

## **Thèse de Doctorat de l'Université de Cergy-Pontoise**

Spécialité: Chimie physique, théorique et analytique

Présentée par  
**Fabien POTTIER**

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Cergy-Pontoise

# **Etude des matières picturales du Codex Borbonicus** **Apport des spectroscopies non-invasives à la codicologie**

Laboratoire de physico-chimie des polymères et des interfaces (LPPI)

Centre de recherche sur la conservation (CRC)

**Soutenue le 19 Janvier 2017**

Devant le jury composé de :

|                                                                               |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Dr. Mathieu Hébert, Laboratoire Hubert Curien, Université de St-Etienne       | Rapporteur         |
| Pr. José Luis Ruvalcaba-Sil, ANDREAH, Université autonome de Mexico           | Rapporteur         |
| Dr. Philippe Walter, LAMS, UPMC, Paris                                        | Examineur          |
| Dr. John Delaney, National Gallery of Art, Washington                         | Examineur          |
| Pr. Christine Andraud, CRC, MNHN, Paris                                       | Directeur de thèse |
| Pr. Fabrice Goubard, LPPI, Université de Cergy-Pontoise                       | Directeur de thèse |
| Pr. Bertrand Lavédrine, CRC, MNHN, Paris                                      | Directeur de thèse |
| M. Patrick Montambault, Directeur de la bibliothèque de l'Assemblée Nationale | Membre invité      |



## Avant-propos

Le projet d'étude dans lequel s'inscrit ce travail de thèse est à l'initiative de Claude François Baudez, José Contel, Marie-France Fauvet-Berthelot et Serge Gruzinski, qui ont fait naître, puis porté l'idée d'étudier le Codex Borbonicus d'un point de vue physico-chimique entre 2008 et 2010. Des analyses préliminaires du manuscrit ont été réalisées par John Delaney au printemps 2012. Ce doctorat a été mené au CRC et au LPPI, de 2013 à 2016, et a été financé par la Fondation des Sciences du Patrimoine et l'Assemblée Nationale.

## Remerciements

Pour ne pas être ingrat, je commence par remercier tous ceux que je vais oublier et qui auraient mérité d'être cités. Si ça peut vous consoler, vous avez la place d'honneur (et vous pouvez toujours me contacter pour porter réclamation).

Merci à Mathieu Hébert et José-Luis Ruvalcaba Sil, ainsi qu'à John Delaney et Philippe Walter d'avoir accepté de rapporter et d'examiner mon travail. Merci à Bertrand, Christine et Fabrice pour m'avoir encadré pendant ces 3 années. Merci à Madame Fighiera et Monsieur Montambault ainsi qu'à Claire Flori-Hudry et à tout le personnel de la bibliothèque de l'Assemblée Nationale qui ont largement facilité notre travail. Merci à José Contel, Marie-France Fauvet-Berthelot, Juan-José Batalla et Dominique Michelet, d'avoir participé à mes comités de thèse.

Merci à Anne pour les discussions et les éternelles contradictions qui font (parfois) avancer. Merci à Elodie pour avoir facilité mon entrée dans le petit monde de la couleur des manuscrits mésoaméricains. Merci à Tatiana pour son accueil à Mexico. Merci à Aurélie pour le coup de main pendant les campagnes de mesure. Merci à Sigrid, Anne et Maroussia de l'INP; Ludovic, Thierry et Mathilde de MONARIS; ainsi qu'à David et Didier du LRMH, pour leur temps et leur soutien technique. Merci à Salomon pour les programmes qui parlent comme lui. Merci à John pour les visites et échanges instructifs à Paris et Washington. Merci à Hélène, Shuya, Prunelle et Thibaut pour la préparation des (trop) nombreux échantillons. Merci à Yves Pauthier et à l'équipe des jardiniers de la graineterie du Muséum, ainsi qu'à Frédéric Achille, responsable des collections végétales de plein air, et Stéphane Ananian, du Jardin exotique de Menton, pour la culture et l'accès aux spécimens botaniques. Merci également à Eleonora et Laura, ainsi qu'à la famille Knecht pour m'avoir aidé dans ma quête d'échantillons. Un grand merci collectif à tous les collègues du CRC, du LPPI et de Patrima, je ne peux les citer tous, mais je réalise la chance que j'ai eu de travailler dans ces conditions exceptionnelles. Et, plus importants encore, merci aux cuisiniers du restaurant de la SNCF.

Je termine par mentionner mes proches. Ils ont peu de rapport avec la réalisation de ce travail, mais leur présence aura été indispensable. Je profite donc de cette tribune pour les remercier d'avoir été là ainsi que pour leur exprimer ma reconnaissance et mon affection. Merci donc à ma (très) grande famille, oncles, tantes, cousins, cousines et grand-père; merci à ma famille de cœur, Mich, Alex, Zouc, Sylvain et tous les autres; merci à ma nouvelle famille, Martine, Gilles et Sandra; et bien sûr, merci à ma famille tout court, Papa, Maman, David et Marie-Sarah.



A ma famille,

En mémoire de Yohann.



*Que fait l'œuf dans la trompette ?*



# Table des matières

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Introduction .....                                                                    | 5   |
| 1. Etat de l'art : Sources coloniales et études physico-chimiques .....               | 15  |
| 1.1. Introduction .....                                                               | 17  |
| 1.2. Sources historiques .....                                                        | 18  |
| 1.2.1. Présentation d'une source majeure : le <i>Codex de Florence</i> .....          | 18  |
| 1.2.2. Matériaux traditionnels mentionnés dans les sources .....                      | 20  |
| 1.3. Etudes physico-chimiques .....                                                   | 32  |
| 1.3.1. Synthèse des matériaux caractérisés .....                                      | 32  |
| 1.3.2. Orpiment, bleu Maya et autres pigments hybrides .....                          | 39  |
| 1.3.3. Apport des différentes techniques analytiques .....                            | 40  |
| 1.4. Conclusion : implications méthodologiques .....                                  | 42  |
| 2. Caractérisation : Analyses localisées des constituants du Codex Borbonicus .....   | 45  |
| 2.1. Introduction .....                                                               | 47  |
| 2.1.1. Contraintes et cadre technique .....                                           | 47  |
| 2.1.2. Méthodologie .....                                                             | 47  |
| 2.2. Techniques et instrumentations .....                                             | 51  |
| 2.2.1. Spectroscopies analytiques : différentes interactions radiation/matière .....  | 52  |
| 2.2.2. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) .....                         | 52  |
| 2.2.3. Spectroscopie de réflexion diffuse Vis-proche IR (FORS) .....                  | 54  |
| 2.2.4. Spectroscopie de fluorescence UV-Vis .....                                     | 56  |
| 2.2.5. Spectroscopies de vibration : Raman et moyen infrarouge .....                  | 59  |
| 2.3. Résultats des caractérisations .....                                             | 61  |
| 2.3.1. Support .....                                                                  | 61  |
| 2.3.2. Matières colorantes « uniques » .....                                          | 68  |
| 2.3.3. Mélanges de matières colorantes .....                                          | 80  |
| 2.3.4. Encres des commentaires en espagnol .....                                      | 92  |
| 2.4. Conclusions préliminaires et questionnements .....                               | 94  |
| 3. Traitement des données : Combinaisons spectrales de mélanges de constituants ..... | 97  |
| 3.1. Introduction .....                                                               | 99  |
| 3.2. Modélisation d'association de matières colorantes .....                          | 101 |
| 3.2.1. Etat de l'art .....                                                            | 101 |
| 3.2.2. Simulation des associations de couleurs du Codex Borbonicus .....              | 106 |

|        |                                                                                       |     |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2.3. | Interprétation .....                                                                  | 117 |
| 3.3.   | Influence des propriétés d'absorption sur l'émission apparente .....                  | 118 |
| 3.3.1. | Etat de l'art .....                                                                   | 119 |
| 3.3.2. | Application aux données du Codex Borbonicus .....                                     | 120 |
| 3.3.3. | Approche alternative : transmission de la fluorescence du substrat.....               | 122 |
| 3.3.4. | Synthèse .....                                                                        | 129 |
| 3.4.   | Conclusion .....                                                                      | 129 |
| 4.     | Expérimentation : Spécificités et variabilités spectrales de matières colorantes..... | 131 |
| 4.1.   | Introduction.....                                                                     | 133 |
| 4.2.   | Les couleurs de la cochenille .....                                                   | 134 |
| 4.2.1. | Interrogations.....                                                                   | 134 |
| 4.2.2. | Etat des connaissances.....                                                           | 134 |
| 4.2.3. | Acide carminique seul .....                                                           | 135 |
| 4.2.4. | Complexe d'acide carminique .....                                                     | 137 |
| 4.2.5. | Laque de cochenille .....                                                             | 138 |
| 4.2.6. | Mélange rouge « à base » de laque de cochenille ?.....                                | 142 |
| 4.2.7. | Influence du support .....                                                            | 143 |
| 4.2.8. | Cochenille et argile .....                                                            | 145 |
| 4.2.9. | Cochenille : synthèse et discussion .....                                             | 148 |
| 4.3.   | Les couleurs du Bleu Maya .....                                                       | 149 |
| 4.3.1. | Interrogations.....                                                                   | 149 |
| 4.3.2. | Etat des connaissances.....                                                           | 150 |
| 4.3.3. | Variabilité spectrale et colorimétrique du bleu Maya.....                             | 151 |
| 4.3.4. | Bleu Maya : Synthèse et discussion.....                                               | 158 |
| 4.4.   | D'autres colorants bleus mésoaméricains.....                                          | 160 |
| 4.4.1. | Interrogations.....                                                                   | 160 |
| 4.4.2. | Différentiation des bleus organiques mésoaméricains.....                              | 161 |
| 4.4.3. | <i>Justicia spicigera</i> : autres caractéristiques analytiques.....                  | 166 |
| 4.4.4. | Colorants bleus : synthèse et discussion .....                                        | 170 |
| 4.5.   | Les colorants jaunes mésoaméricains .....                                             | 171 |
| 4.5.1. | Interrogations.....                                                                   | 171 |
| 4.5.2. | Etat des connaissances.....                                                           | 171 |
| 4.5.3. | Caractéristiques spectrales de colorants jaunes traditionnels.....                    | 173 |
| 4.5.4. | Colorants jaunes : synthèse, discussion et conclusion .....                           | 180 |

|        |                                                                          |     |
|--------|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.6.   | Conclusion : Réinterprétation des données du Codex Borbonicus.....       | 182 |
| 5.     | Imagerie : Distribution spatiale des constituants dans le manuscrit..... | 185 |
| 5.1.   | Introduction .....                                                       | 187 |
| 5.2.   | Etat de l'art.....                                                       | 188 |
| 5.3.   | Instrumentation, mise en œuvre et traitement des données .....           | 191 |
| 5.3.1. | Instrumentation et acquisition.....                                      | 191 |
| 5.3.2. | Traitement des données .....                                             | 194 |
| 5.4.   | Colorimétrie .....                                                       | 196 |
| 5.4.1. | Méthodologie .....                                                       | 197 |
| 5.4.2. | Résultats : Les couleurs du Codex Borbonicus .....                       | 201 |
| 5.5.   | Cartographie spectrale dans le domaine visible .....                     | 203 |
| 5.5.1. | Objectif.....                                                            | 203 |
| 5.5.2. | Outils statistiques.....                                                 | 204 |
| 5.5.3. | Approche supervisée : Cartographie de la laque de cochenille .....       | 211 |
| 5.6.   | Cartographie spectrale dans le domaine proche infrarouge .....           | 223 |
| 5.6.1. | Objectif.....                                                            | 223 |
| 5.6.2. | Outils statistiques.....                                                 | 223 |
| 5.6.3. | Approche supervisée : Cartographie des motifs spectraux .....            | 226 |
| 5.7.   | Conclusion .....                                                         | 241 |
| 5.7.1. | Généralités .....                                                        | 241 |
| 5.7.2. | Développements .....                                                     | 242 |
|        | Discussion générale et conclusion .....                                  | 245 |
|        | Discussion générale.....                                                 | 247 |
|        | Conclusion .....                                                         | 253 |
|        | Bibliographie .....                                                      | 259 |
|        | Annexes .....                                                            | 273 |
|        | Annexe I : Cochenille.....                                               | 275 |
| 1.     | Complexes Acide carminique – Fe et Acide carminique -Ca .....            | 276 |
| 2.     | Cochenille et argiles .....                                              | 280 |
|        | Annexe II : Bleu Maya.....                                               | 287 |
| 1.     | Cuisson à 100°C.....                                                     | 288 |
| 2.     | Voie humide .....                                                        | 291 |
| 3.     | Nature de l'argile.....                                                  | 294 |
| 4.     | Bleu Maya à base de sépiolite.....                                       | 296 |

|                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. Dilution du pigment dans le liant .....                       | 299 |
| Annexe III : Conservation.....                                   | 301 |
| 1. Interventions passées.....                                    | 302 |
| 1.1. Consultation des fac-similés .....                          | 302 |
| 1.2. Caractérisation de l'adhésif moderne .....                  | 304 |
| 2. Evaluation des risques.....                                   | 305 |
| 2.1. L'environnement thermo-hygrométrique.....                   | 305 |
| 2.2. Fragilité à la lumière: mesures de micro-décoloration ..... | 307 |

# Introduction



L'arrivée des conquistadors en Mésomérique au début du XVI<sup>ème</sup> siècle mit fin à la domination de l'empire Aztèque dans la région. L'inquisition Espagnole, dans ses efforts à imposer le christianisme aux populations indigènes, brûla une grande quantité de manuscrits pictographiques. Seule une quinzaine d'entre eux existe encore aujourd'hui. Ces objets sont les témoins de nombreux aspects des cultures qui les ont produits. Leur contenu nous renseigne par exemple sur la société, l'histoire ou la conception du temps de ces civilisations. Leur style graphique est révélateur de préférences esthétiques ou du symbolisme de certaines couleurs. Enfin, la nature des matériaux les composants est également représentative des savoir-faire techniques mis en œuvre lors de la production de ces documents. Ce travail porte sur l'étude des constituants du Codex Borbonicus, témoin précieux de la culture graphique de la vallée de Mexico au moment de l'invasion Espagnole.

La bibliothèque de l'Assemblée Nationale conserve depuis 1826 un manuscrit aztèque, baptisé Codex Borbonicus d'après le nom du Palais Bourbon (Hamy 1899). Son histoire avant cette date est incertaine. Un document présentant des caractéristiques semblables a été décrit en Espagne en 1778, au Palais Royal de l'Escurial (Durand-Forest 1974). Il est probable qu'il s'agisse du même manuscrit, volé pendant la campagne d'Espagne de l'armée de Napoléon.

Ce codex est constitué d'une longue bande d'un support fibreux, mesurant 14 m de long et pliée en accordéon pour former 36 pages carrées d'environ 40 cm de côté. Il est peint d'un côté uniquement, appelé recto (voir Figure 1a et b pour la structure du document, c, d, e et f pour un aperçu de quelques pages).

Son contenu est religieux et calendaire et peut être divisé en quatre sections (schématisées dans la Figure 1b) :

- **Section 1** : un calendrier divinatoire de 260 jours, ou *tonalpohualli*, divisé en vingt « semaines » de treize jours, ou *trecenas* (18 pages, une *trecena* par page) (exemple de la page 3, Figure 1c) ;
- **Section 2** : un cycle de 52 années solaires, ou *xiuhmolpilli*, parfois également appelé siècle Aztèque (2 pages) (exemple de la page 21, Figure 1d) ;
- **Section 3** : une description de cérémonies religieuses rythmant les 18 « mois » de 20 jours, ou *veintenas*, constituant le calendrier solaire (14 pages) (exemple de la page 34, Figure 1e).
- **Section 4** : un autre cycle de 52 années solaires (2 pages) (exemple de la page 38, Figure 1f).

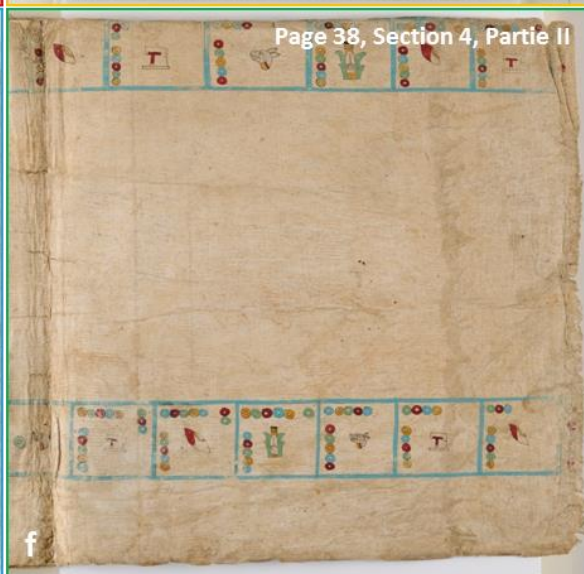
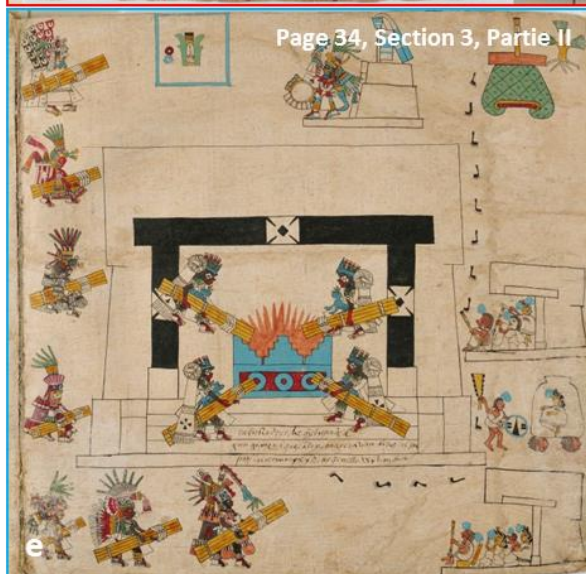
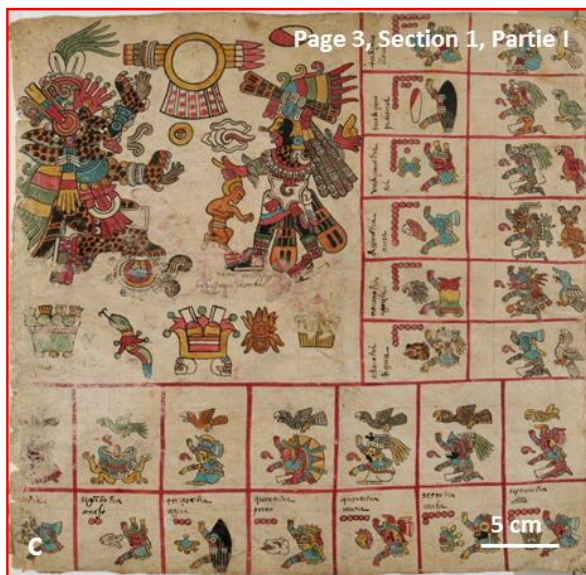
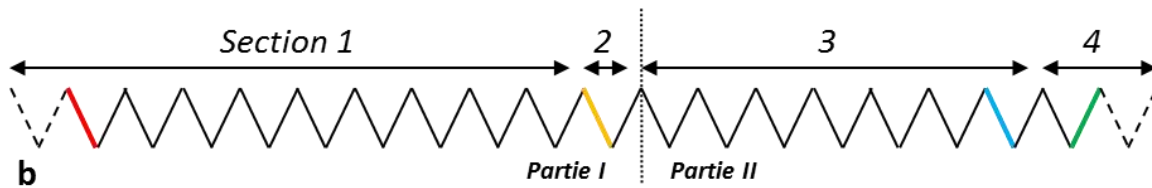


Figure 1. Photographie du Codex Borbonicus replié (a) (© Krief). Schématisation du contenu du manuscrit (b). Photographies numériques des pages 3 (c), 21 (d), 34 (e) et 38 (f) (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale).

L'utilisation de l'espace, la couleur des marges et de la numérotation des dates ainsi que la façon de dessiner certains pictogrammes permettent de distinguer les deux premières sections (Figure 1c et d) des deux autres (Figure 1e et f), qui sont stylistiquement très différentes. Cette observation autorise à définir deux parties distinctes au sein du manuscrit, ayant probablement été exécutée par des peintres différents (au moins deux). Des gloses en espagnol, datée du XVI<sup>ème</sup> siècle, commentent le contenu du document dans les différentes sections (Paso y Troncoso 1898).

Le contenu de chaque cycle calendaire étant très codifié, il est manifeste que deux *trecenas* manquent de la première section et que le cycle de la quatrième section est incomplet. Le codex était donc à l'origine constitué d'au moins 40 pages (Durand-Forest 1974). Il est remarquable que le document décrit en Espagne en 1778 comportait 40 pages (et comportait des commentaires en espagnol). Le Codex Borbonicus pourrait donc bien correspondre à cette description, les quatre pages manquantes (portant probablement les marques de son propriétaire précédent) ayant certainement été enlevées avant que le manuscrit ne soit vendu à l'Assemblée Nationale (Durand-Forest 1974).

Le lieu exact de production du document est sujet à discussion pour les spécialistes : la ville de Mexico-Tenochtitlan (Paso y Troncoso 1898; Robertson 1959; Caso 1967), ou les communautés Chinampanec de Culhuacan, Itzapalapan, Mexicatzinco ou Huitzilopochco (Nicholson 1974), mais il existe un consensus, basé sur la présence de certaines divinités et cérémonies spécifiques, pour le localiser dans le bassin de Mexico. Au contraire sa date de production, et en particulier s'il a été produit avant ou après la conquête Espagnole, fait débat. Certains le considèrent entièrement préhispanique (ou précolombien, ce qui est équivalent) (Hamy 1899; Caso 1967), tandis que d'autres pensent que le style pictographique n'est pas purement indigène et est probablement influencé par la présence Espagnole (Robertson 1959). D'autres hypothèses ont été formulées plus récemment, elle tendent à le considérer soit comme un document peint dans les premières années de la conquête (Léon-Portilla 1992), soit comme un manuscrit inachevé, de tradition Précolombienne (Batalla Rosado 1994b).

L'objectif de cette étude est d'enrichir les connaissances sur ce manuscrit afin d'aider les historiens à mieux déterminer sa provenance et son contexte de production, pour notamment le positionner dans une culture technique.

La base de la codicologie, c'est à dire l'étude des manuscrits dans leur aspect matériel, est l'examen visuel. Ainsi peuvent être étudiés les supports, reliures, colorations, annotations et

destructions (volontaires ou non), révélateurs de choix techniques et culturels ainsi que de différents évènements de la vie d'un document.

Des outils offrent par ailleurs la possibilité de sonder la matière et d'en caractériser la nature et la structure. Les observations à l'aide de microscopes et les analyses physico-chimiques s'avèrent donc des compléments utiles à une étude codicologique. Aux examens visuels s'ajoutent des informations sur la nature et éventuellement l'origine des matériaux constitutifs tels que le support, les matières colorantes, etc. L'objectivité des mesures physico-chimiques garantit par ailleurs leur reproductibilité, autorisant les comparaisons de résultats produits par diverses équipes sur différents manuscrits. Les avancées en matière d'instrumentation permettent aujourd'hui de réaliser ces mesures à l'aide d'instruments d'analyses portables ou transportables, directement sur l'objet et de façon non invasive. De nouvelles données viennent alors enrichir l'observation macroscopique initiale.

Il paraît donc ici pertinent de s'intéresser à la nature du support et des matières colorantes constituant le Codex Borbonicus, qui n'ont jamais été analysés. Ils sont en effet les révélateurs de techniques de production et donc d'une éventuelle influence culturelle européenne lors de la réalisation du manuscrit. Étant donné les différences stylistiques entre les deux parties du document (et les soupçons de métissage culturel plus forts pesant sur la seconde partie), l'étude indépendante des constituants des deux parties est également primordiale.

Au-delà de la nature des constituants, certains aspects techniques liés à leur production peuvent être étudiés dans le détail, ce qui permet d'affiner les connaissances sur les modes de préparation des couches picturales traditionnels et/ou coloniaux. *In fine*, la spécificité géographique de certains ingrédients et/ou mode opératoire peut également révéler l'existence de réseaux d'échanges commerciaux Mésoaméricains. La *matricula de tributos* (un document administratif décrivant l'impôt perçu par l'empire aztèque) mentionne par exemple le paiement par les cités-états (parfois lointaines) de tributs sous forme de matériaux colorants, au moment de l'invasion espagnole (et donc de la rédaction du Codex Borbonicus) (Falcón).

Par ailleurs, l'existence des deux parties stylistiquement différentes dans le Codex Borbonicus implique au moins deux étapes de création indépendantes. La composition matérielle d'un document unique peut donc varier en fonction de la zone considérée. Cela implique l'étude attentive de la distribution des matériaux constituant les pages, les sections et les parties du manuscrit, afin de mettre en évidence des ruptures ou continuités techniques dans le processus de création.

La caractérisation de la nature, du mode de préparation et de la distribution des constituants du Codex Borbonicus apporteront donc des connaissances nouvelles qui pourront éclairer les historiens. Pour remplir cet objectif, ce travail sera développé autour de plusieurs axes méthodologiques du point de vue de l'analyse physico-chimique, qui seront traités dans les différents chapitres (Figure 2).

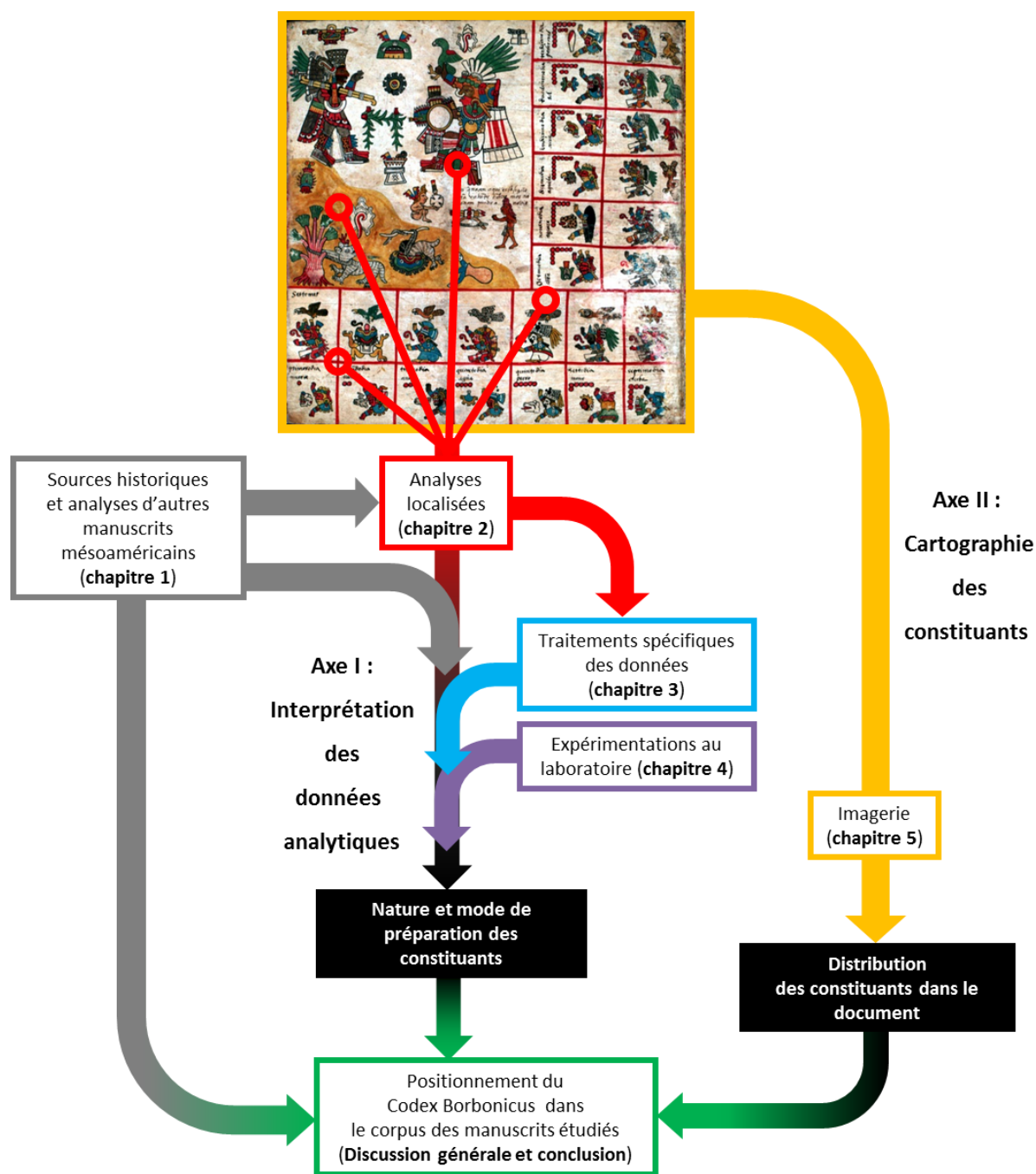
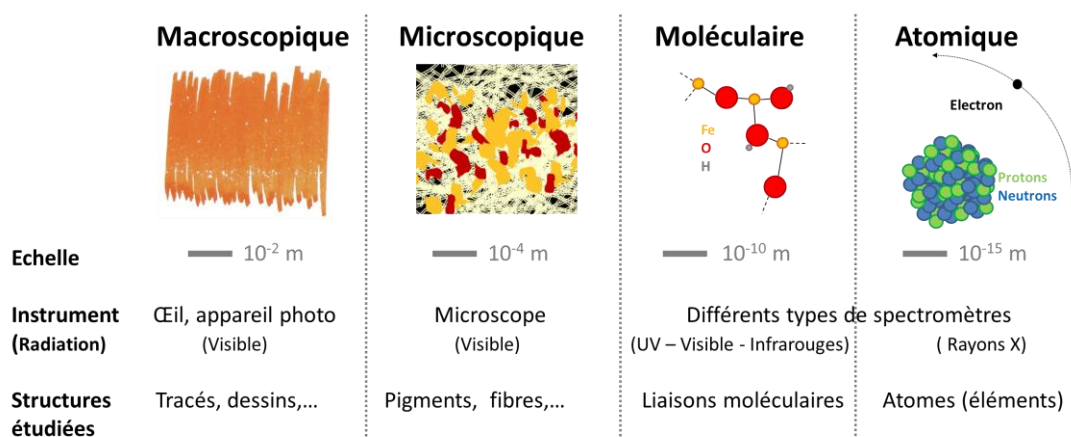


Figure 2. Méthodologie analytique mise en œuvre pour l'étude du Codex Borbonicus.

La première étape sera de constituer un état des connaissances sur les constituants traditionnels des manuscrits mésoaméricains et sur les moyens de les étudier (**chapitre 1**). Une liste sera donc dressée des matériaux utilisés par les populations indigènes mentionnées dans les documents coloniaux espagnols du XVI<sup>ème</sup> siècle. Le deuxième apport d'informations proviendra des travaux de caractérisation entrepris sur d'autres manuscrits mésoaméricains précolombiens et coloniaux. La nature des constituants détectés et les méthodes d'analyses mises en œuvre pour les caractériser constitueront le socle de la présente étude.

La stratégie d'analyse du Codex Borbonicus qui sera ensuite détaillée peut être divisée en deux axes relativement indépendants. Le premier (Axe I, Figure 2) met en jeu différentes techniques d'analyse localisée (elles seront décrites plus précisément en introduction du chapitre 2) générant des données qui rendent compte de l'organisation de la matière à différentes échelles (Figure 3). L'enjeu de cet axe sera de fixer les savoir-faire techniques pouvant être déduit de ces informations de composition matérielle, à l'aide de différentes sources d'interprétation (données de la littérature, calcul, expérimentation). Le deuxième axe s'attachera à cartographier dans le document les constituants précédemment caractérisés.



**Figure 3. Différentes échelles de caractérisation**

Les résultats des analyses des constituants du Codex Borbonicus seront d'abord commentés et confrontés aux données disponibles dans la littérature, pour en proposer une première interprétation (**chapitre 2**). Une attention particulière sera donnée aux éventuelles différences entre les deux parties du manuscrit. A l'issue de cette première approche, un certain nombre d'interrogations auront émergées du jeu de données analytiques.

Dans le domaine spectral visible, l'association de matériaux en mélange ou superposition génère des caractéristiques spectrales en réflexion et en émission de fluorescence qui sont en théorie modélisables. Des traitements particuliers seront donc présentés pour confronter certaines

hypothèses d'associations de matériaux du Codex Borbonicus à des calculs de combinaisons spectrales (**chapitre 3**).

Dans d'autres cas, la préparation et l'analyse d'échantillons devra être mise en œuvre pour répondre à des problématiques spécifiques soulevée par les résultats des analyses du manuscrit (**chapitre 4**). Pour la plupart, il s'agira d'évaluer la variabilité et/ou la spécificité de caractéristiques spectrales associées à certains matériaux. Une nouvelle interprétation des résultats des analyses effectuées sur le Codex Borbonicus sera alors proposée.

Le deuxième axe de la méthodologie mise en œuvre s'attachera à utiliser une méthode d'imagerie spectrale pour étudier la distribution des constituants dans le document (**chapitre 5**). L'enregistrement des caractéristiques spectrales de la totalité de la surface du manuscrit permettra leur cartographie ainsi qu'une vérification de la représentativité des zones étudiées par les analyses localisées. La distribution des constituants caractérisés pourra alors être étudiée à l'échelle macroscopique.

Enfin, un retour aux sources historiques et aux études de caractérisation d'autres manuscrits mésoaméricains sera présenté (**Discussion générale et conclusion**). Il permettra une mise en perspective du contenu matériel du Codex Borbonicus dans le corpus des documents précolombiens et coloniaux étudiés à ce jour, et donc de le positionner dans une culture technique.



# **1. Etat de l'art : Sources coloniales et études physico-chimiques**



## 1.1. Introduction

L'étude codicologique du Codex Borbonicus s'insère dans un effort international de la recherche actuelle visant à mieux comprendre les techniques traditionnelles mésoaméricaines de production de manuscrits. La question de la matérialité des codices (pluriel de codex) mésoaméricains est ainsi déjà abordée selon deux angles: l'étude de la littérature coloniale du XVI<sup>ème</sup> siècle détaillant les pratiques culturelles traditionnelles des sociétés mexicaines (par des historiens et historiens de l'art), et l'analyse physico-chimique des manuscrits (par des scientifiques spécialistes des matériaux).

