

Resumo

Em trabalhos anteriores, estudaram-se os pigmentos azuis e verdes, de manuscritos franceses, por microscopia Raman. Este artigo, para além de incluir os resultados mais relevantes que entretanto foram publicados, propõe uma cronologia para o uso dos pigmentos azuis, índigo, lápis lazúli e azurite. Não foi possível a identificação dos pigmentos verdes em manuscritos dos sécs. X-XI, por microscopia Raman, devido à forte emissão de fluorescência que domina os espectros. São ainda discutidos outros pigmentos verdes, analisados noutros manuscritos, sugerindo-se a possibilidade de se tratar de *verdigris*, dado o seu teor em cobre. ●

Abstract

Blue and green pigments in French manuscripts have been investigated in previous works by Raman microspectrometry. Including the most significant published results, this report reveals a chronological use for the blue pigments, indigo, lapis-lazuli and azurite. Raman microscopy was unable to identify green pigments in X-XI manuscripts, as spectra are dominated by a strong fluorescence. Different green pigments, identified in other manuscripts, are considered. Because of their copper-content, the hypothesis of verdigris is suggested. ●

palavras-chave

IDENTIFICAÇÃO
ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA
PIGMENTOS AZUIS
PIGMENTOS VERDES

key-words

IDENTIFICATION
ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE
PIGMENTS BLEUS
PIGMENTS VERTS

A LA RECHERCHE DES PIGMENTS

CLAUDE COUPRY

Ingénieur honoraire, Centre National de la
Recherche Scientifique (France)

1. UMR CNRS – Université Paris VI – Pierre et
Marie Curie.

A la fois matière et beauté, les pigments illuminent de leurs couleurs les manuscrits. Pour le copiste, le peintre, l'artiste, comptent, avant tout, leur teinte, leur éclat, leur stabilité, souvent leur prix, parfois leur symbolique, rarement leur nature. Au contraire, l'historien va s'intéresser particulièrement à cette dernière caractéristique. Produit naturel ou préparé? S'il s'agit d'un produit naturel, d'où vient-il? Est-il de provenance locale ou a-t-il nécessité un long voyage? Par quelles routes commerciales, traditionnelles ou de tracé récent? Pour un produit fait de main d'homme, par quel(s) procédé(s), à partir de quels composés? Les changements observés dans le choix des pigments utilisés sont d'un grand intérêt et les raisons peuvent en être multiples: produits nouveaux ou artisans novateurs, amélioration ou changement dans les techniques, effets de mode... A la variété des produits, s'ajoutent les possibilités de leur mise en œuvre dans des mélanges aux tons subtils.

Une recherche sur la nature des pigments décorant les manuscrits apparaît ainsi comme riche d'informations pour l'histoire des techniques, du commerce, des pratiques artistiques. Soulignons que les conclusions ont un sens lorsque que les manuscrits sur lesquelles elles s'appuient sont parfaitement datés et localisés. La collaboration entre historiens de l'art et analystes est indispensable pour l'intégration des résultats dans une problématique historique.

Notre propos n'est pas de parcourir l'éventail exhaustif des produits et des palettes utilisés, mais de dresser un bilan simple sur les pigments de deux couches colorées, bleues et vertes, qui témoigne de l'apport et des difficultés de ces études. De même, un nombre restreint de manuscrits, étudiés pour la plupart au Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité¹ (LADIR), est présenté, les plus significatifs pour étayer notre démarche.

Plusieurs approches, correspondant à des niveaux différents d'information, permettent d'étudier les pigments dans les manuscrits médiévaux, L'observation à l'œil nu puis sous microscope est une première étape indispensable alors que son intérêt est souvent sous-estimé. L'appréciation de la forme et de la taille des grains de pigments fournit des éléments de caractérisation. Les produits naturels minéraux, obtenus par broyage de minéraux, de dimensions supérieures au micromètre, présentent des

