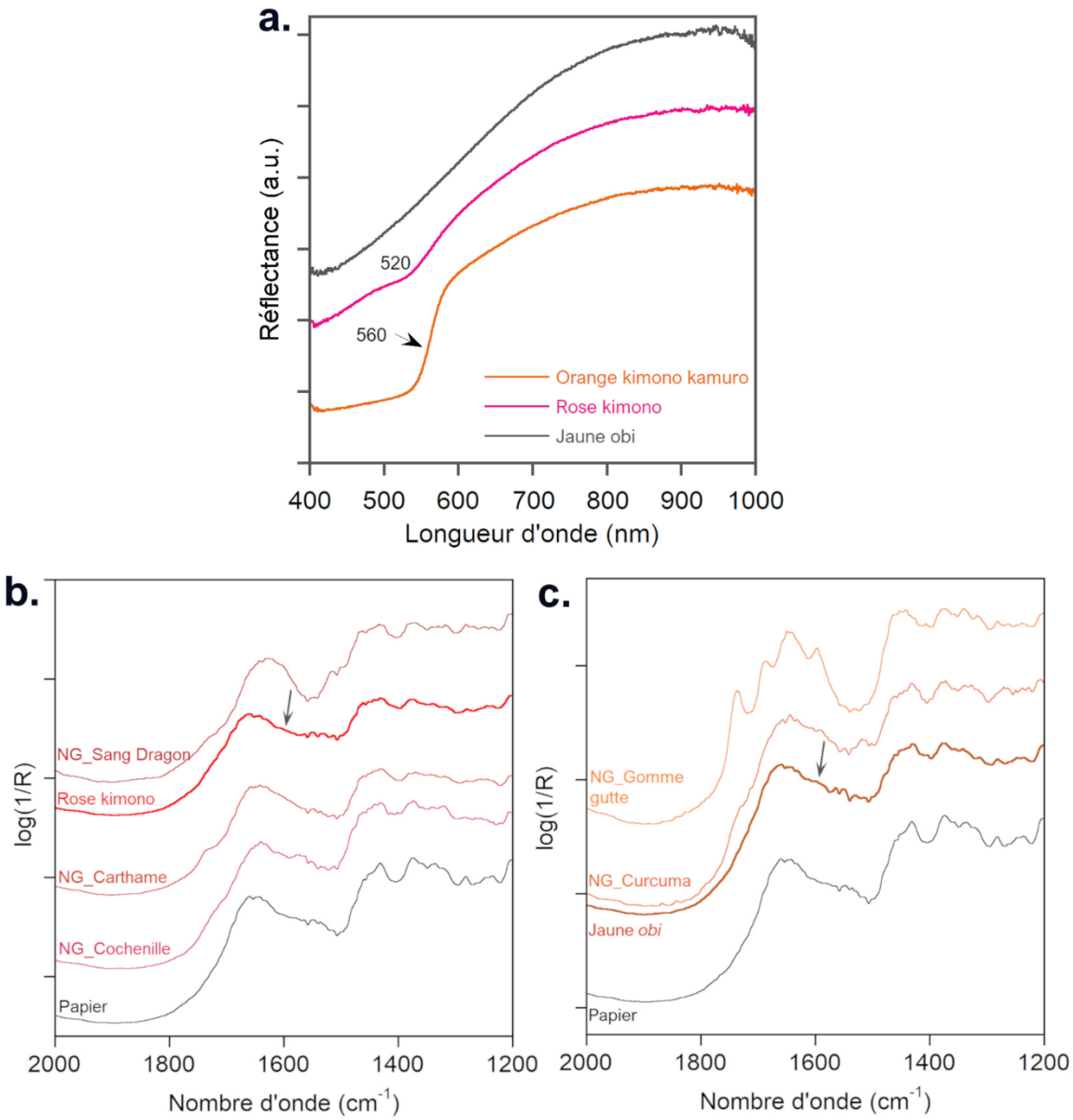


Figure A. 62. Données spectrales dans le visible et l'infrarouge pour l'estampe 49572_Koryûsai : a. Spectres HSI VNIR ; b. spectres pFTIR pour le rose du kimono comparé au spectre du papier de l'estampe et à quelques spectres de référence du nuancier ; c. spectres p

Figure A. 63. Images HSI VNIR de l'estampe 49572_Koryûsai : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

49895_EISEN

Brève description

L'estampe attribuée à Keisai Eisen (n° d'inventaire 49895) est un autre exemple de *bijin-ga* (Figure A. 64). Elle est datée des environs de 1825. Elle porte l'impression du *kiwame*, sceau de censure, et la marque de l'éditeur Mikawaya Seiemon [Almazán, 2014]. Ce portrait de femme en pied met en valeur le lourd kimono, à la dernière mode, constitué de plusieurs épaisseurs de tissu aux motifs et couleurs diverses : vestes roses, bleu violet avec des fleurs de cerisier ; *obi (*ceinture) vert orné de fleurs et de silhouettes de chauve-souris. Dans le cartouche noir est inscrit *Sode no* et fait référence aux larges manches du kimono, certainement parfumées, signe de féminité[121]. Dans le fond, des branches de prunier en début de floraison indiquent la fin d'une période hivernale.

Résultats analytiques

Résultats en bref

Plusieurs pigments, parfois de couleurs similaires, ont été mis en œuvre : indigo, comméline, carthame, orpiment et jaune organique.

L'estampe a également été apprêtée à l'aide de colle de peau avant l'impression des couleurs.

Plusieurs mélanges :

- *le vert est obtenu à partir d'orpiment et d'indigo*
- *le violet est un mélange de comméline et de carthame rouge*

Sans compter le noir, six couleurs ont été imprimées pour figurer les riches motifs et décors des nombreuses couches de tissus composant le kimono et les branches de prunier en fleur à l'arrière (Figure A. 64). La technique du *bokashi* a également été mise en œuvre pour créer un dégradé entre le violet et le rose, très pâle, de la veste de kimono extérieure tandis que du rouge a été imprimé sur du jaune pour obtenir un effet orangé pour les motifs floraux sur fond vert de l'*obi*.

Les données infrarouge n'ont pas fourni d'information pour l'identification des pigments et/ou colorants employés dans cette estampe. Cependant, l'utilisation de colle de peau a été mise en évidence par une bande d'absorption vers 1550 cm^{-1} présente sur tous les spectres (Figure A. 65.a).

[121] Traduction et interprétation de « Sode no » communiquée par Mariko Ando.

Seuls les spectres dans le visible, associés aux résultats en XRF, ont permis la reconnaissance des matériaux colorants. L'identification du gris, du jaune et du rose n'a pas été possible. Leurs spectres de réflectance présentent une allure croissante sans caractéristique spectrale notable (Figure A. 65.b). En fausses couleurs, le gris reste gris indiquant sans doute l'emploi d'un noir de carbone. Les rose et jaune apparaissent jaune, ce qui ne permet pas de les identifier (Figure A. 66).

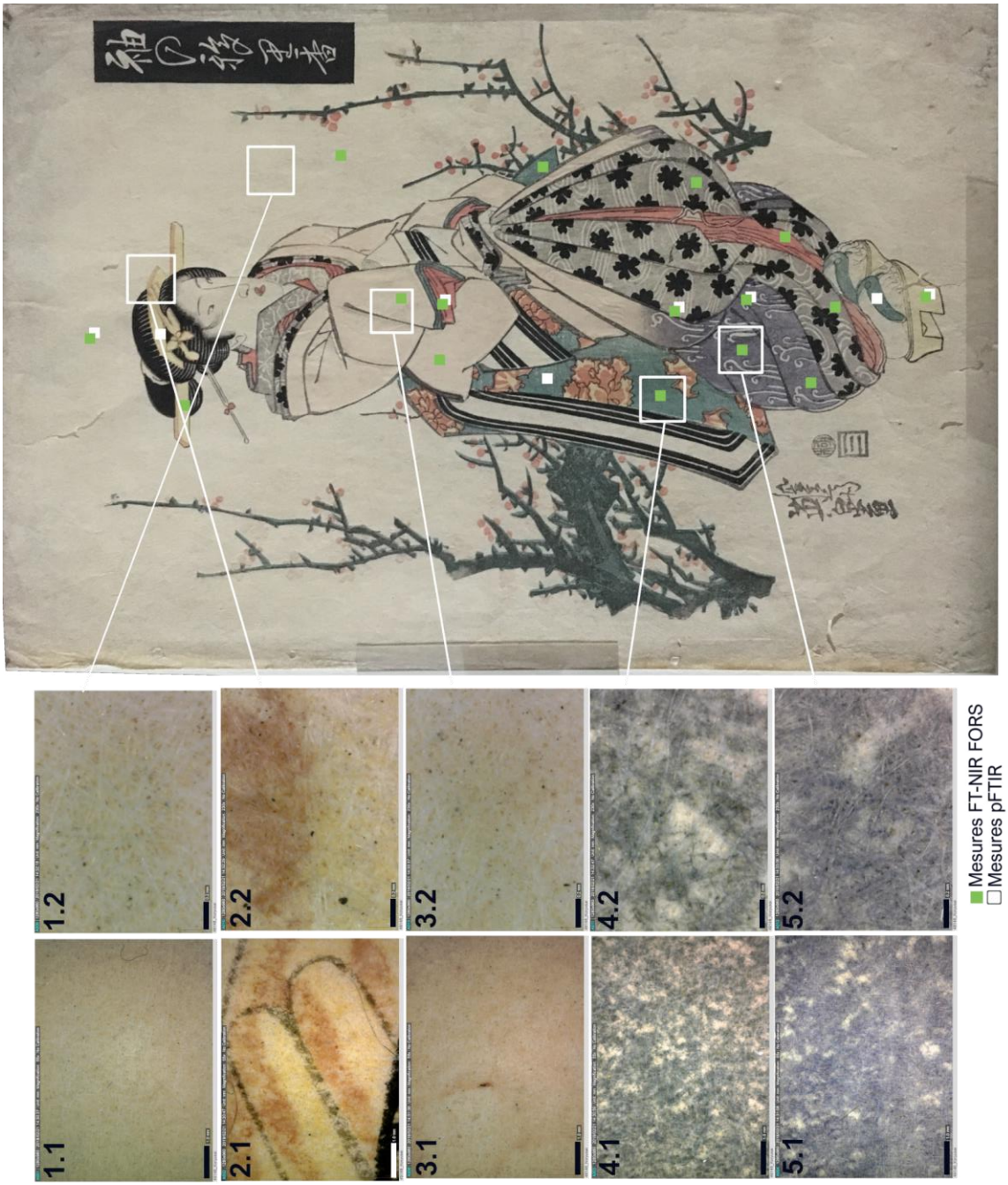


Figure A. 64. 49895_Eisen, emplacement des points de mesures et des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x55 (barre échelle = 1 mm) et x 230 (barre d'échelle = 0,2 mm)

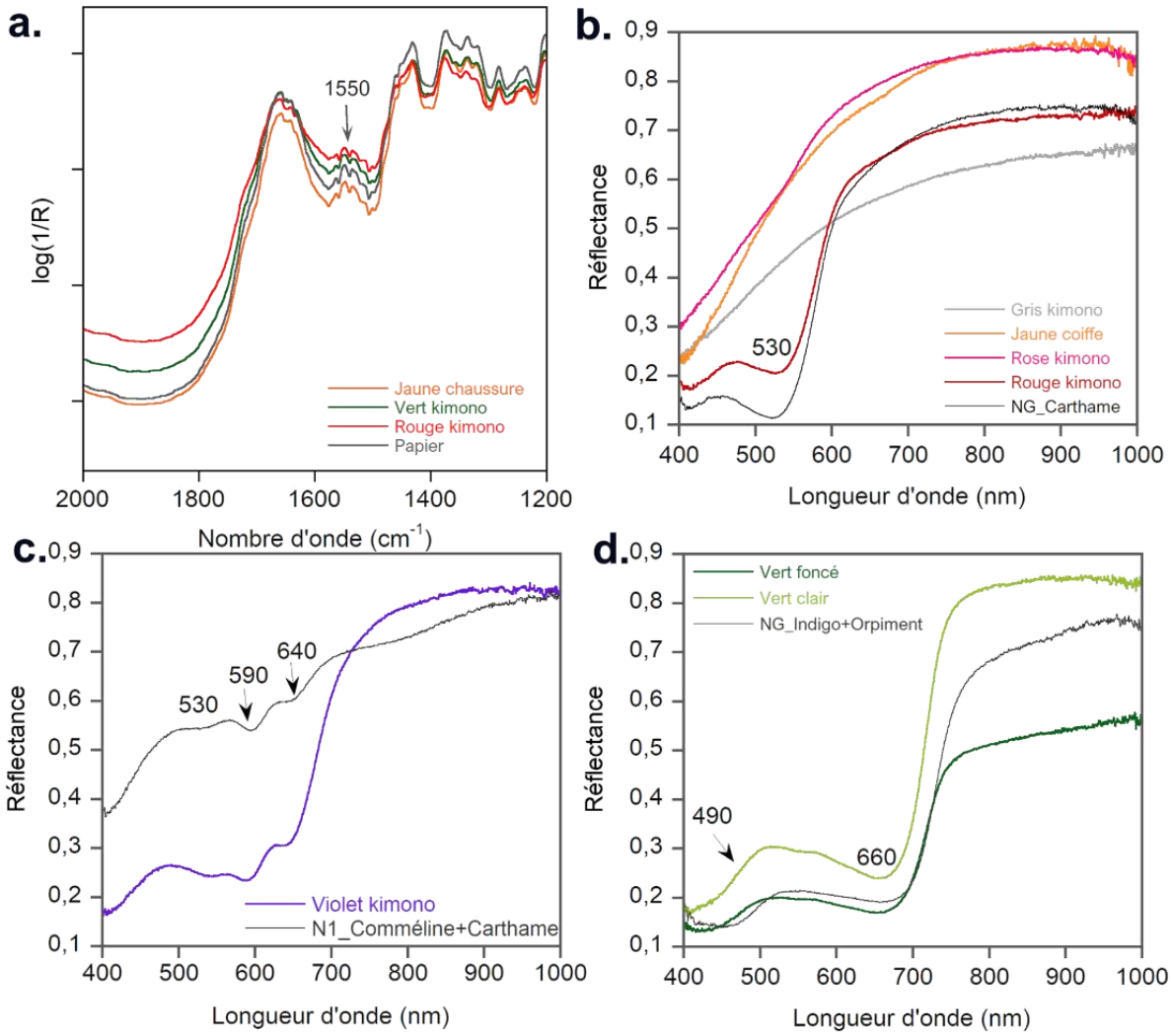


Figure A. 65. Données spectrales pour l'estampe 49895_Eisen : a. spectres pFTIR du papier, du jaune des chaussures, du vert et du rouge du kimono ; b. spectres de réflectance visible des zones grise, jaune, rose et rouge ; c. spectres de réflectance visible du violet du kimono ; d. spectres de réflectance visible des verts du kimono

Le spectre de réflectance dans le visible du rouge foncé montre un maximum d'absorption caractéristique du carthame à 530 nm (Figure A. 65.b). Les verts ont été identifiés comme des mélanges d'indigo et d'orpiment (Figure A. 65.d). Ce mélange est visible sur les images enregistrées avec le microscope où l'orpiment apparaît sous forme de petites particules jaunes et brillantes sur une couche bleue verte (Figure A. 64. Image 4.1 et 4.2). La présence de l'orpiment a été confirmée par XRF et la détection de soufre et d'arsenic. Ces mêmes éléments ont également été identifiés pour le jaune utilisé pour les motifs floraux sur l'*obi,* mais pas pour le jaune de la coiffe, laissant supposer l'emploi d'un jaune organique.

Le violet du kimono est un mélange de comméline commune et de rouge de carthame comme en témoignent les trois maxima d'absorption spécifiques, dans le spectre de réflectance

visible, à respectivement 530 nm pour le carthame et 590 et 640 nm pour la comméline commune.

La discrimination des deux bleus organiques, indigo et comméline, utilisés dans les mélanges est possible en imagerie hyperspectrale. En effet, en IRFC l'indigo apparaît rouge vif, presque fuchsia, tandis que la comméline apparaît rouge (Figure A. 66).

Figure A. 66. Images HSI VNIR de l'estampe 49895_Eisen : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

49909_SENCHÔ

Brève description

Teisai Senchô fut un disciple d'Eisen et s'illustra dans le genre des *bijin-ga*. La collection F. Torralba comporte une de ses estampes. Elle représente une courtisane du Yoshiwara, quartier des plaisirs d'Edo, Sugatano, de la maison close Sugata Ebi-ya vêtue d'un kimono décoré d'une grue et de motifs bleus et rouge (Figure A. 67). Elle tient à la main un bouquet de chrysanthèmes destiné à être déposé dans le vase cylindrique à droite. À l'arrière, dans un cadre en forme de feuilles de lierre, sont imprimées des fleurs de cerisier auxquelles la courtisane est associée. Cette estampe fait partie de la série des *Comparaisons de courtisanes et de fleurs* (inscrit dans le cartouche noir), imprimée dans les années 1830 par Tsutaya Kichizô (établissement Kôeidô) dont la marque apparaît sous le pied de la courtisane, associée au sceau de censure.

Résultats analytiques

Résultats en bref

La palette de couleurs est réduite aux trois couleurs primaires déclinées pour le bleu et le rouge en plusieurs teintes. Pour chaque couleur, un seul pigment est utilisé : le bleu est obtenu avec du bleu de Prusse, le rouge avec du carthame et un jaune, non identifié, est sans doute organique.

Cette estampe comporte quatre couleurs (noir, bleu, rouge, jaune), déclinées en plusieurs teintes afin de restituer la richesse du motif du kimono et la coiffe de la courtisane *(*Figure A. 67*)*.

Toutes les zones bleues ont été réalisées avec du bleu de Prusse, identifié grâce aux spectres MIR (bande caractéristique à 2090 cm-1,Figure A. 68.a). Il a été utilisé plus ou moins dilué pour obtenir les différentes teintes de bleus observées sur l'estampe. Cette attribution est soutenue par les données en proche IR puisque les spectres présentent une large absorption entre 10 000 et 7500 cm-1, associée à une bande à 4220 cm-1 pour le spectre du bleu foncé (Figure A. 68.b), de même que dans le visible (maximum de réflectance à 455 nm pour le bleu foncé, décalage à 470 nm pour le bleu clair, dû à une moindre concentration en pigment) (Figure A. 69.a). Le bleu de Prusse, seul bleu qui apparaît violet à noir en fausses couleurs infrarouge, est également localisé en imagerie IRFC dans toutes les zones bleues (Figure A. 70).