Deux jeux de données concernant la matérialité des manuscrits mésoaméricains peuvent donc être constitués par la synthèse de ces différents travaux : d'une part la liste des matériaux et techniques mentionnés dans les sources historiques pour la production traditionnelle de manuscrits, d'autre part la liste des matériaux effectivement caractérisés par des mesures directes sur les documents (précolombiens et coloniaux).

Dans le cadre de notre étude, il est nécessaire de connaître et de confronter les données issues de ces deux approches complémentaires pour différentes raisons :

- Un des objectifs de l'étude du Codex Borbonicus étant la mise en évidence d'une influence espagnole éventuelle dans ses constituants matériels, il est important d'avoir une idée des pratiques précolombiennes par l'étude des sources coloniales ainsi que l'analyse des constituants de manuscrits précolombiens et coloniaux (pour lesquels une influence européenne est avérée). Des matériaux marqueurs de la présence européenne pourront éventuellement ainsi être définis.
- D'un point de vue technique, une connaissance des analyses physico-chimiques effectuées sur les autres manuscrits permet de connaître les intérêts et limitations des différentes méthodes de caractérisation utilisées et de guider le choix des techniques d'analyse à mettre en œuvre sur le Codex Borbonicus.
- Ces techniques d'analyses physico-chimiques portables non-invasives génèrent des informations analytiques parfois limitées et ambivalentes. Il est donc nécessaire de formuler des hypothèses sur la nature des matériaux présents pour faciliter l'interprétation des données. Aussi, tout matériau mentionné dans les sources historiques et/ou déjà détecté dans un autre manuscrit devra être pris en compte lors de la discussion des résultats analytiques. Il n'en reste pas moins que des matériaux non mentionnés dans les sources ou

non détectés dans d'autres manuscrits peuvent tout de même avoir été utilisés pour créer le Codex Borbonicus.

- De manière plus générale enfin, la connaissance de la totalité des données analytiques issues de l'étude de manuscrits mésoaméricains permettra, à l'issue de notre étude, de situer le Codex Borbonicus dans ce corpus de documents.

Ce chapitre constitue donc un état des connaissances actuelles sur la nature des matériaux traditionnellement utilisés en Mésoamérique précolombienne pour la production de manuscrits. Nous attacherons également de l'importance aux techniques de caractérisation mises en œuvre, sans entrer dans les détails de l'interprétation des données analytiques.

## **1.2. Sources historiques**

Cette section est une synthèse de ce qui peut être déduit de l'étude des sources coloniales mexicaines du XVI<sup>ème</sup> siècle concernant la production traditionnelle de manuscrits. Elle ne constitue pas un travail original mais un regroupement de différentes études des sources. Il est donc fait référence à des publications scientifiques plutôt qu'aux documents coloniaux eux-mêmes qui n'ont pas été étudiés directement dans le cadre de ce travail. Une des principales sources d'information pour la plupart de ces travaux est présentée brièvement avant de proposer une synthèse des matériaux traditionnels identifiés par les chercheurs dans les sources coloniales.

### **1.2.1. Présentation d'une source majeure : le *Codex de Florence***

*L'Histoire générale des choses de la Nouvelle-Espagne*, aussi appelé *Codex de Florence*, est une œuvre encyclopédique bilingue nahuatl/espagnol compilée pendant presque 20 ans à l'aide d'informateurs indigènes par Bernardino de Sahagun au Mexique central, et rédigée entre 1575 et 1577 (Giorgi et al. 2014). Le manuscrit est divisé en douze livres abordant différents thèmes de la culture traditionnelle du bassin de Mexico-Tenochtitlan. Plus précisément, le chapitre 11 du livre XI donne les noms et descriptions de matières colorantes traditionnellement utilisées par les peintres du centre du Mexique à la fin de la période préhispanique et au début de l'ère coloniale, ainsi que des informations sur la façon de les produire et d'améliorer leurs couleurs (Baglioni et al. 2012; Dupey-Garcia 2014). Les illustrations de ce chapitre 11 (voir Figure 4) décrivent des artistes peignant des manuscrits, ce qui porte les commentateurs à penser qu'il est fait spécifiquement référence aux peintures utilisées pour la production de codex, bien qu'il soit également fait mention de colorants

utilisés pour teindre les textiles, fourrures et plumes ou peindre les poteries et les murs (Dupey-Garcia 2014).



Figure 4. Histoire Générale des choses de la Nouvelle-Espagne, pages 748-749, Chapitre 11, Livre XI. (<http://www.wdl.org>)

Ce texte (et les autres sources) nous renseigne donc sur la production, l'utilisation et le commerce des pigments et colorants à l'époque précolombienne. Il est toutefois important de considérer qu'il reflète aussi l'intérêt des conquistadors pour certains produits exotiques du Nouveau Monde présentant un potentiel économique en Europe. Il est donc clair que les connaissances que nous en obtenons sur les matériaux colorants traditionnels sont altérées par cette perspective subjective (Dupey-Garcia 2014). Une emphase particulière peut donc avoir été utilisée pour décrire des matériaux peu utilisés mais intéressant fortement les colons espagnols, tandis que des matériaux communs et/ou semblables à ceux utilisés en Europe peuvent avoir été négligés.

Dans le cas du Codex de Florence, il existe ainsi une divergence dans le contenu de certains textes en fonction de leur langue (nahuatl ou espagnol). Par exemple, la substance *tzacutli* (extraite de bulbes d'orchidée) traditionnellement utilisée comme liant pour les peintures n'est mentionnée que dans la version espagnole du texte, ce que l'auteur Nahuatl a choisi d'ignorer probablement

puisque allant de soi (Baglioni et al. 2012). Des motivations de ce type peuvent avoir abouti à des données lacunaires et/ou subjectives disponibles dans les sources historiques. Elle doivent donc être interprétées avec le recul nécessaire (Wallert 1995).

Il faut souligner que cette source importante d'information (le Codex de Florence) a été rédigée à l'aide d'informateurs vivant dans le bassin de Mexico, qui est également la localisation de production soupçonnée du Codex Borbonicus par les historiens (voir Introduction). Cette concordance spatiale est d'un intérêt majeur bien qu'environ un demi-siècle sépare la production supposée du Borbonicus de la rédaction du Codex de Florence.

Les données issues des autres sources coloniales décrivant des traditions plus éloignées spatialement ou culturellement, bien que peut-être moins pertinentes dans le cas du Codex Borbonicus, seront toutefois également utilisées. Cela est justifié par l'existence de réseaux d'échanges commerciaux en Mésoamérique précolombienne qui autorisent l'hypothèse de l'utilisation de matériaux non-locaux pour la production de manuscrits. Etant donné la proximité technique des deux artisanats, les matériaux utilisés en teinture et en peinture murale sont aussi pris en compte dans cette partie.

Le contenu des paragraphes suivants est ainsi moins une image fidèle des traditions du bassin de Mexico en matière de production de manuscrits spécifiquement décrites dans les sources historiques qu'une liste du plus grand nombre possible de matériaux associés aux technologies de la couleur en Mésoamérique précolombienne. Le corpus final peut donc apparaître hétérogène d'un point de vue culturel ou technologique.

### **1.2.2. Matériaux traditionnels mentionnés dans les sources**

Les différents constituants qui peuvent entrer dans la fabrication des codices, selon les sources historiques, sont classés dans les prochaines sous-sections en fonction de leur type : selon leur fonction puis selon leur couleur pour les matières colorantes. Lorsque cela est possible, la dénomination historique (nahua, maya ou espagnole) est donnée. Les multiples associations de certains noms à certains matériaux (ou à certaines couleurs), ou les différentes orthographes, proposées par des auteurs parfois en contradiction les uns avec les autres ne sont pas toujours explicitées et reflètent la diversité d'interprétation des sources.

#### **1.2.2.1. Structure matérielle et définitions**

Il convient d'abord de définir les termes qui font référence aux différents matériaux entrant dans la production de manuscrits et d'une manière générale dans la technologie de la couleur. Pour

ce faire, une vision schématisée de la structure matérielle des manuscrits peints est proposée et commentée pour introduire chaque terme (Figure 5). Il n'existe pas toujours un consensus au sein de la ou des différentes communautés (chimistes/physiciens/industriels/restaurateurs) quant à l'usage précis de certains de ces termes. Les définitions proposées sont celles retenues pour le présent travail, pour le cas de matériaux historiques traditionnels (avant l'apparition de la chimie de synthèse moderne).

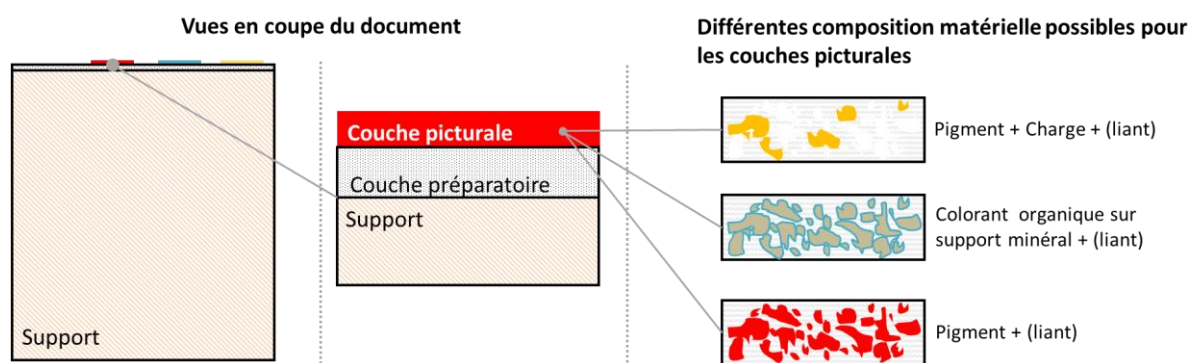


Figure 5. Structure matérielle schématisée d'un manuscrit à différentes échelles

Le **support** est le matériau composant la surface plane qui constitue la majeure partie de la matière du document et qui permet de le manipuler. Une **couche préparatoire** permettant d'homogénéiser sa texture et sa couleur est éventuellement appliquée sur l'une ou les deux faces. Les différents tracés et couleurs sont appliqués sur cette couche préparatoire éventuelle.

Le **tracé** est le trait qui délimite les silhouettes des différentes figures à l'intérieur desquelles sont ensuite appliquées les **couleurs (les peintures)**. Il peut exister des figures non tracées ou non colorées.

Si la couche préparatoire, le tracé et les couleurs ont une fonction différente dans la réalisation du manuscrit, ils sont préparés de façon similaire : un matériau colorant dispersé dans un liant. Le **liant** est une substance filmogène qui fixe les particules de matières colorantes sur le support. Il permet de manipuler la matière picturale lors de son application. En fonction de la nature du liant, différentes transformations chimiques ou physiques peuvent avoir lieu lors du séchage de la couche. Toutefois, il est possible de disperser la matière colorante uniquement dans de l'eau. Une fois appliquée l'eau s'évapore, dans ce cas il n'y a pas de liant.

Le **matériau colorant** peut être de deux natures : minérale (inorganique) ou organique. Les **matières inorganiques (souvent appelées pigments)** sont issues de minéraux extraits du sol. Leur préparation pour réaliser une couche picturale ne nécessite donc qu'un broyage en poudre fine et la dispersion dans un liant.

En revanche, les **colorants organiques** (parfois appelés simplement **colorants**) sont extraits d'organismes vivants (végétaux ou animaux) et en général solubles dans l'eau. Pour répondre à certaines contraintes liées au stockage ou à l'application en couche picturale, leur préparation sous forme de poudre insoluble nécessite une préparation particulière mettant en jeu la présence **d'un support minéral**. Le solide obtenu est appelé « **pigment laqué** » ou « **laque** » (*lake pigment*, ou *lake* en anglais). Cette préparation est ensuite dispersée dans un liant pour créer la peinture. Cette technique rappelle celle du mordantage (en teinture) où les colorants solubles sont associés à une substance qui permet de les fixer chimiquement aux fibres textiles.

En fonction de la couleur et de l'opacité désirée, **une charge** (un pigment blanc) peut être ajoutée au matériau colorant pour en éclaircir la teinte. Différentes matières colorantes peuvent également être mélangées au sein de la même couche picturale.

La **couche préparatoire** des manuscrits peut, d'un point de vue matériel, être considérée comme une couche picturale blanche, mélange d'un matériau colorant blanc et d'un liant.

Etant donné la multiplicité des matériaux potentiellement présents dans une couche picturale (matériau(x) colorant(s), liant, charge, support minéral, etc.) le terme « **peinture** » utilisé dans ce travail fera référence à la totalité du mélange pictural d'une couleur donnée.

#### 1.2.2.2. Support

Les supports des manuscrits précolombiens pouvaient être réalisés à l'aide de fibres végétales ou de peaux animales. Les peaux utilisées étaient probablement celles de cervidés (Buti 2012), tandis que deux types de fibres végétales étaient utilisés par les mésoaméricains pour produire les « papiers » traditionnels.

Le papier *amatl*, ou amate, était réalisé à l'aide de fibres extraites de l'intérieur de l'écorce de différentes espèces d'arbres de l'ordre des *Moraceae*, dont les *Ficus*. Les fibres étaient trempées, bouillies, disposées à plat puis battues à l'aide d'un outil en pierre. Les coups du battoir créaient alors la cohésion de la surface plane ainsi formée, qui était ensuite laissée à sécher au soleil (Wiedemann and Boller 1996). Le papier *metl*, ou maguey, était fait de l'intérieur des feuilles de l'agave (*Agave americana*). Laissées jusqu'à putréfaction, puis lavées, la surface finale était également obtenue par battage (Albro and Albro 1990; Buti 2012). Il est important de souligner que selon certains auteurs, le papier d'agave n'aurait jamais été utilisé comme support au dessin (Wiedemann and Boller 1996).

En toute rigueur, ces deux supports fibreux ne sont pas des papiers puisque leur production ne passe pas par la désintégration des fibres en une pâte à papier (Wiedemann and Boller 1996).

Les supports « papier » et peaux animales étaient pliés en accordéon, puis dans certains cas, une couverture faite de planches de bois ou de cuir était ajoutée aux première et dernière pages (Buti 2012).

### 1.2.2.3. Blanc

Différents types de blanc inorganiques sont cités dans les sources, potentiellement utilisés dans la couche préparatoire, comme pigment blanc ou comme charge. Le **gypse** *tizatl* est mentionné dans la préparation des textiles (et pas dans la peinture). Le *chimaltizatl* (traduit en anglais par l'expression « *gypsum shield* », «protection de gypse») est également décrit comme un minéral riche en gypse qui a été chauffé, broyé et mélangé à de l'eau ou de la colle (Miliani, Domenici, et al. 2012).

Le *tetizatl* est produit à partir de **roche calcaire** chauffée et broyée (Haude 1998). En peinture murale, elle est mélangée à du sable ou un autre matériau inerte et appliquée comme couche de base (Torres Montes 2001). Enfin, des **argiles blanches** (kaolinite, et d'autres non identifiées) appelées *tizatlalli* ou *palli* étaient également utilisées comme pigment blanc ou matériaux inertes, tout comme la **terre de diatomées** appelée *tizate* (Torres Montes 2001).

| Blanc            |         |                                                       |                                                                                               |                                      |
|------------------|---------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
|                  | Couleur | Noms natif<br>Nom espagnol                            | Source (botanique,<br>zoologique, minérale)                                                   | Origine, traitement                  |
| <b>Gypse</b>     | Blanc   | <i>tizatl</i><br>( <i>chimaltizatl</i> = gypse+liant) | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                                                     | Gypse, gypsite<br>(Chauffé, broyé)   |
| <b>Calcite</b>   | Blanc   | <i>tetizatl</i>                                       | $\text{CaCO}_3$                                                                               | Roches calcaires<br>(Chauffé, broyé) |
| <b>Argiles</b>   | Blanc   | <i>tizatlalli</i><br><i>palli</i>                     | Kaolinite, autres argiles<br>non identifiées                                                  | Kaolin, ...                          |
| <b>Diatomite</b> | Blanc   | <i>tizate</i>                                         | Diatomite (roche<br>sédimentaire faites de<br>squelettes siliceux<br>d'algues unicellulaires) | Terre de diatomée                    |

**Tableau 1. Synthèse des matières colorantes blanches mésoaméricaines mentionnées dans les sources historiques.**

### 1.2.2.4. Noir

Le noir *tlilli* (*ocotlilli*, *contlilli*) (Domenici et al. 2014) est décrit comme du **noir de carbone** utilisé pour teindre, peindre ou dessiner. Une préparation de ce noir est décrite « en brulant du bois

de pin dans une poterie spéciale» (Miliani, Domenici, et al. 2012). L'espèce de résineux *Pinus teocote* est supposée à l'origine du bois brûlé (Haude 1998). Il semble que le noir d'os était également produit en brûlant des os animaux (Buti 2012). Le graphite (**carbone minéral**) était également collecté dans la nature et gardé dans des pots décorés (Torres Montes 2001). Deux pigments minéraux étaient aussi utilisés : la **magnétite**, un oxyde de fer noir ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) appelée *tezcatlalli* ou *tezcatlilli*, ainsi que le **noir de manganèse** ( $\text{MnO}_2$ ) appelé *wad (en maya)* (Torres Montes 2001).

| Noir                                      |                                    |                                                                                             |                                                                                       |                                                                            |
|-------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                                           | Couleur                            | Noms natif<br>Nom espagnol                                                                  | Source (botanique,<br>zoologique, minérale)                                           | Origine, traitement                                                        |
| Noir de fumée                             | Noir                               | <i>tlilli</i><br><i>tlillocutl</i>                                                          | <i>Pinus teocote</i>                                                                  | Suie obtenue de la combustion de bois de résineux.                         |
| Graphite                                  | Noir                               |                                                                                             |                                                                                       |                                                                            |
| Campêche<br>(logwood)                     | Noir,<br>Rouge,<br>Violet,<br>Bleu | <i>uitzquauitl</i><br><i>huitzeuahuitl</i><br><i>quamochitl</i><br><i>Brasil (espagnol)</i> | <i>Haemtoxylon</i><br><i>campechianum</i><br><i>Haematoxylon</i><br><i>brasiletto</i> | Extrait du bois de cœur du Campêche et traité dans une solution de mordant |
| Similaire à<br>l'encre ferro-<br>gallique | Noir, vert<br>foncé                | <i>nacazcolotl</i>                                                                          | <i>Caesalpinia coriaria</i>                                                           | Extrait de la gousse                                                       |
| Huisache                                  | Noir                               | <i>huisache</i>                                                                             | Argile noire, <i>huisache</i><br>( <i>Acacia</i> sp. ?),<br><i>quauhtepoztli</i> .    | Argile bouillie avec les feuilles et l'écorce des arbres.                  |
| Magnétite                                 | Noir                               | <i>tizatlalli</i><br><i>palli</i>                                                           | $\text{Fe}_3\text{O}_4$                                                               |                                                                            |
| Noir de<br>manganèse                      | Noir                               | <i>tizate</i>                                                                               | $\text{MnO}_2$                                                                        |                                                                            |

**Tableau 2. Synthèse des matières colorantes noires mésoaméricaines mentionnées dans les sources historiques.**

Le *nacazcolotl* était utilisé comme peinture, encre et teinture. Il a été identifié comme **encre métallo-gallique** et était extrait des gousses de *Caesalpinia coriaria*. Sa couleur varie de noir à vert foncé, et semble similaire à l'encre ferro-gallique européenne (Haude 1998). Une autre encre noire, appelée *EEK* ou *hec (maya)* était obtenue en utilisant l'hématoxyline extraite du **bois de Campêche**, *Haemtoxylon campechianum*, ou *Haematoxylon brasiletto*, mélangée à une solution de **sulfate de fer** (Torres Montes 2001). En fonction de l'acidité de la préparation, sa teinte peut être rouge, rouge violacée, violette, bleue ou noire. Les aztèques appelaient l'arbre dont était extraite la teinture

*quamochitl*, *huitzeuahuilt* et *uitzquauitl*, tandis que les espagnols l'appelaient *brasil*, qui ne doit pas être confondu avec la teinture *brazilwood* (Haude 1998). *Huisache* est une autre encre préparée à l'aide d'une **argile noire bouillie** avec des feuilles d'*huisache* (peut-être *Acacia* sp.) et de l'écorce de *quauh tepoztli*, similaire à une encre faite en mélangeant des tanins à de la couperose (sulfate de fer) (Torres Montes 2001). Dans des figurines céramiques de Veracruz enfin, le noir était fait de **bitume** appelé *chapopotl* (l'auteur ne précise pas si cette information est tirée d'une source historique ou d'une analyse (Torres Montes 2001)).

#### 1.2.2.5. Rouge-Orange

Trois pigments rouges étaient utilisés: **l'ocre rouge** (oxyde de fer, peut-être obtenu à partir d'ocre jaune chauffée), le **cinabre** (HgS) et le **minium** (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (Torres Montes 2001).

L'utilisation de **cochenille** (*Coccus cacti*, *Dactylopius coccus*), *Nocheztli* (sang de poire piquante) en peinture et en teinture est attestée dans les sources historiques (Miliiani, Domenici, et al. 2012). Les insectes femelles étaient ramassés sur certains types de cactus (principalement *Opuntia ficus-indica*), bouillis avec les feuilles broyées de *tezuatl* ainsi que de l'alun et de la couperose (sulfate de fer). Le composé produit était séché sous forme de galettes appelées *nechetlaxcalli* (galettes de cochenille). La substance colorée est l'acide carminique (une anthraquinone donnant naturellement un rouge cramoisi intense et résistant au lavage (Foldi 2003; Torres Montes 2001)).

L'**annatto** (aussi appelé Bixa, arnotto, annatto ou *achiotl*, *achiote* en espagnol), est un colorant rouge léger/orange extrait des graines séchées de l'arbuste *Bixa orellana*. Il était utilisé comme teinture, cosmétique, nourriture et peinture (Haude 1998). Les graines étaient bouillies jusqu'à précipitation de la couleur. Il était mélangé à l'urine pour teindre le coton (Torres Montes 2001).

Une teinture rouge était aussi **extraite des feuilles rouges de plantes poinsettia** (*Euphorbia pulcherima*) qui poussent au Mexique et en Amérique centrale. Le nom aztèque de la plante est *cuetlaxochitl* (Haude 1998). La teinture *xochipal*, *xochipalli* était **extraite des pétales de *Bidens sulphurea*** (ou *Cosmos sulphureus*) à l'aide d'un mordant, et pouvait produire une teinte jaune, brune à rouge (Torres Montes 2001).

Un colorant rouge jaunâtre, *tezuatl*, était extrait des **feuilles de l'arbre *Miconia laevigata*** et parfois mélangé à la cochenille pour teindre les textiles (il serait identique à *Conostegia xalapensis* selon certains auteurs) (Miliiani, Domenici, et al. 2012). L'usage rituel de **sang humain** est mentionné dans certaines sources, parfois utilisé pour peindre le papier et le parchemin (Dupey-Garcia 2010).

Pour certains, le *nacazcolotl* et le campêche, peuvent également être utilisés pour produire une teinte rouge (voir produits noir) (Miliiani, Domenici, et al. 2012).

| Rouge – Orange               |                                  |                                                    |                                                                   |                                                                                     |
|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                              | Couleur                          | Noms natifs<br>Noms espagnols                      | Source (botanique,<br>zoologique, minérale)                       | Origine, traitement                                                                 |
| Annatto,<br>Bixa,<br>Arnotto | Rouge<br>Orange<br>Jaune         | <i>achiotl</i><br>Achiote                          | <i>Bixa orellana</i>                                              | Extrait des graines séchées, bouillies jusqu'à précipitation de la couleur          |
| Cochenille                   | Rouge<br>carmin                  | <i>nochetzli</i><br>Grana cochinilla<br>Cochinilla | <i>Coccus cacti</i><br><i>Dactylopius coccus</i>                  | Extrait du corps de la femelle parasite des cactus <i>Opuntia</i> et <i>Nopalea</i> |
|                              | Rouge<br>écarlate                | <i>cuetlaxochitl</i> (nom de la plante)            | <i>Euphorbia pulcherima</i>                                       | Extrait des feuilles rouges de plantes poinsettia                                   |
| Sang humain                  | Rouge                            |                                                    |                                                                   |                                                                                     |
|                              | Jaune<br>Orange                  | <i>tezuatl</i>                                     | <i>Miconia laevigata</i><br><i>Conostegia jalapensis</i>          | Extrait des feuilles, parfois mélangé à la cochenille                               |
|                              | Jaune<br>Orange<br>Rouge<br>Brun | <i>xochipal</i><br><i>xochipalli</i>               | <i>Bidens sulphurea</i><br><i>Cosmos sulphureus</i>               | Extrait des pétales de <i>Cosmos sulphureus</i> à l'aide d'un mordant               |
| Ocre                         | Rouge<br>Brun                    | <i>tlahuitl</i>                                    | Argiles colorés par les oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) | Terres colorées (peuvent être issues du chauffage d'ocres jaunes)                   |
| Cinabre                      | Rouge<br>écarlate                | <i>tlahuitl</i>                                    | HgS                                                               |                                                                                     |
| Minium                       | Rouge                            |                                                    | $\text{Pb}_3\text{O}_4$                                           |                                                                                     |

**Tableau 3. Synthèse des matières colorantes rouges à oranges mésoaméricaines mentionnées dans les sources historiques.**

#### 1.2.2.6. Jaune-Brun

Le *zacatlaxcalli* était **extrait des tiges des plantes cuscutes** *Cuscuta* sp. (Torres Montes 2001). Sa couleur varie de jaune à orangé. Les différentes teintes pourraient être liées à l'âge de la

plante (Haude 1998; Wallert 1995), et/ou au type de mordant utilisé (nitre, alun, gypse) (Torres Montes 2001). Une teinture jaune sombre – fauve appelée *cuappachtli* était probablement **extraite du lichen *Usnea* sp. ou *Buddleia* sp.** Cette teinture est d’une meilleure couleur quand il est mélangé avec *nacazcolotl* (voir la liste des matériaux noirs) et l’argile appelée *palli* (Torres Montes 2001). Selon Haude, un colorant organique brun est appelé *quappachtli* dans le Codex de Florence. Il est dérivé d’un broyage du **parasite végétal *Tillandsia usneoides*** (mousse espagnole) (Haude 1998). D’autres colorants étaient **extraits du bois de *Maclura tinctoria* et des pétales de *Tagetes Erecta*** (Buti 2012). Selon Haude, le *camopalli* était un brun obtenu du mélange de cochenille et d’alun, utilisé comme peinture et teinture (Haude 1998).

Le *tecozahuatl* est une terre identifiée comme étant de **l’ocre jaune** (hydroxyde de fer), il peut être chauffée pour produire *tlahuitl*, l’ocre rouge. Quelques pigments bruns était également obtenu de **terres colorées par les oxydes de fer** (Torres Montes 2001).

| Jaune - brun |                                  |                                         |                                                                                                                   |                                                     |
|--------------|----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Nom          | Couleur                          | Noms natifs<br>Noms espagnols           | Source (botanique,<br>zoologique, minérale)                                                                       | Origine, traitement                                 |
|              | Jaune                            | <i>zacatlaxcalli</i>                    | <i>Cuscuta tinctoria</i><br><i>Cuscuta americana</i><br><i>Cuscuta odontolepsis</i><br><i>Cassytha filiformis</i> | Extrait des tiges des<br>plantes parasites cuscutes |
|              | Jaune<br>sombre<br>Fauve<br>Brun | <i>cuappachtli</i>                      | <i>Usnea</i> sp.<br><i>Buddleia</i> sp.                                                                           | Extrait des lichens usnées                          |
|              | Jaune<br>Brun                    | Palo amarillo                           | <i>Chlorophora tinctoria</i><br><i>Maclura tinctoria</i>                                                          | Extrait du bois                                     |
|              | Jaune                            | <i>Zempoalxochitl</i><br>Flor de muerto | <i>Tagetes Erecta</i>                                                                                             | Extrait des pétales                                 |
|              | Brun                             | <i>camopalli</i>                        |                                                                                                                   | Mélange de cochenille et<br>d’alun                  |
| Ocres        | Jaune<br>Brun                    | <i>tecozahuatl</i>                      | Argiles colorés par les<br>hydroxydes de fer (FeO(OH))                                                            | Terres colorées                                     |

**Tableau 4. Synthèse des matières colorantes jaunes à brunes mésoaméricaines mentionnées dans les sources historiques.**

### 1.2.2.7. Violet

Le **pourpre impérial** est un colorant rouge, violet, ou violet foncé sécrété par certains mollusques (*Purpura Patula*, *Purpura pansa*) vivant au large de la côte ouest du Mexique. Les teintes varient en fonction de l'espèce de mollusque et du procédé d'extraction. D'abord jaune, la teinture se transforme en vert, bleu puis enfin violet lors de l'exposition à l'air et à la lumière. Ce violet était utilisé pour les textiles et comme peinture pour les manuscrits (Haude 1998).

Un autre colorant violet indigène était **extrait de l'arbuste *Jatropha curcas***, qui est commun dans les zones tropicales d'Amérique. Il semble que le colorant était obtenu des graines de la plante et était appelé *cuauhyohuachtli* par les aztèques qui l'utilisaient comme teinture et peinture (Haude 1998). Pour Baglioni *et al.* enfin, la préparation de cochenille ***camopalli*** fait référence à une nuance plus violette que brune (Baglioni *et al.* 2012) (voir liste des matériaux jaune à brun).

| Violet              |                                 |                               |                                                                          |                                                 |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Nom                 | Couleur                         | Noms natifs<br>Noms espagnols | Source (botanique,<br>zoologique, minérale)                              | Origine, traitement                             |
| Pourpre<br>impérial | Violet<br>Violet foncé<br>Rouge |                               | <i>Purpura Patula</i><br><i>Purpura Pansa</i><br><i>Aplysia linnaeus</i> | Fluide sécrété par une<br>glande des mollusques |
|                     | Violet                          | <i>cuauhyohuachtli</i>        | <i>Jatropha curcas</i>                                                   | Graines de la plante                            |
|                     | Violet                          | <i>camopalli</i>              |                                                                          | Mélange de cochenille et<br>d'alun              |

Tableau 5. Synthèse des matières colorantes violettes mésoaméricaines mentionnées dans les sources historiques.

### 1.2.2.8. Bleu-Vert

Un bleu vif, *matlalli*, ou *maltlalin*, était **extrait des pétales de *Commelina coelestis*** (ou d'autres *Commelina* sp.), connue sous le nom d'herbe à poule (« chicken herb » en anglais). *Matlali* semble également être le nom du colorant **extrait des fleurs** (Torres Montes 2001) **ou de la résine** (Haude 1998) **de l'arbre *Guayacum coulteri***. Sa teinte est verte foncée ou bleu-vert, et il était utilisé dans les peintures (Haude 1998). L'indigo, *xiuhquilitl*, ou *añil* (en espagnol), était **extrait des feuilles macérées d'*Indigofera suffruticosa*** selon un processus de transformation décrit dans les sources historiques (le codex de Florence y fait référence sous le nom *tlaceuilli*) (Miliani, Domenici, *et al.* 2012). Le colorant est soluble dans l'eau sous sa forme réduite (leuco-indigo) (Sanchez del Rio and Torres Montes 2007) et était utilisé comme teinture textile et comme cosmétique (Haude 1998). Un bleu-violet, *mohuitli* ou *muicle* était **extrait des feuilles de *Justicia spicigera*** (Miliani, Domenici, *et al.*

2012) ou encore *J. tinctoria* et *J. umbrosa* selon (Haude 1998), et parfois mélangé à l'indigo (Miliani, Domenici, et al. 2012). Le bleu *texotli* connaît une attribution problématique, il serait explicitement mentionné comme extrait de la même plante que le *matlalli* dans le Codex de Florence, en revanche les érudits locaux tendent à l'identifier au *texotlalli*, une argile bleue de Michoacan (Miliani, Domenici, et al. 2012). Haude alimente cette incertitude puisqu'elle attribue ce nom à une essence « peut-être extraite des plantes *matlalli*, *Indigofera suffruticosa*, ou encore *Commelina coelestis*, selon les sources » (Haude 1998).

| Bleu – Vert             |                                       |                                        |                                                         |                                                                                                            |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nom                     | Couleur                               | Noms natifs<br>Noms espagnols          | Source (botanique,<br>zoologique, minérale)             | Origine, traitement                                                                                        |
|                         | Bleu vif<br>vert foncé<br>bleu-vert   | <i>Matlalli</i><br><i>matlallin</i>    | <i>Commelina</i> sp.<br><br><i>Guayacum coulteri</i>    | Extrait des pétales de fleurs<br><br>Extrait de la résine/ des<br>fleurs/ des feuilles de l'arbre          |
| Indigo                  | Bleu                                  | <i>xuiquilitl</i><br><i>tlaceuilli</i> | <i>Indigofera suffruticosa</i>                          | Jus extrait des feuilles<br>macérées de l'indigo                                                           |
|                         | Bleu violet                           | <i>mohuitli</i><br><i>muicle</i>       | <i>Jacobinia spicigera</i><br><i>Justicia spicigera</i> | Extrait des feuilles de la<br>plante                                                                       |
|                         | Bleu                                  | <i>texotli</i>                         |                                                         | Argile bleue, ou bien<br>équivalent au <i>matlalli</i>                                                     |
| Azurite                 | Bleu                                  | Azurita                                | $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$               |                                                                                                            |
| Malachite               | Vert                                  | <i>texoxoctli</i>                      | $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$                 |                                                                                                            |
| Terre verte             | Vert-jaune<br>gris verdâtre           | Tierra verde                           | Celadonite<br>Glauconite                                | Terre colorée par des oxydes<br>de fer (argiles marines)                                                   |
| Chrysocolle             |                                       |                                        | Silicate d'hydroxyde de<br>cuivre                       |                                                                                                            |
| Mélange<br>Bleu + Jaune | Vert, jaune<br>sombre<br>(vert herbe) | <i>quiltic</i>                         |                                                         | Mélange de jaune<br>( <i>zacatlaxcalli</i> ) et de bleu<br>( <i>texotli</i> )                              |
| Mélange<br>Bleu + Jaune | Vert foncé                            | <i>iiappalli</i>                       | Plante non identifiée                                   | Feuilles d'une plante<br>mélangées à du jaune<br>( <i>zacatlaxcalli</i> ) et du bleu<br>( <i>texotli</i> ) |

**Tableau 6. Synthèse des matières colorantes bleues à vertes mésoaméricaines mentionnées dans les sources historiques.**

Le codex de Florence décrit deux **types de vert** : un vert sombre (*iappalli*) et un vert-herbe (*quiltic*) tous deux composés du jaune *zacatlaxcalli* et du bleu *texotli* (ici devant probablement être compris comme l'extrait de *Commelina* sp.) (Miliani, Domenici, et al. 2012). Selon Haude, *iappalli* est différent en ce qu'il est produit à l'aide de l'ajout de feuilles d'une plante non identifiée au mélange jaune et bleu (Haude 1998).