formes anguleuses alors que les grains du même produit, obtenu par synthèse, sont souvent de forme arrondie et de dimensions inférieures au micromètre. La couleur peut être diffuse ou concentrée dans des particules discrètes. Ainsi, l'orpiment est aisément reconnaissable par ses longues aiguilles jaune brillant. Ces premiers indices peuvent être confrontés à la liste des produits potentiels, fournie par le dépouillement des réceptaires médiévaux, mais de probabilité d'utilisation inconnue. Une autre approche consiste à procéder à une expérimentation: un pigment est préparé, associé à un liant et déposé sur une feuille de parchemin (Roosen-Runge 1967). La teinte obtenue est ensuite comparée à celle de manuscrits mais similitude de teinte ne signifie pas identité des pigments. Une technique photographique innovante (Isacco 2008) a été expérimentée pour l'identification de certains pigments de miniatures indiennes, basée sur l'étude simultanée de clichés en lumière infrarouge, naturelle et ultraviolette. Cependant l'observation, l'exploitation des textes, la reconstitution des produits fournissent des suggestions, non des certitudes (Porter 1995).

2. Travaux réalisés en collaboration étroite avec Marie-Thérèse Gousset, ingénieur à la Bibliothèque nationale de France. Qu'elle trouve ici l'expression de nos remerciements.

Approche analytique

Pour identifier avec certitude les pigments, il est nécessaire d'avoir recours à l'analyse. Le choix de la technique analytique est guidé en fonction de certains critères, dont le plus important est le respect de l'ouvrage. Les techniques physico-chimiques s'imposent alors comme moyen d'investigation. Parmi celles-ci, l'analyse par microspectrométrie Raman (Coupry et al. 1996) présente des caractéristiques particulièrement intéressantes: totalement non-destructive, elle ne nécessite aucun contact entre l'appareil de mesure et la zone analysée. Les données obtenues, le spectre Raman, permettent d'identifier, sans ambiguïté dans la très grande majorité des cas le composé analysé, par comparaison avec des spectres de référence. Néanmoins, deux causes peuvent empêcher l'identification: l'observation Raman ne permet pas de caractériser des bandes avec une intensité suffisante ou lorsqu'un spectre est obtenu, il ne figure pas dans la bibliothèque de références.

L'analyse est faite sur une surface micrométrique (de l'ordre de $10 \mu\text{m}^2$), correspondant à la taille des grains de pigments, sur un micro-prélèvement ou directement *in-situ* sur le manuscrit. Les deux modes expérimentaux ont des avantages et des inconvénients. Les études faites au LADIR² ont été réalisées essentiellement sur des micro-prélèvements, le mode *in-situ* n'ayant utilisé que dans le cas d'un feuillet isolé. Les micro-échantillons sont prélevés à des emplacements choisis avec soin, à la fois sans risque pour le manuscrit et représentatifs de la couche picturale, comme la décharge d'une lettre sur le feuillet en vis-à-vis.

Pigments bleus

Les pigments bleus participent avec une grande fréquence au décor des manuscrits d'où la possibilité d'une large enquête sur des manuscrits d'origine, d'époque, d'importance très variées. Seuls, les manuscrits ayant fait l'objet d'analyses ont été

3. Communication privée.

retenus. Ces pigments ont fait l'objet de recherches sur un groupe de manuscrits écrits au XII^e siècle à l'abbaye de Saint-Pierre de Corbie (Guineau et al. 1986). Une partie importante de la production de son scriptorium est conservée à la Bibliothèque nationale de France, ce qui a permis d'étudier cette production sur une durée d'un siècle. Le bleu est rare dans les premiers manuscrits, très fréquent dans les derniers; pâle ou foncé, il peut avoir une teinte grise. Les prélèvements ont été choisis de façon à explorer au mieux l'éventail des situations: différentes teintes, lettres historiées ou décoration secondaire, pour les lettres filigranées, dans le filigrane ou le corps de lettre, simples lettrines.