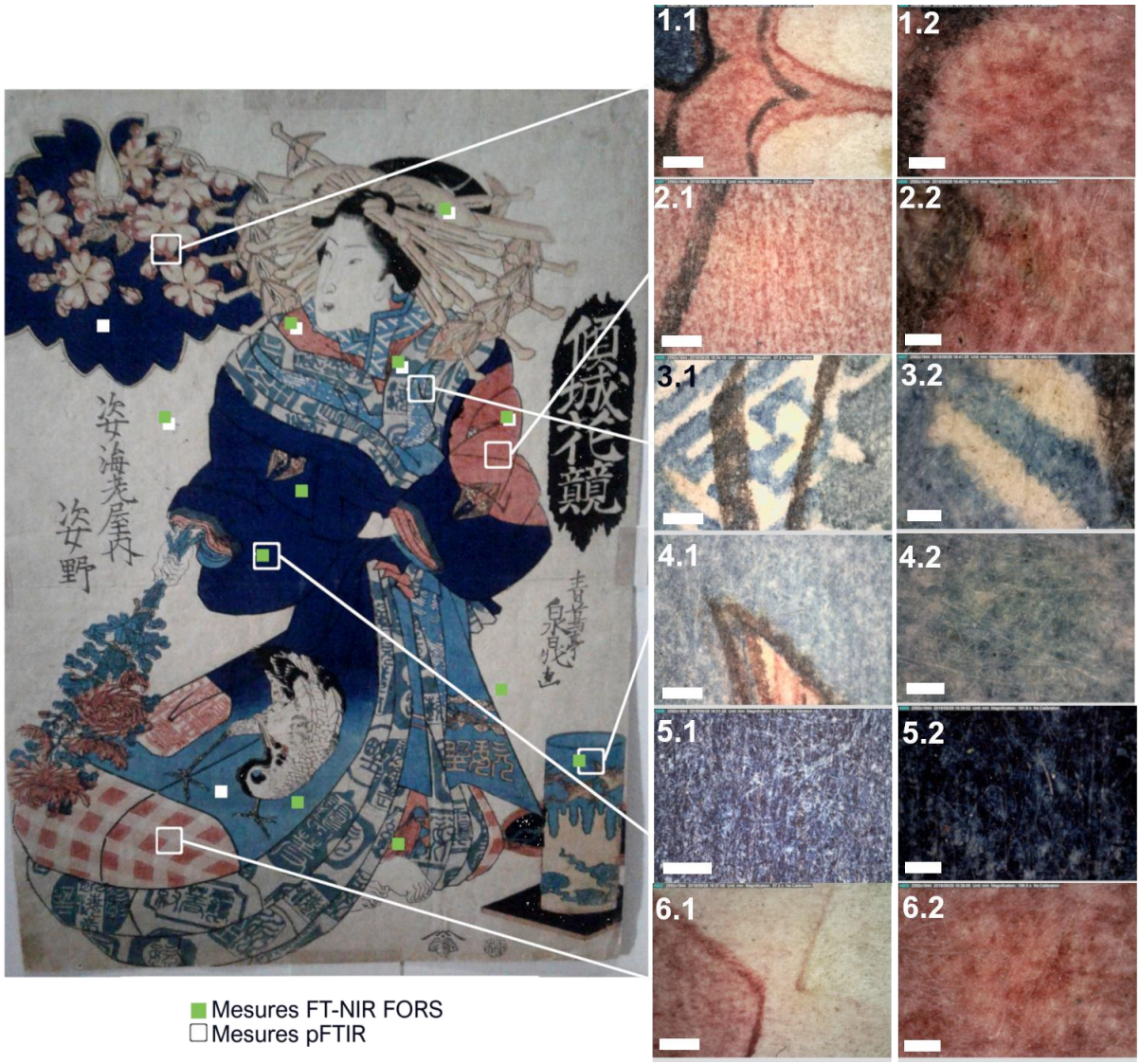


Figure A. 67. 49909_Senchô, emplacement des points de mesures et des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x58 (barre échelle = 1 mm) et x 191 (barre d'échelle = 0,2 mm)

Les spectres dans le visible des rouges clair et foncé présentent un maximum d'absorption à 530 nm qui est caractéristique du carthame rouge. Dans le moyen infrarouge, un épaulement à 1595 cm^{-1} est présent et a été mis en évidence par calcul de dérivée seconde (Figure A. 68.a) indiquant l'emploi d'un rouge organique. La bande à 1550 cm^{-1}, indiquant la présence de protéines dues à l'apprêt à la colle de peau, a également pu être distinguée.

Il n'a pas été possible d'identifier le jaune pâle utilisé pour colorer la coiffe (qui apparaît également jaune pâle en IRFC, Figure A. 70).

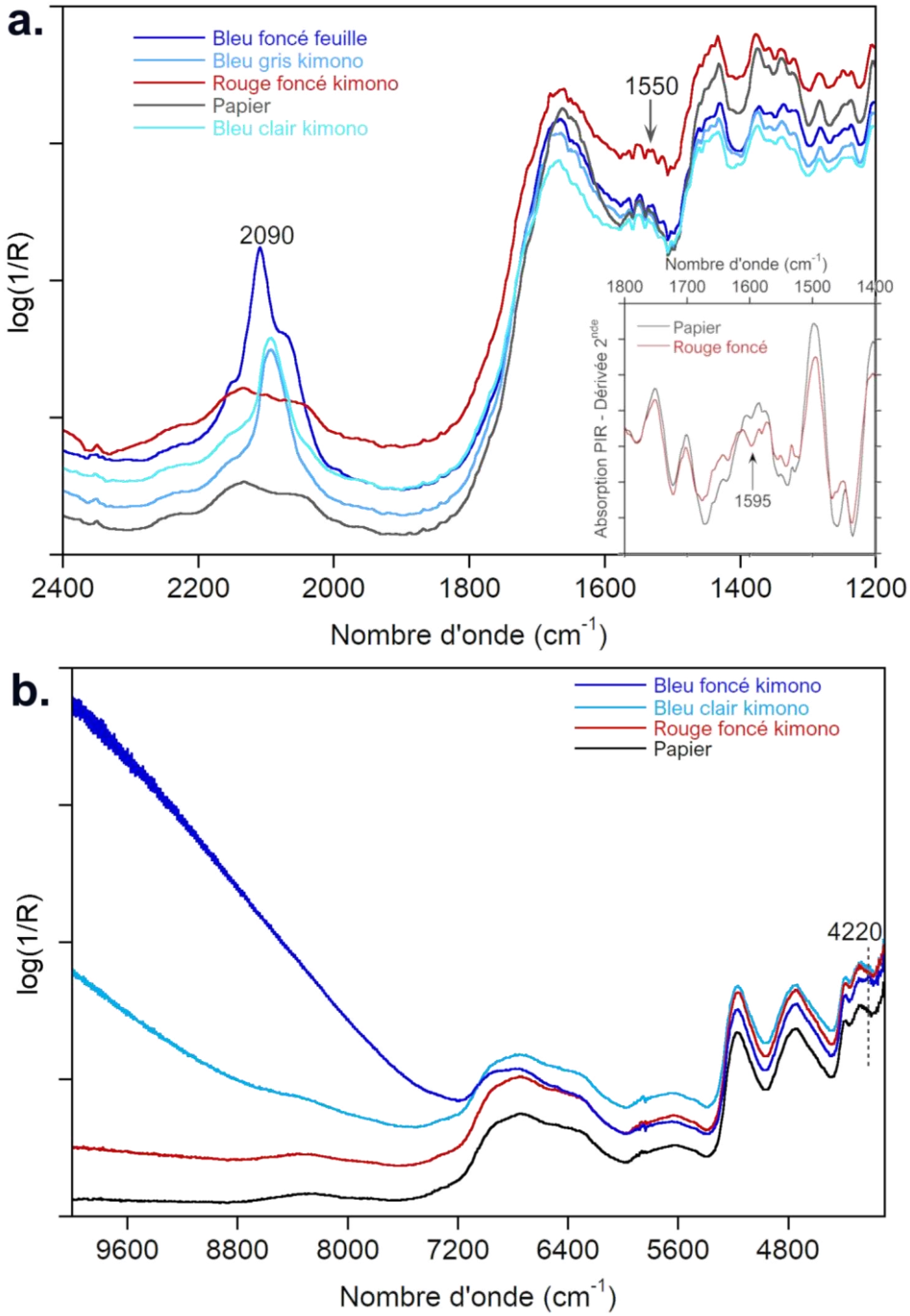


Figure A. 68. Spectres infrarouge enregistrés sur l'estampe 49909_Senchô : a. spectre pFTIR des zones bleue et rouge (dérivée 2nde calculée avec l'algorithme de Savitzky-Golay, polynôme 2, 21 points) ; b. Spectres FT-NIR FORS des zones bleue et rouge

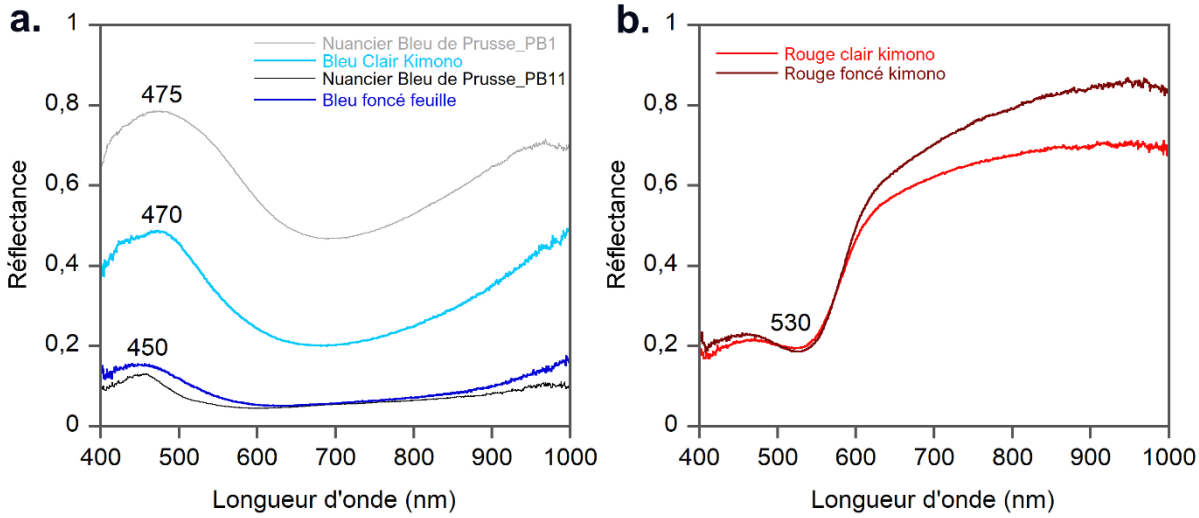


Figure A. 69. Spectres HSI VNIR enregistrés sur l'estampe 49909_Senchô : a. des zones bleues ; b. des zones rouges

Figure A. 70. Images HSI VNIR de l'estampe 49909_Senchô : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

49872_KUNIYOSHI

Brève description

Cette estampe du genre *bijin-ga* (n° d'inventaire 49872) a été dessinée par Kuniyoshi, de l'école Utagawa qui comprend également l'artiste Kunisada. Une femme est représentée en plan rapproché, vêtue d'un kimono décoré de carreaux (Figure A. 71). Elle porte à la main un pinceau et une étiquette, sur laquelle doit être inscrit le nom des chrysanthèmes présents dans le pot à gauche de l'image. Cette estampe appartient à la série de dix *ukiyo-e* intitulée *Femmes en robe à imprimés à carreaux ou à la mode de Benkei*. Dans la partie supérieure est inscrit un *kyoka*, poème burlesque et humoristique, parfois parodique [Lambert, 2008], attribué à Ryûkatei Tanekazu (1807-1858). L'estampe a été éditée aux alentours de 1844 (sceau de censure) par l'éditeur Ibaya Kyûbei (établissement Kinseidô) [Almazán, 2014][122].

Résultats analytiques

Résultats en bref

Au moins sept pigments ont été employés pour imprimer l'estampe de Kuniyoshi (n° 49872) : noir de carbone, carbonate de calcium (?), bleu de Prusse, orpiment, jaune organique, rouge de carthame, marron non identifié.

Plusieurs mélanges à base de bleu de Prusse :

- *bleu de Prusse + orpiment*
- *Bleu de Prusse + noir de carbone ou blanc*

Sur tous les spectres enregistrés en moyen infrarouge, la bande à 1550 cm^{-1} indique la présence de colle de peau et donc l'application de *dosa* à la surface du papier avant impression.

Les diverses nuances de bleu et de vert sont obtenues à partir de bleu de Prusse identifié grâce à la bande caractéristique à environ 2090 cm^{-1} qui est observée sur tous les spectres en moyen infrarouge, associé à la bande à 4220 cm^{-1} (pour le bleu foncé du cartouche) et la large absorption entre 8000 et 10 000 cm^{-1} en proche infrarouge (Figure A. 72). Il a été utilisé en mélange avec d'autres pigments pour obtenir les diverses nuances. Pour le vert et le bleu gris

[122] Voir également The British Museum, « Shima-zoroi onna Benkei 縞揃女辨慶 (Women Likened to Benkei, Wearing Checks) », Catalogue en Ligne, URL : Catalogue en ligne du British Museum(consulté le 12/09/19) ; Museum of Fine Arts Boston, « Writing a Label for Chrysanthemums, from the series Women in Benkei-checked Fabrics (Shimazoroi onna Benkei) », Catalogue en Ligne, URL : Catalogue en ligne du MFA (consulté le 12/09/19)

en proche infrarouge, le mélange avec un deuxième matériau colorant atténue les caractéristiques spectrales du bleu de Prusse.

Figure A. 71. 49872_Kuniyoshi, emplacement des points de mesures et des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x41 (barre échelle = 1 mm) et x 216 (barre d'échelle = 0,2 mm)

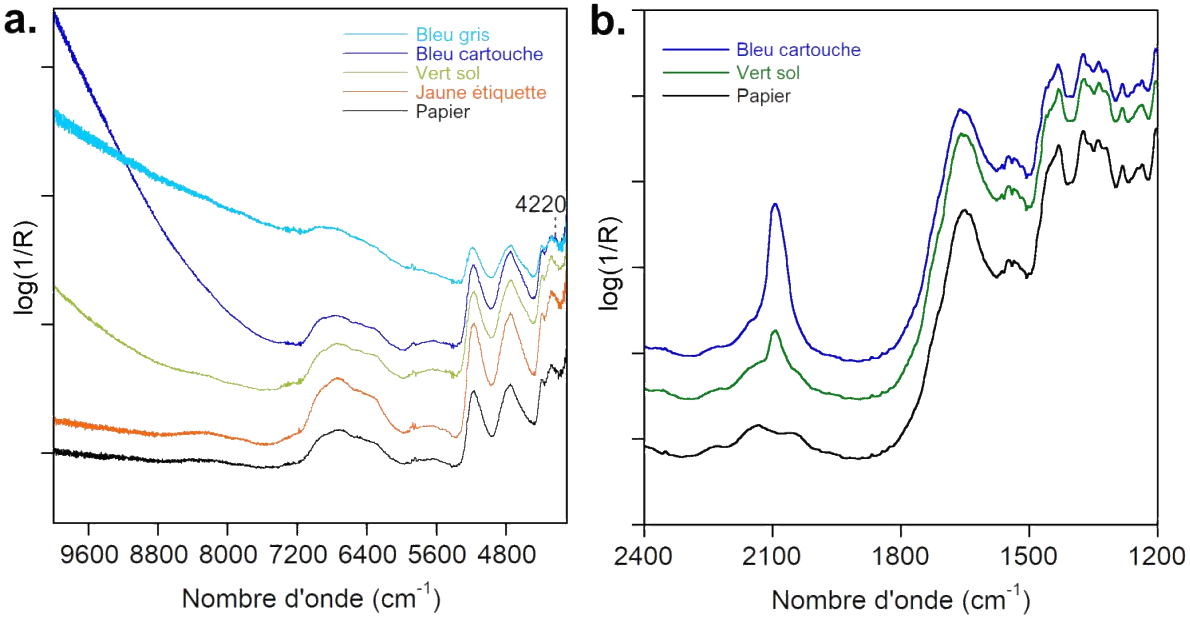


Figure A. 72. Spectres infrarouge enregistrés sur l'estampe 49872_Kuniyoshi : a. Spectres FT-NIR FORS des zones bleue, verte et jaune ; b. spectre pFTIR des zones bleue et verte

Dans le cas des bleus gris, du noir a certainement été employé comme en témoigne l'image en fausses couleurs infrarouge où ces zones apparaissent grises (Figure A. 73).

Pour les verts, du jaune a été ajouté au bleu de Prusse. Les particules sont visibles sur l'image 6.2. enregistrée avec le microscope numérique sur le vert des chrysanthèmes (Figure A. 71). Il s'agirait d'un mélange de bleu de Prusse et d'orpiment (Figure A. 74.a). Sur les microphotographies des deux zones vertes, le vert foncé (image 6.2) est composé d'une grande quantité de bleu foncé, contrairement au vert clair (image 7.2) (Figure A. 71). Ces attributions ont été confirmées par les mesures XRF qui identifient la présence de fer, d'arsenic et de soufre dans le vert foncé.

Le rouge a été obtenu à partir de carthame (Figure A. 74.b). Pour le rouge clair, un mélange a certainement été employé au regard de l'allure du spectre de réflectance qui présente un décalage du point d'inflexion à 560 nm et une deuxième inflexion à environ 675 nm dont il n'a pas été possible d'identifier la nature.