L'**azurite** est un carbonate de cuivre similaire à la malachite et est l'unique pigment minéral naturel bleu identifié en Mésoamérique (Torres Montes 2001). Différents pigments verts mésoaméricains existent: la **malachite** (carbonate de cuivre), une **terre verte** (argile colorée par des oxydes de fer) et la **chrysocolle** (silicate de cuivre hydraté) (Torres Montes 2001).

#### 1.2.2.9. Liants

Des **graines de sauge** (*Salvia hispanica*), *chiyan* ou *chia* en nahuatl, était extrait une huile utilisée pour la peinture (au moins pour la peinture corporelle, puisqu'elle possédait des vertus médicinales et sacrées)) (Torres Montes 2001). De l'huile était également **extraite de la plante chicalote** (*Argemona mexicana*) (Torres Montes 2001).

Les sources historiques décrivent le *tzacuiltli*, *tzauhtli* (*engrudo* en espagnol, littéralement «pâte d'amidon ») comme une colle **organique extraite des pseudo-bulbes de différents types d'orchidée** (le plus souvent *Epidendrum pastoris*, *Bletia campunalata* et *Bletia autumnalis*) (Tirado Gonzalez 2006). Selon le Codex de Florence, le vendeur de glu peut également la mélanger avec des grains et tiges de maïs broyés ou des fèves broyées. Le *tzauhtli* était utilisé comme adhésif pour le papier, et comme liant dans les peintures *a tempera*, mais les auteurs du XVI<sup>ème</sup> siècle ne mentionnent pas son utilisation dans les codices ou d'autres types de peintures (Tirado Gonzalez 2006). Au contraire, selon Torres Montes (Torres Montes 2001), cette glue était mélangée à du gypse pour produire la couche de base des codex.

Une substance grasse (molle, de couleur jaune (Foldi 2003)) appelée *Aje*, *axin*, *axi* était **extraite de l'insecte *Llavenia axin***, vivant dans les branches des arbres *Jatropha curcas* et *Spondias mombim*, (Haude 1998) pour produire le *maque*, une laque mexicaine, ensuite mélangée avec des pigments (Torres Montes 2001). Elle était utilisée comme imperméabilisant, remède, ainsi que comme couche préparatoire pour la peinture sur le visage ou le bois sculpté (Foldi 2003).

| Liant            |                                     |                                                                                  |                                                                    |
|------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Nom              | Noms natifs<br>Noms espagnols       | Source (botanique,<br>zoologique, minérale)                                      | Origine, traitement                                                |
| Huile de sauge   | <i>chiyan</i><br><i>chia</i>        | <i>Salvia hispanica</i>                                                          | Huile extraite des graines de la <i>Salvia</i>                     |
| Huile d'argémone | <i>chicalote</i>                    | <i>Argemona mexicana</i>                                                         | Huile extraite des graines d'argémone                              |
|                  | <i>tzahutli</i><br><i>tzacuhtli</i> | <i>Epidendrum pastoris</i><br><i>Bletia campunalata</i> <i>Bletia autumnalis</i> | Glu extraite des pseudo-bulbes de différentes espèces d'orchidées. |
|                  | <i>aje</i><br><i>axin</i><br>Maque  | <i>Llavenia axin</i>                                                             | Substance grasse extraite d'une espèce de cochenille               |

Tableau 7. Synthèse des liants mésoaméricains mentionnés dans les sources historiques.

#### 1.2.2.10. Mordants

Des composés mordants étaient couramment utilisés pour fixer les couleurs sur les fibres textiles et peut-être également pour produire des « pigments laqués » (précipitation minérale colorée par des extraits organiques). Dans le cas des teintures de textiles, il ne s'agit pas d'une cohésion mécanique (comme avec l'usage d'un liant), mais chimique (à l'échelle moléculaire) entre le colorant et la fibre (ou le support minéral). Les mordants communs étaient le **salpêtre** *tequezquite*, l'**alun**, certaines **argiles blanches**, l'**urée** (de l'urine), et l'**acide oxalique** extrait du *tezuatl* (*Conostegia jalapensis*) (Torres Montes 2001). La **couperose** (sulfate ferreux) est également mentionnée dans différentes recettes (Torres Montes 2001).

| Mordants             |                               |                                                         |
|----------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Nom                  | Noms natifs<br>Noms Espagnols | Source (botanique, zoologique,<br>minérale)             |
| Salpêtre (Nitre)     |                               | KNO <sub>3</sub>                                        |
| Alun                 | <i>tlalxolotl</i>             | KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12 H <sub>2</sub> O |
| Urée                 |                               | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (urée de l'urine)     |
| Acide oxalique       |                               | HOOC-COOH                                               |
| Couperose (copperas) | <i>tlaliiac</i>               | FeSO <sub>4</sub>                                       |
| Argiles blanches     |                               | Silicates                                               |

Tableau 8. Synthèse des mordants mésoaméricains mentionnés dans les sources historiques.

### **1.3. Etudes physico-chimiques**

Les avancées récentes en matière de transportabilité des instruments analytiques non-invasifs ont permis d'étudier la matérialité d'une partie des manuscrits mésoaméricains précolombiens (et de certains documents coloniaux) conservés par différentes institutions dans le monde. Un corpus de données analytiques est donc accessible dans la littérature. Le Tableau 9 synthétise ces différents travaux ainsi que les techniques analytiques utilisées.

Beaucoup de ces projets ont été menés par l'équipe du laboratoire SMAArt de l'Université de Pérouse (Italie) à l'aide de l'équipement mobile MOLAB pour les documents actuellement conservés en Europe (Miliani, Domenici, et al. 2012; Buti et al. 2014; Domenici et al. 2014; Buti 2012), et par les instituts de physique et d'histoire de l'art de l'Université Autonome de Mexico pour ceux présents au Mexique (Zetina et al. 2008, 2011, 2014; Ruvalcaba Sil et al. 2007; Calvo del Castillo et al. 2007).

Il faut mentionner que d'autres manuscrits sont en cours d'étude par les chercheurs de l'Université de Pérouse afin de finaliser le corpus de données sur les matériaux composants les documents mésoaméricains précolombiens actuellement conservés en Europe. Les codices précolombiens Nuttall, Laud, Bodley, Selden, Borgia et Vaticanus B et les manuscrits coloniaux Tudela, Mendoza, Vaticanus A et le rouleau Selden ont ainsi été récemment analysés. La littérature scientifique sur ce sujet ne cesse donc de s'enrichir et de nouvelles données seront disponibles dans les années à venir (Domenici et al.).

#### **1.3.1. Synthèse des matériaux caractérisés**

Les paragraphes suivants présentent un aperçu général des différents matériaux qui ont été identifiés dans les manuscrits du corpus, classés selon les mêmes modalités que dans la section précédente. Les données commentées sont synthétisées dans un tableau comparatif (parfois lacunaire, en fonction de l'étendue des résultats disponibles dans les rapports d'étude) (Tableau 10).

Seules les conclusions des différents travaux sont présentées (les interprétations des données analytiques ne seront pas discutées ici). La non-caractérisation d'une couleur dans un manuscrit peut impliquer soit qu'elle est absente du document, soit qu'elle n'a pas été étudiée (cela n'est pas toujours explicité dans les publications correspondantes).

|                          | Document                                            | Référence                                                                                         | Techniques employées                                                  |                                    |
|--------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
|                          |                                                     |                                                                                                   | In-Situ                                                               | Sur prélèvement                    |
| Manuscrits précolombiens | <i>Codex Cospi</i>                                  | (Laurencich Minelli et al. 1993; Buti 2012; Miliani, Domenici, et al. 2012; Domenici et al. 2014) | <i>XRF, FTIR, <math>\mu</math>Raman, Emission et Réflexion UV-Vis</i> | <i>XRD, MEB-EDS</i>                |
|                          | <i>Codex de Madrid (fragment Cortesiano)</i>        | (Buti et al. 2014; Buti 2012; Domenici et al. 2014)                                               | <i>XRF, FTIR, <math>\mu</math>Raman, Emission et Réflexion UV-Vis</i> |                                    |
|                          | <i>Codex Fejérvary-Mayer</i>                        | (Buti 2012; Domenici et al. 2014)                                                                 | <i>XRF, FTIR, <math>\mu</math>Raman, Emission et Réflexion UV-Vis</i> |                                    |
|                          | <i>Codex Zouche-Nuttall</i>                         | (Buti 2012; Higgitt and Miliani 2008)                                                             | <i>XRF, FTIR, <math>\mu</math>Raman, Emission et Réflexion UV-Vis</i> |                                    |
|                          | <i>Codex Colombino</i>                              | (Zetina et al. 2011, 2014; Arenas Alatorre et al. 2011)                                           | <i>Imagerie UV, XRF</i>                                               | <i>MET</i>                         |
|                          | <i>Codex Selden</i>                                 | (Dark and Plesters 1958)                                                                          |                                                                       | <i>Spot-tests, chromatographie</i> |
| Manuscrits coloniaux     | <i>Codex Grolier</i>                                | (Calvo del Castillo et al. 2007; Ruvalcaba Sil et al. 2007)                                       | <i>PIXE, RBS, Photographie UV, Réflectographie IR, Microscopie</i>    | <i>MEB, FTIR</i>                   |
|                          | Codex Azoyu                                         | (Zetina et al. 2011)                                                                              | Imagerie UV, XRF                                                      |                                    |
|                          | Codex matritense de la Real Academia de la Historia | (Hocquet 2015)                                                                                    | XRF, Réflexion Vis                                                    |                                    |
|                          | Codex de Florence                                   | (Baglioni et al. 2012; Giorgi et al. 2014)                                                        | XRF, FTIR                                                             |                                    |
|                          | Codex de la Cruz – Badiano                          | (Zetina et al. 2008, 2012; Ruvalcaba Sil et al. 2010)                                             | XRF, Réflectographie IR, Imagerie UV                                  |                                    |
|                          | Codex Huamantla                                     | (Wiedemann and Boller 1996; Wiedemann et al. 2007)                                                | Analyses thermiques, Raman                                            |                                    |
|                          | Codex Huexotzinco                                   | (Albro and Albro 1990)                                                                            |                                                                       | Microscopie                        |
|                          | Relaciones Geograficas                              | (Haude 1998)                                                                                      |                                                                       | Microscopie                        |
|                          | Carte Beinecke                                      | (Magaloni Kerpel 2012; Newman and Derrick 2012)                                                   |                                                                       | MEB-EDS, ATR-FTIR, Raman, HPLC     |
|                          |                                                     |                                                                                                   |                                                                       |                                    |

**Tableau 9. Synthèse des travaux consultés sur l'étude de la matérialité des manuscrits mésoaméricains précolombiens et coloniaux.**

**Support.** Un examen visuel est en général suffisant pour distinguer entre les 3 types de support des manuscrits : les peaux animales préparées, le « papier » traditionnel (faits de fibres végétales battues) et le papier Européen (n'étant bien sûr utilisés que dans les manuscrits coloniaux).

Dans le cas des manuscrits précolombiens, l'espèce animale à l'origine de la peau préparée est parfois suspectée (une espèce de cervidé pour les Codex Colombino et Zouche-Nuttall) (Falcón 2014; Buti 2012), en revanche l'origine des fibres des papiers traditionnels est rarement déterminée.

Citons le cas spécifique du Codex colonial Huexotzinco, où divers matériaux traditionnels (en plus du papier Européen) semblent avoir été utilisés. Les « papiers » *amatl* (fait d'écorce de *Ficus* sp.) et *metl* (fait de fibres de maguey), dont les fibres ont été différenciées par microscopie, auraient successivement été utilisés (Albro and Albro 1990).

**Couche préparatoire.** L'utilisation de matériaux bruts tels que la peau préparée ou les fibres d'écorce battues nécessite l'application d'une couche de préparation. Deux constituants minéraux principaux, la calcite ou le gypse ont ainsi été régulièrement caractérisés dans la couche préparatoire des documents traditionnels étudiés. Des phases mineures (calcite, argile, anhydrite) accompagnant l'un ou l'autre de ces minéraux (calcite et gypse) ont également parfois été détectés.

On peut noter que les parties « blanches » des différents dessins (telles que la couleur des os ou du pelage de certains animaux) des manuscrits précolombiens ne sont pas peintes mais laissée de la couleur du substrat et donc de la couche préparatoire. Dans le cas des documents coloniaux au contraire, le papier Européen ne nécessite pas une telle couche de préparation. La calcite, le gypse ainsi que le blanc de plomb dans le cas du codex Azoyu, sont en revanche parfois utilisés comme pigment blanc.

**Noir.** La totalité des peintures noires utilisées pour tracer et peindre les figures des différents documents a été caractérisée comme étant du noir de carbone. Son origine végétale (donc issu de la combustion de matière végétale) semble avérée pour au moins une partie des documents puisqu'aucun indice analytique ne laisse suspecter l'utilisation de cendres d'os.

Dans le Codex Colombino, il semble que l'on ait réalisé un mélange de noir de carbone et de calcite pour obtenir du gris.

En revanche, la rédaction des textes des manuscrits coloniaux a été effectuée avec des encres métallo-galliques. L'utilisation de ce matériau pour le tracé des dessins du livre VI du Codex de Florence peut également être notée (Giorgi et al. 2014).

**Rouge/Rose.** Les figures des deux Codex Maya étudiés ont été peintes à l'aide d'ocre rouge, tandis que tous les autres manuscrits précolombiens présentent l'utilisation d'un colorant d'origine organique (dans ce cas, l'utilisation de cochenille est en général soupçonnée et parfois démontrée). Les rouges des documents coloniaux ont quant à eux été obtenus à l'aide d'une grande diversité de matières colorantes d'origine organique (cochenille et non-déterminé) et minérale (ocre, cinabre, minium), parfois au sein du même manuscrit.

Des différences dans les matériaux associés aux modes de préparation de la cochenille sont constatées. Un mélange à base d'argile, l'addition d'un second colorant, ou son utilisation seule ont ainsi été mis en évidence dans le corpus. Il faut noter dans le Codex Grolier le cas intéressant de dessins préparatoires rouges, d'origine organique non identifiée, associés à un taux d'aluminium plus élevé que dans le substrat, marqueur potentiel d'un autre type de préparation (Calvo del Castillo et al. 2007).

Les quelques nuances roses caractérisées dans le corpus ont été obtenues, soit à l'aide d'une dilution de matériau colorant rouge (la couleur résultante étant éclaircie par celle du support), soit à l'aide de l'ajout d'une charge minérale blanche.

**Jaune.** De façon surprenante, l'utilisation d'orpiment (non documentée dans les sources historiques) est attestée dans plusieurs documents précolombiens. Des jaunes d'origine organique y ont également été mis en évidence, mais non précisément identifiés. Plusieurs extraits différents semblent avoir été utilisés pour générer différentes nuances de jaunes dans le Codex Cospi (Miliani, Domenici, et al. 2012). Comme pour les colorants rouges, différents modes de préparation sont envisagés : un mélange avec de l'argile, avec un ingrédient présentant un fort taux de potassium, ou une utilisation directe.

Les jaunes des documents coloniaux présentent la même diversité, à laquelle l'utilisation d'ocre peut être ajoutée.

**Orange/Brun.** Des mélanges de matières colorantes jaune et rouge, pour obtenir une teinte orangée, sont supposés dans différents documents précolombiens. Au contraire, il semble que dans le cas du Codex Cospi, un colorant organique unique ait été utilisé. L'association de colorants organiques et d'argiles pour obtenir ces couleurs a également été constatée. Le cas du Codex Zouche-Nuttall peut être souligné, dans lequel un mélange cochenille (organique) et orpiment (minéral) est envisagé. Les mêmes techniques sont présentes dans les manuscrits coloniaux où le minium a également été utilisé.

Des nuances brunes foncées, plus rares, existent dans les Codex Féjervary-Mayer et Zouche-Nuttall, pour lesquels l'utilisation de colorants organiques parfois mélangés à une argile est suspectée. Les bruns du Codex colonial De la Cruz-Badiano sont à la fois d'origine minérale et organique.

**Violet.** Les quelques nuances violettes du corpus entier (manuscrits précolombiens et coloniaux) ont été préparées à l'aide d'un colorant organique (éventuellement différent dans chaque cas). Aucune information analytique n'a permis d'identifier l'origine de ce colorant. L'utilisation de pourpre (extrait de mollusque marin) a toutefois été écartée par l'absence de signature élémentaire (la molécule colorante du pourpre, le dibromo-indigo, est facilement détectable par la présence de brome) (Aceto et al. 2014).

**Bleu.** Une teinte turquoise est caractéristique de la totalité des peintures bleues du corpus étudié. D'un point de vue analytique, cette matière colorante est caractérisée par la présence d'un colorant organique (l'indigo) et d'une argile. Ce bleu présentant des caractéristiques hybrides organique/inorganique, absente des sources historiques, redécouvert au XX<sup>ème</sup> siècle est aujourd'hui dénommée « Bleu Maya » (voir section 1.3.2). Sa présence est envisagée dans tous les documents du corpus.

On note l'ajout probable de calcite pour éclaircir la teinte du bleu Maya dans le Codex Féjervary-Mayer, ainsi que l'utilisation de l'indigo seul dans les codices coloniaux Azoyu et de Florence. Enfin, il semble que les paramètres de préparation du bleu Maya influent sur sa couleur finale. Des peintures bleue et grise présentant toutes deux les caractéristiques du bleu Maya ont ainsi été utilisées pour illustrer le Codex de Madrid.

**Vert.** La totalité des peintures vertes ont été caractérisées comme un mélange de matériaux jaune et de bleu Maya. En général, pour un document donné, le jaune ajouté présente les mêmes caractéristiques matérielles que lorsqu'il est utilisé seul. Il est alors probable que les couches picturales vertes soient un mélange des peintures bleues et jaunes utilisées seules par ailleurs.

En guise d'exceptions, le cas des verts du Codex Féjervary-Mayer est intéressant puisqu'un colorant organique jaune semble avoir été ajouté au Bleu Maya alors que de l'orpiment (minéral) est utilisé dans les peintures jaunes. Il faut également remarquer le cas du Codex Colombino pour lequel une argile différente semble avoir été détectée pour produire les peintures vertes et bleues. Enfin, le cas du vert utilisé pour peindre le recto du Codex Cospi est particulier puisque les auteurs y voient l'utilisation d'un autre bleu organique que l'indigo mélangé à un jaune organique et une base argileuse (Miliani, Domenici, et al. 2012).

|                          | Document                         | Support                      | Couche préparatoire                   | Blanc                 | Noir                                    | Gris                      | Rouge                                      |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------|
| Manuscrits Précolombiens | <i>Codex Cospi (Recto)</i>       | Peau                         | Gypse (calcite)                       |                       | Noir de carbone                         |                           | Cochenille (et autre colorant)             |
|                          | <i>Codex Cospi (Verso)</i>       |                              |                                       |                       | Noir de carbone                         |                           | Cochenille                                 |
|                          | <i>Codex de Madrid</i>           | Amatl                        | Calcite (argile)                      |                       | Noir de carbone                         | Bleu Maya                 | Ocre                                       |
|                          | <i>Codex Féjervy-Mayer</i>       | Peau                         | Gypse (anhydrite)                     |                       | Noir de carbonee                        |                           | Cochenille (argile)                        |
|                          | <i>Codex Zouch-Nuttall Recto</i> | Peau (cervidé)               | Gypse (calcite)                       |                       | Noir de carbone                         |                           | Cochenille                                 |
|                          | <i>Codex Zouch-Nuttall Verso</i> |                              |                                       |                       | Noir de carbone                         |                           | Cochenille                                 |
|                          | <i>Codex Colombino</i>           | Peau (cervidé)               | Gypse (calcite) (substance organique) |                       | Noir de carbone                         | Noir de carbone + calcite | Organique                                  |
|                          | <i>Codex Selden</i>              | Peau (cervidé)               | Gypse (calcite)                       |                       | Noir de carbone                         |                           | (Cochenille)                               |
|                          | <i>Codex Grolier</i>             | Amatl                        | Gypse                                 |                       | Noir de carbone                         |                           | Ocre; Organique (Al)                       |
| Manuscrits coloniaux     | Codex Azoyu I                    | Amatl                        | Gypse                                 | Gypse; Blanc de plomb | Noir de carbone                         |                           | Minium; Organique                          |
|                          | Codex matritense                 | Papier Européen              |                                       |                       | Noir de carbone                         | Noir de carbone + gypse   | Cinabre                                    |
|                          | Codex de Florence                | Papier Européen              |                                       | Calcite; Gypse        | Noir de carbone; Encre metallo-gallique |                           | Cochenille; Cinabre; Ocre                  |
|                          | Codex De la Cruz – Badiano       | Papier Européen              |                                       | Gypse                 | Noir de carbone                         |                           | Minium + Organique; Organique              |
|                          | Codex Huamantla                  | Amatl                        |                                       |                       | Noir de carbone                         |                           |                                            |
|                          | Codex Huexotzinco                | Amatl, Metl, Papier Européen |                                       | (Calcite)             | Noir de carbone                         |                           | (Organique)                                |
|                          | Relaciones Geograficas           | Papier Européen              |                                       |                       | Noir de carbone                         |                           | (Cochenille) (Argile); (Cinabre); (Minium) |
|                          | Carte Beinecke                   | Amatl                        |                                       |                       | Noir de carbone                         | Noir de carbone + calcite | Cochenille; Cinabre                        |

**Tableau 10. Synthèse des matériaux caractérisés dans des manuscrits mésoaméricains. Un point-virgule indique que les différents matériaux caractérisés n'ont pas été détectés simultanément, mais dans différentes zones colorées. Les parenthèses indiquent que la caractérisation est soumise à caution ou non-systématique.**

|                          | Document                         | Rose                               | Jaune                                         | Orange                                     | Brun                          | Violet    | Bleu                           | Vert                                          |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|-----------------------------------------------|
| Manuscrits Précolombiens | <i>Codex Cospi (Recto)</i>       |                                    | OrganiqueS (argile)                           | Organique [pas jaune + rouge]              |                               |           | Bleu Maya                      | Organique [Bleu]+ Organique [Jaune] (argile)  |
|                          | <i>Codex Cospi (Verso)</i>       |                                    | Orpiment                                      |                                            |                               |           | Bleu Maya                      |                                               |
|                          | <i>Codex de Madrid</i>           |                                    |                                               |                                            |                               |           | Bleu Maya                      |                                               |
|                          | <i>Codex Féjervy-Mayer</i>       |                                    | Orpiment                                      | OrganiqueS (argile)                        | Organique; Organique (argile) |           | Bleu Maya Calcite              | Bleu Maya + Organique                         |
|                          | <i>Codex Zouch-Nuttall Recto</i> | Organique                          | Orpiment (calcite)                            | Cochenille + Calcite (orpiment); Organique |                               | Organique | Bleu Maya                      | Bleu Maya + Orpiment                          |
|                          | <i>Codex Zouch-Nuttall Verso</i> |                                    | Organique (argile)                            | Organique (argile)                         | Organique (argile)            | Organique | Bleu Maya                      |                                               |
|                          | <i>Codex Colombino</i>           | Cochenille + matériau blanc        | Organique (K)                                 | OrganiqueS                                 |                               |           | Bleu Maya                      | Argile + Organique [bleu]+ Organique [Jaune]] |
|                          | <i>Codex Selden</i>              |                                    | (Organique)                                   |                                            |                               |           | (Organique)                    |                                               |
| Manuscrits coloniaux     | <i>Codex Grolier</i>             |                                    |                                               |                                            |                               |           | (Bleu Maya)                    |                                               |
|                          | Codex Azoyu I                    | Minium + blanc de plomb; Organique | Ocre; Organique                               |                                            |                               |           | Indigo                         | Indigo + Ocre Organique                       |
|                          | Codex matritense                 | Cochenille                         | Organique (Argile)                            | OrganiqueS; Cinabre + Organique            | Argile; Organique             |           | Bleu Maya (gypse)              | Bleu Maya + Organique                         |
|                          | Codex de Florence                | Cochenille (Ca)                    | Organique; Organique (K, Al); Orpiment + Ocre | Minium; Organique; Organique (K, Ca)       |                               | Organique | Bleu Maya ; Indigo             | Bleu Maya + Organique                         |
|                          | Codex De la Cruz – Badiano       | Organique (Ca)                     | Orpiment; Ocre; Organique; Organique (Ca)     | Minium; Organique; Orpiment + organique    | Ocre et pyrolusite; Organique | Organique | Bleu Maya ; Organique          | Organique + Orpiment; Organique               |
|                          | Codex Huamantla                  |                                    |                                               |                                            |                               |           | Bleu Maya                      |                                               |
|                          | Codex Huexotzinco                |                                    | (Organique)                                   | (Organique)                                | (Organique)                   |           | (Organique)                    | (Organique)                                   |
|                          | Relaciones Geograficas           |                                    |                                               |                                            | (Terre brune)                 |           | (Azurite) (Bleu Maya) (Indigo) | (Terre verte)                                 |
|                          | Carte Beinecke                   |                                    | (Organique); Ocre; (Orpiment)                 |                                            |                               |           | Bleu Maya                      |                                               |

**Tableau 11 (suite du tableau 10). Synthèse des matériaux caractérisés dans des manuscrits mésoaméricains. Un point-virgule indique que les différents matériaux caractérisés n'ont pas été détectés simultanément, mais dans différentes zones colorées. Les parenthèses indiquent que la caractérisation est soumise à caution ou non-systématique. Les termes entre crochets indiquent la couleur du composant suspecté.**

### 1.3.2. Orpiment, bleu Maya et autres pigments hybrides

Une attention particulière doit maintenant être portée sur deux matériaux colorants non mentionnés dans les sources historiques (donc absents de la section 1.2.2) qui ont été caractérisés de manière répétée dans différents documents : l'orpiment et le bleu Maya.

Cette absence de mention dans les sources illustre le caractère lacunaire des informations historiques. La présence de ces matériaux n'apporte pas la preuve d'une quelconque influence Européenne puisque leur utilisation a été mise en évidence dans des peintures murales assurément précolombiennes (Miranda et al. 1999; Vandenabeele et al. 2005; Del Río et al. 2004).

L'orpiment est un minéral directement disponible dans la nature, ce qui n'est en revanche pas le cas du bleu Maya qui nécessite un savoir-faire spécifique. Il est de plus évident que ce matériau était très apprécié et/ou très répandu en Mésoamérique, comme l'atteste sa présence dans chacun des manuscrits étudiés. Une description de ce matériau largement utilisé en Mésoamérique est donc donnée ici.

Le bleu Maya est un pigment hybride composé d'indigo et d'une argile utilisée comme support minéral. Sa nature exacte a été redécouverte (puisqu'elle était bien connue des Mayas l'ayant inventé) dans les années 60: on a d'abord pensé qu'il s'agissait d'une argile naturellement bleue (Gettens 1962), puis Shepard fut la première à énoncer l'hypothèse qu'une argile soit teinte avec un colorant organique (Shepard 1962). Finalement, Von Olphen réussit à produire un complexe indigo/argile dont les caractéristiques spectrales ressemblaient à celles d'échantillons de bleu Maya authentiques (Von Olphen 1966; Doménech et al. 2006).

L'argile communément utilisée est la palygorskite (aussi parfois appelée attapulgitite), une argile jaune, marron claire à blanche, présentant une structure micro-cristalline (phyllosilicate fibreuse) (Wiedemann et al. 2007), de formule structurelle  $[(OH_2)_4.(Mg,Al,Fe)_5(OH).2Si_8O_{20}].4H_2O$  (Frost et al. 2001). Sa formule précise est variable en fonction du lieu d'extraction de l'argile (Sanchez del Rio and Torres Montes 2007). Au Mexique, elle est extraite des sols du royaume Maya (surtout dans le Nord de la péninsule du Yucatan).

Il a déjà été mentionné que l'indigo est extrait des feuilles de la plante *Indigofera suffruticosa* (voir 1.2.2.8). Le bleu maya est obtenu en chauffant légèrement le mélange des deux substances, il s'agit donc d'une forme « minéralisée » de l'indigo (il ne peut alors plus être utilisé comme teinture) (Sanchez del Rio and Torres Montes 2007).

Produit de façon analogue, citons le pigment bleu Seri, encore utilisé jusqu'à récemment par les Indiens Seri de Sonora au Nord-Ouest du Mexique. Comme le bleu Maya, il s'agit d'un complexe argile-organique, résultant du mélange d'une argile montmorillonitique et d'une résine organique extraite de l'arbre *Guaiacum coulteri* (Haude 1998).

Ces données ethnographiques laissent présumer l'existence possible d'autres pigments hybrides bleus en Mésoamérique, préparés à l'aide d'une argile différente et/ou d'un colorant bleu différent. Ceci pourrait expliquer la non détection d'indigo dans les verts du recto du Codex Cospi (Miliani, Domenici, et al. 2012).

Ces connaissances sur la nature du bleu Maya peuvent également expliquer la présence d'argile parfois détectée en association avec d'autres colorants, tels que ceux utilisés pour obtenir divers jaunes, oranges, rouges et bruns (voir Tableau 11). Cette technologie était donc peut être appliquée à d'autres couleurs que le bleu. Miliani pense ainsi avoir détecté du « Jaune Maya » et du « Vert Maya » (dont les colorants n'ont pas été identifiés) au recto du Codex Cospi (Miliani, Domenici, et al. 2012), tandis que les données obtenues sur le Codex Féjervéry-Mayer laissent supposer la présence d'un « Rouge Maya » à base de cochenille. Une diversité de pigments hybrides constitués de colorants organiques précipités sur une base minérale argileuse semble donc exister en Mésoamérique précolombienne.

### **1.3.3. Apport des différentes techniques analytiques**

Au-delà des résultats de ces différentes analyses, il est aussi possible de tirer des enseignements quant aux performances des techniques mises en œuvre pour caractériser les divers constituants. Elles sont présentées dans les paragraphes suivants, sans entrer dans les détails techniques des différentes méthodes qui seront abordés dans le chapitre 2. Seules les techniques ne nécessitant pas de prélèvement sont discutées, puisqu'elles respectent les contraintes imposées pour l'étude du Codex Borbonicus.

L'utilisation d'une méthode de caractérisation élémentaire (XRF, PIXE) permet un diagnostic préliminaire et rapide sur l'origine organique ou minérale des différents matériaux étudiés. Dans le cas de composés minéraux, cette technique permet en général de caractériser leur nature assez facilement (ocre, orpiment, minium, cinabre, calcite et gypse ont été détectés de cette façon dans les différents documents). En revanche, l'utilisation de cette méthode seule est limitée puisque plusieurs minéraux peuvent être composés des mêmes éléments dans des proportions semblables. Ainsi, la caractérisation du bleu Maya dans le Codex Grolier est très probable puisque les éléments détectés correspondent bien à ceux présents dans l'argile du bleu Maya, mais les auteurs soulignent que la

détection structurale de l'argile n'est en fait pas démontrée (Ruvalcaba Sil et al. 2007). Les analyses élémentaires ne sont de plus d'aucune utilité pour déterminer la nature d'un colorant dans le cas de composés organiques courants. Elles permettent toutefois d'associer la présence de certains éléments à des modes de préparation d'extraits organiques, telle que le potassium mesuré dans les jaunes du Codex Colombino ou le calcium dans certains roses du Codex de Florence (Zetina et al. 2014; Baglioni et al. 2012).

Pour ces deux raisons, l'application de méthodes spectroscopiques est nécessaire afin d'obtenir des données structurales moléculaires. La spectroscopie FTIR en réflexion spéculaire a ainsi permis la caractérisation d'argile(s) ainsi que de valider la présence de gypse et de calcite, tandis que la spectroscopie Raman a permis de confirmer la présence d'orpiment sur certains documents. Malheureusement, différents phénomènes (en particulier une forte fluorescence des molécules étudiées en Raman) empêchent d'obtenir des signaux exploitables pour caractériser les matériaux organiques utilisés dans les peintures.

Un autre domaine spectral (le visible) est alors couvert, par l'utilisation des spectroscopies de réflexion diffuse ou d'émission de fluorescence. La présence d'indigo et de cochenille peut ainsi être déduite de la présence de certaines caractéristiques spectrales en réflexion diffuse, tandis que la position d'un maximum d'émission peut dans certains cas révéler l'utilisation d'un colorant précis. Bien que souvent plus difficiles à interpréter, ces deux méthodes sont une source potentielle d'information pour caractériser les matières colorantes organiques. Il est donc important de les mettre en œuvre également.

Enfin, des techniques d'imagerie ont été utilisées pour l'étude de certains documents, telles que la photographie sous ultra-violet et la réflectographie infrarouge. Des rendus colorés appelés infrarouge en fausse couleur (IRFC) sont obtenus en remplaçant le canal rouge d'une photographie classique par le réflectogramme IR, le vert par le rouge et le bleu par le vert. La couleur apparente de certains matériaux dans ces images est alors utilisée comme méthode de caractérisation (le bleu Maya y apparaît rose et les encres métallo-galliques rougeâtres)(Buti 2012).

L'interprétation de ces données d'imagerie apparaît toutefois difficile en considérant que la somme de ces 5 clichés (les canaux Rouge, Vert et Bleu d'une photographie numérique classique, la fluorescence sous UV et le réflectogramme IR) ne permettrait d'obtenir (dans les meilleures conditions) qu'une sorte de spectre à 5 points (un point par domaine spectral cartographié) pour chaque pixel spatial. Il paraît alors difficile d'en déduire la présence de matériaux spécifiques là où un spectre de réflexion complet ne le fait que dans des cas très précis.

Elles offrent en revanche l'avantage de permettre la visualisation simultanée de certaines caractéristiques spectrales des différentes zones colorées d'un document étudié. Cette information spatiale est assurément complémentaire des données issues des mesures ponctuelles.

Il apparaît donc que chacune des techniques analytiques décrites dans la littérature récente (voir Tableau 9) présente un intérêt spécifique dans le cadre d'un travail de caractérisation de matériaux utilisés en Mésoamérique pour la production de manuscrit. Non seulement des techniques différentes sont nécessaires pour caractériser les différents matériaux, mais leur mise en œuvre simultanée (sur le même matériau) génère des données complémentaires permettant d'approfondir la caractérisation.