Quelque soit la localisation du prélèvement, celui-ci montre sous microscope la présence de grains microscopiques d'un bleu intense et saturé au sein d'une matrice blanche. Quelque soit le grain bleu analysé, un seul produit a été identifié, le bleu de lapis-lazuli, alumino-silicate de sodium polysulfuré. Ce pigment minéral est extrait d'une pierre semi-précieuse, le lapis-lazuli, dont le gisement d'Afghanistan était déjà exploité à l'époque médiévale comme en témoigne Marco Polo dans le Livre des Merveilles. Aucun pigment blanc n'a été mis en évidence, les teintes claires sont obtenues par dilution dans le liant. Par contre, les teintes grises révèlent un mélange de grains très bleus et de particules noires, identifiées comme étant des particules de noir de carbone. Ce résultat atteste de façon formelle la présence de ce pigment bleu en Picardie dès le XII^e siècle. Elle a été confirmée dans une zone géographique plus large, la Bourgogne, dans le scriptorium de l'abbaye de Cîteaux³. Présent dans les manuscrits aux riches couleurs du début du siècle, le bleu de lapis-lazuli y a été également identifié dans la production du milieu du siècle, au décor monochrome en accord avec l'élan ascétique suscité par saint Bernard, qui n'a cependant pas affecté le choix du pigment.

L'enquête se poursuit par l'étude d'un scriptorium sur une période longue (Coupry 1999). Celui de l'abbaye de la Trinité de Fécamp (Normandie) a eu une production importante, bien conservée et bien documentée. Fondée en 658, l'abbaye fut détruite en 842; la vie religieuse y est restaurée avec l'arrivée de chanoines avant 990, suivie par celle de moines clunisiens en 1001. Quatre abbatiats vont se succéder jusqu'en 1139 avec des cycles de grande activité intellectuelle et artistique, en relation avec les centres anglais et les abbayes normandes voisines, dont le Mont-Saint-Michel. L'ensemble des manuscrits de Fécamp de cette période conservés à la Bibliothèque nationale de France a été pris en compte. On observe une utilisation du bleu avec des fréquences différentes, jamais dans plus de dix ouvrages, une seule fois dans quelques-uns jusqu'à très abondamment dans certains. Neuf manuscrits, jugés comme représentatifs de ces différentes périodes, ont été sélectionnés en privilégiant l'abbatiate de Jean d'Alie (1028-1078) en raison de son intérêt artistique et historique. Comme pour l'étude des manuscrits de Corbie, les prélèvements ont été réalisés dans les différents types de lettres et de teintes, les rubriques, ainsi que dans les différentes mains des manuscrits.

Sur l'ensemble des manuscrits, deux pigments bleus ont été identifiés par leurs spectres Raman qui les différencient sans aucune ambiguïté. Un des pigments, l'indigo,

est un produit colorant bleu, naturel pour les époques qui nous intéressent, utilisé pour teindre les textiles. D'origine végétale, il est obtenu à partir de plantes de très nombreuses familles dont le pastel des teinturiers, indigène en France, nommé guède au nord et pastel au sud, cultivé en Normandie et Picardie au Moyen Âge, ou à Toulouse dont il fit la richesse aux XV^e et XVI^e siècles. La molécule responsable de la couleur est l'indigotine. L'indigo n'est utilisé que dans un seul manuscrit de Fécamp, daté de la fin du X^e siècle, à l'exclusion de tout autre pigment bleu, quel que soit la teinte de la couche picturale, bleu franc ou bleu-vert. L'observation ne met pas en évidence des grains d'autres couleurs, qui expliqueraient ces variations, attribuées alors au liant et/ou à une mise en œuvre différente. Le bleu de lapis-lazuli est le pigment bleu présent dans le décor de tous les autres manuscrits. Tout oppose ces deux produits naturels, leur origine et leur structure, organique et végétal pour l'un, minéral pour l'autre, produit localement ou de provenance lointaine, et, malgré l'absence de documents comptables, de prix que l'on peut supposer différents. La présence de pigment bleu peut relever d'un choix du copiste, comme le montrent les manuscrits lat. 2253 et 3776. Les deux mêmes copistes ont participé à leur réalisation, l'un utilise fréquemment le bleu, l'autre jamais.

Ces résultats établissent avec certitude la présence de bleu de lapis-lazuli en Normandie-Picardie pour la période des XI-XII^e siècles. Il importe alors de considérer des manuscrits d'autres origines.