Figure A. 73. Images HSI VNIR de l'estampe 49872_Kuniyoshi : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

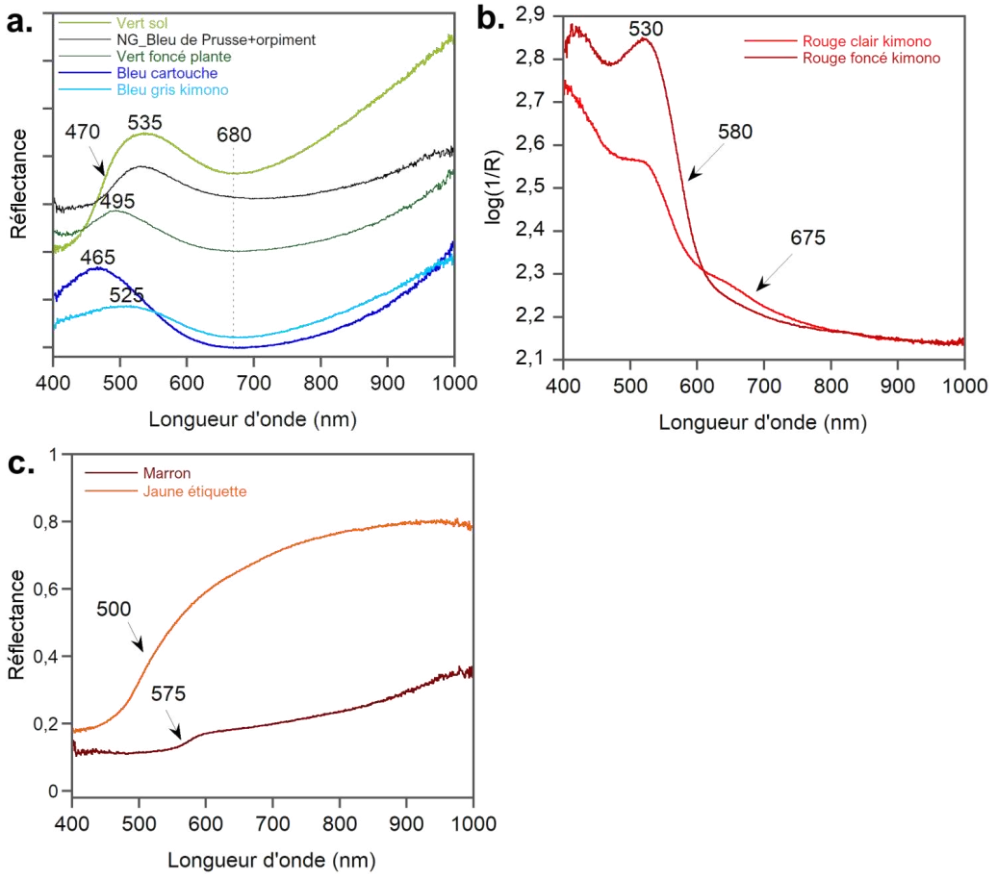


Figure A. 74. Spectres HSI VNIR enregistrés sur l'estampe 49872_Kuniyoshi : a. des zones bleues et vertes ; b. des zones rouges ; c. des zones jaune et marron

Le jaune et le marron ne présentent pas de bandes spécifiques dans l'infrarouge. Le spectre dans le visible montre un profil croissant avec un point d'inflexion à 520 nm pour le jaune de l'étiquette (Figure A. 74. c). Il pourrait s'agir d'un jaune organique. Les mesures en XRF n'ont détecté que de l'arsenic (pas de soufre), ce qui pourrait indiquer des traces de sulfure d'arsenic (orpiment) dans le dépôt. Pour le marron, le point d'inflexion à 575 nm ne permet pas de l'identifier (oxyde de fer, terre brûlée ? composé organique ne faisant pas partie des bases de données ?) (Figure A. 74. c). Le marron pouvait provenir de deux sources distinctes : soit sous forme d'oxyde de fer (ocre, terres brûlées) soit sous forme organique. La forme organique est mentionnée dans divers textes, mais n'a, pour l'instant, pas été clairement caractérisée ni identifiée [Winter, 2008, p. 20]. Les spectres d'ocre ou d'oxyde de fer présentent dans leur signature visible un point d'inflexion vers 580 associé à un maximum d'absorption vers 875 nm [Aceto *et al.*, 2014]. Ce maximum d'absorption n'est pas observé dans ce cas, l'allure du spectre est croissante.

52966_HIROSHIGE

Brève description

Hiroshige est sans doute l'un des artistes d'*ukiyo-e* les plus connus, notamment pour ses paysages. Une œuvre appartenant à l'une des nombreuses séries qu'il a dessinées au cours de sa vie fait partie du corpus d'estampes étudiées. Il s'agit d'une vue du pont Nihonbashi, ou pont du Japon, de la série de *Vues célèbres des 53 relais,* point de départ de la célèbre route du Tokaido (Figure A. 75) [Bouquillard, 2008]. D'après David Almazàn, cette estampe a été imprimée pour la première fois en 1855 par l'éditeur Tsutaya Kichizô (Kôeidô)[123].

Résultats analytiques

Résultats en bref

Cinq pigments ont été utilisés : pigment noir, bleu de Prusse, carthame, autre pigment rouge (?), orpiment.

Plusieurs mélanges :

- *Bleu de Prusse + jaune (orpiment ?)*
- *Carthame + bleu de Prusse + noir*

Cette vue du pont *Nihonbashi* est principalement dominée par plusieurs teintes bleues obtenues à partir de bleu de Prusse (en violet sur l'image IRFC, Figure A. 76) et dégradées grâce à la technique du *bokashi*. Le pigment synthétique a été identifié grâce à sa bande caractéristique dans le moyen infrarouge à 2090 cm^{-1} (Figure A. 77.b). Comme pour l'estampe précédente, il est employé en mélange avec du jaune pour obtenir la teinte verte du paysage à l'arrière-plan. Suivant la signature en visible du vert (Figure A. 77.a), le mélange serait du bleu de Prusse et de l'orpiment. L'orpiment serait également utilisé pour les impressions jaunes du cartouche et des bateaux (point d'inflexion à 485 nm).

Le spectre dans le visible du cartouche rouge est caractéristique du rouge de carthame mais présente également un point d'inflexion à 590 nm, qui pourrait indiquer la présence d'un autre composé, comme le vermillon (Figure A. 77.a). Le mélange de plusieurs rouges est fréquemment rencontré dans les estampes *ukiyo-e* afin d'obtenir une teinte plus soutenue. Ils sont principalement à base de carthame, associé à de l'ocre rouge (triptyque de Kunisada, partie III.2.b.iv) ou bien à du minium (cf. 49571_Harunobu).

[123] Inventaire des estampes de la collection F. Torralba.

Le noir du ciel est en réalité un mélange d'au moins trois pigments. Le fait qu'il ne s'agisse pas uniquement de noir de carbone est confirmé par l'image en IRFC où cette zone apparaît marron rose (Figure A. 76). En combinant les résultats dans le visible et dans le moyen infrarouge, il a été possible d'identifier le bleu de Prusse (bande d'absorption à 2090 cm^{-1}) et du carthame (bande d'absorption à 530 nm et point d'inflexion à 580 nm) (Figure A. 77). Un pigment noir (noir de carbone ?) a certainement été ajouté pour obtenir une teinte plus foncée.

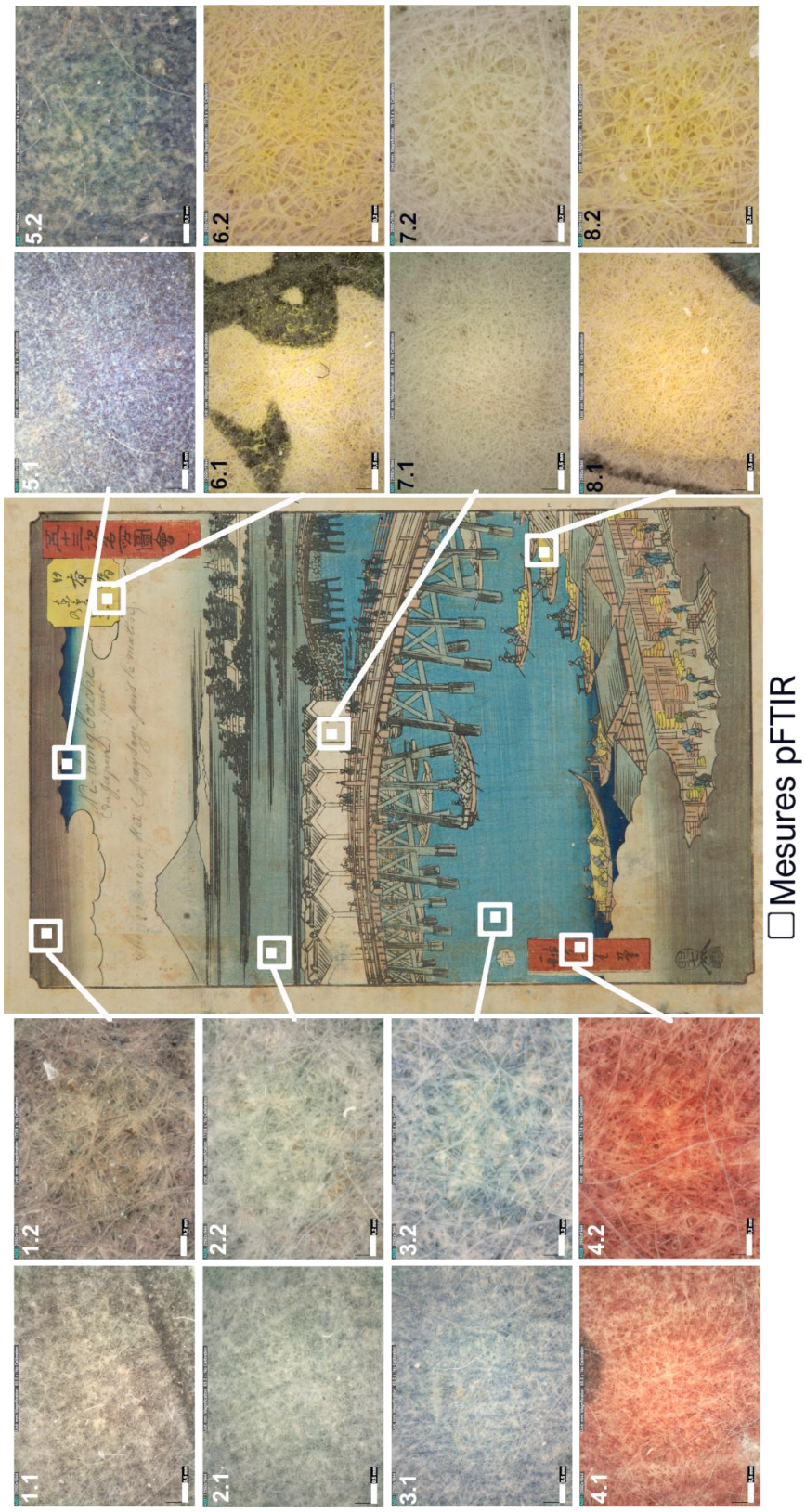


Figure A. 75. 52966_Hiroshige, emplacement des points de mesures en pFTIR (les spectres en HSI SWIR ont été extraits aux mêmes localisations) et des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x65 (barre échelle = 0,5 mm) et x174 (barre d'échelle = 0,2 mm)

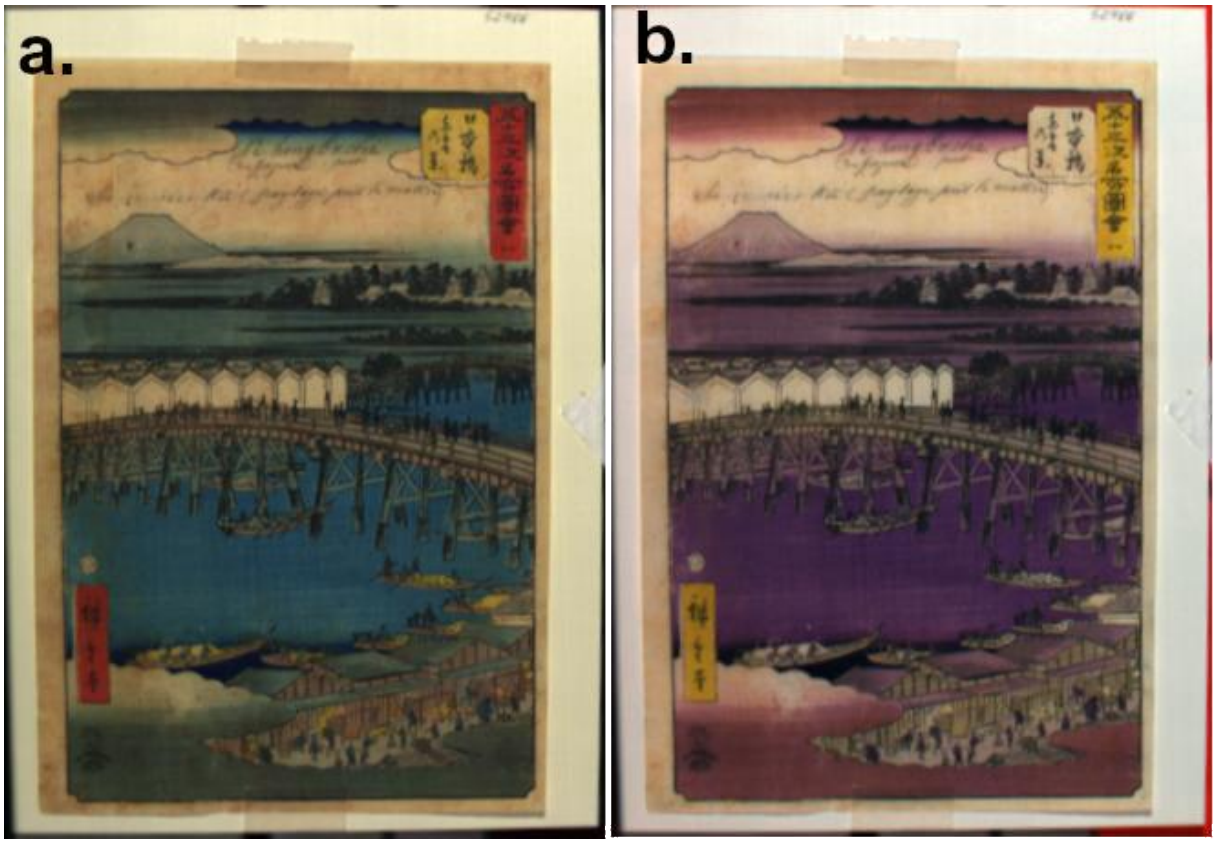


Figure A. 76. Images HSI VNIR IQ de l'estampe 52966_Hiroshige : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

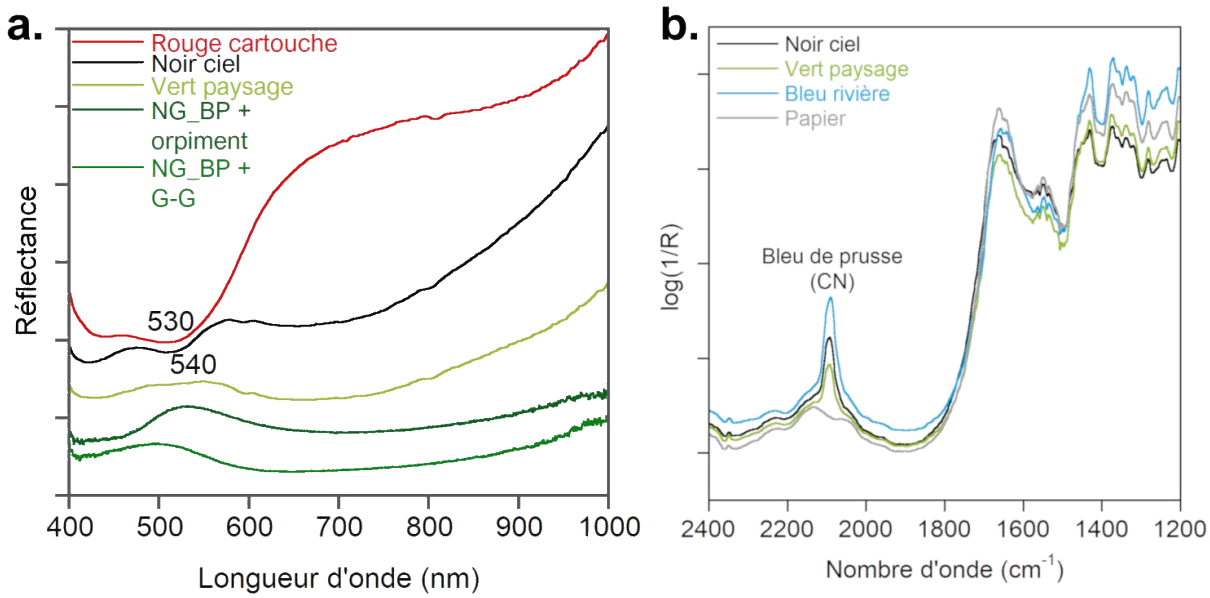


Figure A. 77. a. Spectres HSI VNIR IQ des zones verte et rouge (BP = bleu de Prusse, G-G = gomme-gutte) ; b. spectres pFTIR des zones bleue, verte et noire de l'estampe 52966_Hiroshige

49462_HIROSHIGE II

Brève description

L'estampe n° 49462, datée de 1864, est le fruit d'une collaboration entre Hiroshige II et Utagawa Kunisada (également appelé Toyokuni III). Il s'agit d'une *meisho-e*, ou image de vues célèbres, genre de paysage largement développé par les artistes de l'école *ukiyo-e* au cours du XIXe siècle, notamment par Hiroshige ou Hokusai [Bouquillard, 2008]. Dans le cas de cette estampe, il s'agit d'une scène d'hiver sous la neige, intitulée *La traversée à Hashiba sous la neige*, appartenant à la série *Fierté d'Edo : 36 vues*, datant de 1864 (Figure A. 78)[124].

Résultats analytiques

Résultats en bref

La réalisation de cette scène sous la neige, met en jeu aussi peu de couleurs que de pigments : noir de carbone (?), bleu de Prusse, carthame, ocre rouge (?).

Des mélanges :

- *Bleu de Prusse + noir*
- *Carthame + ocre rouge*

D'après les résultats de spectroscopie infrarouge, le papier ne serait pas apprêté avec du dosa (pas de présence de bandes v. 1550 cm^{-1},Figure A. 79).

Le bleu employé est le bleu de Prusse (Figure A. 79). Il a été imprimé seul (bleu de la rivière et du kimono du personnage assis dans la barque) ou en mélange avec du noir. Dans ce deuxième cas, il a été ajouté au noir pour conférer à la couleur une teinte bleutée et a été mis en œuvre dans le ciel neigeux. Ce dernier apparaît violet en IRFC et jaune foncé en SWIRFC (Figure A. 81).

Concernant le rouge, le carthame est identifié en spectroscopie de réflectance dans le visible (maximum d'absorption à 530 nm et point d'inflexion à 580 nm) (Figure A. 80.a). De la kaolinite a été détectée en moyen infrarouge (Figure A. 79). Deux explications à sa présence dans le rouge sont possibles : soit il a été utilisé en mélange avec le rouge de carthame pour en modifier la teinte, soit il s'agit d'un minéral accessoire associé à l'emploi d'ocre rouge. Le spectre en proche infrarouge présente une légère absorption entre 10 000 et 9000 cm^{-1} qui

[124] Minneapolis Institute of Art, « Hashiba Ferry in Snow, 1864, 7th lunar month », Catalogue en ligne, URL : Catalogue en ligne du MIA (consulté le 12/09/19) ; Museum of Fine Arts Boston, « Hashiba Ferry in Snow (Hashiba setchû), from the series The Pride of Edo: Thirty-six Scenes (Edo jiman sanjû rokkei) », Catalogue en ligne, URL : Catalogue en ligne du MFA (consulté le 12/09/2019)

n'est pas observée sur le spectre de kaolinite, mais uniquement sur celui de l'ocre rouge (Figure A. 80.b). Ce résultat peut aller dans le sens d'un mélange de deux rouges, carthame et ocre rouge, afin d'obtenir un rouge plus soutenu, comme observé dans le triptyque de Kunisada (voir partie III.2.2.b.iv). L'emploi d'ocre rouge en mélange avec un rouge organique (carthame ou cochenille) a également été suspecté dans d'autres études sur les *ukiyo-e* [Cesaratto *et al.*, 2018].