#### **1.4. Conclusion : implications méthodologiques**

L'étude et la confrontation des données issues des sources historiques et des résultats des analyses physico-chimiques sont riches d'enseignements. On vient de le voir, des matériaux ont été utilisés lors de la production de documents précolombiens alors qu'ils n'étaient pas mentionnés dans les sources. La possibilité de détecter une influence coloniale par la présence de matériaux spécifiques est donc sujette à caution (voir le cas de l'orpiment). A l'inverse, il est légitime de se demander si l'utilisation du minium ou du cinabre dans les documents coloniaux exclusivement (alors qu'ils étaient connus en Mésoamérique comme matière colorante selon les sources) pourrait être utilisée comme marqueur matériel d'une nouvelle influence culturelle.

L'absence de toute caractérisation de matériau utilisé comme liant dans les peintures est également à remarquer. Ceci ne signifie pas l'absence d'un tel constituant mais plutôt la difficulté à le détecter/identifier. Des incertitudes lors de la caractérisation des différents colorants organiques ont également été rencontrées. Il est clair que l'état actuel des instruments d'analyse non-invasive transportables est donc peu adapté à ce type de matériaux (organiques). Dans le corpus étudié, seul l'extrait de cochenille a ainsi parfois pu être identifié en raison d'une caractéristique spectrale dans le domaine visible.

Une attention particulière doit en revanche être portée sur les ingrédients apparemment associés à ces colorants organiques non identifiés. En effet, même si leur nature précise n'est finalement pas caractérisée, des abondances élémentaires (K, Al ou Ca), ou la présence de certains matériaux (argile) peuvent marquer une technique de préparation particulière (tel que le « Jaune Maya »).

Toutes les techniques de caractérisation ponctuelle utilisées ayant apportées des informations pertinentes et non-redondantes, il semble important de toutes les mettre en œuvre pour l'étude du Codex Borbonicus.

Enfin, l'apport d'une technique d'imagerie semble pertinent et nécessaire pour valider ces caractérisations ponctuelles. Il apparaît toutefois que les techniques proposées (réflectographie IR et photographie sous éclairage UV) soient limitées du point de vue de la caractérisation, bien qu'elles permettent en effet une nouvelle lecture du document étudié. Les possibilités d'une technique d'imagerie spectrale seront donc explorées pour l'étude du Codex Borbonicus.



## **2. Caractérisation : Analyses localisées des constituants du Codex Borbonicus**



## **2.1. Introduction**

### **2.1.1. Contraintes et cadre technique**

L'objectif de ce chapitre est d'aboutir à une première compréhension de la nature des différents matériaux mis en œuvres lors de la création du Codex Borbonicus. Pour ce faire, différentes techniques de caractérisation physico-chimique ont été utilisées, au cours de trois campagnes d'analyses réalisées à la bibliothèque de l'Assemblée Nationale où le manuscrit est conservé.

Deux contraintes majeures, courantes lors de l'étude d'objets fragiles revêtant une grande valeur culturelle, artistique et/ou historique, ont contraint la nature des moyens analytiques entrepris sur le document: l'interdiction de pratiquer des prélèvements ou de sortir le manuscrit de la chambre forte de la bibliothèque de l'Assemblée Nationale.

L'impossibilité de prélever un échantillon sur les zones à analyser interdit une large gamme d'instruments de caractérisation physico-chimique, comprenant notamment les méthodes séparatives (les divers types de chromatographie et d'électrophorèse)(Stathopoulou et al. 2013) ainsi que les techniques d'imagerie à fort grossissement (microscopies optique et électronique)(Bonneau et al. 2012; Tomasini et al. 2012). De surcroît, l'impossibilité de déplacer le document prive de l'accès à des instruments performants allant des spectromètres de laboratoire aux grands instruments (lignes de synchrotron, accélérateur de particules AGLAE) couramment utilisés pour la caractérisation des matériaux du patrimoine (Creagh et al. 2007; Duran et al. 2010; Del Río et al. 2004).

Les mesures ont donc été réalisées avec des instruments portables (ou du moins déplaçables/transportables) permettant des mesures directes, sans contact avec le document. Dans ces conditions assez contraignantes, la caractérisation des différents matériaux du Codex Borbonicus représente un défi analytique certain.

### **2.1.2. Méthodologie**

Afin de caractériser au mieux les différents aspects (élémentaire, moléculaire) des constituants du manuscrit, et en respectant les contraintes précédemment énumérées, cinq techniques analytiques ont été retenues: les spectroscopies de fluorescence des rayons X, de réflexion (dans les domaines spectraux visible et infrarouge), d'émission (domaine visible) et de diffusion Raman. La première permet d'obtenir des informations sur la nature des éléments présents, tandis que les autres génèrent des données structurales (à l'échelle moléculaire) sur l'organisation de ces éléments (la nature de leurs liaisons). On le verra, les résultats des analyses à ces deux échelles sont complémentaires, ce qui permet d'affiner la caractérisation.

Le principe des techniques mises en œuvre ainsi que les spécifications techniques des instruments utilisés seront abordés dans la section suivante. Il faut toutefois déjà mentionner que ce sont des analyses ponctuelles, très localisées spatialement. Cette caractéristique implique de choisir des zones représentatives de la variabilité des constituants étudiés.

Les dimensions importantes du Codex Borbonicus ont conduit à nous limiter à un nombre modeste de zones analysées, que nous avons sélectionnées suivant plusieurs objectifs et contraintes : la caractérisation indépendante des constituants des deux parties du document; la limitation du nombre de manipulations du manuscrit; et un accès au codex contraint dans le temps.

Le choix a donc été fait de concentrer les mesures sur deux pages du codex (une pour chaque partie) qui présentaient le plus grand nombre de nuances de couleurs (et donc potentiellement la plus grande diversité de matériaux). Les pages 6 et 30 ont été sélectionnées (Figure 6), représentatives des parties I et II, respectivement. La partie I présente neuf nuances (rouge, rose, jaune, bleue, verte, orange, brune, grise et noire), la seconde partie en comprend treize (rouge, rose, mauve, jaune, bleu, bleu foncé, bleu-gris, vert, vert foncé, orange, brun, gris et noir)(Figure 7 et Figure 8). Il faut souligner d'une part que les couleurs nommées de la même façon peuvent présenter des différences de teintes entre les parties, et d'autre part que la deuxième partie se distingue par la présence de teintes (mauve, bleu-gris, bleu foncé et vert foncé) n'existant pas dans la première.



Figure 6. Photographies numériques des pages 6 (a) et 30 (b) du Codex Borbonicus (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale).



Figure 7. Détails des nuances colorées présentes dans les deux parties du Codex Borbonicus. Les photographies sont toutes à la même échelle et ne sont pas calibrées colorimétriquement (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale).



Figure 8. (suite de la figure 2) Détails des nuances colorées présentes dans les deux parties du Codex Borbonicus. Les photographies sont toutes à la même échelle et ne sont pas calibrées colorimétriquement (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale).

La technique picturale du Codex Borbonicus présente un avantage pour l'étude de ses matériaux colorants: les dégradés de couleurs sont quasiment absents de la composition, des aplats de couleur « unique » étant préférés. Chacune des zones colorées peut donc être considérée matériellement homogène (composée d'un mélange pictural unique) à l'échelle macroscopique, ce qui facilite les analyses et le choix des points de mesure. Ce sont donc 9 et 13 nuances qui seront étudiées, dans la première et deuxième partie du Codex Borbonicus respectivement, auxquelles il faut ajouter le substrat (le support physique des peintures) ainsi qu'un enduit blanc utilisé uniquement dans la première partie (mais absent de la page 6) pour masquer des repentir. Les encres des commentaires en espagnol ont également été analysées lorsque cela était possible, mais de manière moins systématique, leur étude ne constituant, à ce stade, pas un objectif prioritaire.

Pour chaque couleur (et chaque technique d'analyse), plusieurs points de mesure ont été réalisés (voir Tableau 12), et ce dans différents endroits de la page considérée. En fonction des méthodes de caractérisation, des mesures complémentaires ont également été réalisées sur d'autres pages afin d'évaluer la représentativité des signaux analytiques associés à certains constituants, ainsi que dans le cas où des matériaux/couleurs étaient absents des pages 6 et 30.

|          | Substrat | Rouge   | Bleu   | Jaune  | Vert   | Orange | Rose   | Noir   | Gris   | Brun    | Encres | Mauve (II) | Bleu-gris (II) | Bleu foncé (II) | Vert foncé (II) |
|----------|----------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|------------|----------------|-----------------|-----------------|
| XRF      | 25 (I)   | 8 (I)   | 6 (I)  | 8 (I)  | 5 (I)  | 8 (I)  | 1 (I)  | 2 (I)  | 2 (I)  | 12 (I)  | 12 (I) |            |                |                 |                 |
|          | 24 (II)  | 12 (II) | 7 (II) | 6 (II) | 7 (II) | 5 (II) | 5 (II) | 3 (II) | 1 (I)  | 4 (II)  | 4 (II) | 3          | 3              | 4               | 3               |
| FORS     | 8 (I)    | 8 (I)   | 4 (I)  | 4 (I)  | 5 (I)  | 6 (I)  | x      | 1 (I)  | 2 (I)  | 6 (I)   | x      |            |                |                 |                 |
|          | 7 (II)   | 4 (I)   | 5 (II) | 3 (II) | 2 (II) | 2 (II) | 1 (II) | x      | x      | 2 (II)  | x      | x          | 7              | 3               | x               |
| Raman    | x        | x       | 1 (I)  | x      | x      | x      | x      | 1 (I)  | 1 (I)  | x       | 5 (I)  |            |                |                 |                 |
|          | x        | x       | 1 (I)  | x      | 2 (II) | x      | x      | 1 (II) | 1 (II) | 15 (II) | 3 (II) | x          | x              | x               | x               |
| FTIR     | 5 (I)    | 2 (I)   | 9 (I)  | 6 (I)  | 3 (I)  | 2 (I)  | x      | 1 (I)  | 1 (I)  | 8 (I)   | 4 (I)  |            |                |                 |                 |
|          | 2 (II)   | 1 (II)  | 3 (II) | 3 (II) | 1 (II) | x      | 4 (II) | 2 (II) | x      | 2 (II)  | 2 (II) | 2          | 1              | 1               | 1               |
| Emission | 21 (I)   | 5 (I)   | 4 (I)  | 10 (I) | 5 (I)  | 3 (I)  | x      | x      | x      | 3 (I)   | x      |            |                |                 |                 |
|          | 15 (II)  | 2 (II)  | 6 (II) | 8 (II) | 1 (II) | x      | 1 (II) | 1 (II) | x      | 3 (II)  | x      | x          | 5              | 5               | x               |

**Tableau 12. Récapitulatif des mesures effectuées sur le Codex Borbonicus en fonction de la technique utilisée et de la nuance étudiée. (I) et (II) indique la partie du Codex dans laquelle les mesures ont été réalisées, en fluorescence de rayons X (XRF), spectroscopies de réflexion diffuse visible et proche IR (FORS), Raman, de réflexion spéculaire en moyen IR (FTIR), et d'émission de fluorescence (Emission). Le faible nombre de mesures en spectroscopie Raman est révélateur de la difficulté à obtenir un signal exploitable pour de nombreux constituants.**

## 2.2. Techniques et instrumentations

L'objet de cette section est de présenter brièvement les techniques mises en œuvre, par un bref rappel général de la théorie des différentes méthodes (Rouessac et al. 2009), un point sur les instruments utilisés et une description de la mise en œuvre pratique de l'analyse et du traitement

des données générées. Les montages développés pour cette étude seront décrits avec plus de précision que les instruments commerciaux n'ayant pas fait l'objet de modification.

### **2.2.1. Spectroscopies analytiques : différentes interactions radiation/matière**

Le phénomène commun à toutes les techniques de caractérisation spectrale est l'absorption de rayonnements par la matière. En fonction de la technique et du type de rayonnement, ce sont différentes interactions rayonnement/matière qui sont sondées:

- Des transferts électroniques dans les couches profondes des atomes (XRF)
- Des modes de vibration de liaisons moléculaires (Raman, Proche et Moyen IR)
- Des transferts électroniques dans les orbitales moléculaires (réflexion et émission UV-Vis)

La caractérisation de ces transformations énergétiques se fait soit par la mesure et la quantification des énergies absorbées, évaluées par les caractéristiques du rayonnement réfléchi par l'échantillon, soit par la mesure et la quantification de rayonnements émis suite à différents phénomènes (fluorescence ou effet Raman).

### **2.2.2. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF)**

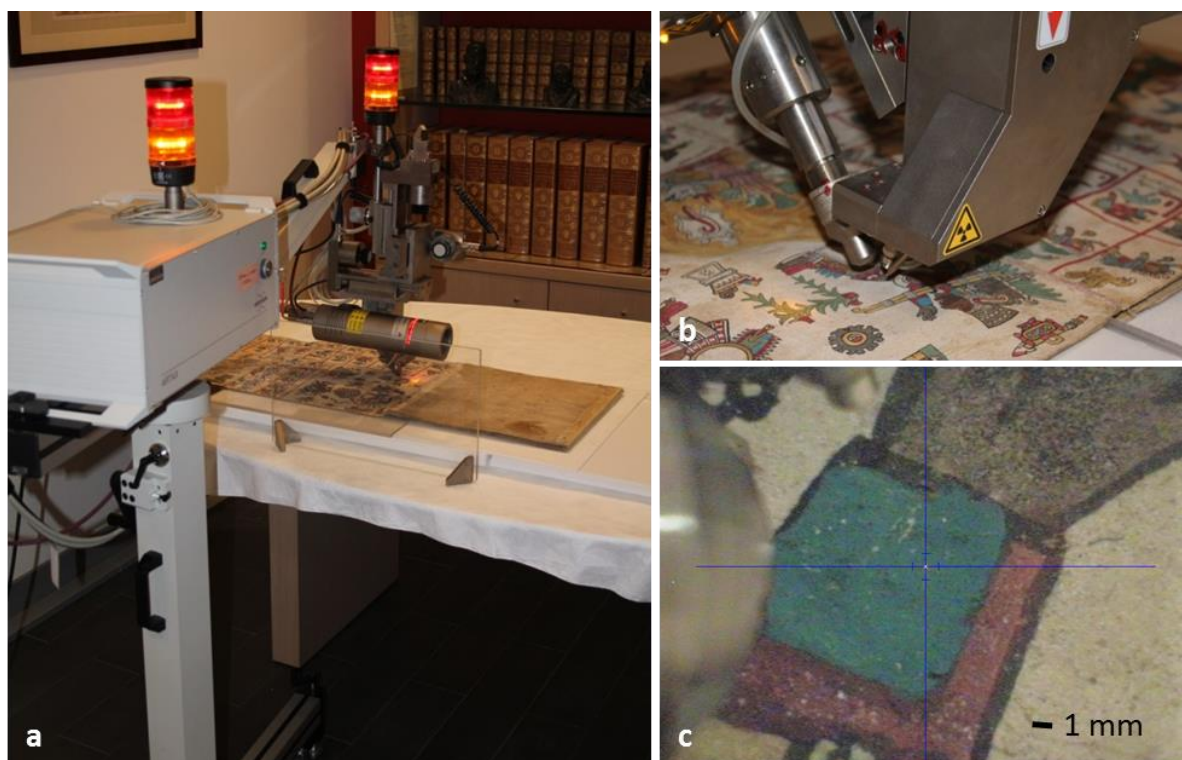
La spectroscopie de fluorescence des rayons X (souvent désignée par l'acronyme anglophone XRF, pour X-Ray Fluorescence) fait appel à un phénomène énergétique ayant lieu dans les couches électroniques profondes des atomes analysés.

Lorsqu'un atome est soumis à un rayonnement X d'une énergie de l'ordre de la dizaine de KeV, des électrons des niveaux profonds peuvent être arrachés, déséquilibrant l'état énergétique de l'atome. La réorganisation électronique quasi-instantanée qui ramène l'atome à son état fondamental s'accompagne de l'émission de photons X d'énergies spécifiques pour chaque élément. Un spectre de raies, révélateur de la composition élémentaire du matériau étudié est alors détecté.

Les mesures de fluorescence de rayons X ont été réalisées avec un spectromètre de micro-fluorescence ARTAX 800 de Bruker. Deux tubes générateurs de rayons X ont été utilisés : un tube molybdène (Mo) et un tube chrome (Cr), à un voltage de 50 kV, des intensités de 600 et 700  $\mu$ A et une durée de comptage de 100 s. Les deux tubes permettent de générer des rayons X d'énergie différente, ce qui influe sur la sensibilité de détection des éléments en fonction de leur masse atomique. Ainsi, le tube Cr permet une meilleure détection des éléments de faible masse atomique.

Lors de la mesure, un flux d'hélium est projeté sur la zone analysée pour éviter une interaction des rayons X avec les éléments présents dans l'air ambiant. Une caméra associée à un

laser permet le repérage de la zone d'intérêt, le réglage de la distance de travail ainsi qu'une photographie de la zone étudiée à chaque point de mesure. La Figure 9 illustre les conditions de mesure et donne un exemple de photographie enregistrée par la caméra de l'instrument. La zone d'impact du faisceau incident sur la surface de l'échantillon est d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Toutefois, le volume d'interaction (puisque les rayons X sont pénétrants) est très variable en fonction de la nature (éléments lourds ou légers) du matériau étudié et donc très différent en fonction du type d'échantillon.



**Figure 9. Mesures XRF réalisée sur le Codex Borbonicus (a). Détail de la tête de mesure de l'Artax 800 (b). Exemple de photographie réalisée à chaque mesure (c).**

Le résultat de la mesure est un spectre en énergie en fonction du nombre de photons détectés. Le logiciel ARTAX fourni par le constructeur permet ensuite d'identifier les éléments générant les signaux (en fonction de leur énergie), puis de proposer une «abondance» élémentaire par la soustraction du fond continu et l'intégration des signaux spécifiques. Cette abondance est exprimée sans unité puisqu'une quantification élémentaire dans des échantillons de matrice inconnue est interdite. Au mieux, une comparaison relative des intensités des signaux collectés peut permettre de conclure à une plus grande quantité détectée d'un élément dans un point de mesure par rapport à une autre. Il est de plus impossible de comparer les abondances des éléments entre eux. Les données commentées sont donc présentées sous la forme d'histogrammes indépendants pour chaque élément.

Pour ces analyses, le Codex a été déplié de façon à ce que la page étudiée soit déposée sur une planche en Plexiglas (1 cm d'épaisseur) afin de s'assurer de la neutralité (d'un point de vue élémentaire) du matériau sous-jacent en cas de pénétration profonde des rayons X.

Le tube Mo a été utilisé pour la majorité des mesures. Des mesures complémentaires à l'aide du tube Cr permettant une meilleure détection des éléments plus légers ont ensuite été réalisées afin de confirmer certaines tendances. Les deux jeux de données sont présentés séparément. Dans certain cas (pour les éléments légers tel que l'aluminium ou le magnésium), le rapport signal/bruit est très mauvais et l'intégration du signal est rendue difficile. Une mesure de l'« abondance » élémentaire n'est donc pas toujours possible et résulte en une absence de valeur pour le point de mesure considéré, qui ne doit pas être interprétée comme une absence de l'élément mais comme sa « non détection ». L'élément peut en effet être présent à des quantités inférieures à la limite de détection de l'instrument.

### **2.2.3. Spectroscopie de réflexion diffuse Vis-proche IR (FORS)**

La spectroscopie de réflexion diffuse dans le domaine visible et proche infrarouge s'attache à caractériser des phénomènes d'absorption d'énergie liés à la structure moléculaire des échantillons étudiés. Dans le domaine proche infrarouge, les motifs spectraux recherchés sont des minima de réflexion qui correspondent à des absorptions liées à la présence de matériaux comportant certains types de liaisons moléculaires et sont en général des combinaisons ou des harmoniques de modes de vibrations moléculaires du moyen IR. Les données dans l'UV-visible et très proche infrarouge (350-1000 nm) sont en général plus difficiles à interpréter puisque les motifs liés à des transitions électroniques sont très larges et peu spécifiques. On le verra, certains matériaux y présentent toutefois des caractéristiques intéressantes.

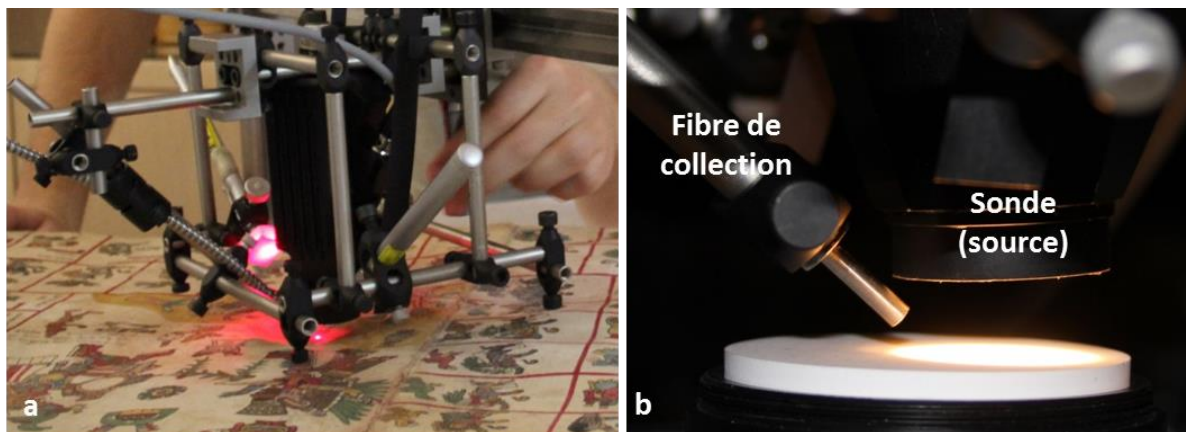
Dans le cadre d'analyses sans prélèvement de matériaux du patrimoine souvent stratifiés et opaques, les mesures standards en transmission ne sont pas possibles. Le compromis instrumental est alors obtenu par des mesures en réflexion diffuse qui permettent une lecture de certains phénomènes d'absorption. De plus, la nécessité de portabilité des équipements bénéficie des technologies de transmission de signaux lumineux par fibre optique qui permettent de désolidariser physiquement la collection du signal de son analyse. La spectroscopie de réflexion diffuse par fibre optique -ou FORS, l'acronyme anglais de Fiber Optic Reflectance Spectroscopy- est donc une technique de choix pour l'étude de matériaux du patrimoine culturel.

L'instrument utilisé lors des mesures sur le Codex est un spectromètre ASD FieldSpec4 « Hi-Res ». Il couvre le domaine proche UV, visible et proche IR (350-2500 nm) avec une résolution

spectrale de 3 nm dans le domaine UV-visible (350-1000 nm) et de 8 nm dans le proche IR (1000-2500 nm). Trois capteurs couvrent la gamme spectrale : un « silicon array » de 512 éléments (350-1000nm) et deux photodiodes InGaAs (1001-1800 nm et 1801-2500 nm).

Un montage spécial a dû être mis en place pour l'étude du manuscrit car ce spectromètre est conçu à l'origine pour des mesures en contact, interdites dans le cas du Codex. Un support a donc été développé pour pouvoir disposer l'instrument au-dessus du manuscrit, et réaliser la mesure sans contact. La Figure 10 propose une illustration de ce montage.

La source halogène de la sonde et la fibre de collection du signal (initialement comprise dans la sonde) sont démontées, et la fibre est fixée de telle manière à s'approcher au maximum de la surface analysée (pour ainsi maximiser le signal et réduire la taille du point de mesure) tout en maintenant un angle de collection d'environ 45°. C'est donc la réflexion diffuse de la lumière incidente par l'échantillon qui est ici mesurée. Deux lasers de faible intensité (allumés sur la Figure 10a) sont alignés avec le point de focalisation de la fibre de collection et permettent un réglage répétable de la distance de travail à l'aide d'une vis micrométrique. Une accumulation de 50 spectres pour un temps d'intégration de 8.5 ms chacun est réalisée à chaque acquisition. La taille du point de mesure est d'environ 5 mm de diamètre.



**Figure 10. Mesure FORS sur le Codex Borbonicus (a). Détail de la tête de mesure du FORS lors d'une mesure d'un blanc de référence (b).**

Le spectromètre n'étant pas calibré radiométriquement, et les résultats devant être indépendants de la distribution spectrale de l'éclairage, une mesure d'un matériau de référence est réalisée régulièrement entre les points réalisés sur le manuscrit. La référence blanche (B) utilisée est une plaque de Spectralon (un fluoropolymère produit par la société Labsphere), qui est considérée réfléchir 100% de la lumière incidente à chaque longueur d'onde. Les spectres bruts (exprimés en dn « Digital Numbers » en fonction de la longueur d'onde) sont alors convertis en facteur de réflexion

par le logiciel. Le bruit noir (N) lié à l'électronique du capteur est automatiquement évalué à chaque mesure par la fermeture d'un obturateur interne et soustrait à chaque spectre.

La valeur finale R est donc calculée pour chaque longueur d'onde selon la formule :

$$R = \frac{I_{dn} - N_{dn}}{B_{dn} - N_{dn}}$$

On obtient ainsi un spectre de réflexion diffuse, décrivant la valeur du facteur de réflexion spectrale R en fonction de la longueur d'onde, compris entre 0 et 1, et indépendant des conditions d'éclairage et des caractéristiques du capteur.

Il est également possible de convertir le domaine visible (380-780 nm) des spectres en coordonnées colorimétriques, plus commodes pour comparer l'impression colorée correspondant aux caractéristiques spectrales d'un échantillon. L'illuminant utilisé pour ces calculs colorimétriques est l'illuminant E, présentant la même intensité sur toute la gamme spectrale (donc « blanc »), associé à l'observateur standard CIE 2°. Pour chaque spectre, les valeurs tristimulus de l'espace CIE 1931 XYZ sont calculées puis converties dans l'espace CIE 1976 L\*a\*b\* selon (CIE 1998) :

$$\begin{aligned} L^* &= 116f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - 16, \\ a^* &= 500 \left[ f\left(\frac{X}{X_n}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) \right], \\ b^* &= 200 \left[ f\left(\frac{Y}{Y_n}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_n}\right) \right], \end{aligned} \quad \text{où } f(t) = \begin{cases} t^{\frac{1}{3}} & \text{si } t > \left(\frac{6}{29}\right)^3 \\ \frac{1}{3}\left(\frac{29}{6}\right)^2 t + \frac{4}{29} & \text{sinon} \end{cases}$$

Lors de la comparaison de deux couleurs, la distance chromatique  $\Delta E_{1976}$  entre deux jeux de coordonnées L\*a\*b\* est utilisée, calculée selon (CIE 1998) :

$$\Delta E_{1976} = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$$

#### 2.2.4. Spectroscopie de fluorescence UV-Vis

La spectroscopie d'émission de fluorescence UV-Vis est une technique complémentaire de la spectroscopie de réflexion diffuse. Elle met également en jeu des caractéristiques moléculaires de l'échantillon par l'étude de transitions électroniques.

Un phénomène de fluorescence (semblable à celui décrit pour les rayons X, bien qu'à des énergies différentes) a lieu si des photons sont émis lors du retour à l'état fondamental d'une molécule précédemment excitée par une radiation incidente. On peut d'ailleurs noter que cette excitation a lieu suite à une absorption d'énergie telle que celles détectées en spectroscopie de

réflexion diffuse. L'énergie des photons émis lors de la fluorescence est toujours plus faible que celle de la radiation excitatrice.

Un instrument modulable a été conçu afin de pouvoir mesurer également les caractéristiques spectrales en réflexion dans la gamme visible pour chaque point de mesure de la fluorescence (ce signal en réflexion servira au traitement des données détaillé dans le chapitre 3). Il comprend un détecteur commun et deux sources lumineuses différentes (un spectre continu d'intensité modérée pour la mesure de la réflexion diffuse et un rayonnement monochromatique intense pour la mesure de fluorescence) focalisées sur le point de mesure.

Le détecteur choisi est un spectroradiomètre JETI Specbos 1211UV, équipé d'un capteur CCD de 2048 pixels, calibré de 230 à 1000 nm et de 1 nm de résolution spectrale. Le temps d'intégration est automatiquement adapté en fonction de l'intensité du rayonnement mesuré. Il varie typiquement de quelques secondes en lumière ambiante à 2 minutes pour les rayonnements de très faible intensité. Le bruit noir électronique est évalué et soustrait à chaque mesure de la même façon que pour les mesures en réflexion décrites dans la section précédente. Un laser intégré permet de visualiser le point mesuré sur la surface étudiée. La taille du point de mesure est d'environ 5 mm de diamètre dans les conditions utilisées. Le détecteur est piloté par le logiciel JETI LiMeS.

Le spectre continu utilisé pour les mesures en réflexion diffuse est généré par une source fibrée, modèle Ocean Optics DH2000, qui est équipée d'une lampe deutérium pour générer le rayonnement UV et d'une lampe halogène à filament de tungstène pour le visible et proche IR.

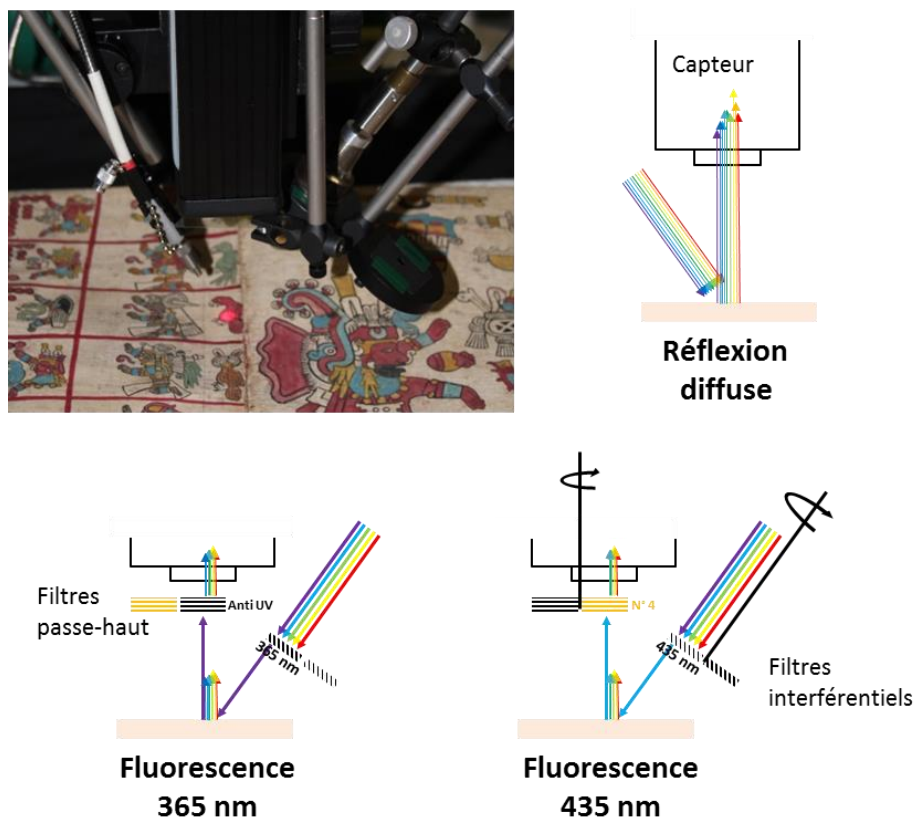
La seconde source utilisée est une PRIOR Lumen 200, équipée d'une fibre optique permettant d'orienter le faisceau généré par une lampe à halogénure métallique émettant un spectre de raies. Un filtre interférentiel est placé en sortie de fibre pour obtenir un rayonnement monochromatique permettant les mesures de fluorescence. Un filtre passe haut est simultanément disposé devant le détecteur pour couper les réflexions de la radiation excitatrice et ne laisser détecter que les rayonnements de fluorescence d'énergie inférieure (de longueur d'onde supérieure).

Afin de travailler avec deux longueurs d'onde d'excitation, deux filtres interférentiels centrés à 365 nm et 435 nm (largeurs de bandes à mi-hauteur de 20 nm et 10 nm, respectivement) ont été utilisés, couplés à deux filtres passe-haut (Lee filters anti UV et Kodak n°4 coupant les radiations inférieures à 450 nm), qui permettent de stopper la radiation excitatrice réfléchie par l'échantillon. Les deux couples de filtres (365 nm / anti UV et 435 / n°4) sont montés sur un support

rotatif permettant une mesure séquentielle de la fluorescence aux deux longueurs d'onde sur le même point de mesure.

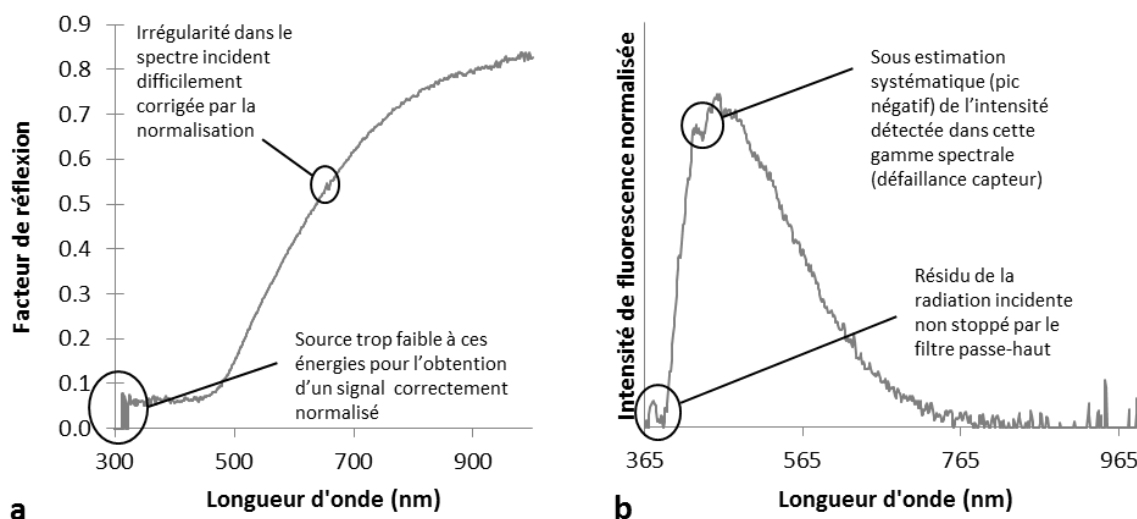
Utiliser différentes énergies excitatrices permet d'interagir sélectivement avec différents fluorophores présents dans l'échantillon. Ainsi, les rayonnements UV sont classiquement utilisés pour les composés blanc et jaunes, tandis que les colorants rouges sont plus sensibles aux rayonnements bleus (les longueurs d'onde d'excitation optimales correspondent à des maxima d'absorbance pour chaque couleur). Lors de la présentation des résultats, les spectres d'émission présentés sont ceux obtenus avec la longueur d'onde d'excitation offrant les meilleures intensités d'émission pour chaque matériau étudié.