La page de garde d'un recueil des coutumes et franchises de Narbonne, daté de 1221, écrit et conservé à Narbonne, est décorée d'enluminures de qualité médiocre. Les fonds bleus des vêtements, plus sombre pour le manteau de la Vierge que pour la tunique de saint Jean, sont réalisés avec un même et seul pigment, l'indigo, mais avec des concentrations différentes (Cardon 2000, 111). Un tout autre pigment bleu a été identifié dans des manuscrits géographiquement proches et postérieurs. Ainsi, dans un sacramentaire du XIV^e siècle de l'évêché de Carcassonne (sud de la France), une splendide enluminure se déploie sur deux feuillets en vis-à-vis. La robe du Christ présente trois tons de bleu, pour lesquels l'analyse (Cardon 2000, 163) identifie un seul pigment, un produit minéral naturel, l'azurite. Les principaux gisements de ce carbonate basique de cuivre se rencontrent en France, en Italie, à Chypre et surtout en Allemagne d'où son qualificatif d'azur d'Allemagne. Les teintes claires ne sont pas obtenues par dilution mais par ajout d'un pigment blanc, le blanc de plomb. Plus tardivement, dans une Géographie de Ptolémée du XV^e siècle⁴, la surface des océans est peinte avec de l'azurite, ce qui témoigne du large usage de ce pigment.

Des publications d'un très grand intérêt permettent d'étendre notre enquête vers des manuscrits princiers, décorés par des artistes au renom prestigieux soit du début soit de la fin du XV^e siècle. La palette du Livre d'Heures du maréchal Boucicaut, réalisé au début de la décennie 1410, a été analysée (Villela-Petit et al. 2003) par spectrométrie d'absorption par réflexion diffuse dans le visible et par spectrométrie de fluorescence X, deux techniques complémentaires non-destructives. Le bleu de lapis-lazuli éclaire de son éclat les vêtements de la Vierge et des saints tandis que l'indigo est réservé pour les personnages peu nobles, toujours en mélange avec le

4. Paris, BnF lat. 4801, Communication privée.

5. Evangelia, BnF latin 270 f.106v.
6. Sanctorale, BnF latin 1205 f.92v.
7. Vita sancti Wandregisli, BnF Nal 18315 f.24v.

blanc de plomb. La présence de ces pigments a été confirmée dans deux autres manuscrits décorés attribués au Maître de Boucicaut, le Livre des propriétés des choses, de Barthélemy l'Anglais, et le Bréviaire de Châteauroux, dans lequel il intervient aux côtés du Maître de Bedford et du Maître d'Orose, avec des produits bleus similaires pour les trois enlumineurs. A la fin du siècle, la production de Jean Bourdichon s'étend sur plus de trente ans. Trois manuscrits couvrant l'étendue chronologique de son activité montrent par spectrométrie Raman (Trentelman et al. 2008) la présence de bleu de lapis-lazuli dans tous les feuillets analysés. Mais l'artiste a aussi recours à un mélange faisant intervenir l'azurite, principalement dans le manuscrit réalisé au début de sa carrière, avant qu'il devienne peintre officiel de la cour de France. Notons que l'indigo n'a été observé dans aucun des trois manuscrits.

Un rapprochement peut être fait avec la stratigraphie des couches picturales de la chapelle des Moines à Berzé-la-Ville (Bourgogne, France). Cet édifice, construit pour l'abbé Hugues de Cluny dans la deuxième moitié du XI^e siècle, présente des repeints XIV-XV^e siècle. Le pigment de la couche originelle est le bleu de lapis-lazuli, celui de la couche postérieure est l'azurite.