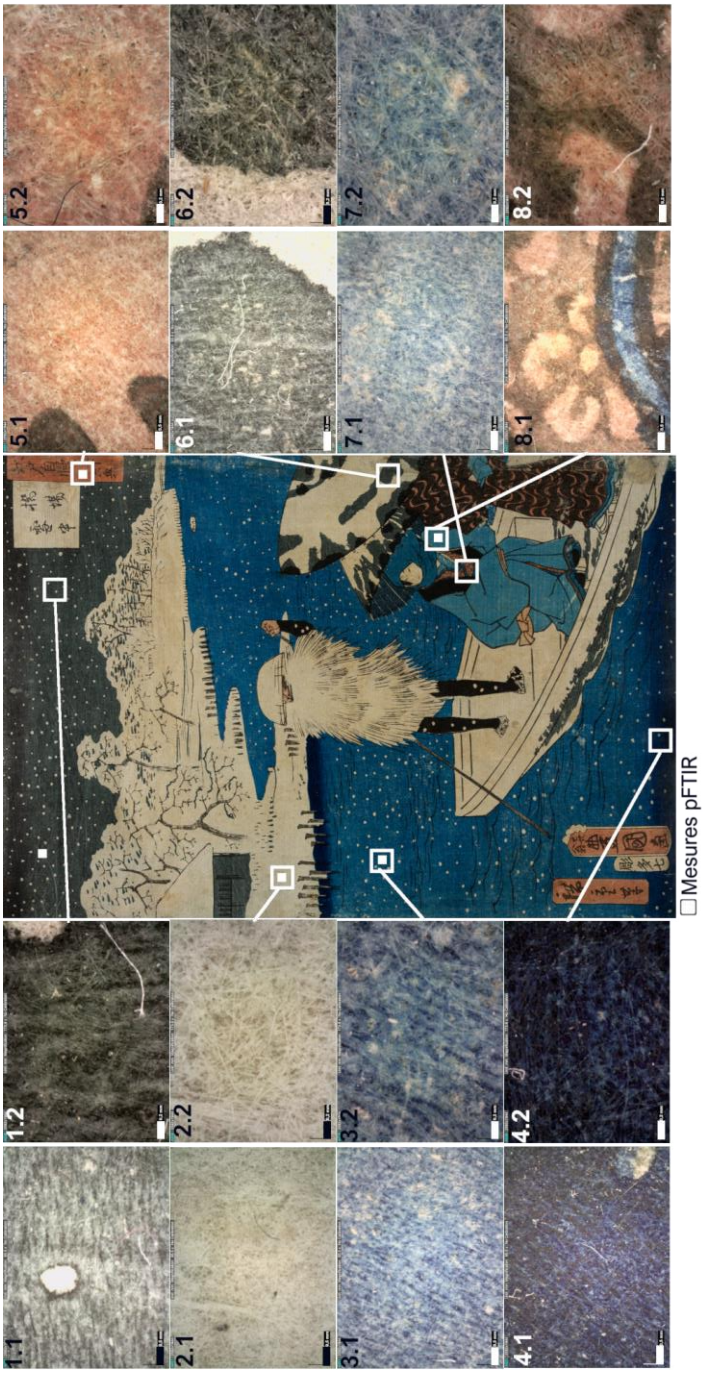


Figure A. 78. 49462_Hiroshige, emplacement des points de mesures en pFTIR (les spectres en HSI SWIR ont été extraits aux mêmes localisations) et des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x64,5 (barre échelle = 0,5 mm) et x 173,5 (barre d'échelle = 0,2 mm)

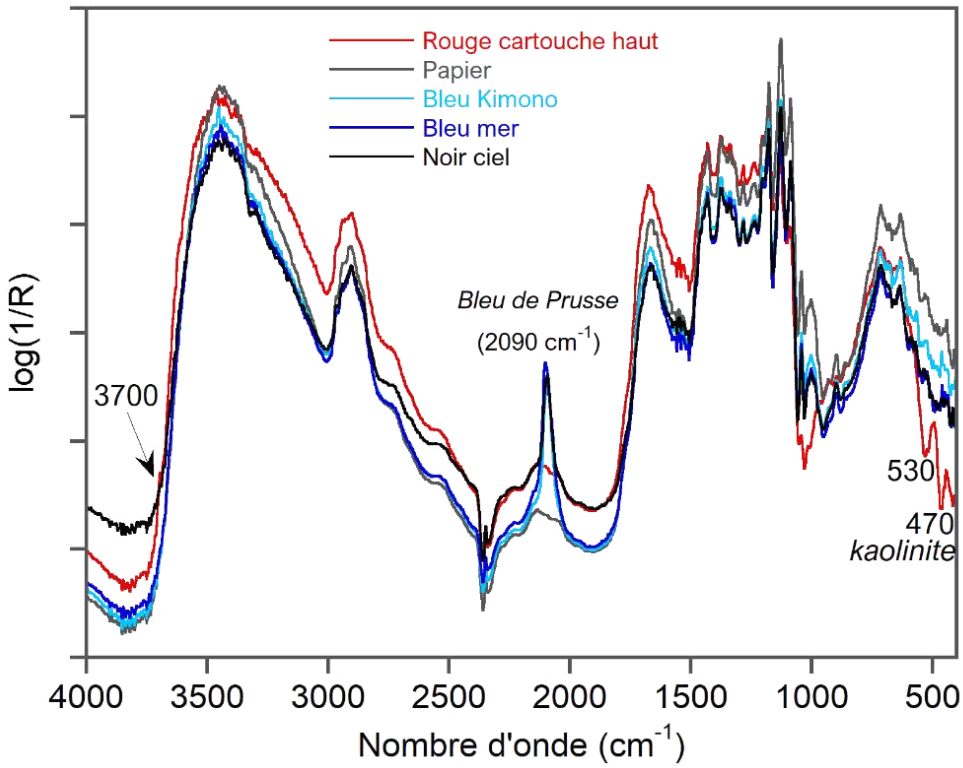


Figure A. 79. Spectres pFTIR enregistrés sur l'estampe 49462_Hiroshige II

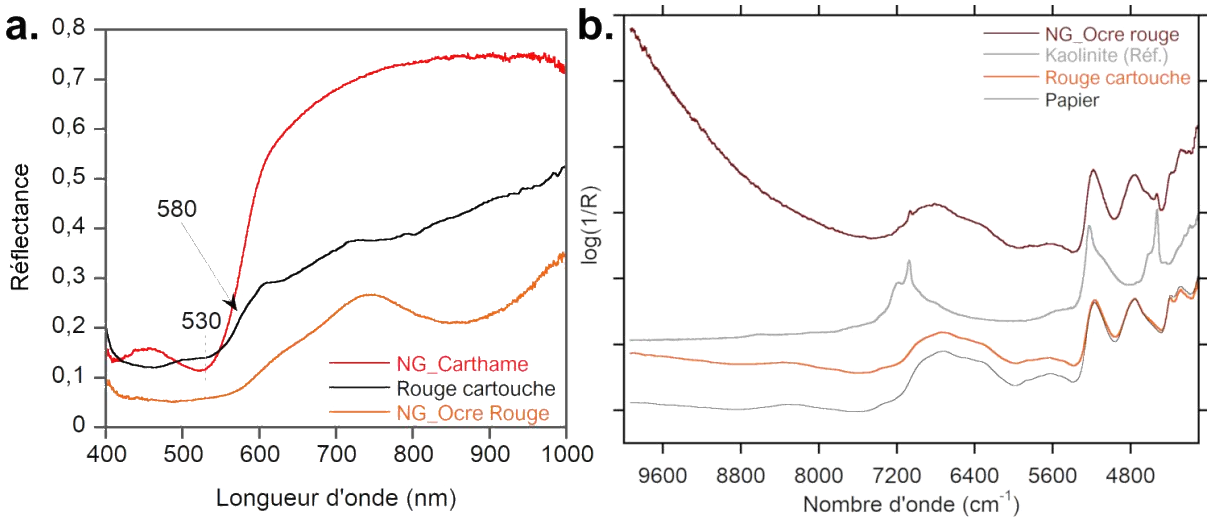


Figure A. 80. Spectres a. HSI VNIR IQ et b. SWIR enregistrés sur le rouge du cartouche de l'estampe 49462_Hiroshige II, comparés aux spectres du carthame, de l'ocre rouge et de la kaolinite

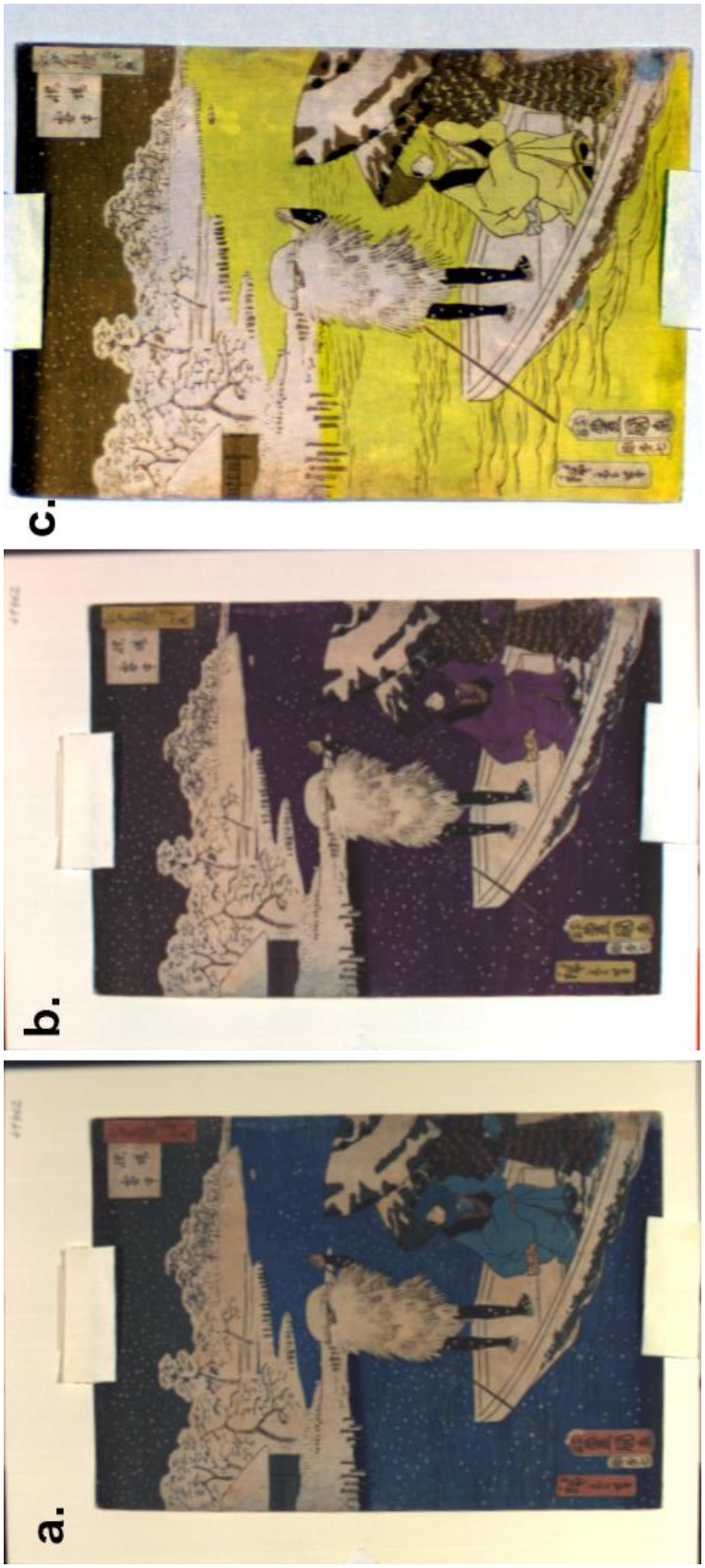


Figure A. 81. Images hyperspectrales VNIR et SWIR de l'estampe 49577_Koryûsai : a. image RGB (650, 540, 450 nm)(HSI VNIR IQ) ; b. image IRFC (900, 650, 540 nm) (HSI VNIR IQ) ; c. images SWIRFC (FC1, 4058, 5141, 9940 cm-1) (HSI SWIR)

49225_UTAMARO

Brève description

L'estampe n° 49225 présente, dans un cadrage serré, spécifique du style d'Utamaro, une femme et un homme (Figure A. 82). Il s'agit de la représentation d'O-ume et de Kumenosuke, deux amoureux malheureux issus d'une pièce de théâtre du XVIII^e^ siècle du dramaturge Chikamatsu Monzaemon (1653-1725). Cette estampe d'Utamaro fait partie d'une série intitulée *La comparaison des sentiments : la source de l'amour*. Elle a été initialement éditée entre 1798 et 1799 par Nishimuraya Yohachi (établissement Eijudō), mais l'exemplaire présent dans les réserves du musée de Saragosse est certainement une réimpression de l'époque Meiji ou plus tardive [Almazán, 2014].

Résultats analytiques

Résultats en bref

Cette estampe présente une palette très simple réduite à trois pigments, en plus du noir (sans doute du noir de carbone) et du mica : vermillon, indigo et bleu de Prusse. Les diverses nuances de couleur sont obtenues par dilution du pigment, mélange de deux (ou trois) pigments (indigo + bleu de Prusse ; indigo + bleu de Prusse + noir) ou d'impressions successives de deux couleurs (pour le rose : rouge puis bleu).

Cette estampe est la seule du corpus à présenter un fond micacé. Les particules minérales brillantes de mica (Figure A. 82), identifiées à l'aide des mesures en moyen infrarouge, sont clairement visibles sur les images enregistrées au microscope numérique (Figure A. 82. Images 5.1 et 5.2). Il a été appliqué sur tout le fond de l'estampe entourant les deux personnages. Le blanc des visages est obtenu en laissant le papier en réserve. Contrairement à la plupart des estampes du corpus étudié, la colle de peau n'a pas été identifiée sur les différents spectres en moyen infrarouge (absence de la bande à 1550 cm^{-1}) (Figure A. 83). Le papier n'aurait donc pas été apprêté avec du *dosa*.

La palette chromatique est restreinte à deux couleurs, en plus du noir : rouge pour le kimono et la bouche de la femme ; bleu pour le kimono de l'homme et certains détails du kimono de la femme et du jaune pour les épingles de la coiffe de la femme.

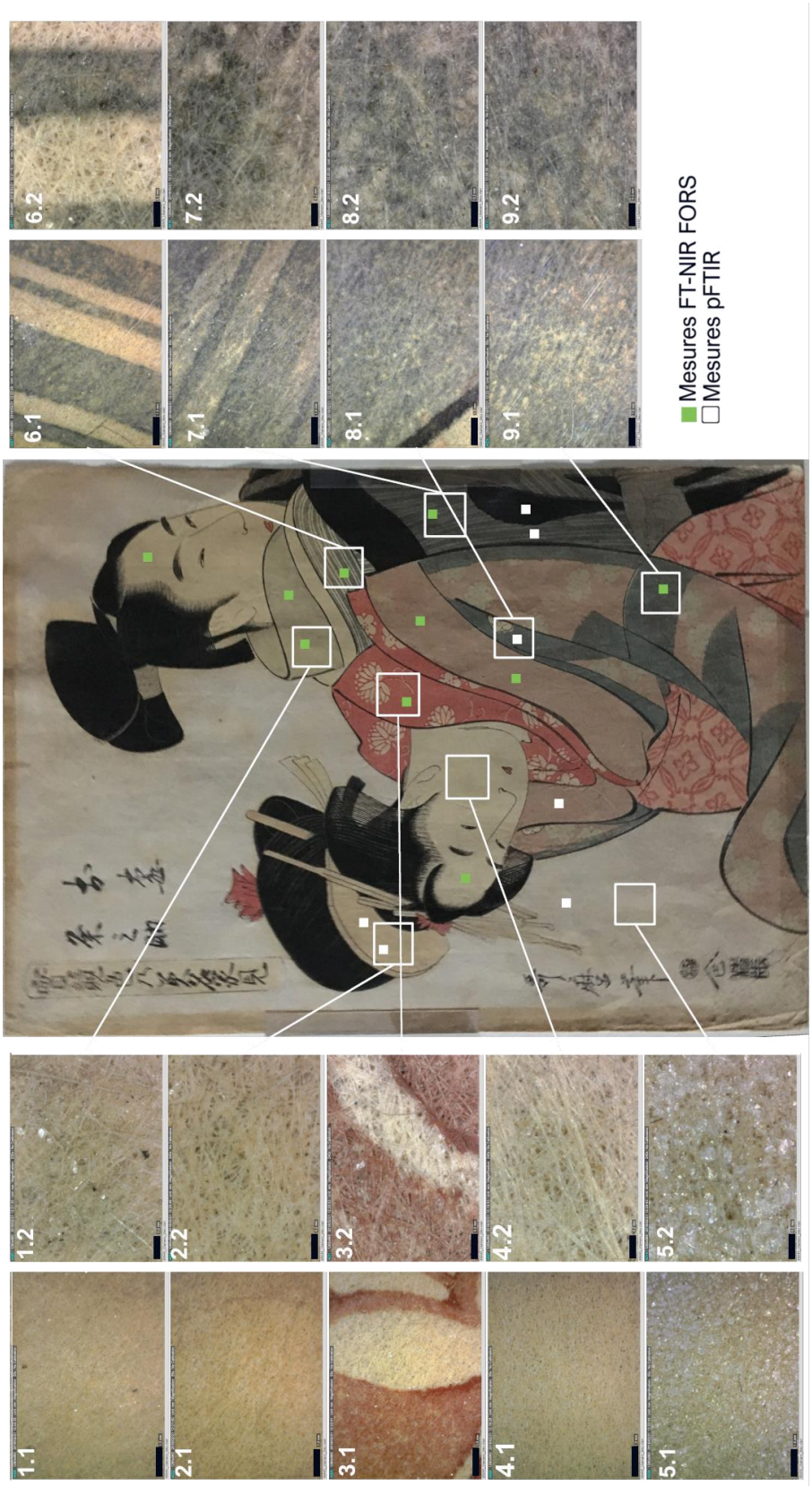


Figure A. 82. 49225_Utamaro, emplacement des points de mesures et des emplacements des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x55 (barre échelle = 1 mm) et x230 (barre d'échelle = 0,2 mm)