Une photographie et une schématisation du montage est présentée en Figure 11. Celui-ci permet donc de mesurer les caractéristiques spectrales en émission et en réflexion du même point de mesure. Les deux fibres optiques ainsi que le capteur sont fixés ensemble et montés sur un statif permettant de positionner l'instrument au-dessus du manuscrit et de régler la distance de travail. La mise au point s'effectue à l'aide de l'alignement du laser envoyé par le capteur et de la zone éclairée par la source de spectre continu. L'analyse s'effectue en trois étapes : mesure du spectre en réflexion diffuse (source continue) puis mesure de la fluorescence à 365 nm et 435 nm.



**Figure 11. Mesures de fluorescence UV-Vis sur le Codex Borbonicus (le laser permettant de visualiser le point de mesure est allumé) et schématisation des différentes étapes d'acquisition**

Les mesures en réflexion sont normalisées à l'aide de la mesure régulière de blanc de référence selon la même procédure que celle décrite en section 2.2.3. Les mesures en émission de fluorescence sont normalisées par la valeur du maximum d'émission qui permet une comparaison plus aisée des profils spectraux. Un exemple de spectres de réflexion et d'émission est donné en Figure 12. Différents artefacts liés à l'électronique du capteur, à la qualité des filtres passe-bandes et aux irrégularités de distribution spectrale de la source sont expliqués dans la figure. Ils ne seront pas rappelés lors du commentaire des données mesurées sur le codex.



**Figure 12.** Exemples d'artefacts dans un spectre de réflexion diffuse (a) et d'émission (b) mesurés à l'aide du dispositif développé.

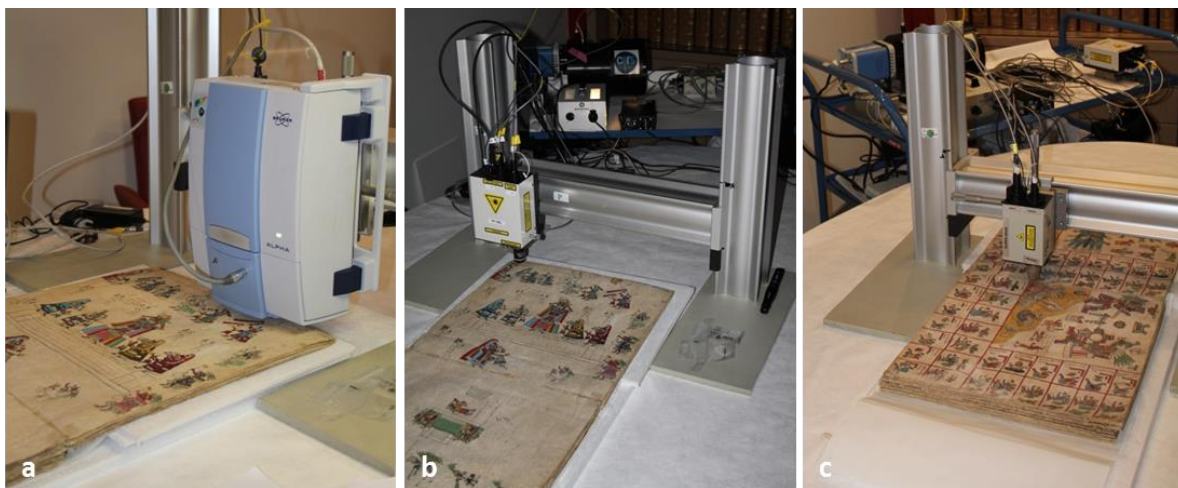
### 2.2.5. Spectroscopies de vibration : Raman et moyen infrarouge

Les spectroscopies de vibration s'attachent à caractériser les modes de vibrations de certaines liaisons moléculaires. En effet, certaines liaisons présentent un caractère dipolaire (détectable en infrarouge) ou polarisable (détectable en Raman) qui leur confèrent des propriétés vibrationnelles particulières en fonction de la nature des atomes et des liaisons mises en jeu.

En infrarouge, une radiation de spectre continu (du proche au moyen IR) est envoyée sur l'échantillon qui absorbe spécifiquement certaines énergies en fonction de sa composition moléculaire, et plus précisément en fonction de la polarité des liaisons. Une absorption spécifique a ainsi lieu lorsque l'énergie incidente correspond à la fréquence de vibration de la liaison concernée. Différentes géométries instrumentales existent pour la mesure de ces absorptions spécifiques. Dans le cadre de notre étude, aucun contact avec le manuscrit n'étant permis, des mesures en réflexion spéculaire ont été mises en œuvre. Cette technique présente le grand avantage d'éviter toute interaction physique avec la surface étudiée, mais connaît l'inconvénient majeur de générer des spectres plus difficiles à exploiter. En effet, les échantillons peu brillants réfléchissent mal le signal

lumineux, et leur état de surface influe sur les signaux détectés. Un état de surface différent peut alors générer un spectre différent pour un même composé, compliquant l'interprétation des données.

Le spectromètre infrarouge utilisé est le modèle Alpha de Bruker, équipé du module R-Alpha (Figure 13a). Au sein de ce module le rayon IR est dirigé à 45° d'incidence à la surface l'échantillon par un jeu de miroirs générant un faisceau IR d'environ 5 mm de diamètre. Un second jeu de miroirs permet de collecter la réflexion spéculaire qui est dirigée vers un détecteur DTGS. Un signal de référence est évalué par une mesure sur un miroir d'or, placé à 15 mm de distance de travail. Les données exprimées en réflexion spéculaire totale sont ensuite converties en pseudo-absorbance calculée à l'aide de la transformation de Kramers-Kronig disponible dans le logiciel OPUS de Bruker. Les spectres sont enregistrés entre 350 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . L'appareil étant équipé d'une caméra, une photographie de la zone de mesure est automatiquement enregistrée à chaque analyse.



**Figure 13. Mesures FTIR en réflexion spéculaire (a), Raman 785 nm (b) et 532 (c) sur le Codex Borbonicus.**

En spectroscopie Raman, un phénomène différent est enregistré. Une radiation monochromatique (Laser) est utilisée pour irradier l'échantillon. Un certain nombre d'interactions avec la lumière incidente ont lieu, et dans certains cas (minoritaires) les molécules composant l'échantillon passent par un état énergétique transitoire avant d'émettre une radiation lors du retour à leur état stable : la diffusion Raman. Les énergies des radiations Raman diffusées par les molécules de l'échantillon sont spécifiques de certaines liaisons moléculaires. Une fluorescence (bande large) de certains composés réagissant à l'excitation monochromatique est parfois détectable et se superpose au signal Raman (raies fines), rendant difficile sa visualisation. Il est alors intéressant de tester la réponse de l'échantillon à une autre longueur d'onde d'excitation. Deux spectromètres Raman portables (Jobin-Yvon Horiba) ont ainsi été utilisés lors de l'étude:

- Le dispositif HE532 équipé d'une diode Laser Nd :YAG émettant à 532 nm (Ventus Laser Quantum) à une puissance modulable (maximale à 100 mW), utilisant un réseau fixe parabolique de 920 t/mm.
- Le dispositif HE785 équipé d'un Laser AlGaAs (Aluminium Galium Arsénide) émettant à 785 nm à une puissance modulable (maximale à 300mW), utilisant un réseau fixe parabolique 685 t/mm.

Les deux montages Raman sont équipés d'une tête de mesure SuperHead contenant un filtre Edge permettant de couper la bande Rayleigh (de même énergie que la radiation incidente), et d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. L'intensité du laser sur l'échantillon est mesurée et réglée inférieure à 100 et 300  $\mu$ W pour les lasers à 532 et 785 nm, respectivement (Figure 13b).

## 2.3. Résultats des caractérisations

Les données analytiques obtenues pour chacun des constituants du document, ainsi qu'une interprétation de ces résultats sont présentées dans les paragraphes suivants. Les matériaux servant de support à la matière picturale sont traités dans un premier temps, suivis des peintures constituées d'un principe colorant *a priori* unique, puis de celles dont les analyses révèlent apparemment une préparation à l'aide d'un mélange de plusieurs matières colorantes. La caractérisation des encres composant les commentaires en espagnol est finalement commentée. D'une manière générale, ce sont les données directement issues des mesures qui sont ici commentées. Dans certains cas (en spectroscopie d'émission notamment), la nécessité d'appliquer des traitements de correction à ces données émergera éventuellement. Celles-ci seront traitées dans le chapitre suivant.

Ces tentatives d'identification sont issues d'interprétations de données analytiques partielles et complexes. Il s'agit finalement moins d'expliquer l'intégralité des informations élémentaires et moléculaires de manière exhaustive que de rechercher des indicateurs possibles de la présence de matériaux spécifiques, soupçonnés à la lumière des connaissances historiques issues des sources coloniales. L'interprétation de ces analyses est donc très dépendante du contexte historique et culturel de l'objet étudié.

### 2.3.1. Support

Pour chaque technique analytique utilisée, une attention particulière a été portée à la caractérisation du support. En effet, les radiations-sondes (rayonnements X, UV, Visible, Infrarouge) employées possédant un degré (variable en fonction de différents paramètres liés à l'instrument et à

l'échantillon) de pénétration dans la matière, les données analytiques du substrat peuvent s'ajouter à celle des constituants étudiés dans le cas d'une structure stratifiée telle que celle des peintures du Codex. Une bonne compréhension de la nature et de l'intensité des signaux générés par le substrat à l'aide des différentes méthodes de caractérisation est donc capitale.

### 2.3.1.1. Substrat

En toute rigueur, comparer les intensités brutes de fluorescence mesurées pour les différents éléments détectés dans une matrice complexe inconnue ne permet pas de calculer des proportions relatives. Il est toutefois possible de conclure de l'observation des spectres XRF enregistrés sur le substrat à la présence de calcium (Ca), soufre (S), potassium (K) et fer (Fe) de manière systématique. Plus difficile -et peut-être moins pertinente (car mesurée à des rapports signal/bruit assez faible)- est la détection du magnésium (Mg), aluminium (Al), silicium (Si), phosphore (P), chlore (Cl), strontium (Sr) et titane (Ti). La Figure 14 présente une comparaison des abondances de certains de ces éléments pour le substrat des deux parties du codex.

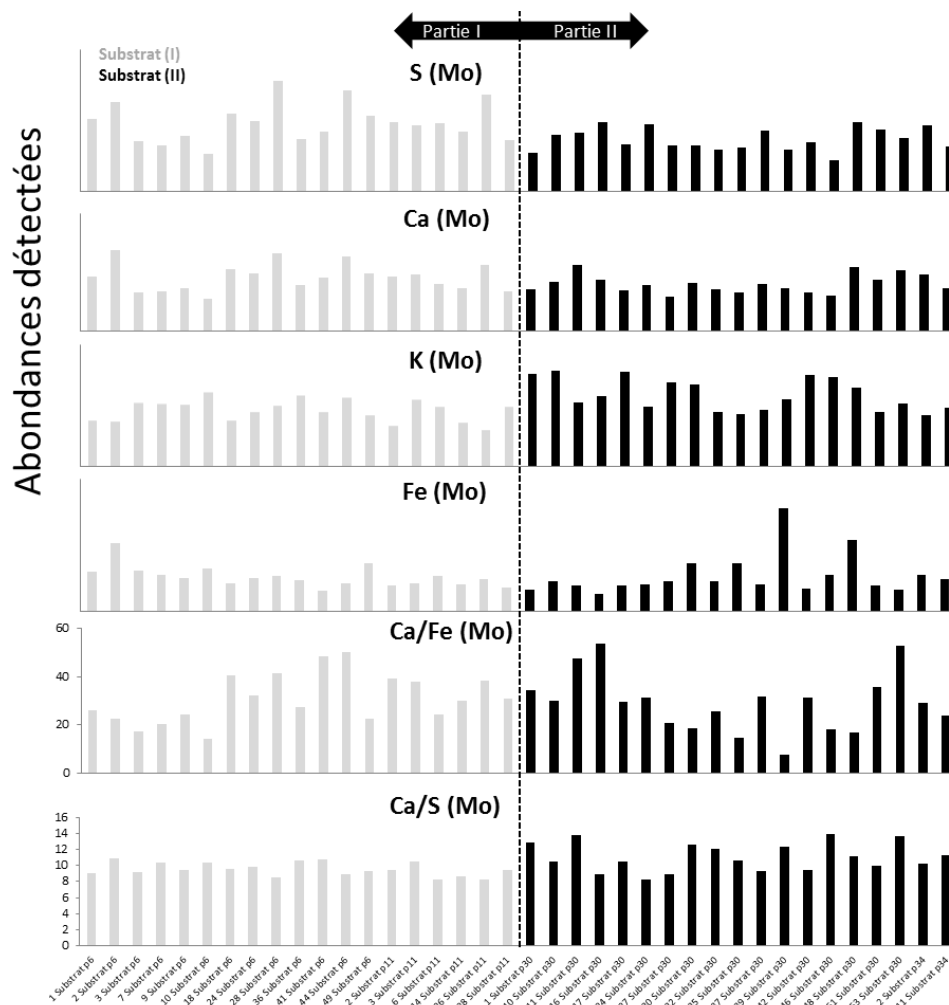
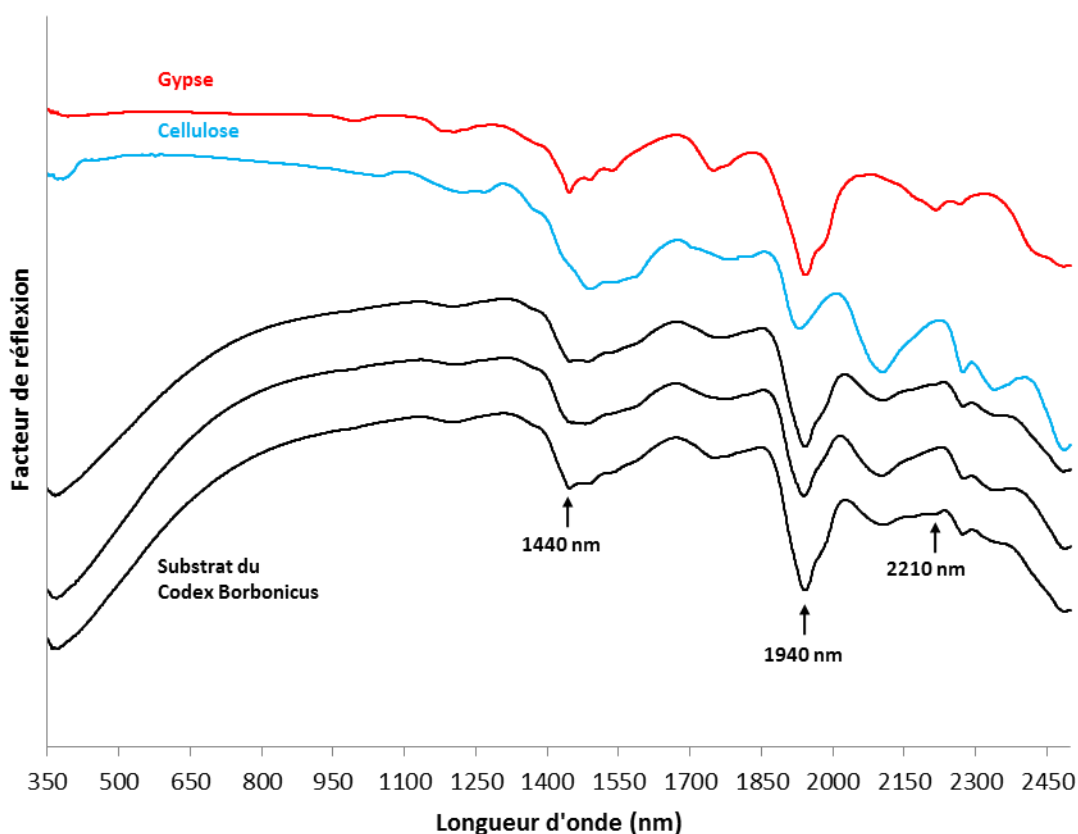


Figure 14. Abondances élémentaires détectées dans le substrat des parties I (gris) et II (noir) du Codex Borbonicus

Les abondances des différents éléments sont assez variables en fonction des points de mesures, ce qui s'explique par l'hétérogénéité de composition du support. Il est ainsi souvent difficile d'interpréter la présence d'éléments dans des abondances aussi variables. En revanche, le calcul de rapport d'abondances peut révéler la présence d'éventuelles corrélations qui existent entre certains éléments (voir Figure 14). Ainsi, le rapport Ca/S apparaît relativement stable (compris entre 8 et 14), au contraire du rapport Ca/Fe (qui oscille de 8 à 54).

Le calcium et le soufre sont donc présents dans une proportion définie, dans un matériau commun (au contraire du fer qui n'est pas corrélé à ces éléments) présent dans des quantités variables dans le substrat. Les autres éléments détectés en quantités aléatoires proviennent probablement de constituants minoritaires en proportions variables.

Les spectres de réflexion diffuse du substrat présentent des bandes d'absorption spécifiques dans le domaine proche infrarouge (Figure 15). Etant donné la nature végétale des fibres constituant le substrat, on peut s'attendre à ce qu'au moins une partie de ces signaux soient attribuables à ce support fibreux.



**Figure 15.** Spectres de réflexion diffuse de différents points du substrat du Codex Borbonicus (courbes noires) et de références de gypse (courbe rouge) et de cellulose (courbe bleue). Les flèches marquent la position des maxima absorbances associés à la présence de gypse dans le substrat du Codex Borbonicus.

D'une manière générale, les fibres végétales sont constituées de polymères naturels tels que la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Haigler 1985). En comparant les absorbances mesurées sur le substrat du Codex à celles d'une référence de cellulose pure (voir Figure 15), plusieurs bandes d'absorption peuvent effectivement lui être attribuées. Cette correspondance ne doit toutefois pas être interprétée comme la seule présence de cellulose dans ces fibres. En effet, les structures moléculaires associées à la position de ces bandes d'absorption (voir Tableau 13) sont peu spécifiques et donc probablement présentes dans d'autres polymères de fibres végétales. Ces autres bio-polymères précédemment mentionnés (lignine, hémicellulose) également potentiellement présents dans les fibres du support peuvent donc participer aux absorbances mesurées.

| Constituant                                     | Absorptions principales | Attribution                                                                                                    | Référence                 |
|-------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| Gypse<br>(CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O) | 1440 nm                 | Harmoniques et combinaisons des trois fréquences de vibrations fondamentales de l'eau d'hydratation du cristal | (Lindberg and Smith 1973) |
|                                                 | 1500 nm                 |                                                                                                                |                           |
|                                                 | 1530 nm                 |                                                                                                                |                           |
|                                                 | 1730 nm                 |                                                                                                                |                           |
|                                                 | 1940 nm                 |                                                                                                                |                           |
|                                                 | 2210 nm                 |                                                                                                                |                           |
| Fibres végétales<br>(Cellulose)                 | 1450 nm                 | O-H Polymérique                                                                                                | (Workman and Weyer 2007)  |
|                                                 | 1780 nm                 | C-H Méthylène                                                                                                  |                           |
|                                                 | 1930 nm                 | Non attribué                                                                                                   |                           |
|                                                 | 2090 nm                 | O-H Polymérique                                                                                                |                           |
|                                                 | 2270 nm                 | O-H/C-H Cellulose                                                                                              |                           |
|                                                 | 2350 nm                 | Combinaison C-H                                                                                                |                           |

**Tableau 13.** Attribution des bandes d'absorption détectée en spectroscopie de réflexion pseudo-diffuse proche infrarouge.

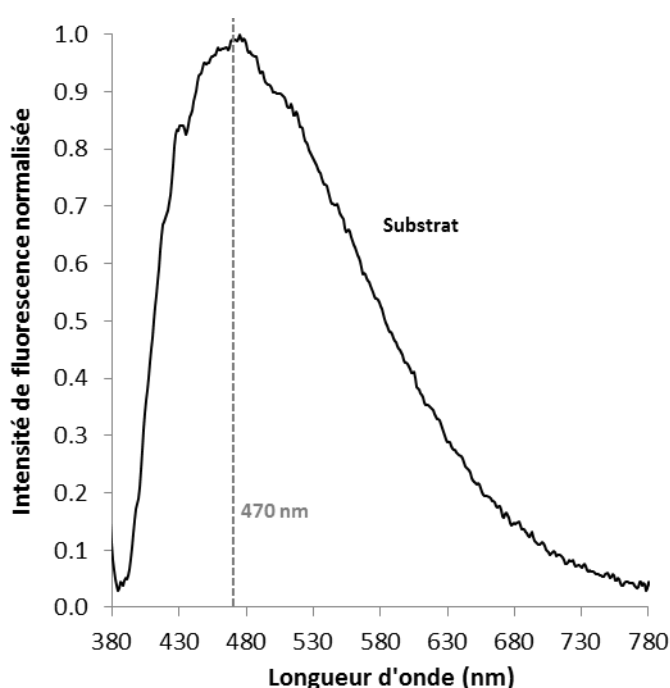
Certaines bandes (à 1440, 1945 et 2218 nm) sont détectables en plus de celles attribuables aux fibres végétales, et ce à des intensités variables en fonction de la zone de mesure mais de manière simultanée (c'est-à-dire que lorsque l'intensité d'une de ces bande est plus forte, les deux autres le sont également). Les intensités de ces trois bandes apparaissent ainsi corrélées et donc associées à un constituant unique.

Ces bandes d'absorption peuvent être associées à la détection conjointe du calcium et du soufre, et donc à la présence de gypse (sulfate de calcium dihydraté (CaSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O)). Ainsi, outre les bandes associées aux fibres végétales, les trois bandes présentes sur le spectre du substrat présente une très bonne correspondance avec une référence de gypse pur (voir Tableau 13 et Figure 15).

Les données moyen infrarouge viennent corroborer ces observations, les spectres de réflexion spéculaire mettant en évidence la présence de ces deux composants (gypse et fibres). En

revanche, les analyses Raman n'ont pas permis d'obtenir de données exploitables en raison d'une trop forte fluorescence quelle que soit la longueur d'onde d'excitation laser.

Un exemple de spectre d'émission de fluorescence mesuré sur le substrat est présenté en Figure 16. Un signal assez intense est détecté, dont le maximum d'émission apparent se situe autour de 470 nm. L'origine précise de cette fluorescence est difficile à déterminer, différents matériaux pouvant la générer (fibres végétales, additif organique associé au gypse (liant, amidon,...)). Ce phénomène fait toutefois partie des caractéristiques du substrat et sera important à considérer lors du traitement des données de fluorescence relatif aux autres matériaux. La comparaison des données des deux parties sera traitée au point 2.3.1.3.



*Figure 16. Spectre de fluorescence à 365 nm du substrat du Codex Borbonicus.*

### **2.3.1.2. Badigeon de correction**

Un second matériau support a été mis en évidence dans la première partie du Codex, il s'agit d'un badigeon blanc utilisé pour recouvrir certains dessins avant l'ajout de nouvelles couleurs (Figure 17). La composition élémentaire de ce constituant révèle une abondance en calcium proche (et parfois légèrement supérieure) à celle du substrat, ainsi qu'un rapport Ca/S identique, ce qui indique que le matériau blanc utilisé est du gypse. Cela est confirmé par les données de spectroscopie dans le moyen infrarouge qui présentent les motifs spectraux associés à ce matériau.

La comparaison de la composition élémentaire du badigeon et du substrat peut également être révélatrice d'une caractéristique du substrat, en étudiant l'atténuation éventuelle de certains

signaux par cette couche superposée. Les taux de potassium (K) sont ainsi systématiquement plus faibles dans le badigeon que dans le substrat, ce qui laisse suggérer que la détection de cet élément dans le substrat est plutôt corrélée aux constituants des fibres végétales qu'au gypse (selon l'hypothèse que le gypse associé aux fibres et celui du badigeon présentent les mêmes compositions élémentaires). Cette hypothèse est validée par le fait que les points du substrat présentant le plus haut taux de calcium (et donc de gypse) présentent également les plus faibles abondances de potassium (voir Figure 14). A l'inverse, le fer est détecté dans des quantités aléatoires quel que soit la localisation (substrat ou badigeon), et aucune corrélation entre éléments ne se dégage, il est donc difficile de l'associer à un constituant précis du support.

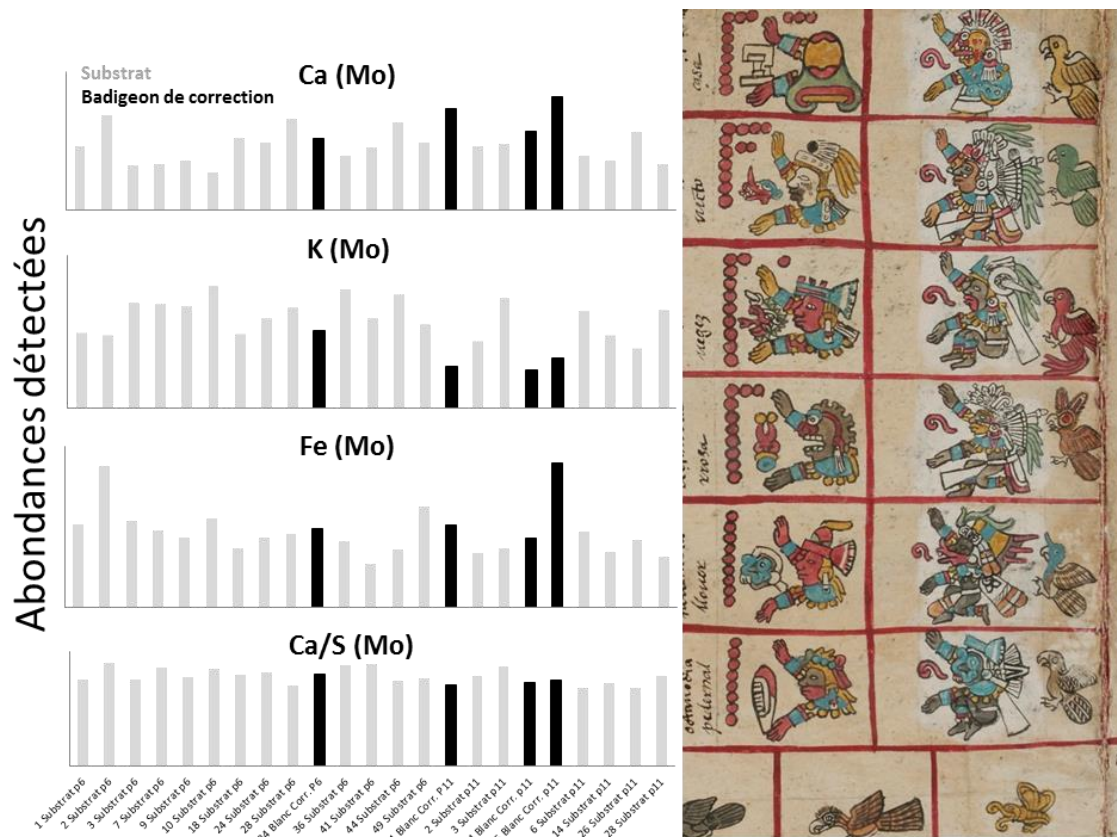


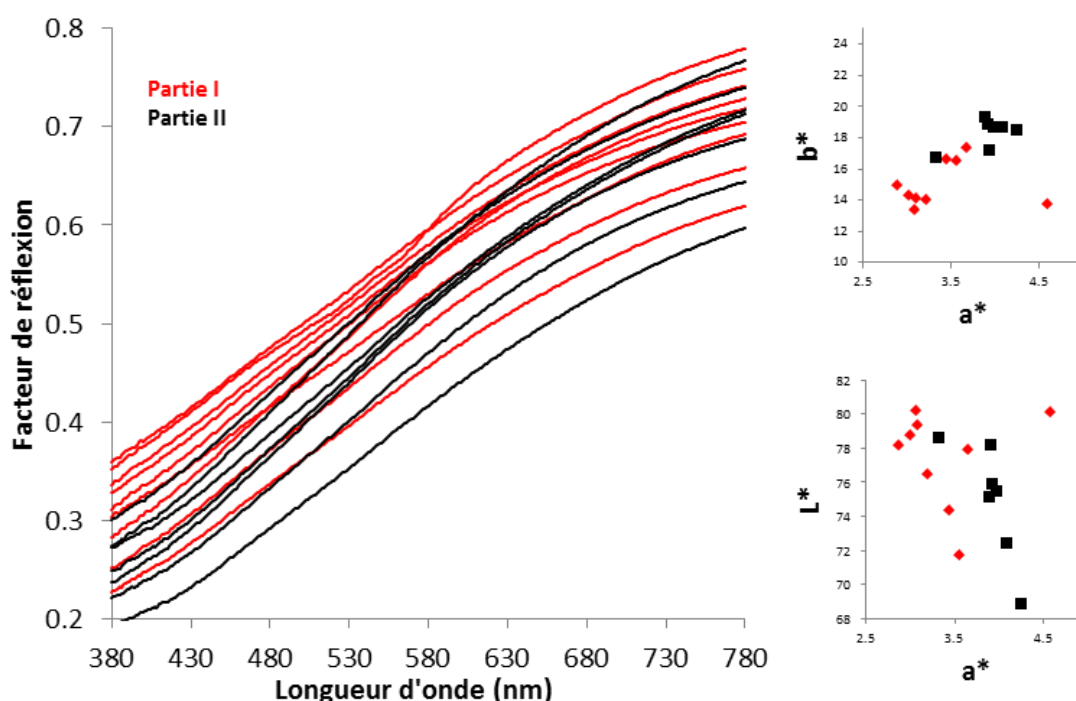
Figure 17. Photographie numérique (détail de la page 11 du Codex Borbonicus) et abondances élémentaires détectées dans le badigeon de correction (noir) et le substrat (gris) de la partie I du Codex Borbonicus.

### 2.3.1.3. Homogénéité du support : comparaison des deux parties

Le mode de production traditionnel de supports d'écorces battues aboutit à des feuilles carrées d'une taille maximum de 40 cm (Durand-Forest 1974) qu'il est nécessaire d'assembler pour générer la bande constituant le document final (14 m de long dans le cas du Codex Borbonicus). Il faut donc envisager la possibilité d'un support hétérogène au sein d'un document unique.

Les analyses réalisées dans le substrat ont systématiquement révélé la présence de fibres végétales et d'une quantité variable de gypse, indépendamment de leur emplacement dans le Codex. Le support est donc homogène d'un point de vue qualitatif.

La partie visible des spectres de réflexion du substrat n'a pas été commentée lors de la caractérisation puisqu'elle ne contient pas d'information analytique (elle n'est pas révélatrice d'une composition particulière). Il est toutefois intéressant de comparer la réflexion visible du substrat des deux parties afin d'évaluer notamment d'éventuelles différences de couleurs. Le gypse étant d'une teinte différente de celle des fibres végétales, des proportions différentes pourraient influencer sur la couleur. Dans la Figure 18, la teinte (coordonnées  $a^*$  et  $b^*$ ) des substrats semble en effet permettre de distinguer les deux parties, mais à deux mesure près. S'il existe une telle tendance (dans les limites des pages étudiées), elle n'est donc pas systématique (on y reviendra dans le chapitre 5).



**Figure 18. Spectres de réflexion diffuse et coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  associées des peintures substrats des parties I (courbes et points rouges) et II (courbes et points noirs) du Codex Borbonicus.**

Enfin, le substrat génère des spectres d'émission de fluorescence aux caractéristiques semblables, indépendamment de la partie étudiée (Figure 19), dont le maximum d'émission apparent est toujours centré autour de 470 nm. Pour certains points les deux parties se différencient légèrement mais ici encore, cette tendance n'est pas systématique.

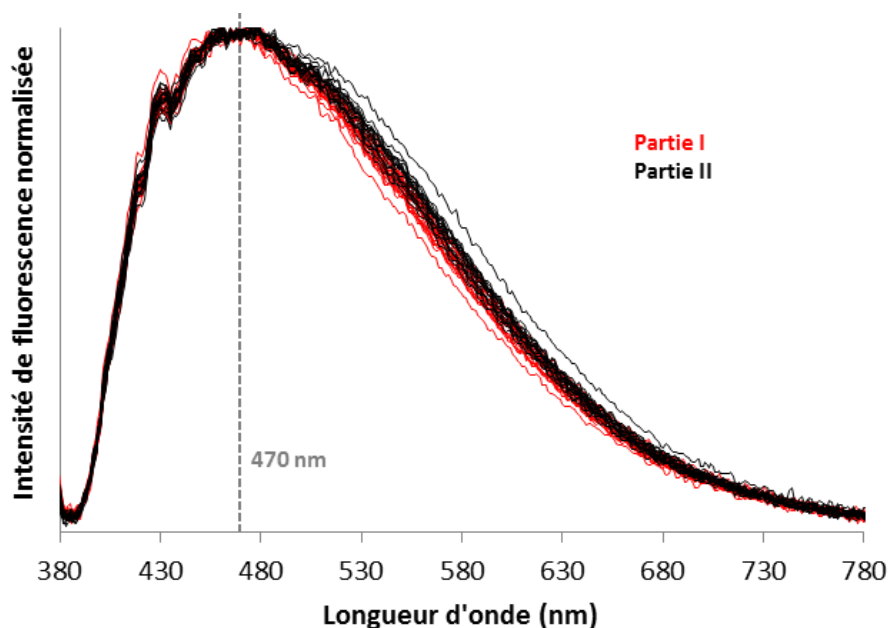


Figure 19. Spectres de fluorescence à 365 nm du substrat des parties I (gris) et II (noir) du Codex Borbonicus.

#### 2.3.1.4. Synthèse des mesures ponctuelles sur le/les supports

Les éléments calcium et soufre ainsi que certaines bandes d'absorption proche et moyen infrarouge sont attribuées au gypse, tandis que le reste des informations spectrales est généré par les fibres végétales. Il semble que l'abondance du potassium soit inversement proportionnelle à la quantité de gypse détecté, ce qui l'associerait plutôt aux fibres végétales. Aucun indice ne permet une telle conclusion pour le fer qui a été détecté en quantité très diverses. Enfin, il est difficile de conclure sur la nature du fluorophore à l'origine du signal détecté en spectroscopie d'émission.