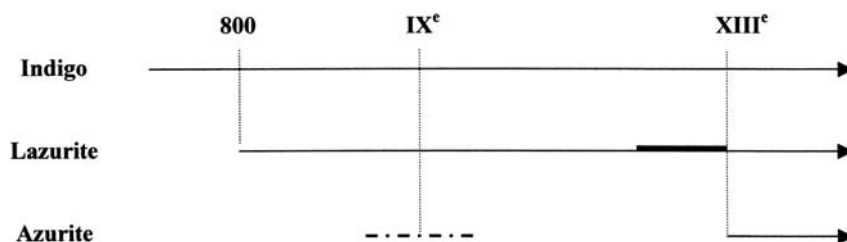
Il est nécessaire d'étendre nos investigations vers des époques antérieures afin de préciser l'introduction du bleu de lapis-lazuli en Europe occidentale. Un manuscrit écrit à l'abbaye Saint-Germain d'Auxerre (Bourgogne, France), le Commentaire d'Haymon d'Auxerre sur Ezéchiel, présente sur le feuillet 2r une scène dédicatoire, l'abbé Helric prosterné devant saint Germain. Les deux personnages sont vêtus de bleu (Coupry 1990), bleu vif pour l'un et bleu sombre pour l'autre, identifiés comme étant du bleu de lapis-lazuli pour le saint patron de l'abbaye et de l'indigo pour l'abbé. Le choix de ces deux pigments souligne la hiérarchie des personnages et la présence en France vers l'an mil du bleu de lapis-lazuli, déjà identifié à Fécamp est confirmée.

Trois manuscrits du nord de la France témoignent du choix des pigments bleus disponibles: les deux premiers, copiés à Corbie au IX^e siècle, ont été décorés avec du bleu de lapis-lazuli⁵ pour l'un et de l'azurite⁶ pour l'autre, le troisième, daté du VIII^e siècle, l'a été avec de l'indigo⁷. A ce groupe de trois produits, va s'ajouter de façon exceptionnelle un autre pigment, identifié seulement dans quelques manuscrits. L'Évangélaire de Charlemagne, dit aussi Évangélaire de Godescalc, du nom du scribe qui l'a réalisé, est un ouvrage précieux, écrit vers 781-783 en lettres d'or et d'argent sur parchemin pourpré et magnifiquement illustré. Il contient en particulier la première représentation de la Fontaine de Vie au symbolisme fort. Le manuscrit a fait l'objet d'une étude très complète (Roger 2007). L'analyse des couches picturales bleues montre la présence d'indigo dans l'ensemble de l'ouvrage à l'exception de la Fontaine de Vie dont les paons sont peints avec du bleu égyptien. Ce produit fabriqué en Egypte dès 3000 BC est le grand pigment bleu du monde méditerranéen antique et disparaît de la palette des artistes à une date encore imprécise, estimée vers les VII-VIII^e siècles. Actuellement ce pigment a été identifié par le même chercheur dans deux autres manuscrits. Par contre, la Fontaine de Vie des Évangiles de Saint-Médard de Soissons, manuscrit luxueux réalisé vers 805, donc

quasiment contemporain, est réalisée avec du bleu de lapis-lazuli dont ce serait une toute première attestation d'utilisation.

Les recherches sur un autre manuscrit de grande importance, les *Évangiles de Lindisfarne*, daté de 715-721 et conservé à la British Library (Londres), illustrent les difficultés et l'intérêt de l'identification des pigments. La première étude réalisée en 1956 identifia par comparaison visuelle deux pigments bleus: l'indigo et le bleu de lapis-lazuli, ce qui repoussait l'utilisation de ce dernier au début du VIII^{ème} siècle. En 2004, l'étude fut reprise (Brown et al. 2004), qui montra la seule présence de l'indigo, quelque soit la nuance de la couche bleue, et infirma l'utilisation de bleu de lapis-lazuli. Ce résultat souligne la fragilité d'une identification fondée sur une observation visuelle.

A partir de ces résultats, il est possible de tirer un premier bilan, certes à compléter et à préciser en fonction de nouvelles analyses et de nouvelles identifications. Le schéma suivant propose l'utilisation chronologique des trois principaux pigments bleus dans le décor des manuscrits occidentaux, établie sur un nombre restreint de manuscrits analysés.