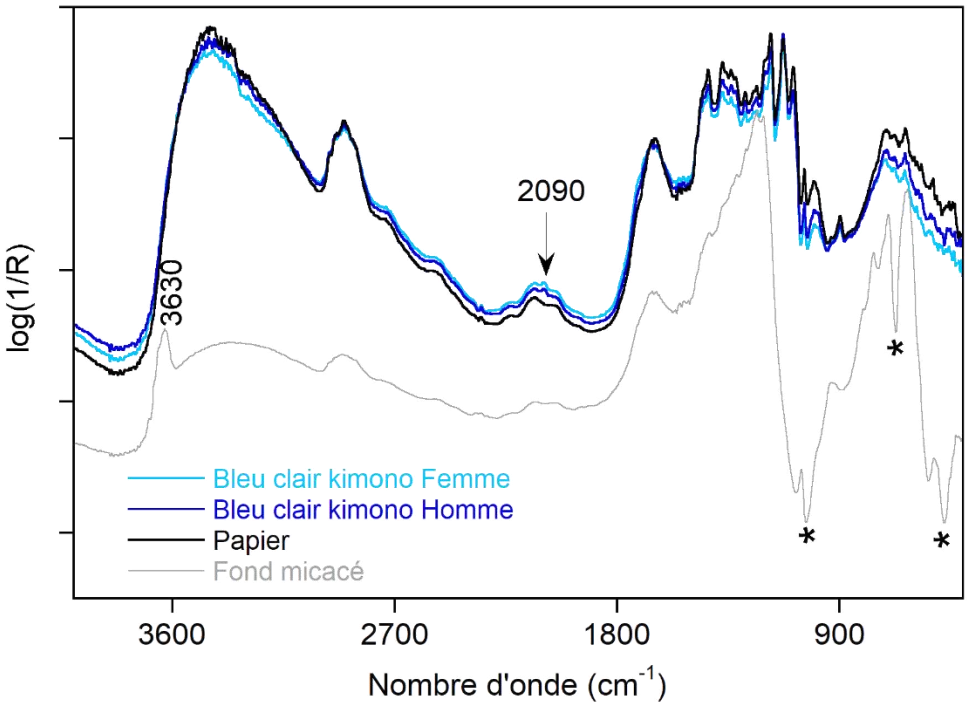


Figure A. 83. Spectres pFTIR enregistrés sur le papier, les bleus et la zone micacée de l'estampe 49225_Utamaro

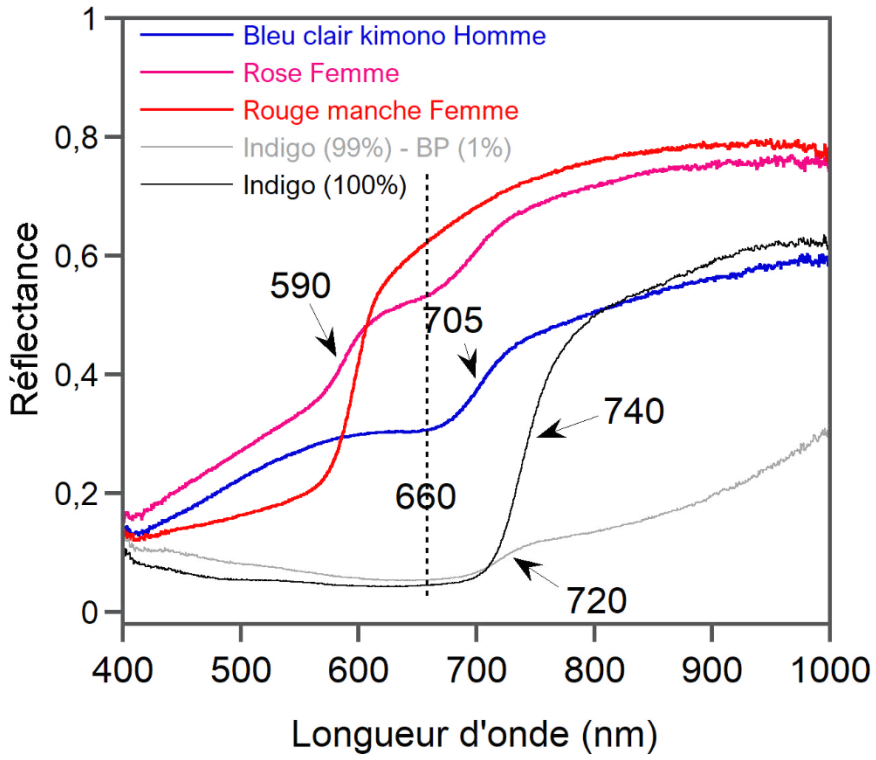


Figure A. 84. Spectres HSI VNIR enregistrés sur les zones bleues et rouges de l'estampe 49225_Utamaro (BP = Bleu de Prusse)

Le rouge est du vermillon[125]. Il a été identifié par spectroscopie de réflectance dans le visible grâce à son point d'inflexion caractéristique à 590 nm. Le rose a été obtenu avec un mélange de vermillon (point d'inflexion à 590 nm) et d'indigo (maximum d'absorption à 660 nm) (Figure A. 84). La présence du vermillon a été confirmée par la détection de mercure et de soufre par XRF [Mounier *et al.*, 2018].

Concernant les bleus, les spectres de réflectance dans le visible permettent l'identification de l'indigo grâce à son maximum d'absorption à 660 nm associée à une forte réflexion dans la gamme du rouge et du très proche infrarouge (point d'inflexion à 705 nm). Cependant, dans le moyen infrarouge, les spectres présentent une bande, de faible intensité, à 2090 cm^{-1} caractéristique du bleu de Prusse. Les bandes spécifiques de l'indigo entre 1800 et 1400 cm^{-1} (Tableau III.3) ne sont pas observées. L'indigo doit être présent en trop faible quantité pour être détecté. Le bleu utilisé dans cette estampe est donc principalement composé d'indigo, mais contient également un peu de bleu de Prusse. La présence du bleu de Prusse peut expliquer le décalage du point d'inflexion de la forte réflexion dans le rouge et le très proche infrarouge de 740 nm (indigo seul) à 705 nm. Un décalage de ce point d'inflexion avait été observé sur les mélanges d'indigo et de bleu de Prusse (voir la Partie III.1.2.b.iii) où la présence de 1 % de bleu de Prusse dans l'indigo modifiait le spectre de réflectance et notamment celle dans la gamme du rouge et du proche infrarouge (exemples rappelés dans la Figure A. 84). Le bleu de Prusse n'est cependant pas présent en quantité suffisante pour empêcher l'identification de la signature de l'indigo dans le visible.

La composition de la couche de bleu peut également expliquer sa couleur observée en IRFC (Figure A. 85) qui n'est pas rouge, comme attendu pour l'indigo, mais pourpre. Certaines zones bleues du kimono de l'homme apparaissent dans un pourpre légèrement gris, indiquant la présence d'un troisième composé, sans doute du noir de carbone.

[125] Il n'est pas possible de distinguer le cinabre naturel du vermillon synthétique avec nos techniques d'analyse. Nous utiliserons donc le terme de vermillon pour désigner l'identification de composé de formule HgS.

Figure A. 85. Images HSI VNIR de l'estampe 49225_Utamaro : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

49445_UTAMARO

Brève description

Une deuxième estampe signée par Utamaro fait partie du corpus d'*ukiyo-e* étudiés. Il s'agit d'un portrait de femme, dans le genre des *binjin-ga* (portrait de belles femmes), thème apprécié par Utamaro, représentant une épouse de classe moyenne (Figure A. 86). Elle présente la particularité d'avoir les dents noires (Figure A. 86. Image 1.1), suivant la pratique du *ohaguro*, tradition japonaise qui a perduré jusqu'aux dernières décennies du XIX^{e}. Cette gravure est une pièce de la série des *Styles contemporains de femmes* éditée entre 1801 et 1802 par Murataya Jirobei (établissement Eiyūdō).

Comme pour l'estampe 49225_Utamaro, il s'agit certainement d'une réimpression tardive de la fin du XIX^{e} siècle ou même postérieure [Almazán, 2014].

Résultats analytiques

Résultats en bref

Cette deuxième estampe d'Utamaro se compose de trois couleurs, obtenues avec trois pigments différents : le noir de carbone (noir), le vermillon (rouge) et le bleu de Prusse (bleu). Le vermillon et le bleu de Prusse ont été mélangés afin d'obtenir une teinte légèrement violacée.

Comme pour l'estampe précédente attribuée à Utamaro, la palette de couleur est très simple et réduite au bleu et au rouge, en plus du noir.

Les analyses dans le visible ont montré que du vermillon avait été utilisé (point d'inflexion v. 595 nm) pour le rouge des lèvres (Figure A. 87.a).

Plusieurs zones bleues ont été étudiées : les motifs floraux bleu violet du vêtement, le bleu clair de l'éventail et le motif bleu foncé en bas de l'éventail. Le bleu de Prusse a été identifié grâce aux spectres en moyen infrarouge (Figure A. 87.b). Le bleu violet des motifs floraux du kimono est un mélange de bleu de Prusse et de vermillon. Des particules rouges sont visibles dans cette impression (Figure A. 86. Image 4.1). Le bleu de Prusse a été identifié par spectroscopie dans le moyen infrarouge. La présence du vermillon a été mise en évidence sur le spectre dans le visible. Il présente deux maxima de réflectance à 460 nm et 600 nm. Le premier maximum peut être attribué au bleu de Prusse. Le deuxième maximum correspond à la signature observée sur le spectre de référence du mélange bleu de Prusse + vermillon, ce qui confirme son utilisation de ce mélange. Ce mélange se distingue des autres impressions à base

de bleu de Prusse sur l'image IRFC (Figure A. 88) : il apparaît pourpre tandis que les impressions ne contenant que du bleu de Prusse sont violettes.

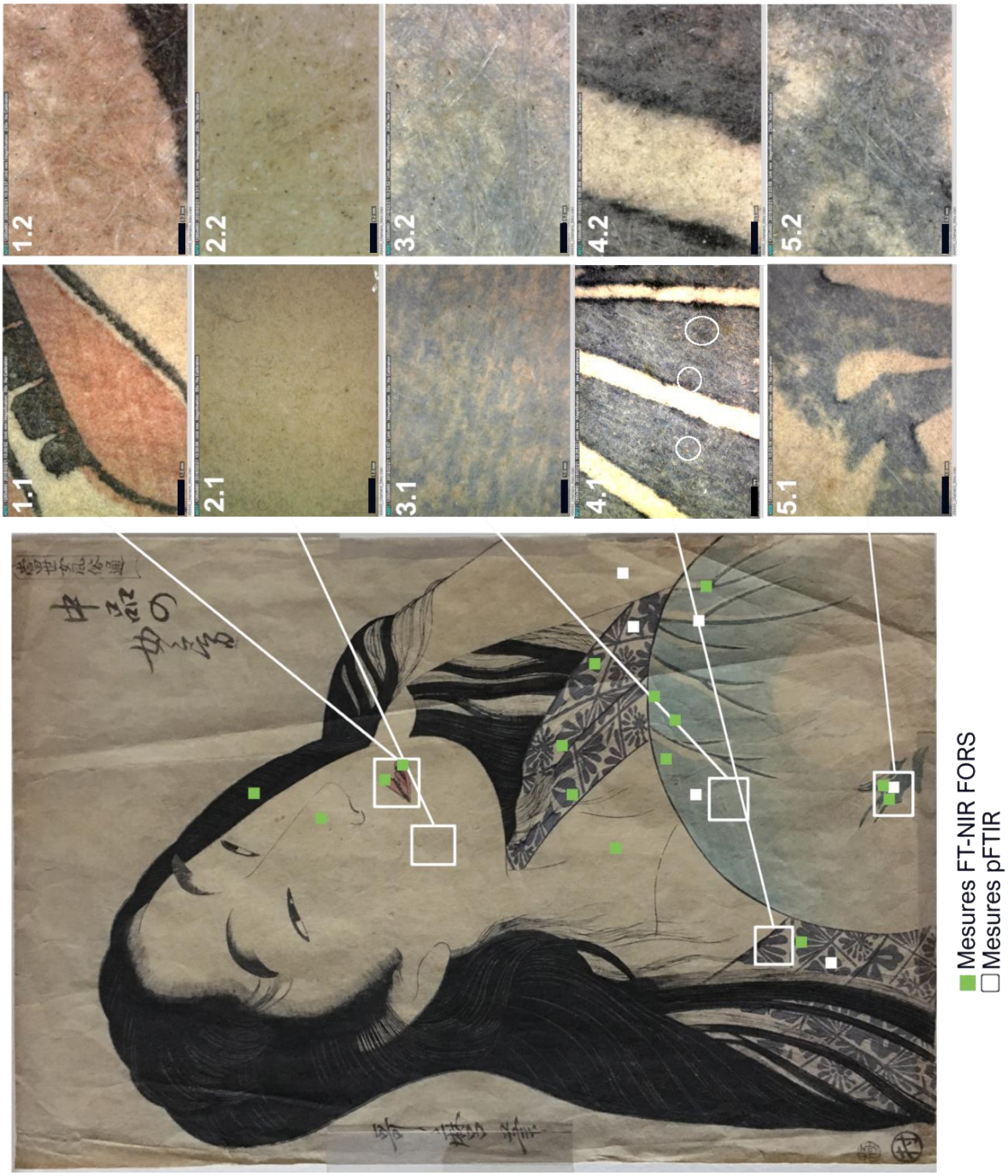


Figure A. 86. 49445_Utamaro, emplacement des points de mesures et des emplacements des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x55 (barre échelle = 1 mm) et x230 (barre d'échelle = 0,2 mm)

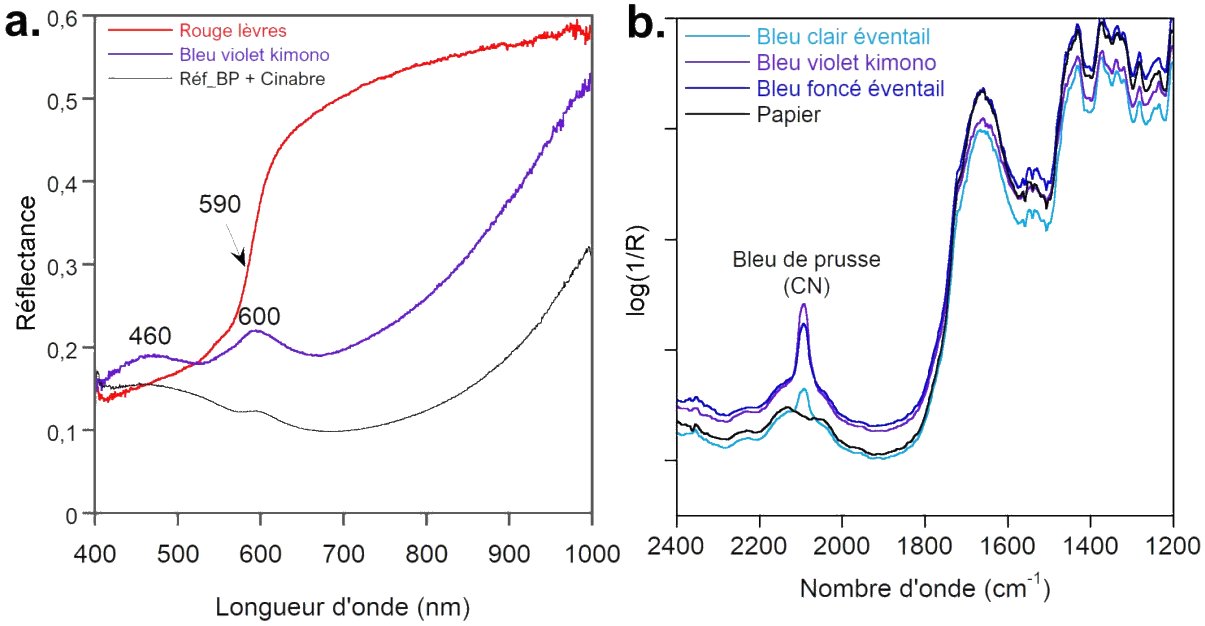


Figure A. 87. a. Spectres HSI VNIR enregistrés sur les zones rouge et bleu violet ; b. Spectres pFTIR enregistrés sur le papier et les bleus de l'estampe 49445_Utamaro

Figure A. 88. Images HSI VNIR de l'estampe 49445_Utamaro : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

49148_ KORYÛSAI

Brève description

L'estampe 49148_Koryûsai représente la courtisane Mazan de la maison Chôjiya avec les kamuro Utagi et Tasuta (Figure A. 89). Elle a été initialement imprimée entre 1776 et 1781 à partir d'un dessin d'Isoda Koryûsai, conçu dans le cadre de la série *Modèles de mode, dessins de la Nouvelle Année pour les jeunes,* comme l'estampe 49572_Koryûsai. Il s'agit de la seule estampe imprimée du corpus sur du papier *chirimen*. Ce papier, produit à partir de l'ère Meiji, est un papier crêpé obtenu après l'impression des couleurs par un procédé, appelé *momidai,* qui froisse le papier [Almazán, 2014]. Il s'agit donc d'une réimpression tardive, datant de la fin du XIX^e^ siècle.

Résultats analytiques

Résultats en bref

La palette de cinq pigments identifiés correspond aux pigments dont l'usage est attesté durant la seconde moitié du XIX^e^ siècle : bleu de Prusse, cochenille, vermillon, orpiment et ocre jaune.

Plusieurs mélanges :

- *Bleu de Prusse + orpiment*
- *Cochenille + vermillon*

Superposition de plusieurs couches colorées :

- *Ocre jaune < Bleu de Prusse*

Plusieurs teintes de bleu ont été imprimées : sur le kimono de la courtisane (*obi* et plis du kimono), sur les kimonos des *kamuro* (bleu foncé) et sur le kimono de l'homme (bleu grisâtre). Dans tous les cas, la bande en moyen infrarouge vers 2090 cm^{-1} est observée permettant l'identification du bleu de Prusse (Figure A. 90). Pour le bleu foncé des vêtements des *kamuro*, de l'orpiment a été ajouté au bleu de Prusse (identification d'arsenic par XRF) [Mounier *et al.*, 2018]. En ce qui concerne le bleu grisâtre du kimono de l'homme, le doublet caractéristique de l'indigo à 1480 et 1460 cm^{-1} est également identifié. La présence du bleu de Prusse peut également être suspectée sur les spectres dans le visible avec un maximum d'absorption vers 450 nm, excepté pour le spectre du bleu grisâtre du kimono de l'homme, décalé à 550 nm. Ce décalage confirme l'utilisation d'un mélange et non de bleu de Prusse seul. La signature de l'indigo n'est pas observée. Cela s'explique puisque nous avons démontré que dans certaines

proportions de mélange de bleu de Prusse et d'indigo (si le bleu de Prusse est présent en forte quantité ou s'il y a très peu d'indigo), la signature du bleu de Prusse domine et cache celle de l'indigo (voir partie III.2.b.iii). L'aspect grisâtre pourrait également laisser penser à l'emploi de noir dans le mélange. Cependant, les images IRFC ne le confirment pas puisque le bleu du kimono apparaît violet comme les autres zones obtenues à partir de bleu de Prusse (Figure A. 91).