En conclusion, le substrat du Codex Borbonicus est qualitativement identique entre les deux parties du document, constitué d'un support de fibres végétales associées à du gypse en quantité variable. Il semble que le gypse soit parfois présent en quantité moindre dans la deuxième partie du manuscrit. Cette tendance déduite de l'étude de deux pages (p6 et p30) sera toutefois à confirmer à l'échelle du document (voir chapitre 5). Le gypse est par ailleurs le composé majoritaire du badigeon blanc de correction présent dans la première partie.

#### 2.3.2. Matières colorantes « uniques »

La caractérisation de la matière picturale du Codex Borbonicus a été réalisée en postulant que chacune des couleurs distinguables (à l'œil) pourrait-être *a priori* constituée de matière(s) colorante(s) différente(s). Il a toutefois été pris soin de répéter les mesures dans des zones différentes pour améliorer la représentativité des résultats et faire éventuellement émerger des différences analytiques subtiles entre le substrat et les couleurs étudiées. Pour éviter toute redondance dans le commentaire et l'interprétation des résultats, une même nuance de couleur

dans les deux parties est considérée *a priori* constituée de la même matière colorante, jusqu'à l'éventuelle démonstration du contraire lors de la comparaison des deux jeux de données.

En fluorescence de rayons X, les données sont illustrées par la totalité des points de mesure pour percevoir la dispersion du jeu de données (leur nombre limité interdit le calcul de valeurs moyennes). Pour les autres techniques, lorsqu'un spectre unique est présenté, il s'agit, sauf mention contraire, d'une mesure réelle (non moyennée) et représentative des caractéristiques mesurées de manière répétée dans le matériau considéré.

### 2.3.2.1. Rouge

L'analyse des peintures rouges par les différentes techniques spectroscopiques (FORS dans le proche infrarouge, Raman et FTIR) n'a pas permis de les différencier du support. Dans le domaine visible en revanche, les spectres de réflexion diffuse présentent trois maxima locaux d'absorption situés autour de 495, 525 et 560 nm (voir Figure 20a). Un maximum d'émission de fluorescence centré à 615 nm y est également détecté (aux deux longueurs d'onde d'excitation testées, 365 et 465 nm) (la seconde fluorescence est probablement associée au composé fluorescent du substrat sous-jacent, cf. chapitre 3) (voir Figure 20b).

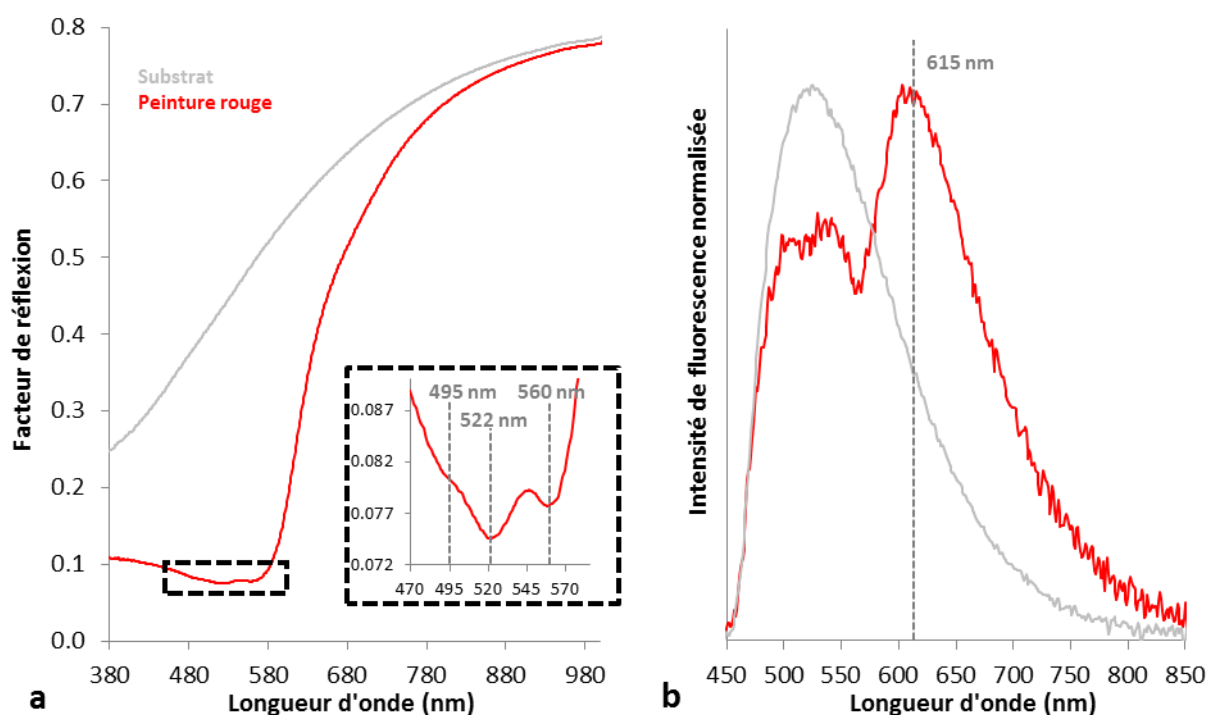


Figure 20. Spectres de réflexion diffuse (a) et de fluorescence (à 435 nm) (b) du substrat (courbe noire) et de la peinture rouge (courbe rouge) du Codex Borbonicus.

Selon la littérature, ces caractéristiques spectrales (une émission autour de 620 nm et les maxima d'absorbance à 495, 525 et 560 nm) correspondent à celles des colorants

anthraquinoniques. Des molécules très chromogènes appartenant à la classe des anthraquinones peuvent facilement être extraites de diverses espèces d'insectes et de plantes. L'utilisation de ces sources de colorant pour teindre et/ou peindre en nuances de rouge est commune à plusieurs cultures, sur divers continents. La position précise des trois maxima d'absorption (liés à la transition électronique n-Pi\*) (Bisulca et al. 2008; Delaney et al. 2010) est spécifique aux anthraquinones extraites d'insectes, par opposition à celles extraites de plantes (telle que la garance) qui présentent des motifs décalés de 10 à 15 nm vers les longueurs d'onde plus courtes (Bisulca et al. 2008).

Un insecte est donc la source du colorant rouge caractérisé sur le Codex Borbonicus. Chez les aztèques, un tel colorant anthraquinonique était extrait de la cochenille *Dactylopius coccus*, parasite du cactus *Opuntia ficus-indica* (ou figuier de Barbarie), et qui servait pour ses propriétés colorantes et spécifiquement pour peindre les manuscrits (voir chapitre 1). Dans d'autres aires chrono-culturelles, les mêmes caractéristiques analytiques pourraient être attribuées à d'autres sources, tels que l'insecte kermès vivant en Europe sur le chêne du même nom ou l'insecte asiatique lac (Kirby 1977).

Les données analytiques apportent également des indices sur la façon dont a été préparé l'extrait d'insecte. Une abondance significativement plus élevée en potassium et en aluminium est ainsi parfois détectée dans la peinture rouge de la partie II (ces mesures XRF effectuées à l'aide du tube Mo sont confirmées par les données complémentaires apportées par les mesures faites avec le tube Cr, plus sensibles aux éléments plus légers) (Figure 21). Ces deux éléments peuvent être associés à la présence d'alun (sulfate de potassium et aluminium hydraté :  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ). Son utilisation en préparation de cochenille est en effet attestée dans les sources coloniales mésoaméricaines du XVI<sup>ème</sup> siècle.

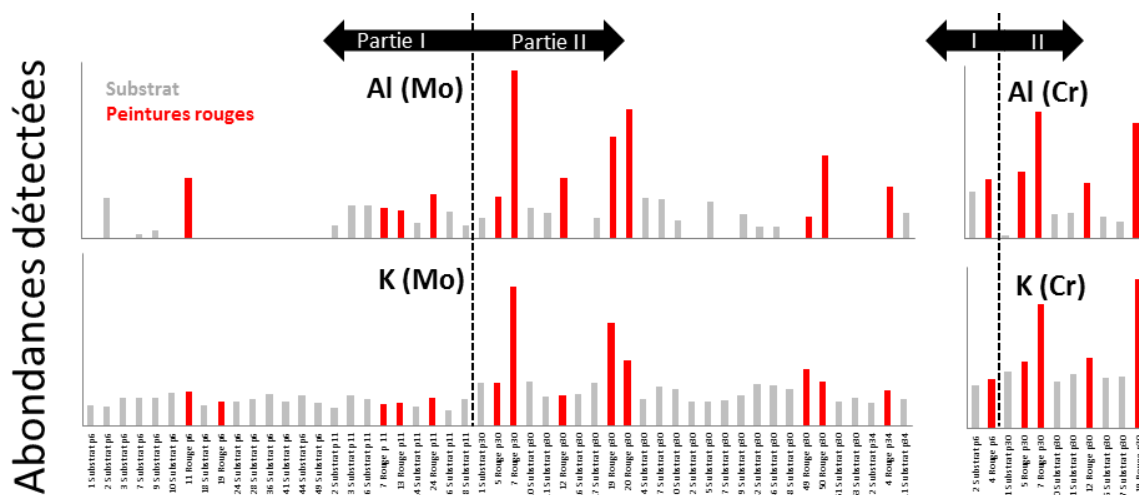


Figure 21. Comparaison des abondances élémentaires mesurées en XRF dans le substrat (gris) et dans les peintures rouges (rouge) du Codex Borbonicus.

La non détection de potassium et d'aluminium dans la peinture rouge de la première partie, pourrait s'expliquer par une différence de préparation du colorant ou encore par une couche de peinture visiblement moins épaisse et plus diluée que dans la seconde partie.

Cette différence d'aspect est associée à des données de réflexion diffuse différenciables entre les deux parties (Figure 22). Les quatre zones mesurées dans la seconde partie présentent un plus grand écart d'intensité de part et d'autre du bord d'absorption, ce qui se traduit visuellement par une plus grande saturation de la couleur. Celle-ci est visible dans les coordonnées colorimétriques, avec une plus grande valeur du paramètre  $a^*$  des rouges de la seconde partie (Figure 22).

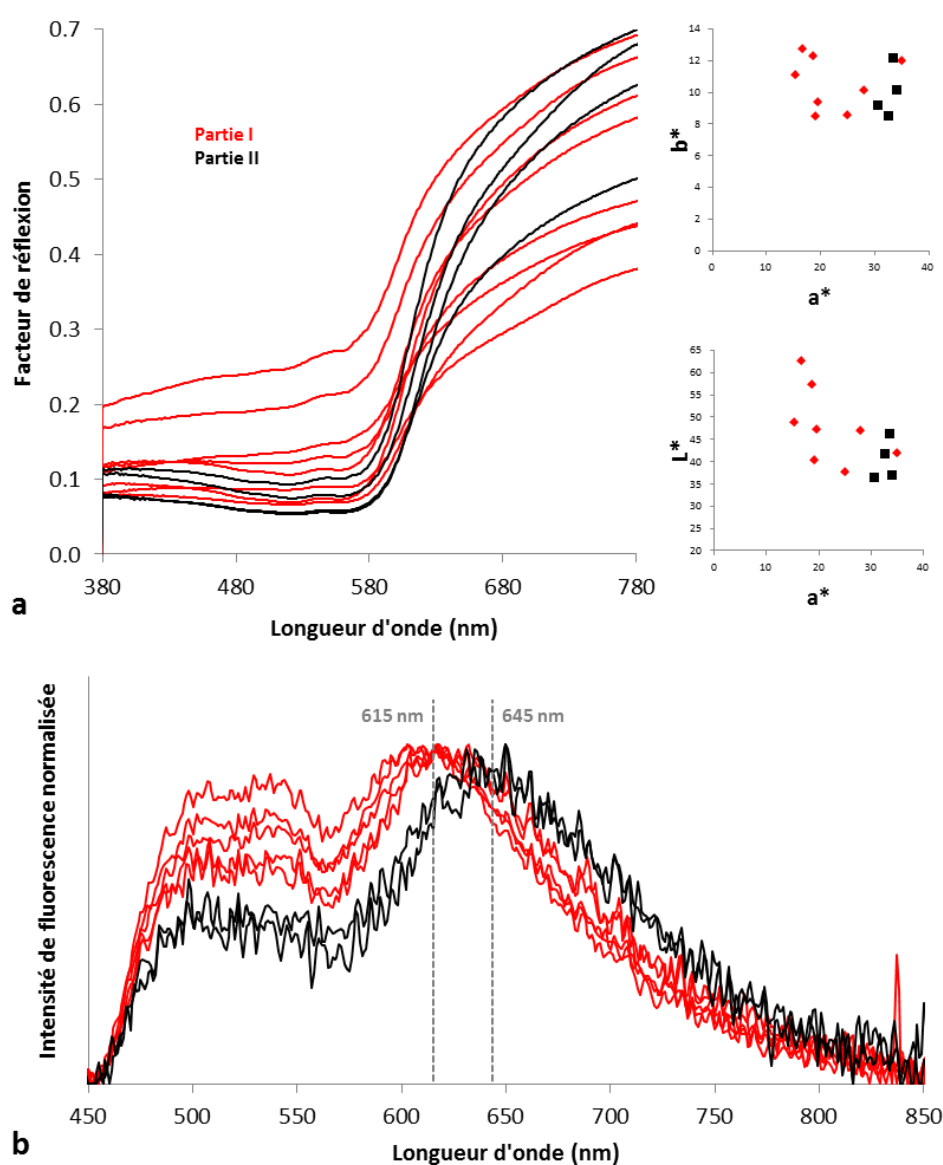


Figure 22. Spectres de réflexion diffuse et coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  associées (a) et spectres de fluorescence à 435 nm normalisés (b) des peintures rouges des parties I (courbes et points rouges) et II (courbes et points noirs) du Codex Borbonicus.

Les spectres de fluorescence des peintures rouges des deux parties révèlent également des différences. Un décalage non négligeable de la position du maximum d'émission (615 nm et 645 nm pour les parties I et II) est en effet observé (Figure 22b).

Pourtant, la position de ce signal est couramment utilisée comme indice de caractérisation de la cochenille (Clementi et al. 2009). Il est donc gênant qu'elle ne soit pas identique entre les peintures rouges des deux parties alors que le même fluorophore y est soupçonné. Ce sujet (et les corrections à apporter à ces données) sera traité dans le chapitre suivant.

En conclusion, les caractéristiques spectrales détectées dans les peintures rouges du Codex Borbonicus semblent associées à l'utilisation d'un extrait de cochenille mexicaine *Dactylopius coccus*, peut-être préparé en mélange avec de l'alun. Les peintures des deux parties du document présentent des caractéristiques spectrales légèrement différentes, peut-être attribuables à un mode de préparation différent ou une quantité de colorant moindre dans les couches picturales de la partie I.

#### **2.3.2.2. Bleu**

Bien que d'un aspect assez différent (qui sera commenté en fin de section), les peintures bleues des deux parties du Codex Borbonicus (pour la partie II, il est ici question du bleu clair utilisé de manière répétée sur toute les pages, les cas des bleu-gris et bleu foncés des pages 30 et 31 et d'aspect différent-voir Figure 7- sont détaillés ultérieurement) ont offert un jeu de données analytiques très similaire en XRF, Raman et spectroscopie de réflexion.

Les analyses de composition élémentaire révèlent une détection systématique en plus grande quantité que dans le substrat, des éléments Mg, Al, Si, Fe et Ti (Figure 23). Cette composition élémentaire ne correspond pas à un minéral bleu connu, des données complémentaires sont donc nécessaires à l'identification du matériau colorant les couches picturales bleues.

La peinture bleue est à l'origine de différentes bandes d'absorption dans le proche (en réflexion diffuse) (Figure 24a) et moyen infrarouge en réflexion spéculaire (Figure 24b) en plus de celles attribuées aux constituants du substrat, ainsi que trois bandes Raman spécifiques à cette matière colorante (Figure 24c). L'ensemble de ces résultats, confronté aux données de la littérature (Sanchez del Rio et al. 2006; Miliani et al. 2012), permet d'identifier ce pigment comme du bleu Maya, très utilisé en Mésoamérique.

La présence des deux constituants de ce pigment hybride, les molécules colorantes d'indigo ainsi que leur support minéral argileux (voir chapitre 1), explique toutes ces caractéristiques spectrales. Les différents motifs d'absorbance en proche et moyen infrarouge correspondent à ceux

de la palygorskite, tandis que les bandes Raman sont celles de la molécule d'indigo. Le Tableau 14 détaille l'attribution de ces différentes caractéristiques.

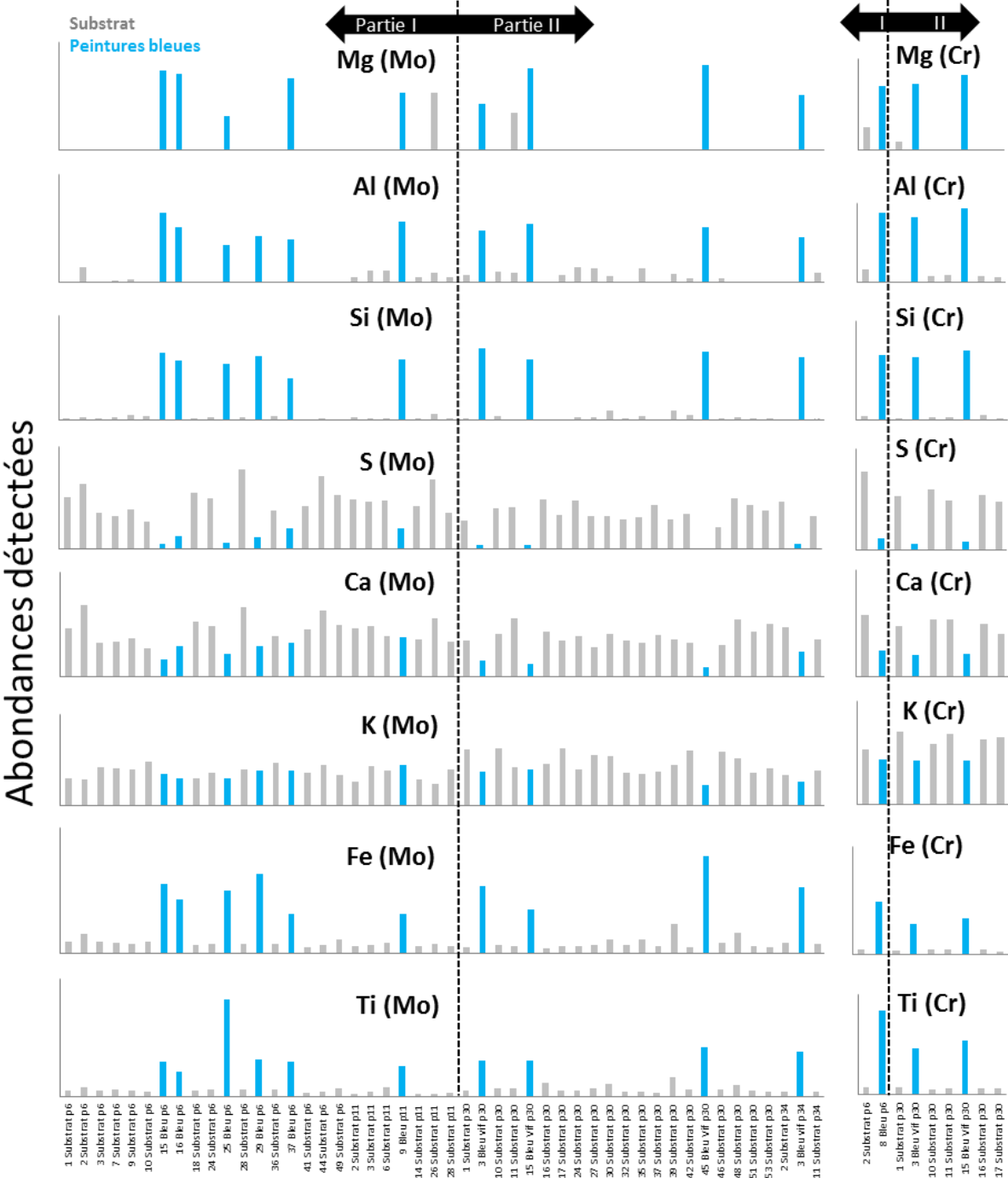
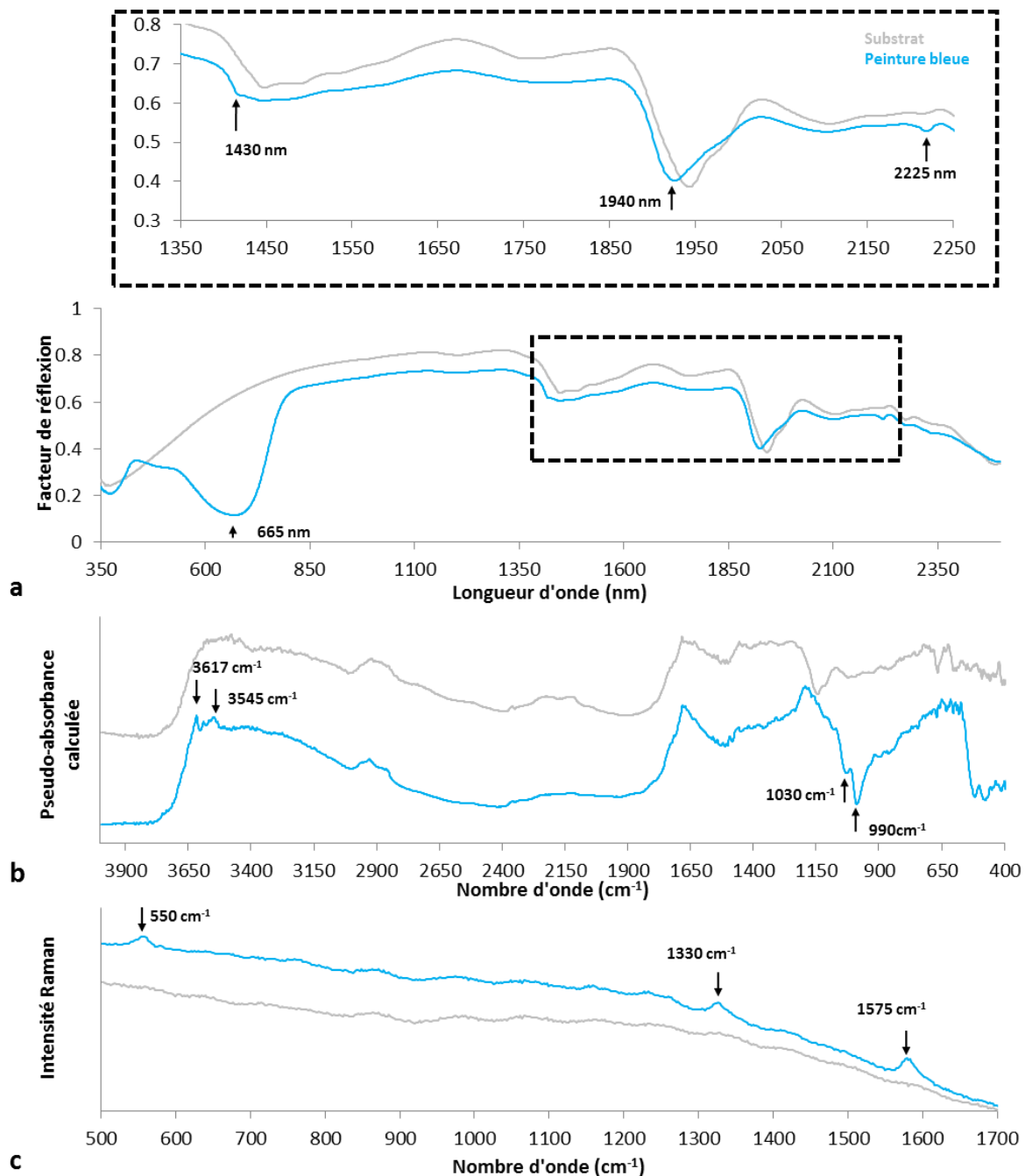


Figure 23. Abondances élémentaires détectées sur les peintures bleues (bleu) et le substrat (gris) du Codex Borbonicus en fluorescence de rayons X.

La présence de l'argile permet aussi de comprendre les analyses élémentaires, la formule structurale de la palygorskite  $[(OH)_4(Mg,Al,Fe)_5(OH).2Si_8O_{20}].4H_2O]$  (Frost et al. 2001) expliquant la détection des éléments Mg, Al, Fe et Si (le titane étant certainement associé au fer, à l'état de traces). Enfin, le maximum d'absorbance des spectres de réflexion diffuse centré autour de 665 nm corrobore la présence d'indigo (Leona and Casadio 2004).



**Figure 24.** Spectres de réflexion diffuse (a), réflexion spéculaire (moyen infrarouge) (b) et Raman (laser 532 nm) (c) de la peinture bleue (courbes bleues) et du substrat (courbes grises) du Codex Borbonicus. Les flèches indiquent les caractéristiques spectrales de la peinture bleue n'existant pas dans le substrat (voir Tableau 14 pour leurs attributions).

| Technique                      | Position                              | Attribution                                                                                                                         | Référence                                |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Raman<br>(780 nm)              | 550 cm <sup>-1</sup>                  | Indigo $\delta\text{C}=\text{C}-\text{CO}-\text{C}$ , $\delta\text{C}-\text{N}$ (544 cm <sup>-1</sup> )                             | (Sanchez del Rio, Picquart, et al. 2006) |
|                                | 1330 cm <sup>-1</sup>                 | Indigo $\delta\text{C}-\text{H}$ ( $\delta\text{C}=\text{C}$ ) (1310 cm <sup>-1</sup> )                                             |                                          |
|                                | 1575 cm <sup>-1</sup>                 | Indigo $\delta\text{C}-\text{H}$ , $\delta\text{N}-\text{H}$ , $\delta\nu\text{C}-\text{C}$ cycle (1574 cm <sup>-1</sup> )          |                                          |
| FTIR<br>(Réflexion spéculaire) | 990 cm <sup>-1</sup>                  | Palygorskite $\delta\text{O}-\text{H}$ (980-990 cm <sup>-1</sup> )                                                                  | (Frost et al. 2001)                      |
|                                | 1030 cm <sup>-1</sup>                 | Palygorskite $\nu\text{Si}-\text{O}$ (1020-1040 cm <sup>-1</sup> )                                                                  |                                          |
|                                | 3545 cm <sup>-1</sup>                 | Palygorskite $\nu\text{O}-\text{H}$ (3540-3570 cm <sup>-1</sup> )                                                                   |                                          |
|                                | 3617 cm <sup>-1</sup>                 | Palygorskite $\nu\text{O}-\text{H}$ (3610-3640 cm <sup>-1</sup> )                                                                   |                                          |
| FORS<br>(Réflexion diffuse)    | 665 nm                                | Indigo Transition $\pi-\pi^*$ (660 nm)                                                                                              | (Leona and Casadio 2004)                 |
|                                | 1430 nm<br>(= 6990 cm <sup>-1</sup> ) | Palygorskite $\nu\text{O}-\text{H}$ (harmonique)<br>(7050-7090 cm <sup>-1</sup> )                                                   |                                          |
|                                | 1920 nm<br>(= 5210 cm <sup>-1</sup> ) | Palygorskite $\text{H}_2\text{O}$ (combinaison $\nu 1 + \delta 1$ )<br>(5210-5260 cm <sup>-1</sup> )                                | (Frost et al. 2001)                      |
|                                | 2225 nm<br>(= 4494 cm <sup>-1</sup> ) | Palygorskite $\text{MgO}-\text{H}$ (combinaison $\nu\text{O}-\text{H} + \delta\text{O}-\text{H}$ )<br>(4500-4530 cm <sup>-1</sup> ) |                                          |

**Tableau 14. Position et attribution des différentes caractéristiques analytiques détectées dans la peinture bleue du Codex Borbonicus** («  $\delta$  » indique une vibration de déformation (*bending*), «  $\nu$  » une vibration d'élongation (*stretching*) des liaisons). Les positions données entre parenthèses correspondent à celles données dans la référence citée.

Du point de vue des matériaux caractérisés, les peintures bleues du Codex Borbonicus sont donc qualitativement identiques, étant préparées à l'aide de bleu Maya dans les deux parties. Elles présentent toutefois un aspect différent, ce qui se retrouve dans les caractéristiques de réflexion dans la partie visible du spectre (Figure 25). Les bleus de la partie II sont ainsi plus saturés ( $a^*$  et  $b^*$  plus éloigné de 0) et plus clairs ( $L^*$  plus élevée). Les motifs spectraux expliquant ces couleurs (les maxima de réflexion à 425 et 525 nm) sont identiques mais présentent des intensités relatives différentes.

Il ne semble pas possible d'associer cette différence de couleur à d'autres caractéristiques analytiques. Aux résolutions spectrales étudiées, la position et la forme des diverses bandes d'absorption liées à la palygorskite dans le proche et moyen infrarouge sont identiques dans les deux parties. Seule une différence dans les intensités relatives (plus fortes dans le cas de la partie II) des absorptions de l'argile comparées à celles du substrat sous-jacent émerge. Cela pourrait s'expliquer par une quantité de pigment plus importante dans les couches picturales de la partie II.

Pour résumer, toutes les données analytiques collectées dans les peintures bleues des deux parties du Codex Borbonicus caractérisent la présence d'une argile magnésio-alumino silicate et d'indigo en mélange, ce qui correspond au pigment hybride bleu Maya. Les peintures des deux parties possèdent un aspect différent qui se traduit dans les caractéristiques spectrales du domaine visible mais ne peut être corrélé à une autre information analytique (ce point sera approfondi dans le chapitre 4).

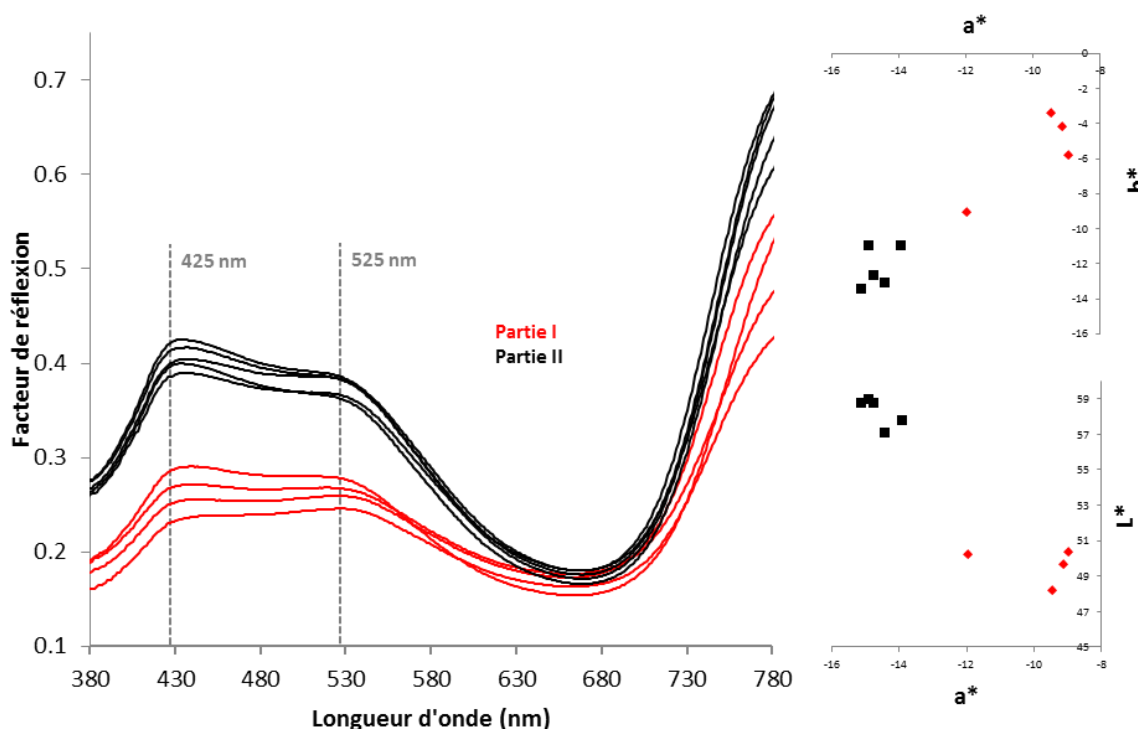
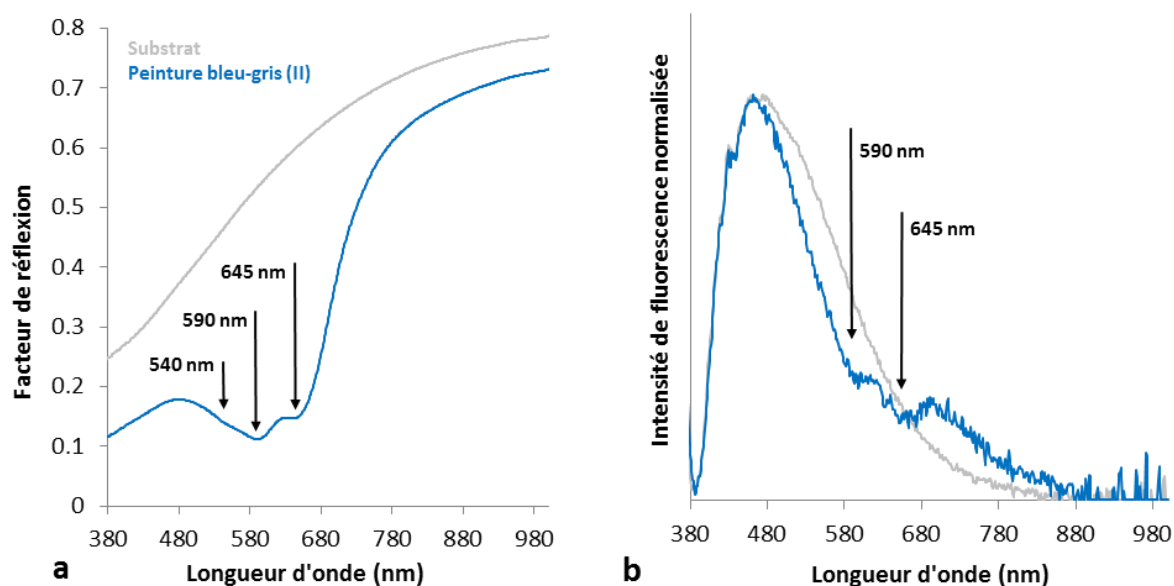


Figure 25. Spectres de réflexion diffuse, et coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  associées, des peintures bleues des parties I (courbes et points rouges) et II (courbes et points noirs) du Codex Borbonicus.