PRÉSENCE ATTESTÉE DE PIGMENTS BLEUS DANS DES MANUSCRITS MÉDIÉVAUX D'EUROPE OCCIDENTALE

Il ne faut pas négliger l'utilisation possible de pigments locaux. Ainsi l'aérinite, minéral argileux qui doit son nom à sa couleur bleue, se trouve dans quelques gisements des Pyrénées. Il a été identifié en peinture murale à proximité de son lieu d'exploitation dans quelques sites des XI-XII^{es} siècles, dont le logis abbatial de la grande abbaye de Moissac (Daniel 2008). A-t-il pu être utilisé également pour des manuscrits? La recherche reste à faire.

L'identification de ces produits conduit à des problèmes spécifiques. Pour l'indigo, la caractérisation de l'espèce végétale, comme pour l'azurite, la détermination du gisement d'exploitation, semblent irréalisables avec les possibilités techniques actuelles. Nous avons tenté de différencier par spectrométrie Raman les différents bleus de lapis-lazuli (Torrès-Bourdel 2003) soit sur des échantillons provenant de manuscrits soit sur des échantillons minéraux. Dans une première démarche, nous nous sommes intéressés à la couleur, due à la présence de deux chromophores, des ions polysulfures, dont on peut évaluer par spectrométrie Raman les proportions relatives. La décomposition et l'ajustement des bandes principales des chromophores montrent des différences

qui suggèrent des variations dans les environnements électroniques des ions, dont l'interprétation est à poursuivre. D'autre part, le spectre Raman obtenu avec de nouvelles conditions expérimentales montre des bandes attribuées à des ions polysulfures plus condensés, ce qui ouvre également des perspectives de recherche prometteuses.

Couches picturales vertes

L'étude des couches vertes dans la décoration de manuscrits répond à une problématique très différente: elle est centrée sur la détermination de leur nature dans les neuf manuscrits de Fécamp, déjà présentés. Cette couleur, moins présente que le rouge et le bleu, y occupe néanmoins une place importante, dans différents types de lettres, de la plus élaborée à la plus simple, avec une grande diversité de tons. Ainsi les verts peuvent être décrits comme vert clair franc, vert foncé terne, vert olivâtre, vert vif d'une nuance émeraude, sans que nous ayons corrélié ces termes à des données colorimétrique. Certaines couches sont corrosives vis-à-vis du parchemin, d'autres s'écaillent. Cette grande diversité recouvre-t-elle une diversité de produits? Ceci a conduit à effectuer un grand nombre de prélèvements, plus de trente, répartis au mieux pour tenir compte de ces différentes observations. Or, quelque soit l'échantillon et les conditions expérimentales, l'observation Raman a toujours été masquée par un phénomène de très grande intensité, la fluorescence, interdisant d'accéder à la moindre identification. Un comportement identique a été rapporté pour des manuscrits d'origine variée et antérieurs très souvent au XIII^e siècle. Le problème n'est donc pas limité à un scriptorium et acquiert, de ce fait, une portée plus générale pour la connaissance des pigments verts.

Lors d'une recherche précédente (Coupry 2007) par microspectrométrie Raman sur deux manuscrits coptes, les pigments verts de l'un d'entre eux n'avaient pu être identifiés, tandis le spectre Raman des grains verts du second manuscrit était la combinaison des spectres de l'indigo et d'un pigment jaune, l'orpiment, la couleur verte observée étant la combinaison des couleurs bleue et jaune. De façon analogue, l'obtention d'une teinte verte par le mélange Bleu/Jaune a été observée dans de nombreux manuscrits. Plusieurs combinaisons sont possibles et reflètent les possibilités d'approvisionnement en l'un ou l'autre des constituants. Indigo/orpiment est identifié dès 715-720, dans les Evangiles de Lindisfarne (Brown et al. 2004). Si le mélange orpiment/azurite, chimiquement instable, n'a pas été identifié, d'autres combinaisons ont été observées, comme bleu de lapis-lazuli/orpiment (Villa-Petit et al. 2003) ou le pigment de synthèse jaune de plomb et d'étain associé à l'azurite (Vandenabeele et al. 1999) ou au bleu de lapis-lazuli (Burgio et al. 1999). La composition peut être extrêmement variable, indigo/orpiment avec des proportions différentes, mélanges binaires jaune/vert ou bleu/vert, mélanges ternaires, pour offrir une très grande variété de couleurs (Cennini 1978, 32).