Les zones vertes sont également réalisées à partir de bleu de Prusse (bande vers 2090 cm^{-1}). Le vert peut être obtenu par mélange avec un jaune ou par superposition d'une couche jaune et d'une couche bleue. Ce deuxième procédé a certainement été choisi pour réaliser l'impression de l'*obi* de la courtisane comme observé sur l'image 2.1 (Figure A. 89). Des zones jaunes et bleues sont visibles sur les images enregistrées avec le microscope (Figure A. 89. Images 2.2 et 3.2).

Le spectre MIR du jaune enregistré sur l'un des carreaux jaunes de la ceinture du kimono de l'enfant au premier plan présente les bandes caractéristiques de la kaolinite entre 3700 et 3600 cm^{-1}, et, inversées, à 540 et 475 cm^{-1} (Figure A. 90), ainsi que dans le visible (maximum d'absorption à 565 nm). Il s'agit d'un minéral accessoire présent dans l'ocre, comme le quartz [Miliani *et al.*, 2012a]. Ces mêmes bandes ont été observées pour le vert de *l'obi* de la courtisane.

De la cochenille a été identifié dans le rouge du kimono de la courtisane (maxima d'absorption à 530 et 570 nm) en mélange avec du vermillon (Figure A. 92), dont la présence a été confirmée par XRF (détection de Hg) [Mounier *et al.*, 2018].

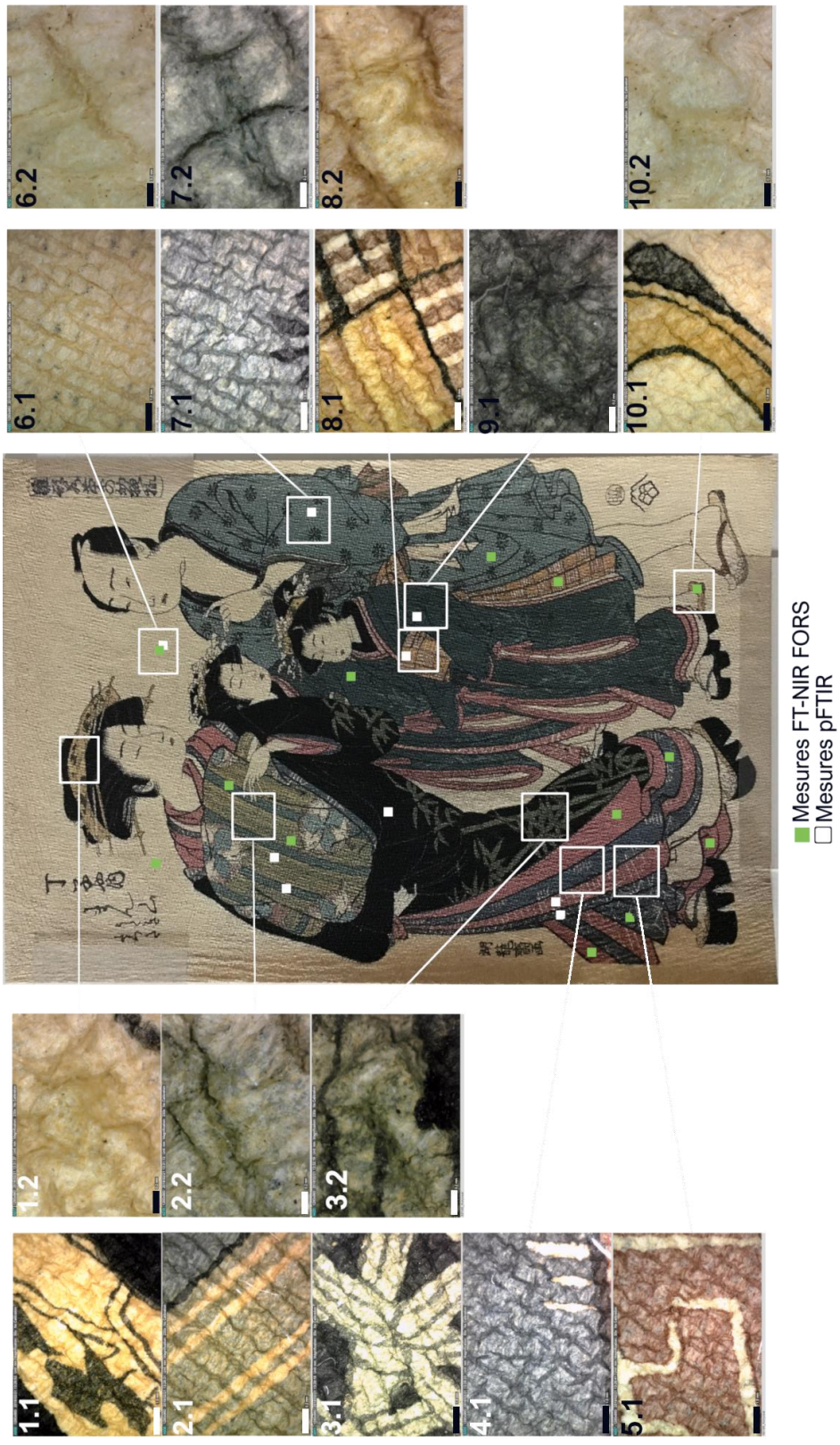


Figure A. 89. 49148_Koryusai, emplacement des points de mesures en infrarouge et des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x55 (barre échelle = 1 mm) et x230 (barre d'échelle = 0,2 mm)

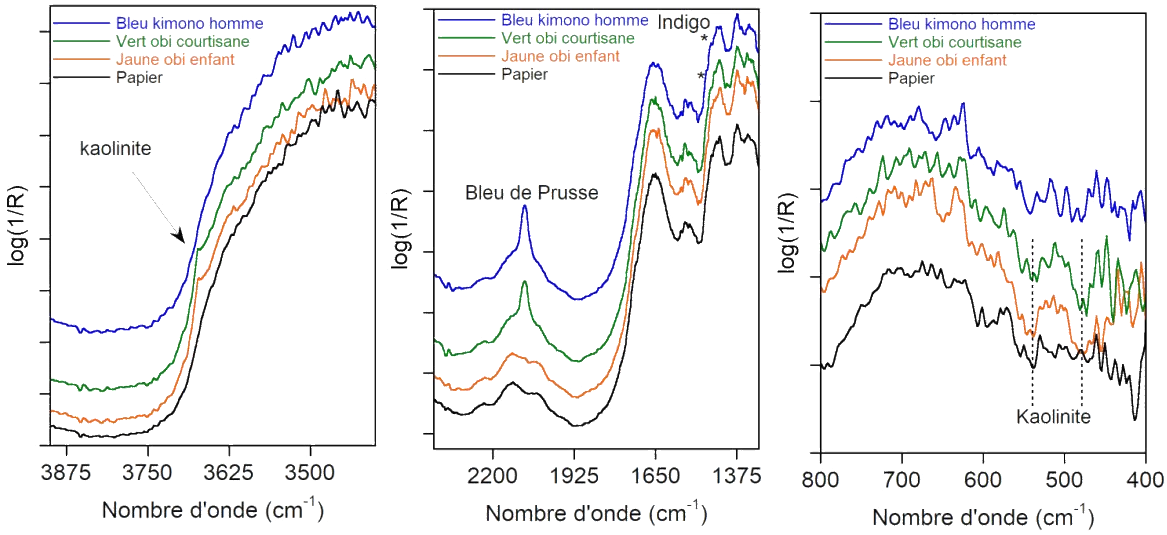


Figure A. 90. Spectres MIR des zones jaunes, bleues et vertes de l'estampe 49148

Figure A. 91. Images HSI VNIR de l'estampe 49148_Koryûsai : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

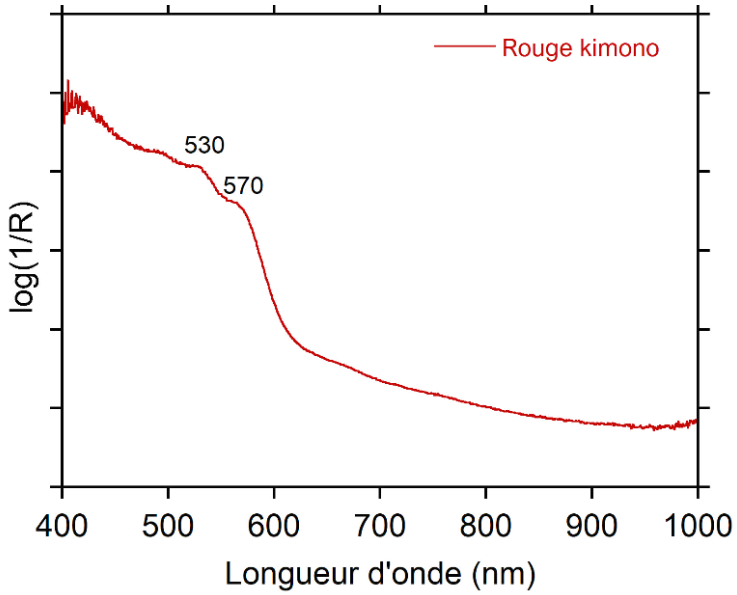


Figure A. 92. Spectre HSI VNIR du rouge du kimono de la courtisane

49887_CHIKANOBU

Brève description

Le triptyque, signé par Yôshû Chikanobu et daté de 1880, fait partie du genre *kaika-e*, ou images de la société Meiji. Ces images mettent en jeu une nouvelle iconographie autour de la représentation des dirigeants de l'ère Meiji, et notamment de l'empereur. L'estampe figure l'empereur, vêtu d'un uniforme à l'occidentale, entouré de membres de la cour impériale (panneaux gauche et central), assistant à une pièce de théâtre nô, la danse du lion Shakkyô (panneau droit) (Almazán, 2011) (Figure A. 93). Le triptyque est d'ailleurs intitulé *Illustration de la vraie audition impériale de Shakkyô*. L'objectif de ces images est d'évoquer les nouvelles idées en cours à l'ère Meiji de modernisation, de progrès et d'occidentalisation, ici à travers la représentation de la classe dirigeante, mais également l'usage de nouvelles teintes de rouge et de violet, très vives, contrastant fortement avec les teintes employées dans les estampes plus anciennes.

Résultats analytiques

Résultats en bref

Rupture dans la palette de pigment et colorant employé : bleu de Prusse, orpiment, jaune organique (?), rouge à l'aniline, éosine, violet de méthyle.

Utilisation de nombreux mélanges :

- *Bleu de Prusse + orpiment*
- *Violet synthétique + bleu de Prusse*
- *Violet synthétique + éosine + bleu de Prusse*

La palette chromatique tranche franchement avec les estampes étudiées précédemment. Les couleurs employées restent les mêmes (rouge, bleu, vert, jaune, violet dans une certaine mesure), mais sont plus vives, plus saturées.

Comme pour toutes les estampes imprimées après 1830, que nous avons étudiées, les zones bleues, grises et vertes sont obtenues à partir de bleu de Prusse. Elles apparaissent violettes en IRFC et dans différentes teintes de jaune en SWIRF (Figure A. 94) et les spectres MIR présentent la bande caractéristique du pigment bleu à 2090 cm^{-1} (Figure A. 95). Le pigment ou colorant jaune n'a pas été identifié.

Les autres couleurs (violets, parme, rouge, rose) contiennent systématiquement un, ou plusieurs colorants synthétiques. Dans le cas des rouges et des violets, la présence de pigments à l'aniline est identifiée par la bande infrarouge à 1590 cm^{-1} (Figure A. 95).

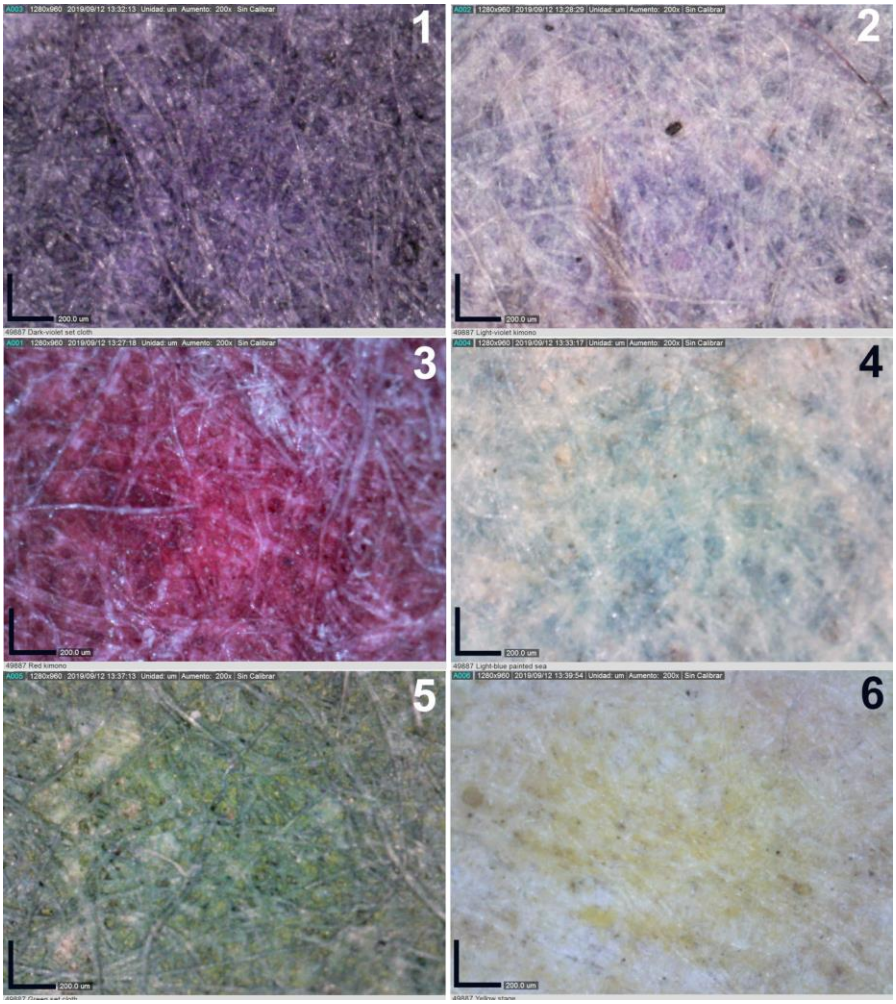


Figure A. 93. 49887_Chikanobu, localisations des points de mesures en pFTIR et des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite (grossissement x 200 - barre d'échelle = 0,2 mm, © J. Pérez Arantegui). Les spectres en HSI SWIR et VNIR ont été extraits aux mêmes localisations.

Figure A. 94. Images hyperspectrales VNIR et SWIR de l'estampe 49887_Chikanobu : a. image RGB (650, 540, 450 nm) (HSI VNIR IQ) ; b. image IRFC (900, 650, 540 nm) (HSI VNIR IQ) ; c. images SWIRFC (FC1, 4058, 5141, 9940 cm-1) (HSI SWIR)

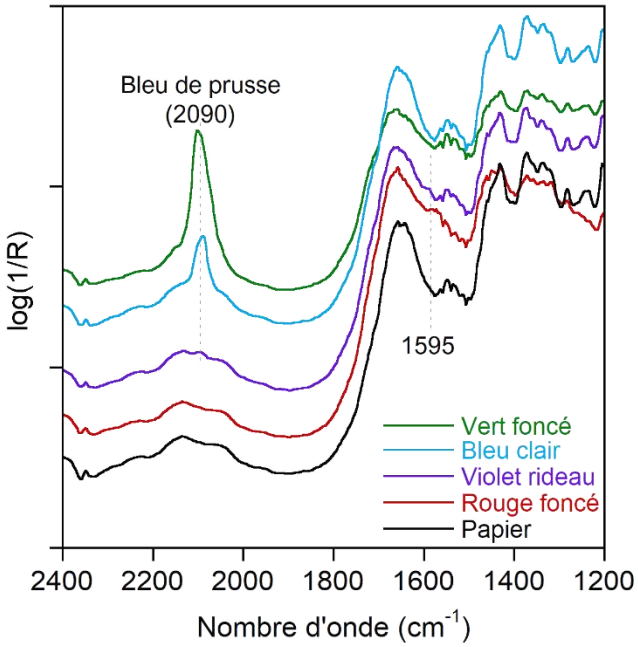


Figure A. 95. Spectres pFTIR des différentes zones analysées sur le triptyque 49887_Chikanobu

Leur discrimination a été possible grâce à la spectroscopie de réflectance dans le visible. Le rouge foncé est omniprésent sur les trois panneaux du triptyque. Le point d'inflexion à 610 nm correspond à la signature des deux fuchsines de référence (Figure A. 96. a). Il n'est pas possible d'en dire plus avec les méthodes d'analyse à notre disposition.

Les violets sont également le produit d'un mélange impliquant du bleu de Prusse (bande à 2090 cm^{-1}, de faible intensité indiquant la présence du pigment en petite quantité, Figure A. 95) et un violet synthétique à l'aniline. Le spectre dans le visible présente un maximum d'absorption à 580 nm et un point d'inflexion à 670 nm qui correspond aux spectres de référence du violet de méthyle et du violet de cristal (maximum de réflectance à 450 nm, maximum d'absorption à 580 nm et point d'inflexion à 650 nm) (Figure A. 96. b)[126], le léger décalage du point d'inflexion vers les longueurs d'onde élevées pourrait être due à la présence du bleu de Prusse qui absorbe fortement entre 650 et 800 nm. Selon la chronologie d'introduction des divers colorants synthétiques au Japon établie par Cesaratto *et al.* (2018), le violet de méthyle est introduit en 1866 (inventé en 1861) et le violet de cristal en 1882. Le triptyque étant daté de 1880, il pourrait donc s'agir de violet de méthyle.

[126] Violet de méthyle et violet de cristal présentent les mêmes signatures en visible, empêchant leur discrimination.