### 2.3.2.3. Bleu-gris (II)

Il a été mentionné qu'une seconde nuance de bleu, plus foncée et moins couvrante, est présente uniquement dans la partie II du manuscrit. Aucune donnée élémentaire en XRF ou caractéristique spectrale dans le proche ou le moyen infrarouge autre que celles attribuables aux constituants du support n'ont pu être mise en évidence. Les chromophores à l'origine de cette couleur sont donc certainement des molécules organiques non caractérisables avec les techniques mises en œuvre. Les seules données spécifiques se trouvent dans les caractéristiques spectrales visibles où trois maxima d'absorption à 540, 590 et 645 nm sont détectés (voir Figure 26). Les spectres de fluorescence présentent des minima d'émission correspondant aux maxima d'absorption mesurés en réflexion (à 590 et 645 nm). Les données de fluorescence ne sont donc probablement

pas indépendantes des caractéristiques de réflexion et ne contiennent peut-être pas d'informations supplémentaires (voir chapitre 3).



**Figure 26.** Spectres de réflexion diffuse (a) et de fluorescence à 365 nm (b) du substrat (courbes grises) et de la peinture bleu-gris (courbes bleues) de la partie II du Codex Borbonicus.

Selon les sources historiques, différents colorants organiques étaient utilisés pour teindre et peindre en bleu en Mésoamérique précolombienne (voir chapitre 1). Les caractéristiques spectrales de ces matériaux potentiels n'étant pas disponibles dans la littérature, des mesures au laboratoire sur des échantillons de référence sont ici nécessaires et seront présentées dans le chapitre 4.

#### 2.3.2.4. Jaune

Les différentes techniques analytiques n'ayant pas livré d'information pertinente, les analyses des peintures jaunes des deux parties du Codex se sont révélées également infructueuses. L'absence d'éléments caractéristiques de pigments jaunes traditionnels oriente vers une origine organique de la matière colorante. Toutefois, comme pour la peinture rouge, la couleur jaune s'accompagne de plus fortes abondance en aluminium et potassium (dans la seconde partie uniquement pour le potassium) (Figure 27). L'usage d'alun dans la préparation de la peinture jaune peut donc être envisagé.

Dans la partie visible du spectre électromagnétique, où les peintures jaunes absorbent logiquement de manière prononcée les radiations bleues, un maximum d'émission de fluorescence centré vers 530 nm est systématiquement détectable (Figure 28). On explorera dans le chapitre 4 la possibilité d'utiliser cette technique comme moyen d'identification du colorant.

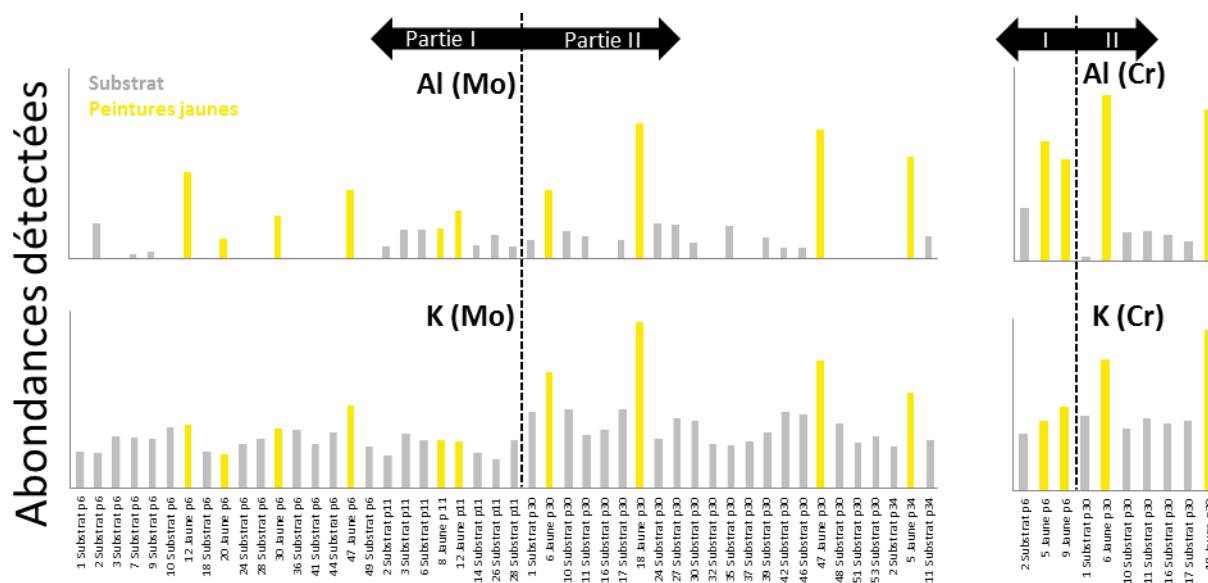


Figure 27. Abondances élémentaires détectées sur les peintures jaunes (jaune) et le substrat (gris) des parties I et II du Codex Borbonicus en fluorescence de rayons X.

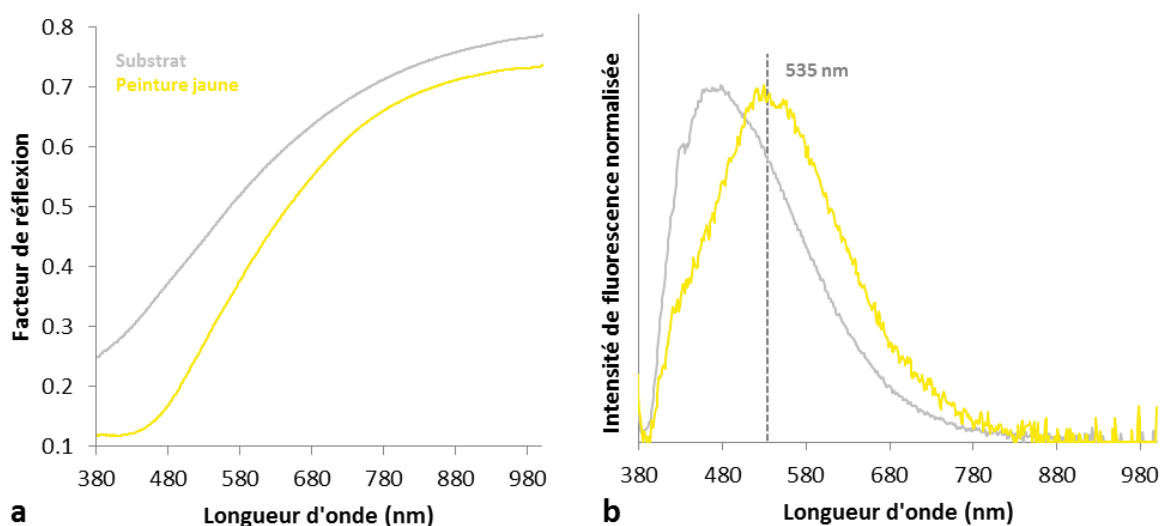
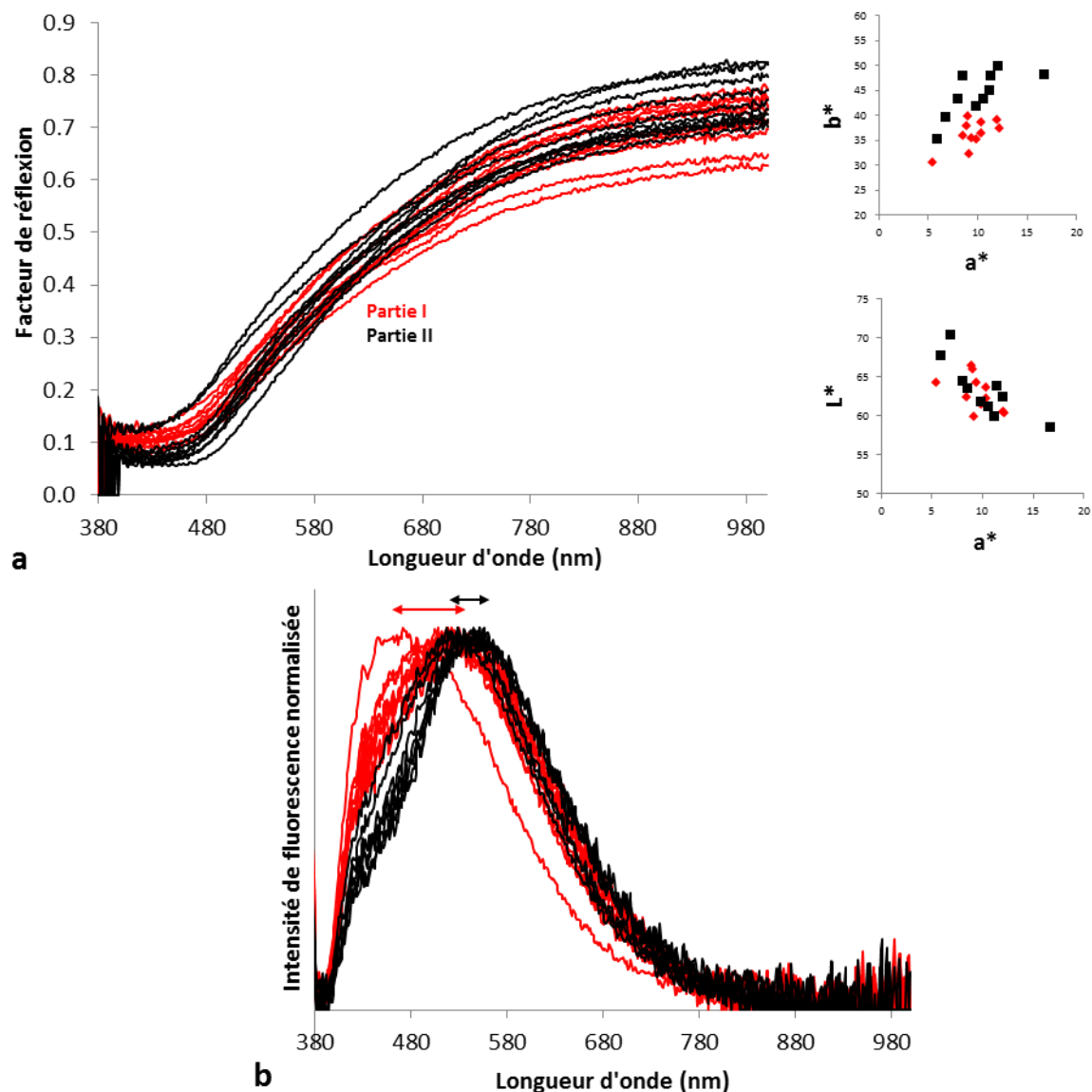


Figure 28. Spectres de réflexion diffuse (a) et de fluorescence à 365 nm (b) du substrat (gris) et de la peinture jaune (noir) du Codex Borbonicus.

En ce qui concerne les différences entre les deux parties, les spectres de réflexion de toutes les peintures jaunes du manuscrit possèdent des allures très semblables (Figure 29a). Il semble toutefois possible de les distinguer en 2 groupes de coordonnées colorimétriques différentes dans le plan  $a^*b^*$ . Par ailleurs, à l'instar de ce que nous avons observé pour les peintures rouges, leur maximum apparent d'émission de fluorescence est variable en fonction du point de mesure considéré, et ce dans les deux parties (Figure 29b). Pour la partie II par exemple, les maxima d'émission sont distribués de 525 à 550 nm. Il est donc difficile de dire si les propriétés d'émission sont différentes entre les deux parties.



**Figure 29.** Spectres de réflexion diffuse (Jeti) et coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  associées (a) et spectres de fluorescence à 365 nm normalisés (b), des peintures jaunes des parties I (courbes et points rouges) et II (courbes et points noirs) du Codex Borbonicus. Les doubles flèches indiquent l'étendue des positions prises par les maxima d'émission apparents.

Au vu des variations de position apparentes des maxima d'émission des peintures rouges et jaunes il est manifeste qu'une méthodologie particulière doit être mise en place pour permettre la comparaison de telles caractéristiques spectrales (voir chapitre 3).

Ces remarques nous amènent à conclure que d'un point de vue qualitatif, toutes les données relatives aux peintures jaunes du manuscrit montrent la présence d'un colorant organique, peut-être mélangé à de l'alun, et apparemment fluorescent. Les peintures des deux parties semblent se différencier subtilement de par leurs caractéristiques spectrales de réflexion et d'émission. Une tentative d'identification de la source botanique de ce(s) colorant(s) sera présentée dans le chapitre 4.

### 2.3.2.5. Noir

L'absence de résultats spécifiques lors des analyses élémentaires et spectrales (visible et infrarouge) du noir (utilisé pour tracer les contours de toutes les figures et en peindre certaines) indique l'utilisation de noir de carbone. Cette conclusion est corroborée par l'unique donnée analytique associée à cette couleur : deux bandes larges en spectroscopie Raman centrées à 1335 et 1595  $\text{cm}^{-1}$ , associées aux modes de vibration d'élongation des liaisons C-C simples et doubles, respectivement (Figure 30).

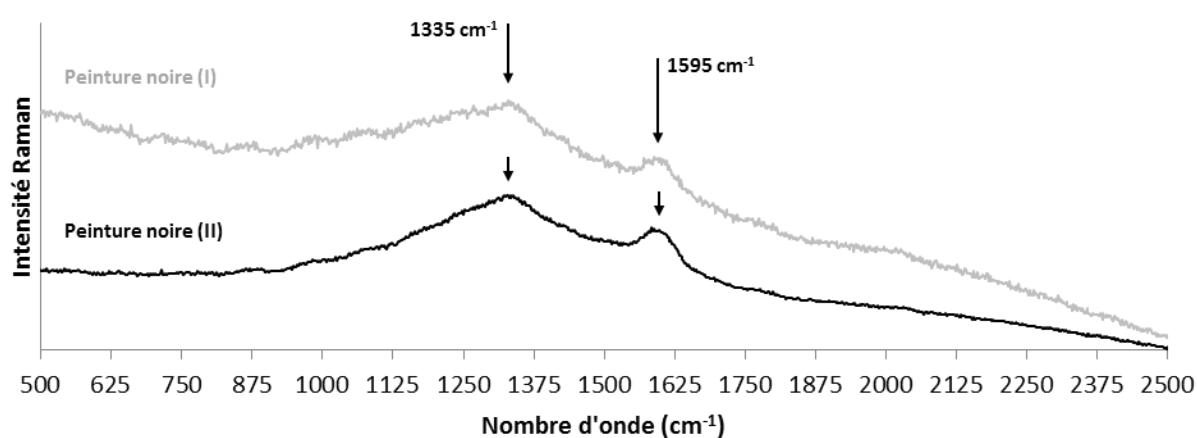


Figure 30. Spectres Raman (laser 785nm) de la peinture noire des parties I (gris) et II (noir) du Codex Borbonicus. Les flèches indiquent les bandes centrées à 1335 et 1595  $\text{cm}^{-1}$  associées aux modes de vibration d'élongation des liaisons C-C simples et doubles, respectivement.

La matière organique utilisée pour produire ce carbone est probablement d'origine végétale, car aucune bande Raman relative à la présence de phosphates ou à un produit de dégradation du collagène, couramment associés à la cendre d'os, n'a été détectée (Tomasini et al. 2012). Par ailleurs, des nuances de gris présentant la même absence de signaux que les peintures noires existent dans les deux parties. Une dilution de noir de carbone végétal est donc également suspectée.

### 2.3.3. Mélanges de matières colorantes

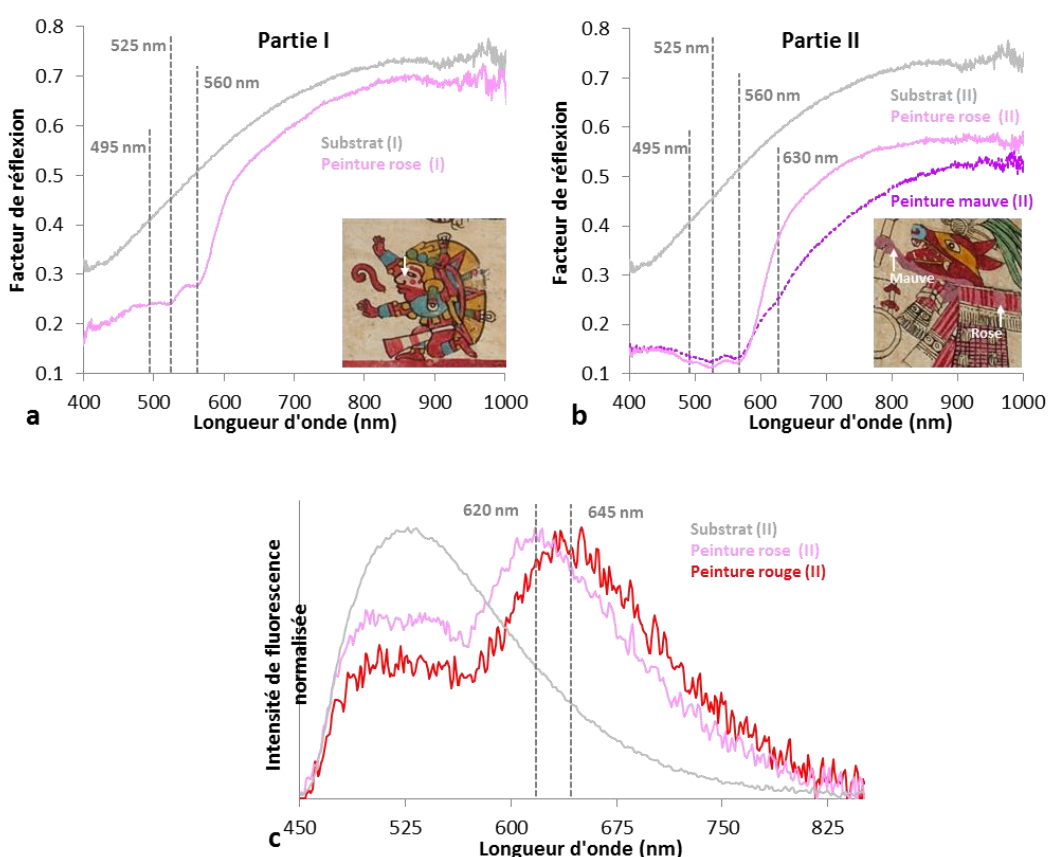
Dans un certain nombre de cas, des matériaux colorants ont été combinés pour obtenir d'autres nuances. Les paragraphes suivants discutent les données analytiques recueillies sur ces couleurs, comparées de manière systématique à celles du substrat. Ici encore, les teintes équivalentes des deux parties sont considérées *a priori* matériellement identiques, et sont donc commentées comme telles jusqu'à l'éventuelle démonstration du contraire. Devant le grand nombre de teintes à explorer lors des analyses et la durée limitée des campagnes de mesures, les données

analytiques sont malheureusement parfois lacunaires, et leur variabilité moins systématiquement explorée que pour les teintes « primaires ».

Lorsque des spectres de réflexion n'ont pas pu être réalisés à l'aide du FORS ou du montage de fluorescence, les spectres commentés sont extraits d'images hyperspectrales VNIR, ce qui explique un rapport signal sur bruit et des gammes et résolutions spectrales différentes (voir chapitre 5). Lors de comparaisons, les données de tous les matériaux considérés sont alors issues du même instrument (spectres extraits d'une image VNIR).

### 2.3.3.1. Rose(s)

Dans les deux parties du manuscrit, il existe une nuance plus claire de rouge que nous appelons « rose », à laquelle on peut ajouter une nuance « mauve » (ou violette), d'apparence légèrement différente, et qui n'existe que dans la page 30 de la partie II. Etant donnée leurs proximité de teinte, il n'est pas surprenant d'y reconnaître les caractéristiques spectrales de la cochenille déjà détectées dans les peintures rouges (Figure 31 a et b).

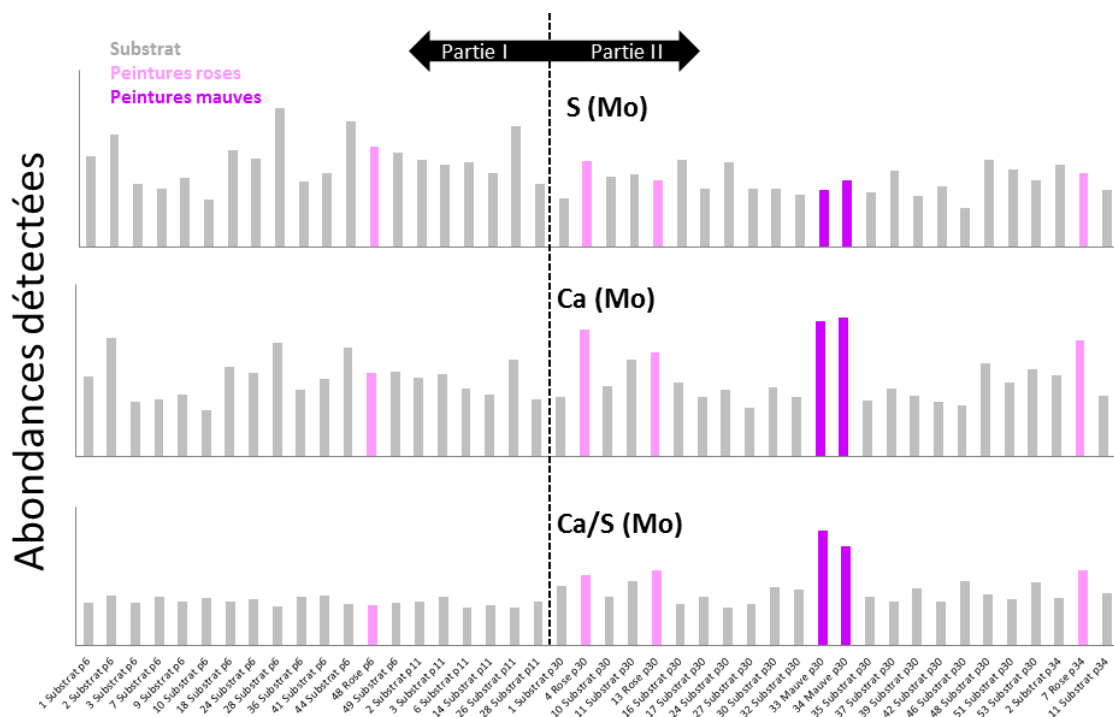


**Figure 31.** Spectres de réflexion diffuse (extraits d'une image VNIR) du substrat (courbe grise), des peintures roses (courbes roses) et mauve (courbe mauve) des parties I (a) et II (b) du Codex Borbonicus. En médaillon, photographies numériques (détail) de la page 6 (a) et de la page 30 (b). Les flèches blanches indiquent les zones rose et mauve. Spectre de fluorescence à 435 nm du substrat (courbe grise) et des peintures rose (courbe rose) et rouge (courbe rouge) de la partie II du Codex Borbonicus (c).

Les 3 maxima locaux d'absorption (495, 525 et 560 nm) sont ainsi présents dans les roses des deux parties (l'épaulement à 495 nm est plus difficile à distinguer dans la partie I). Ils sont également détectés dans la peinture mauve, où un épaulement supplémentaire situé autour de 630 nm est à associer à un autre chromophore modifiant la teinte de la peinture rose.

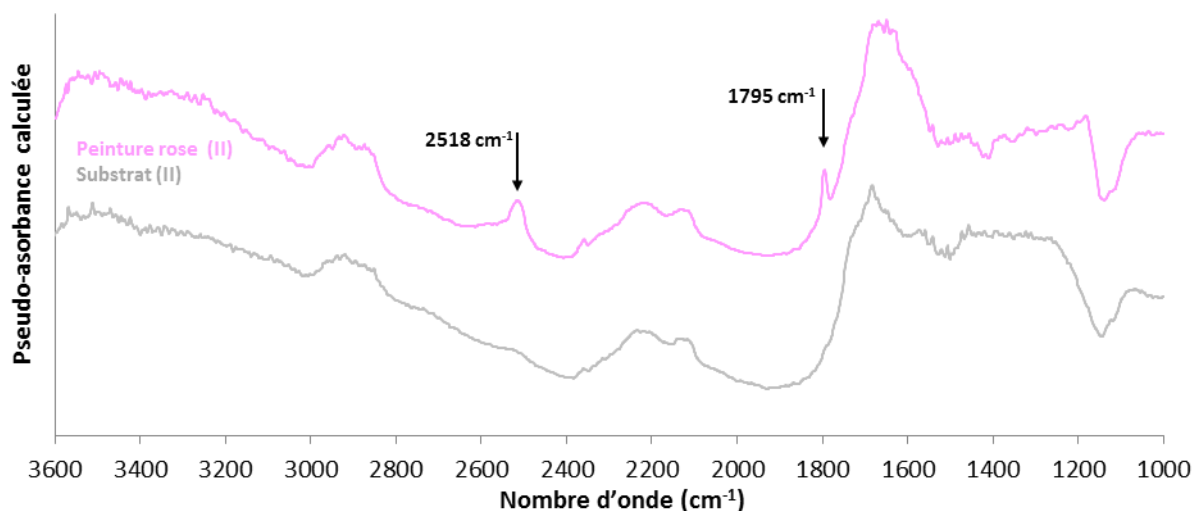
Un maximum d'émission de fluorescence est détecté dans le rose de la partie II (donnée manquante pour la partie I et pour le mauve de la partie II). Sa position est décalée de 25 nm par rapport à celui de la peinture rouge. Toutefois, nous avons déjà signalé que le maximum de fluorescence apparent des peintures faites d'extraits de cochenille était susceptible de se déplacer. Il est donc probablement également à attribuer à la présence de cochenille (voir chapitre 3).

Les roses des deux parties présentent un aspect assez différent. Les peintures de la première partie sont plutôt transparentes et semblent être une dilution du colorant rouge, tandis que celles de la partie II sont plus couvrantes, laissant supposer la présence d'une charge minérale. Les données XRF corroborent cette observation puisque les abondances élémentaires détectées dans le rose de la partie I correspondent à celle du substrat (voir Figure 32). Au contraire, dans la deuxième partie, une plus grande quantité de calcium est détectée dans les peintures rose et mauve alors que les abondances en soufre sont les mêmes que dans le substrat. Cela se traduit par un rapport Ca/S légèrement supérieur dans les peintures, dont l'origine peut être attribuée à un minéral composé de calcium mais pas de soufre (donc différent du gypse).



**Figure 32. Abondances élémentaires détectées dans les peintures roses (noir) et le substrat (gris) des parties I et II du Codex Borbonicus.**

La caractérisation de ce matériau est effectuée à l'aide des mesures en moyen infrarouge (voir Figure 33), qui présentent des bandes de vibration à 1795 et 2518  $\text{cm}^{-1}$ , attribuables à la présence de carbonates (correspondant aux absorptions des vibrations d'élongation  $\nu_1+\nu_3$  et  $\nu_1+\nu_4$  de la liaison C-O respectivement) (Miliari, Rosi, et al. 2012) dans les peintures rose et mauve de la partie II uniquement. La présence de calcite (carbonate de calcium) utilisée comme charge y est donc identifiée.



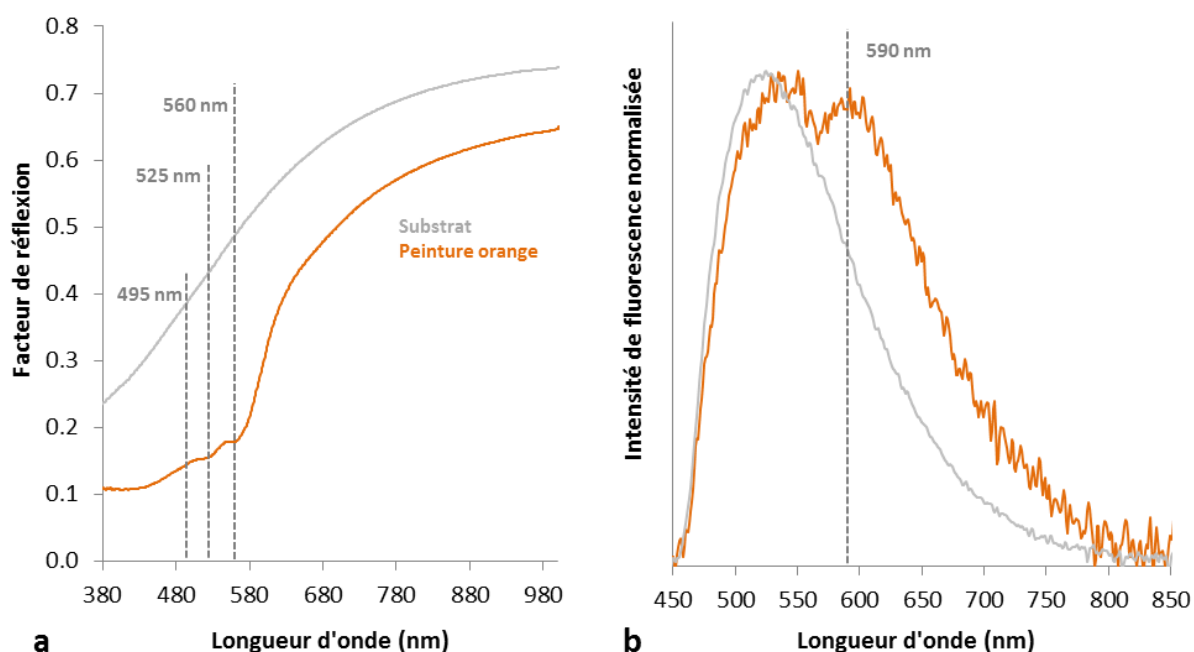
**Figure 33.** Spectres moyen infrarouge en réflexion spéculaire de la peinture rose (courbe rose) et du substrat (courbe grise) de la partie II du Codex Borbonicus.

Concernant le second chromophore utilisé dans la nuance mauve, les abondances élémentaires qui y sont détectés ne la distinguant pas de la peinture rose, il est probablement d'origine organique. L'épaule détectée en spectroscopie de réflexion (630 nm) pourrait aider à la caractériser (Figure 31b). Toutefois, étant donné la faible occurrence de cette nuance dans la partie II, son caractère intentionnel peut être mis en question. Son faible écart chromatique par rapport à la peinture rose peut ainsi être interprété comme une pollution locale de celle-ci. Cette peinture ne sera donc pas l'objet d'une étude plus avancée.

Bien que la cochenille soit le principe colorant utilisé dans les deux parties pour créer ces nuances de roses, les peintures ont été préparées de manière assez différente, ce qui influe sur leurs propriétés optiques (en réflexion et en émission). Dans la première partie du document, la teinte rose semble être une dilution de la peinture rouge la rendant plus transparente, tandis que dans la seconde, l'ajout de carbonate de calcium résulte en des couches picturales plus opaques.

### 2.3.3.2. Orange

Une teinte orangée est utilisée dans les deux parties du manuscrit. Les peintures de cette couleur présentent les caractéristiques spectrales de la cochenille précédemment caractérisées dans les peintures rouges et roses (voir Figure 34). Pour les mêmes raisons que dans les peintures roses, l'origine de la fluorescence détectée est également associée à l'extrait de cochenille malgré un décalage apparent. Aucun indice ne permet de caractériser le chromophore jaune auquel l'extrait rouge est probablement associé.



**Figure 34.** Spectres de réflexion (a) et de fluorescence à 435 nm (b) du substrat (courbes grises) et de la peinture orange (courbes orange) du Codex Borbonicus.

Les données XRF des peintures orange indiquent une plus forte abondance d'aluminium (et peut être de potassium pour la partie I) que dans le substrat (voir Figure 35). La présence d'alun dans la préparation est donc ici encore à suspecter.

Les peintures orange, non différenciables entre les deux parties, du Codex Borbonicus sont donc constituées d'une préparation de cochenille à laquelle un colorant jaune d'origine organique a probablement été ajouté pour en modifier la teinte. Aucun indice ne laisse penser qu'elles ne soient pas issues du mélange des peintures jaune et rouge utilisées par ailleurs.

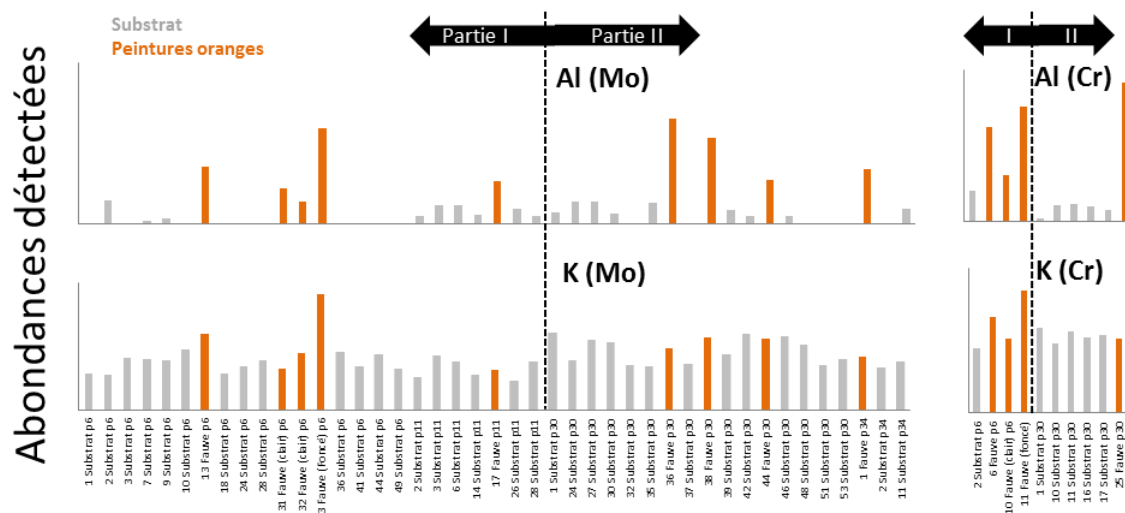


Figure 35. Abondances élémentaires détectées dans les peintures orange (orange) et le substrat (gris) des parties I et II du Codex Borbonicus.

### 2.3.3.3. Bruns

Les caractéristiques spectrales des peintures brunes du Codex Borbonicus sont très différentes entre les deux parties (Figure 36a et b). Ces deux matières picturales doivent donc être considérées indépendamment.

#### 2.3.3.3.a. Partie I

Les spectres de réflexion et de fluorescence (Figure 36a et b) des bruns de la première partie présentent les caractéristiques précédemment associées à la cochenille. Un large épaulement centré vers 690 nm est également détecté en réflexion (Figure 36a), dont l'origine reste à déterminer.