L'analyse élémentaire sur des verts de manuscrits de Fécamp montre la présence de cuivre, ce qui élimine l'hypothèse de terres vertes, aluminosilicates de fer, potassium et magnésium. Plusieurs sels de cuivre peuvent être utilisés comme pigments: les

spectres Raman du carbonate basique, la malachite, ou de sulfate permettent généralement leur identification, ainsi pour les verts dans des manuscrits de Jean Bourdichon (Trentelman et al. 2008) qui n'y utilise pas le mélange bleu/jaune. Les sels le plus fréquemment cités dans les traités de peinture médiévaux sont les acétates, souvent regroupés sous le terme de «vert-de-gris». La littérature technique, antique et médiévale, est riche de nombreuses recettes de fabrication, basées sur l'action de vinaigre sur des feuilles de cuivre. Les réactions sont lentes et complexes, dépendant de nombreux facteurs, plusieurs produits peuvent être obtenus, chimiquement proches et pouvant évoluer d'une forme à l'autre. Ils sont verts, bleus, turquoise... La composition du pigment est souvent non stœchiométrique. Pour modifier la teinte ou les propriétés du pigment, les recettes proposent des composés additionnels: le vinaigre pour modifier la teinte, le safran comme anti-oxydant, le savon ou le miel pour stabiliser le produit. L'ajout de jus de cerise ou de baies de fleurs sans répondre à des buts clairement établis ne fait qu'augmenter la complexité du mélange pigmentaire. L'interaction avec les liants protéiniques à base d'œuf doit être prise en compte dans la structure du produit final ainsi que la dégradation au sein de la couche picturale même. Alors que les spectres Raman des différents acétates de synthèse sont connus (Chaplin et al. 2006), ils n'ont été que très difficilement et très rarement observés dans les couches picturales vertes de manuscrits. La cause principale est la très forte fluorescence, inexistante dans les composés purs, et attribuée au composé complexé.

En conséquence, la présence de cuivre dans un pigment vert, en l'absence d'une identification formelle (carbonate ou sulfate), ne peut conduire qu'à proposer l'hypothèse d'un vert-de-gris. Il s'agit d'une «identification» par élimination.

Mais tous les pigments verts non identifiés ne sont pas du vert-de-gris comme le montre l'étude d'un manuscrit italien du XV^e siècle (Bruni et al. 1999). Le spectre Raman ne permettait pas d'identifier le pigment au cuivre. C'est le recours à la microspectrométrie IRFT par réflexion qui a permis de caractériser la malachite.

Ces quelques exemples montrent l'avancée très différente des recherches sur les pigments. Les pigments bleus principaux dans les manuscrits de l'Europe médiévale sont connus et facilement identifiables, c'est la chronologie et les aspects artistiques, économiques et sociaux de leur utilisation qui ouvrent des perspectives intéressantes dans le domaine historique. La nature et la structure des pigments verts, dérivés des acétates de cuivre, sont à identifier, ce qui permettrait d'élucider leur mode de préparation. La constitution des mélanges bleu/jaune et la chronologie de leur utilisation n'ont pas fait l'objet de synthèses. La palette verte recèle toujours bien des inconnues. ●

Bibliographie

Brown K.L. and Clark R.J.H 2004. The Lindisfarne Gospels and two other 8th century Anglo-Saxon/Insular manuscripts: pigment identification by Raman microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 33: 4-12

Bruni S., Cariati F., Casadio F., and Toniolo L. 1999. Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microspectroscopies. *Spectrochimica Acta Part A* 55: 1371-1377.

Burgio L., Ciomartan D.A., and Clark R.J.H. 1997. Pigment identification on medieval manuscripts, paintings and other artefacts by Raman microscopy: application to the study of three German manuscripts. *Journal of Molecular Structure*. 405: 1-11.

Cardon D. 1999. Teintures précieuses de la Méditerranée. Carcassonne/Terrassa.

Cennini C. 1978. *Le Livre de l'Art ou Traité de la Peinture, 1437*. Trad. V. Mottez, Ed. 1978 (F. de Nobele, Paris)

Chaplin T.D., Clark R.J.H., and Scott D.A. 2006. Study par Raman microscopy of nine variants of the green-blue pigment verdigris. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37: 223-229.