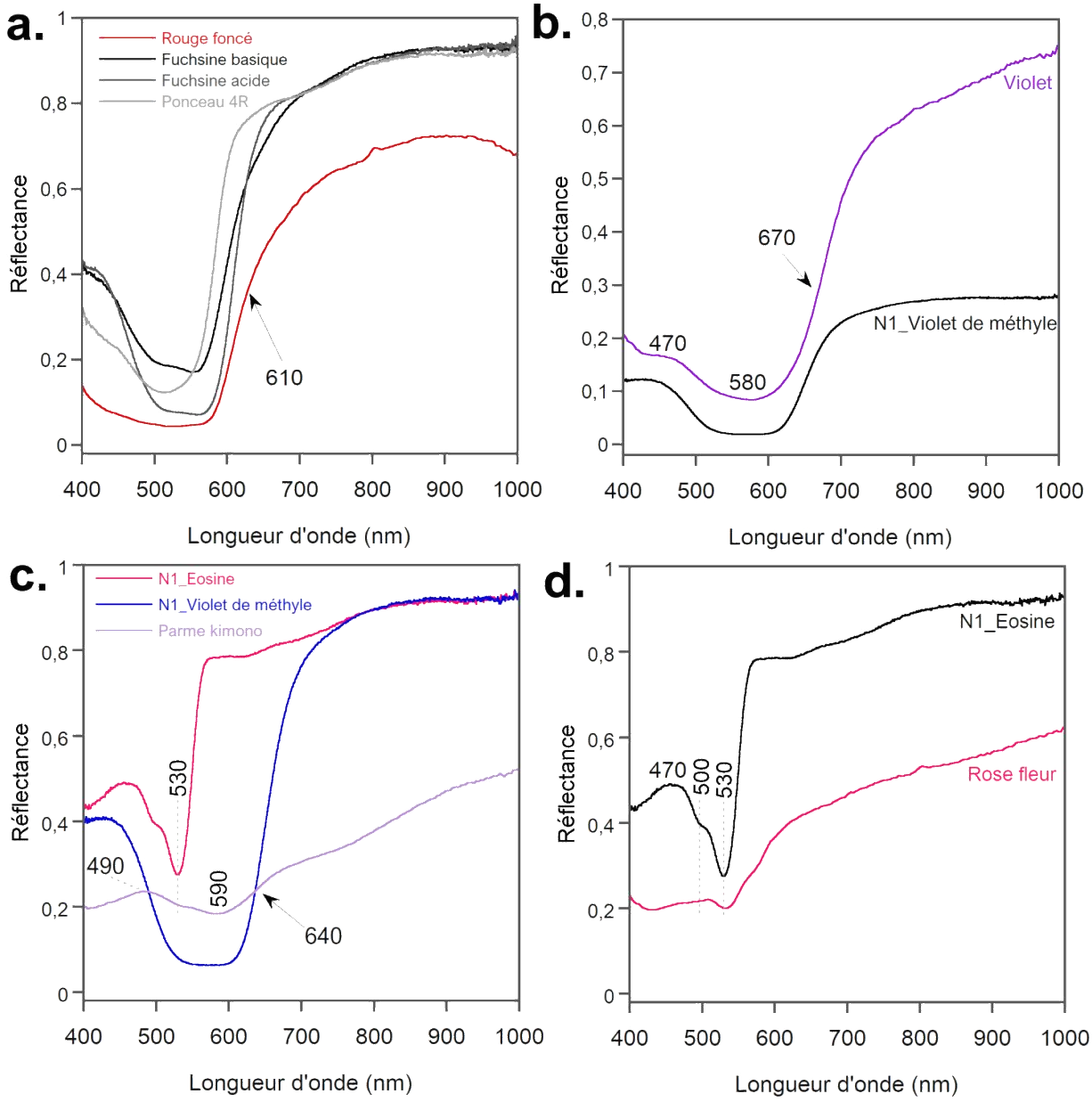


Figure A. 96. Spectres HSI VNIR IQ des zones de l'estampe 49887_Chikanobu contenant des colorants synthétiques : a. rouge ; b. violet ; c. Parme ; d. rose

La couleur parme apparaissant sur quelques kimonos de dame de la cour impériale est un mélange de bleu de Prusse (maximum de réflectance à 490 nm associé à une absorption PIR entre 10 000 et 9000 cm^{-1} et une bande à 2090 cm^{-1}), d'éosine (maximum d'absorption à 530 nm et point d'inflexion) et sans doute d'un violet synthétique à l'aniline (violet de méthyle, violet de cristal, maximum d'absorption à 590 et point d'inflexion à 640 nm) (Figure A. 95 et Figure A. 96. c). Ce mélange se distingue clairement des autres zones colorées en IRFC puisque ces impressions apparaissent dans des tons orangés tandis que sur l'image SWIRF elles sont vert pâle (mélange de bleu de Prusse – jaune – et d'un ou plusieurs composés organiques – bleu) (Figure A. 94).

Le rose vif utilisé pour figurer les fleurs encadrant la scène est de l'éosine, identifiable grâce aux maxima d'absorption caractéristiques à 490 et 530 nm (Figure A. 96. d). Le spectre présente un léger décalage de bande par rapport au spectre de référence de l'éosine, ainsi qu'un point d'inflexion à 570 nm laissant penser à la présence d'un second composé qu'il n'a pas été possible d'identifier.

49861_YOSHITOSHI

Brève description

L'estampe n° 49861 est la seule signée par Tsukioka Yoshitoshi conservée dans la collection F. Torralba. Yoshitoshi a été l'élève d'Utagawa Kuniyoshi et est considéré comme l'un des artistes d'*ukiyo-e* majeur de l'ère Meiji (Hinohara, 2015). Il a réalisé de nombreuses séries comme les *Cent Aspects de la lune*, publiée entre 1885 et 1891.

L'estampe de la collection, imprimée en 1886, appartient à cette série. Elle représente le poète Minamoto no Tsunenobu (1016-1097), dont un poème est rappelé dans le cartouche carré [Almazán, 2011][127] (Figure A. 97). Le poète est assis dans la partie inférieure de l'estampe, à côté d'une lampe, et regarde vers l'arrière. Son regard se dirige vers une scène onirique où se distingue la jambe d'un démon et une bande de tissu bleu au motif vert. Au loin, la lune, élément central de cette série, se dégage des nuages gris.

Résultats analytiques

Résultats en bref

L'estampe est complexe et met en œuvre de nombreux matériaux, en plus de l'encre noire : un pigment bleu (bleu de Prusse), deux pigments jaunes (orpiment et gomme-gutte), au moins deux pigments rouges (rouge synthétique et vermillon), un colorant synthétique violet (violet de méthyle ou violet de cristal) et sans doute des oxydes de fer.

Plusieurs mélanges sont identifiés :

- *bleu de Prusse et orpiment*
- *bleu de Prusse et violet synthétique*
- *rouge synthétique (azoïque) + sulfate de baryum*

Cette estampe présente une palette chromatique assez complexe, imprimée sur un papier apprêté au *dosa* (bande à 1550 cm^{-1} présente sur tous les spectres MIR). Au moins une dizaine de teintes a été dénombrée, variations de six couleurs de base (jaune, rouge, marron, vert, bleu, gris). La technique du dégradé a également été mise en œuvre pour matérialiser la lune et la transition entre le sol ou est assis Minamoto Tsunenobu et la scène, sorte de vision, du ciel lunaire, et pour le bleu de vêtement du poète.

[127] The British Museum, « Tsunenobu 経信 », catalogue en ligne, URL : Catalogue en ligne du British Museum (consulté le 12/09/19)

Pour les bleus et les verts, du bleu de Prusse a été identifié grâce à ses bandes dans l'infrarouge (2090 cm^{-1} et large absorption entre 8000 et 10 000 cm^{-1}) (Figure A. 98.b). Il a été utilisé en mélange pour obtenir les teintes vertes et de bleu violacé du kimono, zones qui apparaissent violettes en IRFC (Figure A. 99). Pour le vert, la détection de soufre et d'arsenic a permis de confirmer l'emploi d'orpiment, dont les particules jaunes sont observables sur les photomicrographies (Figure A. 97. Images 2.2 et 6.1). Le jaune d'orpiment a également été utilisé pour imprimer les motifs géométriques et les volutes jaunes sur le kimono du poète (les particules jaunes sont visibles sur ces zones sur la Figure A. 97. Image 5.1).

Pour le bleu violacé, le composé en mélange avec le bleu de Prusse est complexe à identifier. En effet, seules des informations dans le visible ont été obtenues[128]. Nous relevons un maximum d'absorption à 585 nm et un point d'inflexion à 620 nm (Figure A. 98.a). Ces caractéristiques ne correspondent pas à un rouge de notre base de données qui aurait pu être utilisé en mélange avec le bleu pour obtenir un violet. Les violets synthétiques (violet de méthyle et violet de cristal) présentent une large absorption centrée vers 580 nm associée à un point d'inflexion à 650 nm, ce qui pourrait correspondre à l'allure de spectre sur le bleu violacé (Figure A. 98.a). Les images en IRFC sont cohérentes avec cette attribution puisque les zones bleues violacées y apparaissent dans une teinte de marron (Figure A. 99), entre le violet (bleu de Prusse) et l'orange (violets synthétiques, voir Figure III.33).

L'emploi de ces nouveaux matériaux a également été constaté pour le rouge foncé du kimono qui serait un rouge synthétique (bande à 1590 cm^{-1} en moyen infrarouge, Figure A. 100). Le spectre en réflectance présente un point d'inflexion à 610 nm. Cependant, la présence d'un tel composé est suspectée par l'identification, uniquement dans ce cas, de baryum et de soufre par XRF, probablement dus à l'emploi de sulfate de baryum ($BaSO_4$). Ce composé inorganique blanc est connu pour avoir été utilisé comme substrat ou charge inorganique dans les encres lithographiques au XIX^{e} siècle. Son ajout dans les colorants en tant que charge permet d'en modifier la teinte et d'en augmenter l'opacité [Cesaratto *et al.*, 2018 ; Cesaratto *et al.,* 2017]. Le sceau rouge en bas à gauche de l'estampe a été imprimé avec du vermillon (point d'inflexion à 585 nm, qui présente un léger décalage certainement dû à la présence du papier à proximité, sur le spectre en visible).

[128] La taille des zones à analyser était plus petite que la résolution spatiale du pFTIR. Il n'a donc pas été possible de faire des mesures sur les détails du kimono en moyen infrarouge.

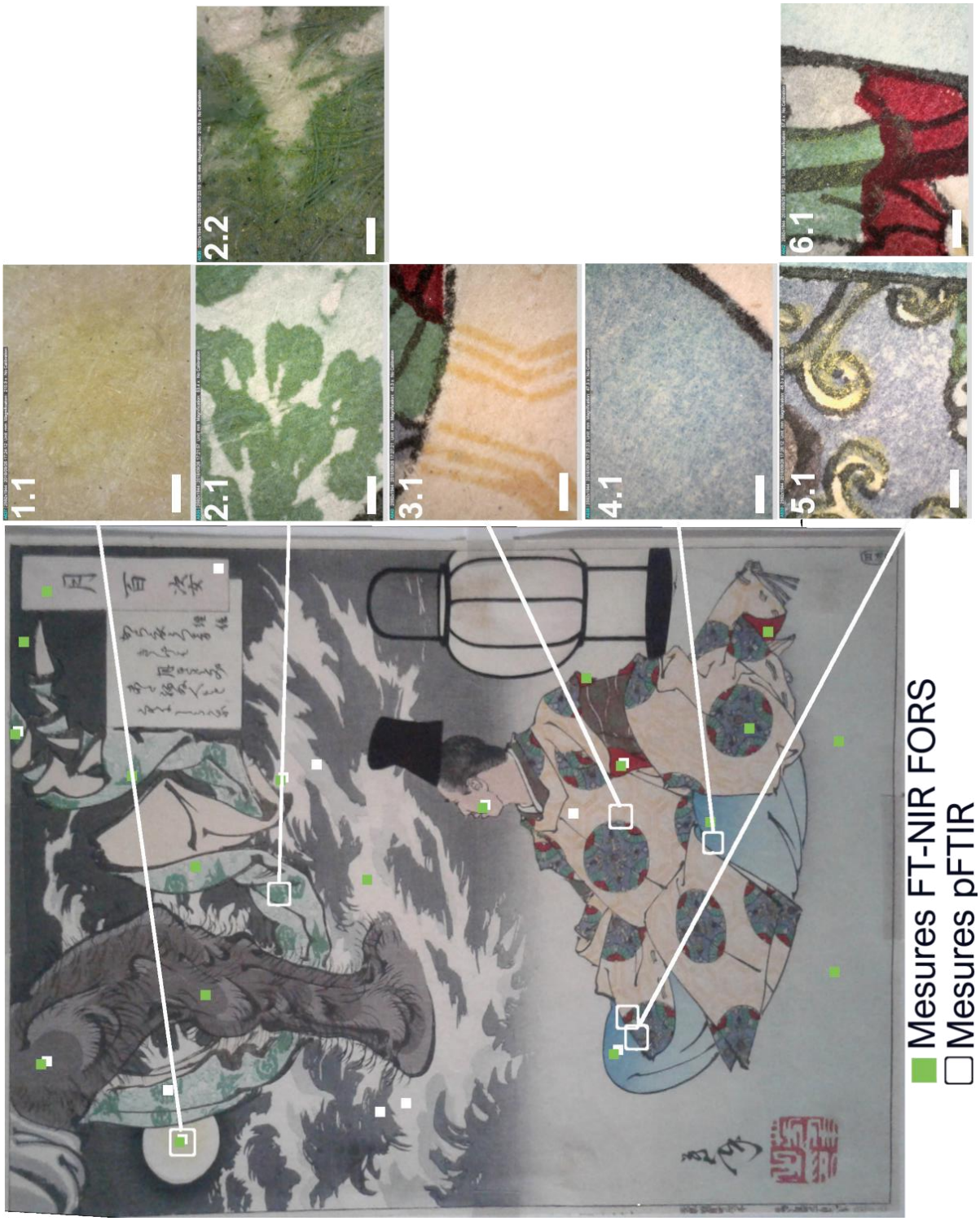


Figure A. 97. 49861_Yoshitoshi, emplacement des points de mesures et des emplacements des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x50 (barre échelle = 1 mm) et x130 (barre d'échelle = 0,2 mm)

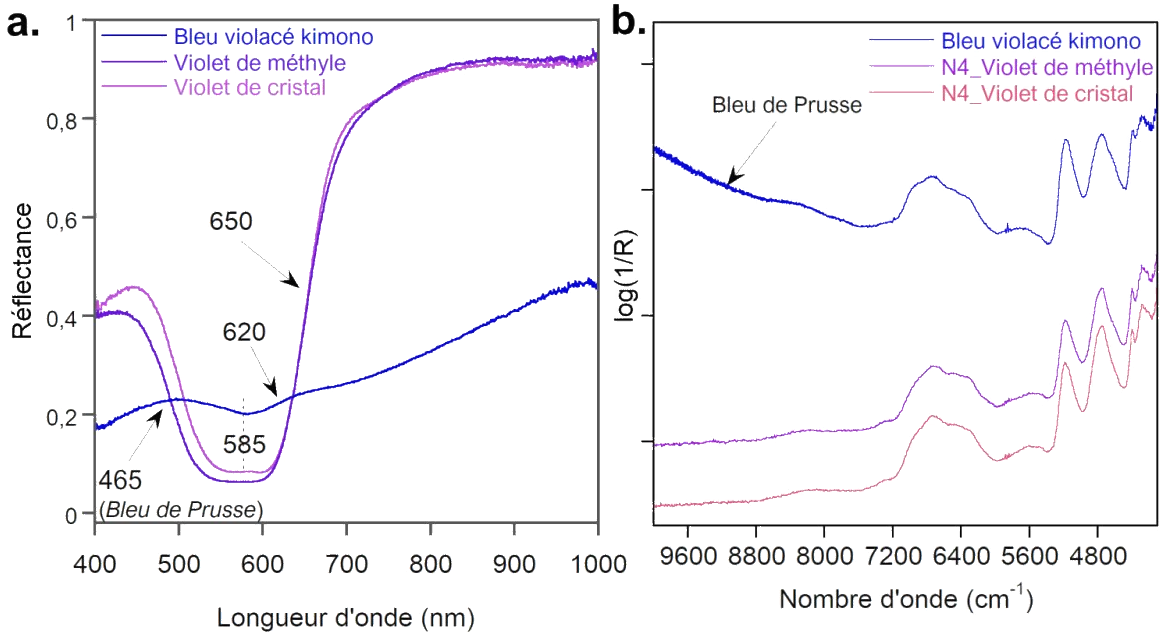


Figure A. 98. a. Spectre HSI VNIR du bleu violacé du kimono (49861_Yoshitoshi) comparé aux spectres de référence du violet de méthyle et du violet de cristal (N1) ; b. Spectre FT-NIR FORS du même bleu violacé comparé aux spectres de référence du violet de méthyle et du violet de cristal (N4)

Figure A. 99. Images HSI VNIR de l'estampe 49861_Yoshitoshi : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

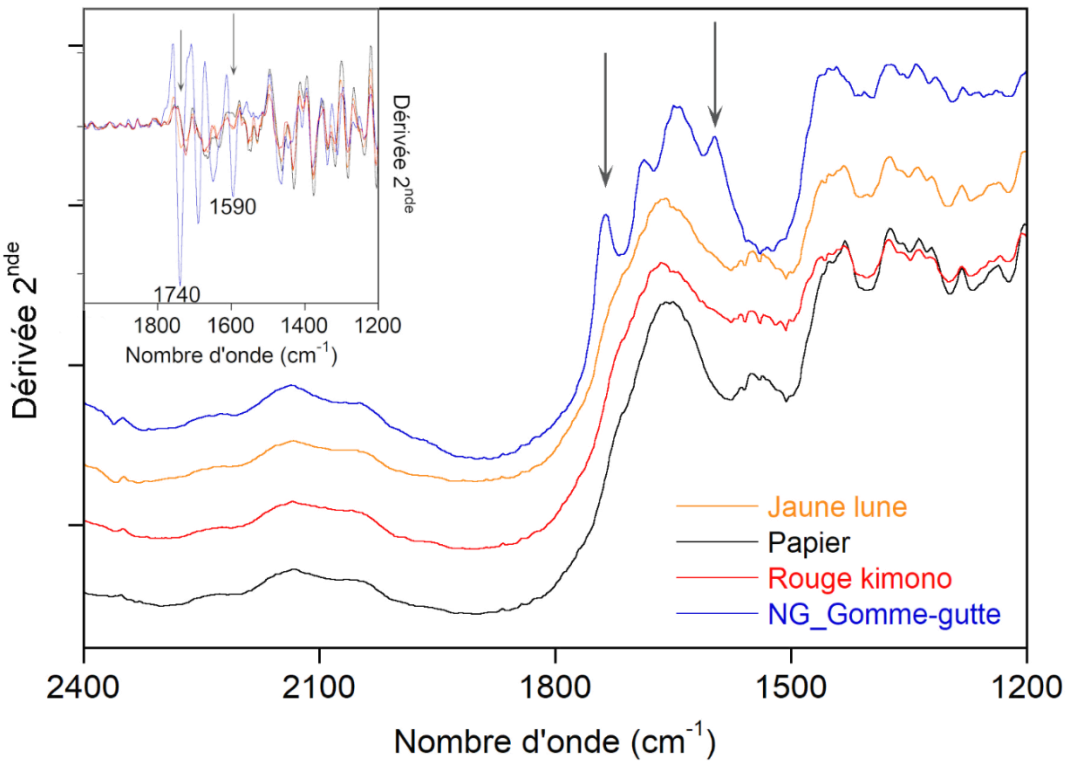


Figure A. 100. Spectres pFTIR bruts et dérivée seconde (Algorithme de Savitzky-Golay, polynôme d'ordre 2, fenêtre de 15 points, encart) des spectres pFTIR du jaune de la lune, du rouge kimono et du papier de l'estampe 49861_Yoshitoshi et du spectre de référence du dépôt de gomme-gutte (NG)

L'identification du marron et du rouge pâle du visage du poète reste hypothétique. Les données de la spectroscopie infrarouge ne fournissent pas d'indication tandis que les spectres dans le visible n'ont pu être attribués à un matériau colorant en particulier. Ces résultats combinés à l'identification de fer en XRF pourraient indiquer l'emploi d'oxydes de fer. Dans le cas du marron, de l'arsenic a également été détecté, ce qui indique la présence de traces de sulfure d'arsenic (orpiment ?). Du noir a également pu être ajouté, puisque le marron apparaît gris en IRFC (Figure A. 99).