Coupry C. 1990. «Etude des pigments Manuscrit Paris BN latin 12302» in *L'Ecole carolingienne d'Auxerre*, ed. D. Iogna-Prat, C. Jeudy et Lobrichon (Beauchesne, Paris) 119.

Coupry C. and Brissaud D. 1996. «Application in Art, Jewelry and Forensic Science» in *Raman Microscopy*, ed. Turrell G. and Corset J. (Academic Press) 421.

Coupry C. 1999. «Les pigments utilisés pour l'enluminure à Fécamp aux XI^e et XII^e siècles» in *Manuscrits et enluminures dans le monde normand (X^e-XV^e siècles)*, ed. P. Bouet et M. Dosdat (Presses Universitaires de Caen) 69.

Coupry C. 2007. Approche analytique du décor de deux manuscrits coptes. *Orientalia Lovaniensia Analecta*. 163: 199-208.

Daniel F., Laborde B., Mounier A. et Coulon E. 2008. Le pigment d'aérinte dans deux peintures romanes du Sud-Ouest de la France. *ArchéoSciences*: 32. <http://archeosciences.revues.org/987>.

Guineau, B., Coupry, C., Gousset, M.T., Forgerit, J.P., Vezin, J. 1986. Identification de bleu de lapis-lazuli dans six manuscrits à peintures du XII^e siècle provenant de l'abbaye de Corbie. *Scriptorium*, XL: 157-171

Isacco, E. 2008. Les pigments des miniatures indiennes. L'Asiathèque Paris.

Porter C. 1995. «You can't tell a Pigment by Its Color». In *Making the Medieval Book: Techniques of Production*, Anderson-Lovelace Ed. 111.

Roger P., 2207. Etude des couleurs et de la pratique picturale. Art de l'enluminure, l'évangélique de Charlemagne, 20: 46-66.

Roosen-Runge, H. 1967. Farbgebung und Technik frühmittelalterlicher Buchmalerei. Berlin.

Torrés- Bourdel A. 2003. Etude de la lazurite dans des roches et des pigments de lapis-lazuli par spectrométrie Raman. Diplôme d'Etudes Supérieures, Université Bordeaux3.

Trentelman K. and Turner N. 2009. Investigation of the painting materials and techniques of the late-15th century manuscript illuminator Jean Bourdichon. *Journal of Raman Spectroscopy*, 40: 577-584.

Vandenabeele P., Wehling B., Moens L., Dekeyzer B., Cardon B., von Bohlen A. and Klockenkämper R. 1999. Pigment investigation of a late-medieval manuscript with total reflection X-ray fluorescence and micro-Raman spectroscopy. *Analyst*, 124: 169-172.

Villela-Petit et Guineau B. 2003. Le Maître de Boucicaut revisité. Palette et technique d'un enlumineur parisien au début du XV^e siècle. *Art de l'enluminure*, 6: 3-34.

Biographie

Ingénieur en retraite du Centre National de la Recherche Scientifique (Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, auparavant en charge de l'équipe «Matériaux des Objets du Patrimoine»). Thèse en Chimie Physique (Université de Bordeaux) et Licence d'Histoire (Université de Paris IV – Sorbonne).

Activité scientifique: Résonance magnétique Nucléaire; Spectrométrie vibrationnelle, principalement microspectrométrie Raman.

Principaux centres d'intérêt: Pigments dans les manuscrits et les peintures murales; Matériaux contemporains, plastiques (identification) et verres (structure et altérations); Colorants textiles.

Recherches en collaboration avec: Bibliothèque nationale de France, Centre des Peintures Murales Romaines, Centre d'Etudes Médiévales d'Auxerre, Musées du Louvre, Arts Décoratifs, Carnavalet, de la Mode et du Costume, Manufacture des Gobelins, ...; Archéologues et historiens du CNRS.

Distinction: Cristal du CNRS

claude.coupry@orange.fr

20, rue Clisson

75013 Paris (France)