Concernant les jaunes, l'orpiment a été identifié en mélange pour le vert et seul pour les motifs du kimono de l'homme. Un deuxième jaune de nature organique a, quant à lui, été employé pour réaliser le jaune plus pâle de la lune. Les données dans le moyen infrarouge (après post-traitement) ont permis de distinguer les bandes spécifiques de la gomme-gutte de celles du papier à 1740 et 1598 cm^{-1} (liaison C=O de l'acide gambogique) (Figure A. 100). L'usage de ces deux jaunes n'est pas le même : l'orpiment permet d'obtenir des teintes de jaune plus franches (motif du kimono) et des mélanges (pratiques observées sur de nombreuses estampes du corpus) tandis que, dans ce cas, la gomme-gutte permet d'obtenir un jaune plus pâle, plus fondu.

49770_SHUNTEI

Brève description

Le triptyque référencé sous le numéro d'inventaire 49770 est issu d'un livre illustré conçu par Myagawa Shuntei. Il a pour thème la représentation des *Beautés des douze mois*. Douze triptyques se succèdent, montés suivant le format *orihon* et reliés en accordéon. Ils correspondent à chaque mois de l'année et mettent en scène de belles femmes (*bijin*) de la nouvelle classe bourgeoise de l'ère Meiji, dans diverses activités. Le triptyque étudié est celui évoquant le mois de janvier et s'intitule *Hago* (Figure A. 101). Ce titre fait référence à un jeu, *hanetsuki*, pratiqué lors de la saison du Nouvel An. Similaire au badminton, il est joué par les jeunes filles japonaises. Le *hago* doit être maintenu en l'air à l'aide de raquette en forme de pelle (*hagoita*). Le livre a été imprimé entre 1898 et 1899 par l'éditeur Matsuki Heikichi (1971-1931), propriétaire de Daikokuya, Tokyo [Pérez Arantegui *et al.*, 2018]. Destiné à un public d'amateurs, le plus grand soin a été accordé à son impression avec des matériaux luxueux : nombreuses couleurs et encres métalliques, divers effets (dégradé bokashi, gaufrage du papier *karakuzi*) [Almazán, 2011 ; Almazán, 2010].

Résultats analytiques[129]

Résultats en bref

Utilisation de pigment et colorants pour la plupart synthétiques : bleu de Prusse, violets à l'aniline, rouge azoïque, éosine, peut-être orpiment.

Excepté pour certaines couleurs franches comme le bleu de Prusse, le rose d'éosine ou le rouge azoïque, employés seuls, toutes les autres teintes sont le produit de mélanges plus ou moins complexes de colorants et pigments, dont le bleu de Prusse est presque systématiquement le dénominateur commun.

Comme cela a été dit précédemment, ce livre illustré a fait l'objet de beaucoup de soin dans son impression. La technique du *bokashi* est employée presque une dizaine de fois (kimonos des femmes et du petit personnage en l'air, fondu du ciel et du sol, paupières ornées de rose des personnages, cartouche rouge). Des matériaux onéreux sont mis en œuvre comme des pigments métalliques (zones grises brillantes, voir l'image 7.1 par exemple, Figure A. 101). En plus, de nombreuses couleurs sont employées : jaune, rouge, rose, violet, bleu, vert.

[129] *Remarques préliminaires* : les analyses en MIR n'ont pu être réalisées, car le livre illustré contenant le triptyque devait obligatoirement rester en position horizontale pour des raisons de conservation. Le système de support du spectromètre n'était pas adapté à cette configuration.

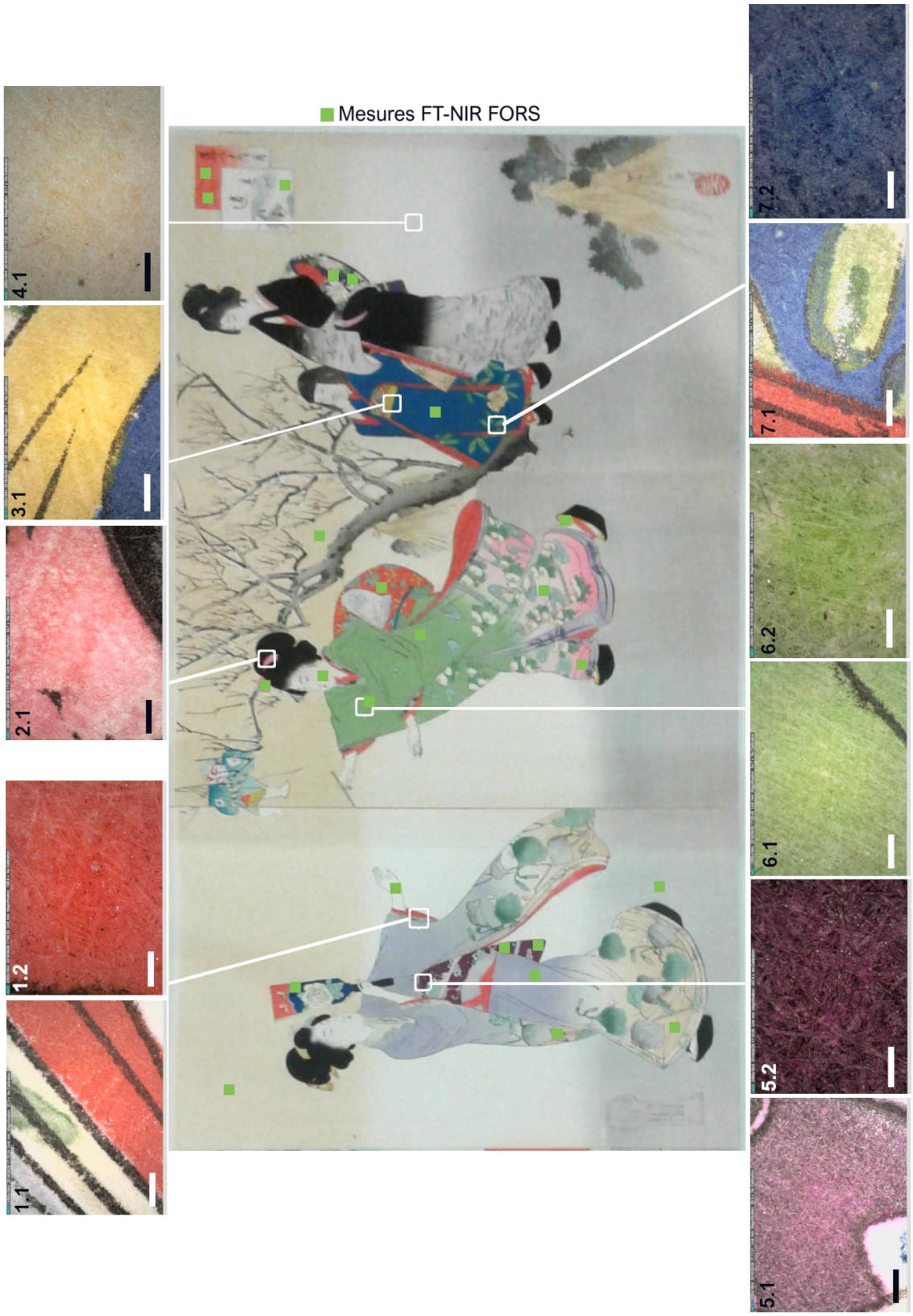


Figure A. 101. 49770_Shuntei, emplacement des points de mesures et des emplacements des images enregistrées avec le microscope digital DinoLite. Pour les images au microscope, les numérotations .1 et .2 indiquent le grossissement à respectivement x64,5 (barre échelle = 1 mm) et x197 (barre d'échelle = 0,2 mm)

Les résultats analytiques sur ce triptyque en imagerie hyperspectrale dans le visible et en spectroscopie PIR ont mis en évidence une palette presque exclusivement composée de pigments et colorants synthétiques, pour la plupart importés, initialement, d'Occident.

Comme pour les autres estampes postérieures aux années 1820, le bleu de Prusse a été employé pour imprimer les zones bleues et vertes (maximum de réflectance entre 450 et 470 nm, absorption entre 10 000 et 8000 cm^{-1} et à 4220 cm^{-1} en PIR) (Figure A. 102, Figure A. 103. a). Elles apparaissent dans diverses teintes de violet (clair à foncé, presque noir) sur les images IRFC (Figure A. 104). Pour les verts, il s'agit d'un mélange avec de l'orpiment (Figure A. 103. a).

Les jaunes présentent tous une signature semblable en visible avec une forme sigmoïdale, composée de deux points d'inflexion à 480 et 560 nm (spectres non montrés). Il pourrait s'agir d'un mélange d'orpiment avec un composé non identifié, peut-être un autre sulfure d'arsenic (réalgar) comme cela a été proposé par Pérez-Arantegui *et al.* (2018).

Ce triptyque est dominé par les teintes rose, parme et violette présentes dans les kimonos des trois femmes. Elles ont été obtenues à partir des colorants synthétiques modernes, importés une vingtaine d'années avant l'impression du livre. Le rose vif observé sur le kimono du personnage du panneau central est de l'éosine, reconnaissable à son spectre très caractéristique dans le visible présentant deux maxima d'absorption à 500 et 540 nm (Figure A. 103. c). Pour les autres impressions, il s'agit systématiquement de mélanges.

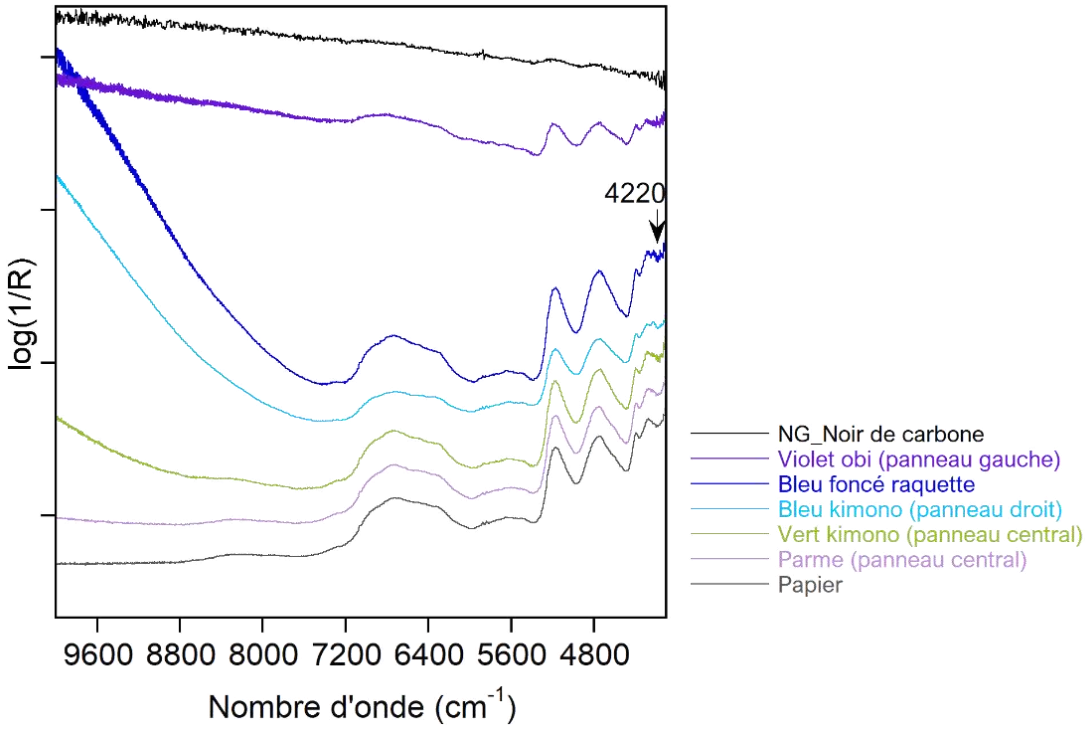


Figure A. 102. Spectres FT-NIR FORS enregistrés sur les zones bleues, vertes et violettes de l'estampe 49770_Shuntei

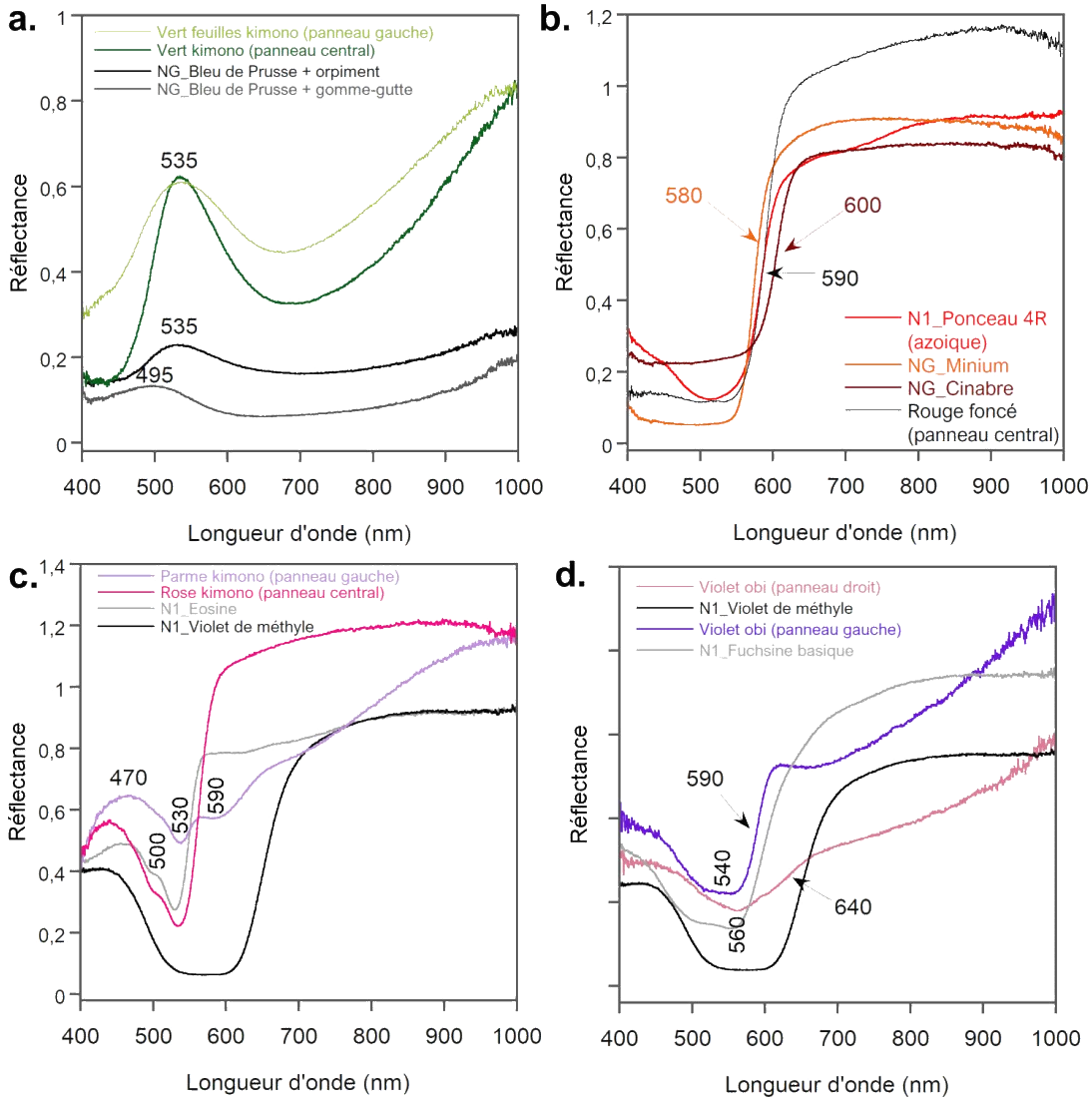


Figure A. 103. Spectres HSI VNIR pour les diverses zones colorées de l'estampe 49770_Shuntei : a. bleu-vert, b. rouges, c. rose, d. violet

La couleur parme, que l'on retrouve sur les trois panneaux, est un mélange de bleu de Prusse (maximum de réflectance à 470 nm associé à une absorption PIR entre 10 000 et 8000 cm^{-1}, Figure A. 102), d'éosine (maximum d'absorption à 530 nm et point d'inflexion à 550 nm) et sans doute d'un violet synthétique[130] (maximum d'absorption à 590 et point d'inflexion à 625 nm) (Figure A. 103. c). Mise à part la bande spécifique de l'éosine, les caractéristiques de ce spectre sont assez proches de celui du mélange de bleu de Prusse et de violet synthétique enregistré sur le bleu violacé sur l'estampe 49861_Yoshitoshi (Figure A. 98.a), ce qui se retrouve également en IRFC puisque ces impressions apparaissent dans des tons orangés (Figure A. 104).

[130] Violet de méthyle et violet de cristal présentent les mêmes signatures en visible, empêchant leur discrimination.

Les spectres dans le visible des violets enregistrés sur les panneaux de droite et de gauche indiquent deux compositions différentes malgré une teinte similaire[131]. Dans les deux cas, il s'agit de mélanges. Pour le panneau de gauche, du bleu de Prusse et de la fuchsine[132] aurait été employés, associés à un troisième composé, sans doute un violet synthétique. Pour le panneau de droite, le mélange est basé sur la présence de violet synthétique associé à un autre composé non identifié. Leur apparence colorée est la même, mais le mélange diffère.

Les violets, si vifs et saturés à l'époque Meiji (voir l'estampe 49887_Chikanobu, Figure A. 93), sont ici subtilement nuancés en plusieurs teintes. Excepté pour l'éosine et le rouge azoïque utilisés seuls, les autres couleurs obtenues à partir de colorants synthétiques sont des mélanges de deux à trois couleurs différentes. L'étude de ce panneau montre également que pour une même teinte, des mélanges différents pouvaient être mis en œuvre.

Figure A. 104. Images HSI VNIR du triptyque 49770_Shuntei : a. image RGB (650, 540, 450 nm) et b. image IRFC (900, 650, 540 nm)

[131] Les spectres FT-NIR FORS présentent une forte absorption sur toute la gamme, à l'instar du noir de carbone, atténuant en partie l'intensité des bandes du support papier).

[132] Fuchsine acide et fuchsine basique présentent les mêmes signatures en visible. Il n'est donc pas possible de les différencier sur la vase de leur spectre en visible.