La détection par les analyses élémentaires (Figure 37) de silicium et de fer en abondance parfois supérieure à celles du support peut s'expliquer par la présence d'un autre ingrédient dans des quantités relativement faibles (le fer est normalement plus facile à détecter que l'aluminium par exemple). La présence d'ocre (terre colorée par des oxydes de fer) peut donc être exclue (de surcroît, les oxydes de fer génèrent un signal en très proche infrarouge en réflexion diffuse, absent des mesures).

Par ailleurs, certains spectres moyen infrarouge de ces peintures présentent une bande associée à la présence de silicates ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Si-O}$ ) (Figure 38). Celle-ci peut être attribuable à une argile utilisée dans le mélange coloré, qui serait une explication plausible de la détection de fer et de silicium.

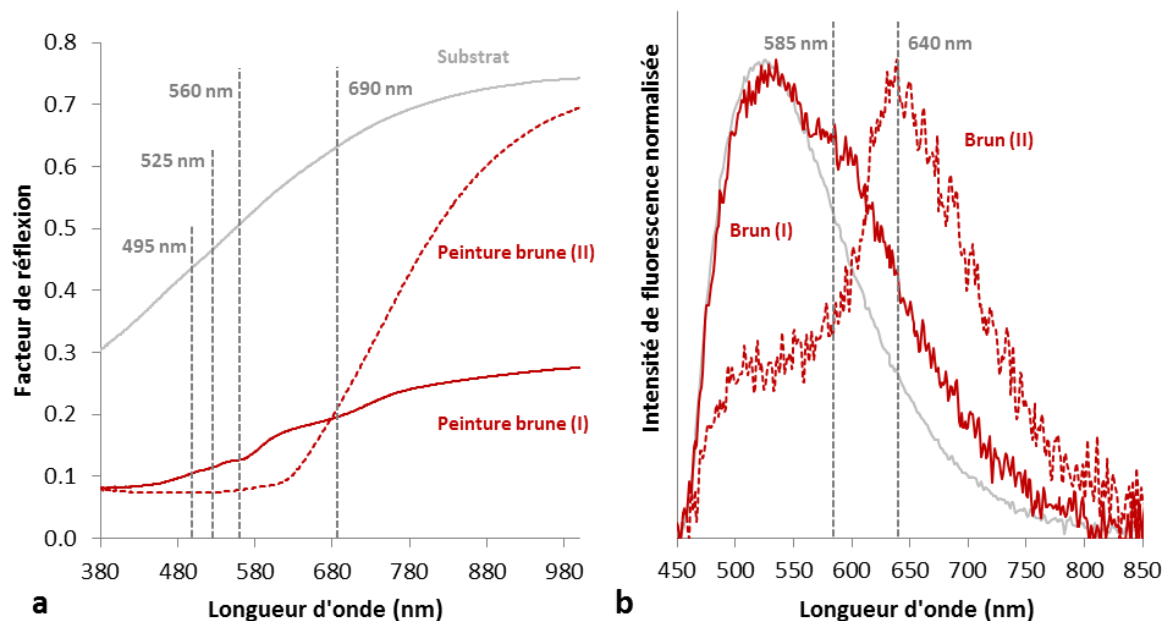


Figure 36. Spectres de réflexion diffuse (a) et de fluorescence à 435 nm (b) du substrat (courbe grise) et de la peinture brune (courbes brunes) de la partie I (ligne continue) et II (ligne pointillées) du Codex Borbonicus.

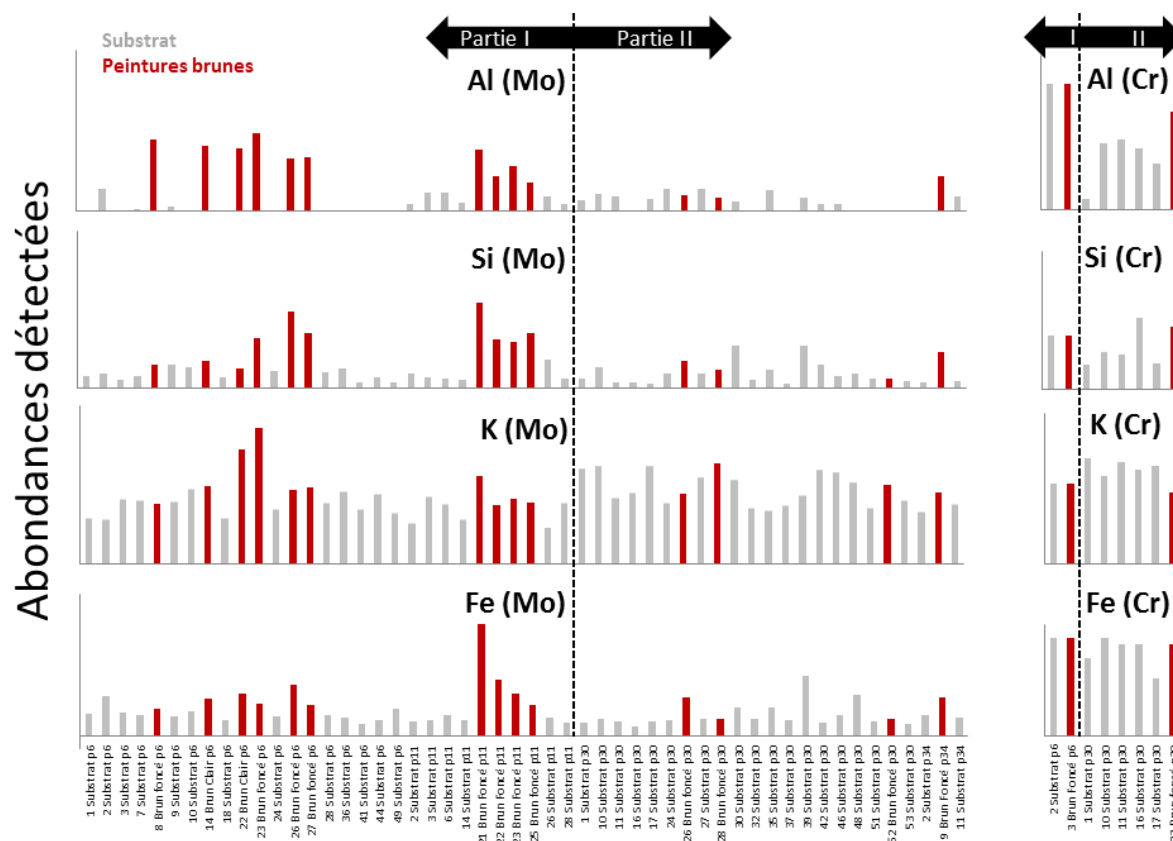


Figure 37. Abondances élémentaires détectées dans les peintures brunes (brun) et le substrat (gris) des parties I et II du Codex Borbonicus.

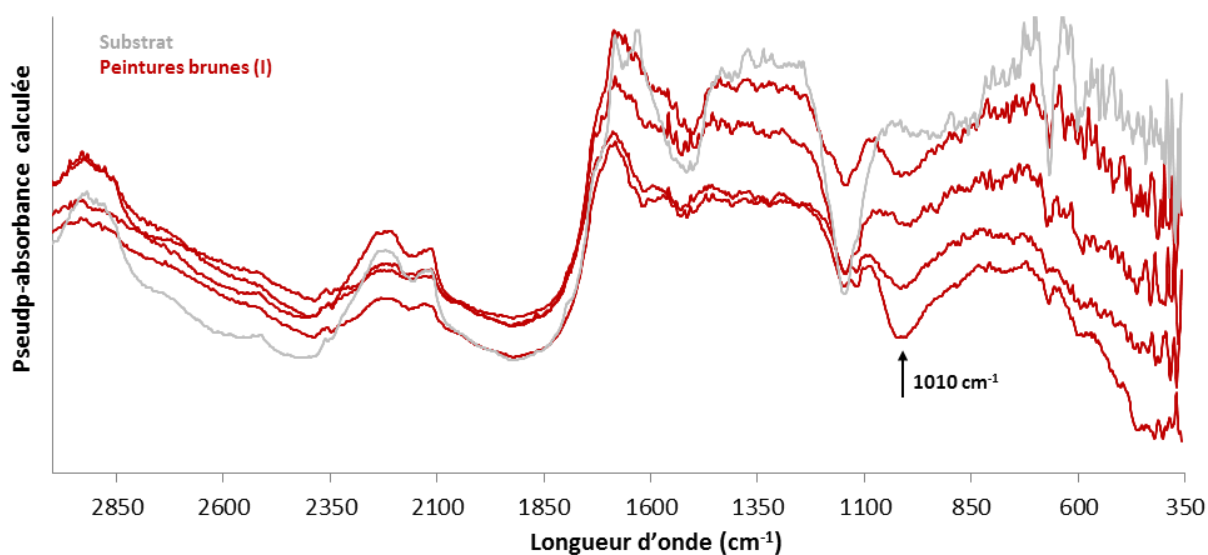


Figure 38. Spectres moyen infrarouge en réflexion spéculaire de quelques peintures brunes (courbes brunes) et du substrat (courbe grise) de la partie I du Codex Borbonicus.

#### 2.3.3.3.b. Partie II

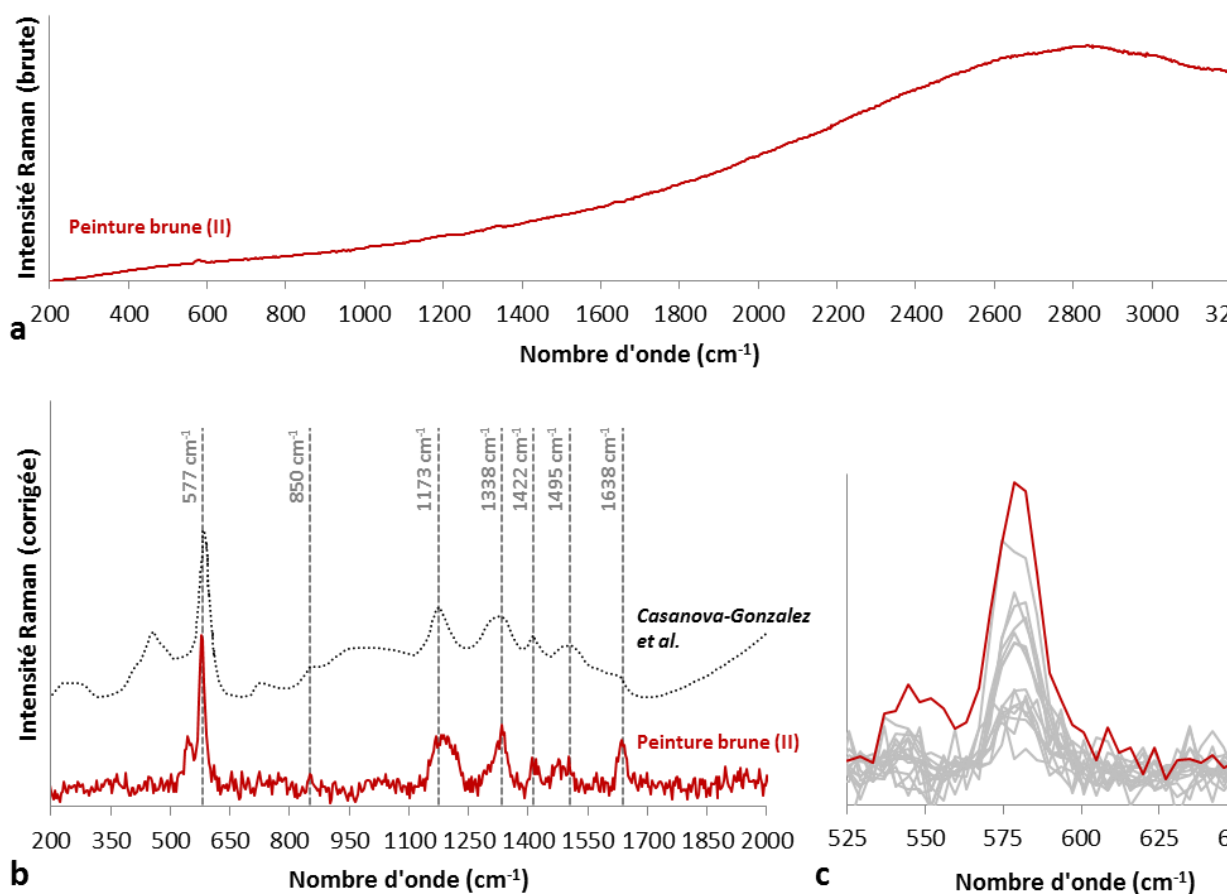
Les analyses des bruns de la partie II ne mettent pas en évidence d'éléments (Figure 37) ou de motifs spectraux particuliers en réflexion diffuse (Figure 36a), ce qui semble exclure l'utilisation de cochenille. Toutefois, un maximum d'émission de fluorescence est détecté à 640 nm (Figure 36b). Son interprétation est ambiguë puisque dans les peintures rouges la présence d'un tel maximum a été associée à l'extrait de l'insecte.

Malgré un fond de fluorescence très fort, un signal Raman a pu être extrait des peintures brunes de la partie II (Figure 39). Le spectre brut (Figure 39a) est en effet dominé par une bande d'émission très large, mais une soustraction de cette ligne de base permet de révéler de fines bandes de diffusion Raman entre 400 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 39b). Le spectre utilisé en illustration correspond au point de mesure ayant généré les bandes Raman les mieux définies. Ce signal peut toutefois être associé avec certitude à un constituant de la peinture brune (de la partie II) en général puisque le pic Raman le plus intense (centré à 577  $\text{cm}^{-1}$ ) a bien été détecté à chaque mesure effectuée dans cette couleur (Figure 39c) et uniquement dans celle-ci.

Pour attribuer ce signal, une comparaison avec les données de la littérature montre une très bonne correspondance entre ce spectre expérimental et un spectre enregistré sur un extrait de plante tinctoriale traditionnelle mésoaméricaine, *Justicia spicigera* (Casanova-González et al. 2012). En effet, bien que le niveau de bruit empêche la détection des bandes les moins intenses, la position de chacune des bandes Raman détectée dans la peinture brune correspond bien à celle du spectre de l'extrait de la plante. Celle-ci étant traditionnellement utilisée comme teinture bleue (Cardon 2003a),

la question de l'origine de ce signal et de sa présence dans une peinture brune sera traitée dans une section du chapitre 4.

Les peintures brunes des deux parties du document sont donc de nature différente. Dans la partie I, une préparation de cochenille associée à un/des ingrédient(s) probablement composé(s) d'aluminium, potassium, silicium et fer (peut-être une argile) est suspectée, tandis que dans la partie II un signal Raman correspondant à celui d'un extrait de plante tinctoriale traditionnelle a été systématiquement détecté, associé à une émission de fluorescence à 640 nm qui doit encore être comprise (voir chapitres 3 et 4).



**Figure 39.** Spectre Raman (Laser 532 nm) de la peinture brune (ligne continue noire) de la partie II du Codex Borbonicus et spectre SERS d'un extrait de *Justicia spicigera* (ligne pointillée (copié de (Casanova-González et al. 2012))), intensité brute (a), et corrigée (b et c). Répétition des mesures dans différentes zones brunes de la partie II (gris) (c). La ligne continue brune correspond au même point de mesure dans chacune des figures.

#### 2.3.3.4. Vert

Les données analytiques associées aux peintures vertes du Codex Borbonicus indiquent la présence d'indigo et de palygorskite déjà mise en évidence dans les peintures bleues et attribuées au pigment hybride bleu Maya.

Comme dans le cas des peintures orange, il est logique de postuler que ce colorant jaune est identique à celui de la peinture jaune. Les abondances élémentaires tendent à le confirmer pour la partie II, puisque l'aluminium et le potassium (que l'on a associé à un ingrédient de la peinture jaune) sont parfois présents en plus grande quantité dans la peinture verte que dans la bleue.

Ces résultats sont identiques pour les peintures vertes des deux parties du document (mélange de bleu Maya et d'un colorant jaune peut-être identique à celui des peintures jaunes). Dans le domaine visible, leurs caractéristiques spectrales (position du maximum de réflexion) et colorimétriques (coordonnée  $a^*$ ) sont toutefois distinguables (Figure 42). Cette observation est

cohérente avec les différences caractérisant initialement les bleus Mayas utilisés dans les deux parties (Figure 25) et faisant partis des mélanges verts.

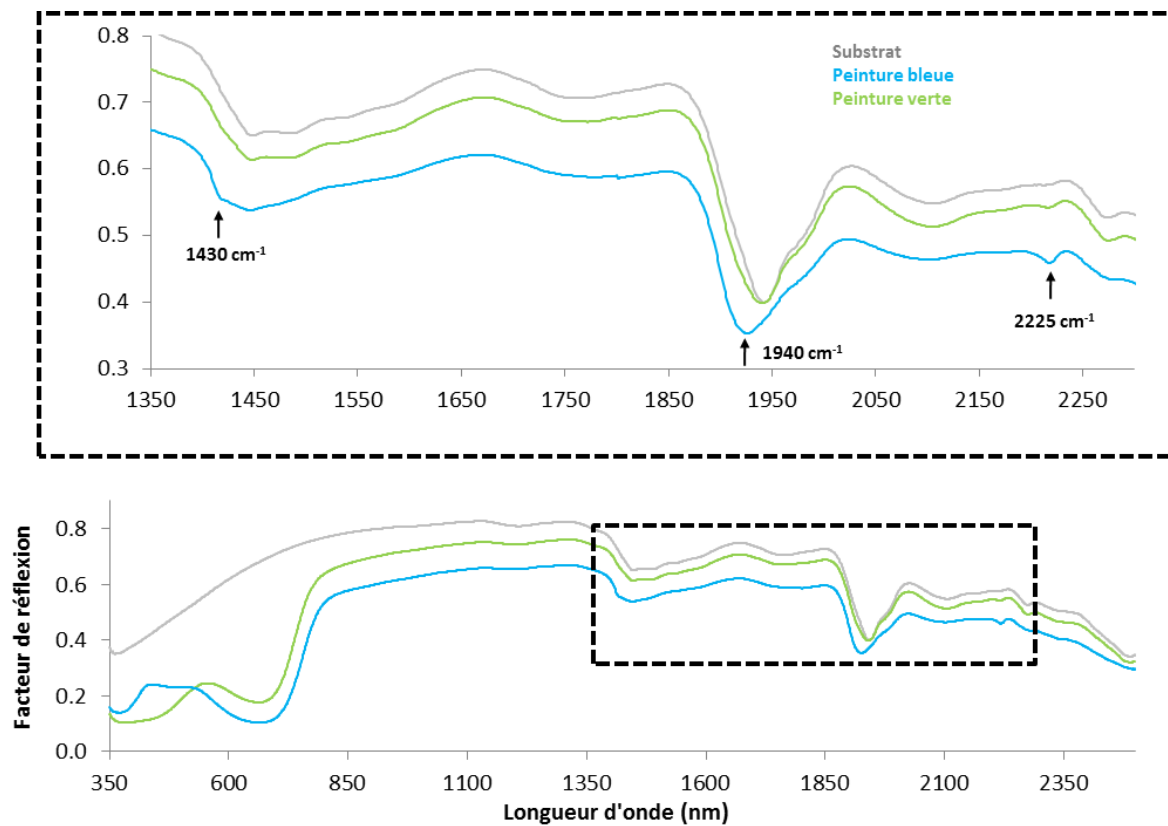


Figure 41. Spectres de réflexion diffuse des peintures verte (courbe verte), bleue (courbe bleue) et du substrat (courbe grise) du Codex Borbonicus. Les flèches indiquent les bandes d'absorption associées à la présence de palygorskite, moins intenses dans les peintures vertes que dans les bleues.

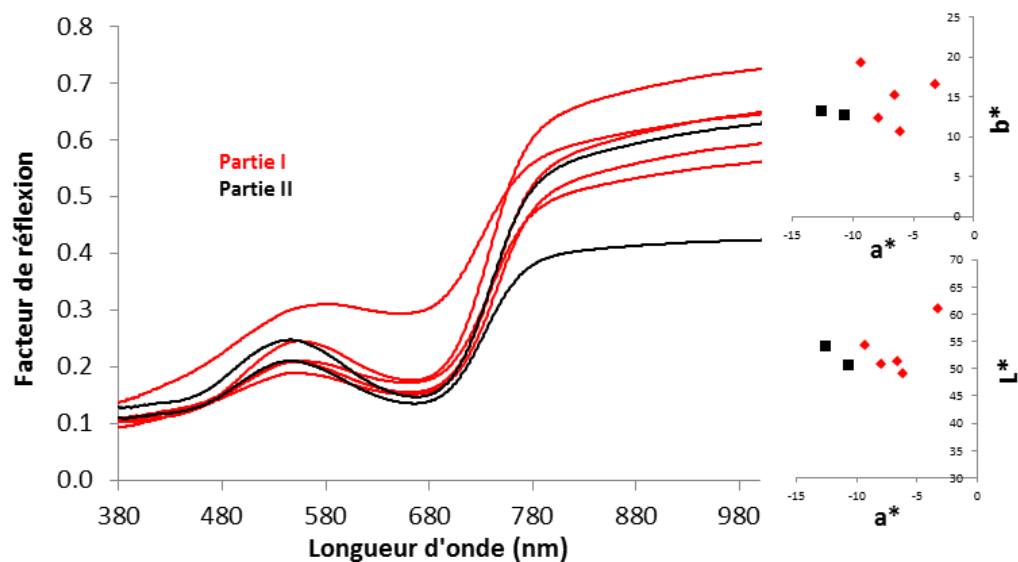


Figure 42. Spectre de réflexion diffuse et coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  associées des peintures vertes des parties I (gris) et II (noir) du Codex Borbonicus.

### 2.3.3.5. Bleu et vert foncés (II)

Deux couleurs n'existant que dans la partie II du Codex Borbonicus doivent finalement être examinées. Il s'agit de nuances foncées de vert et de bleu, qui n'existent que sur une (p30) et deux pages (p30 et p31), respectivement. Le bleu foncé se distingue du bleu gris (voir section 2.3.2.3) par une teinte plus proche de celle du bleu (voir Figure 43).

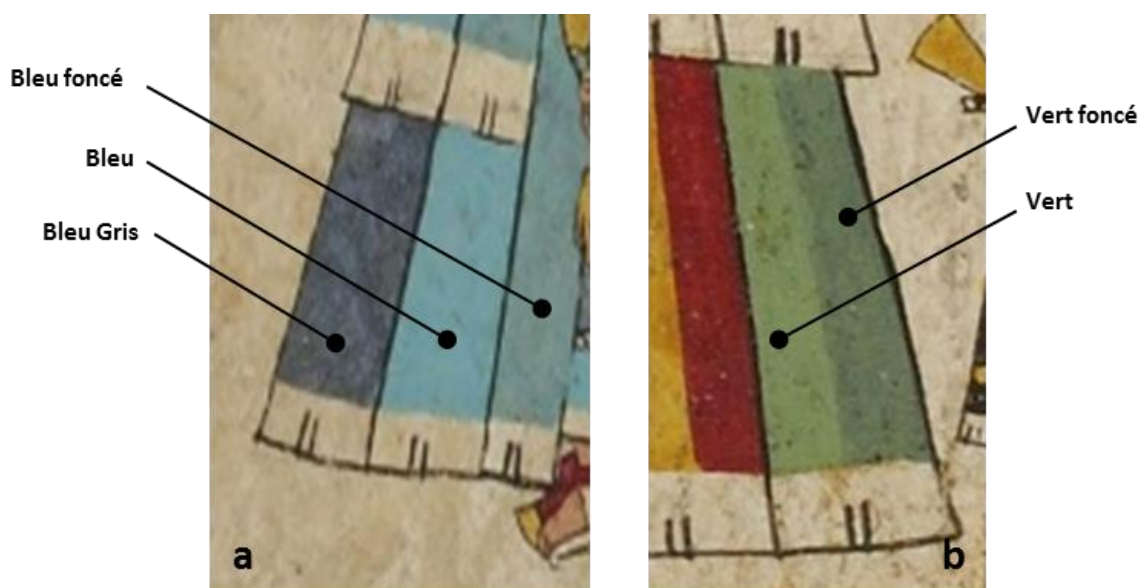


Figure 43. Photographies numériques (détails) des pages 31 (a) et 30 (b) du Codex Borbonicus. (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale)

L'analyse XRF révèle des compositions élémentaires de ces teintes foncées identiques à celles des peintures bleues et vertes précédemment caractérisées. Les tonalités plus sombres sont donc issues de l'ajout d'un colorant organique à ces peintures.

Les spectres de réflexion dans la partie visible présentent un maximum d'absorption identique à celui de la peinture bleu-gris (à 590 nm). Le reste du spectre des nuances foncées (notamment la position du bord d'absorption) correspond à ceux des peintures verte et bleu. Les nuances foncées de vert et de bleu ont donc probablement été obtenues à l'aide de l'addition du colorant bleu-gris qui reste à identifier (voir chapitres 3 et 4).

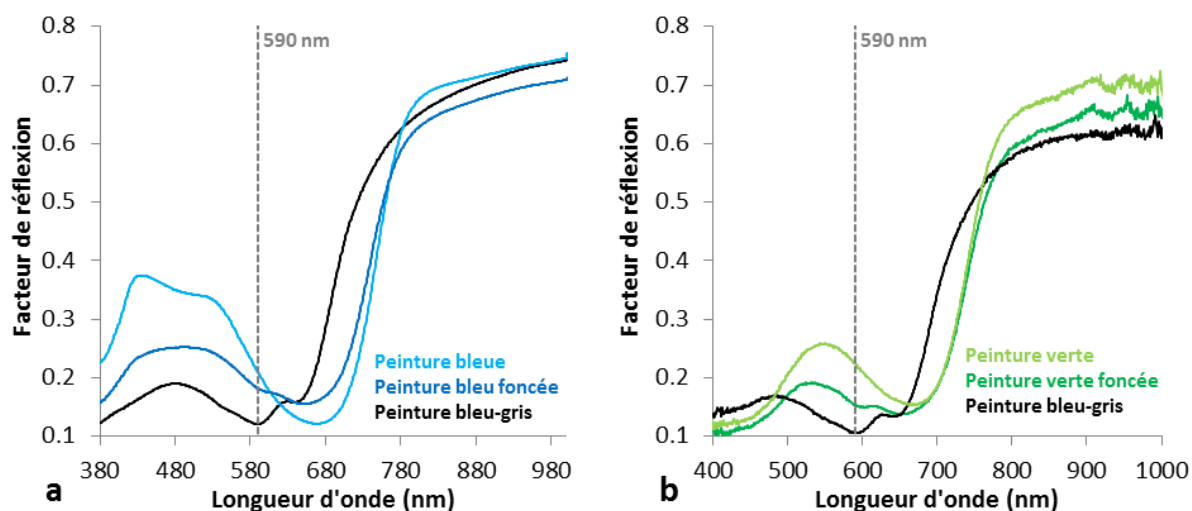


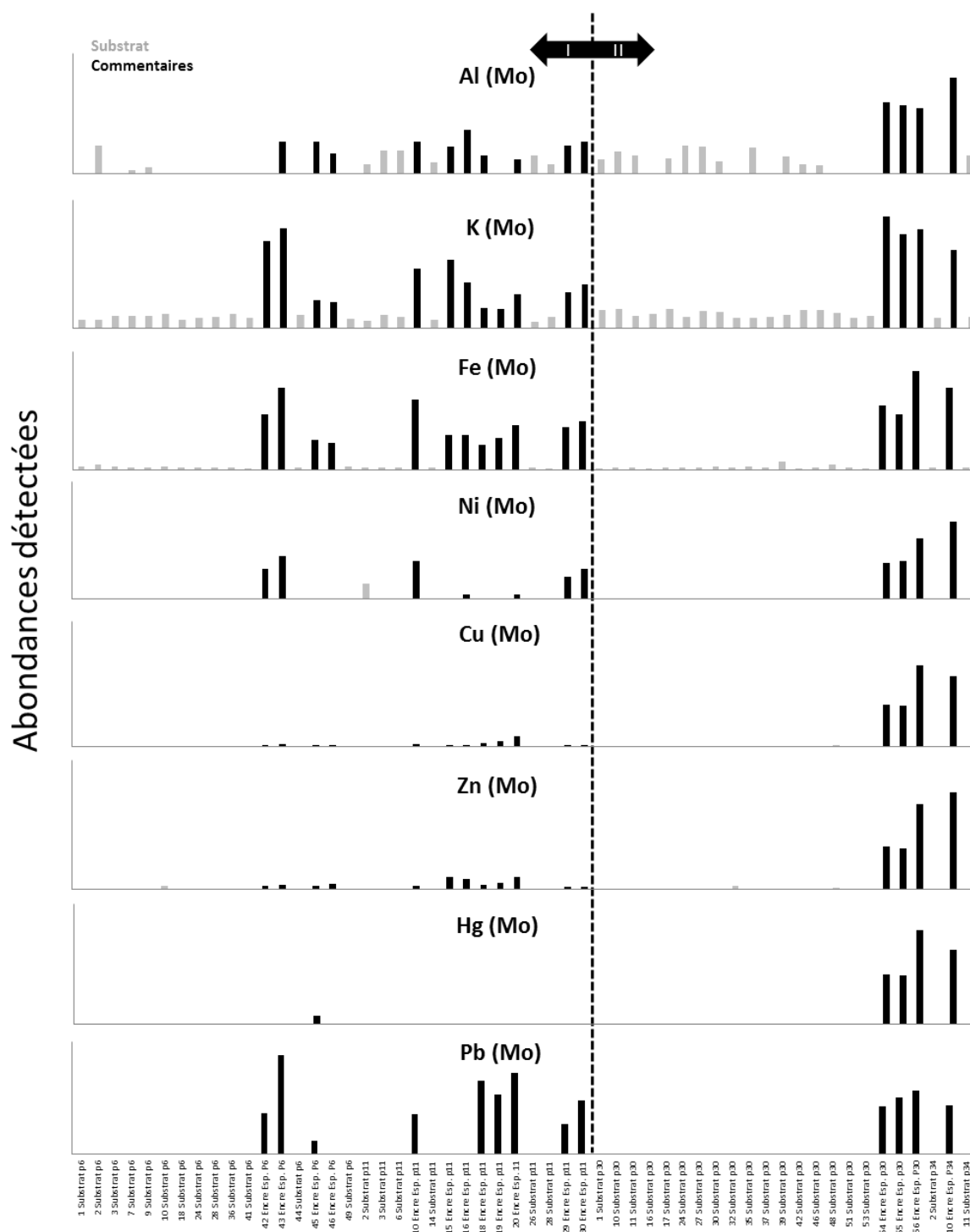
Figure 44. Spectres de réflexion diffuse (FORS) des peintures bleue (courbe bleue), bleu-gris (courbes noire) et bleue foncée (courbe bleue foncée) de la partie II du Codex Borbonicus (a). Spectres de réflexion diffuse (extraits d'une image VNIR) des peintures verte (courbe verte), bleu-gris (courbe noire) et verte foncée (courbe verte foncée) de la partie II du Codex Borbonicus (b).

#### 2.3.4. Encre des commentaires en espagnol

La quasi-totalité des matériaux constituant *a priori* la composition originale du document au moment de sa création a été examinée dans les sections précédentes. Bien que ne constituant pas le cœur de la présente étude, il reste à considérer les encres utilisées pour tracer les gloses en espagnol qui commentent le contenu du document (et qui sont éventuellement contemporaines de sa création).

Les abondances élémentaires mesurées dans les différentes notes révèlent la présence de nombreux métaux. L'aluminium, le fer, le nickel, le cuivre, le zinc, le mercure et le plomb y ont ainsi été détectés en plus grande abondance que dans le substrat. Les taux de potassium y sont également plus importants (Figure 45).

Ces données sont compatibles avec l'utilisation d'encres métallo-tanniques (dont les plus courantes sont les encres ferro-galliques). Cette classe d'encre est produite d'une réaction entre un sel métallique et un tannin d'origine végétale. Les sulfates de fer (et moins souvent, de cuivre) en sont l'apport de métal courant, portant éventuellement les traces d'autres métaux associés. Un complexe fer-tannin (ou plus rarement cuivre-tannin), d'abord soluble en solution, précipite en s'oxydant après son application sur le support et donne sa couleur noire à l'encre (Lee et al. 2006). Une telle préparation expliquerait la diversité des éléments détectés. Ces éléments étant relativement lourds, leur limite de détection en XRF est grandement abaissée, et les quantités ici détectées peuvent correspondre à des traces très minoritaires.



**Figure 45. Abondances élémentaires détectées dans les commentaires en espagnol (noir) et le substrat (gris) du Codex Borbonicus.**

Il existe une différence de composition élémentaire entre les encres utilisées pour commenter les deux parties du Codex. En effet, bien que les abondances de certains métaux soient très variables et peu spécifiques entre les encres des deux parties (Fe, Pb), la présence en plus grande

abondance d'aluminium (Al), cuivre (Cu), zinc (Zn) et mercure (Hg) dans les encres de la partie II semble systématique. Une différence de composition matérielle s'ajoute donc à la différence visuelle déjà décrite par del Paso y Troncoso pour qui plusieurs commentateurs du XVI<sup>ème</sup> siècle ont rédigés ces gloses (Paso y Troncoso 1898).

Différentes bandes Raman associées au précipité fer-tannin et à la présence de carbone ont également été détectées dans les commentaires (Lee et al. 2006; Piantanida et al. 2013). La qualité modérée des spectres et le très faible nombre de mesures ne permettent pas de conclure sur la nature exacte du/des tannin(s) utilisé(s). Pour les mêmes raisons, il est difficile de conclure quant à une différence de caractéristiques Raman entre les commentaires. Une étude plus systématique de la composition des encres serait nécessaire pour affiner la tendance détectée et associer une composition à un commentateur.

## **2.4. Conclusions préliminaires et questionnements**

Au terme de cette exploration des données physico-chimiques collectées sur les différents matériaux composant le Codex Borbonicus, une première synthèse des résultats peut être présentée (Tableau 15).

De nombreuses informations sur la nature et/ou le mode de préparation de la plupart des matières colorantes et des supports ont ainsi pu être révélées par les analyses élémentaires et structurales. Toutefois, ces résultats amènent de nouvelles questions relatives à certains constituants ou à certaines techniques de caractérisation. Ces différents points sont détaillés dans les paragraphes suivants et seront traités dans les prochains chapitres (à l'exception du premier), à l'issue desquels une interprétation affinée des données collectées sera présentée.

### **Matériaux non-caractérisés**

La nature du liant, constituant important des couches picturales, n'a pas pu être mise en évidence par les techniques analytiques employées. Cette absence de signal est probablement due à sa faible concentration. Des analyses chromatographiques pourraient permettre d'approfondir ce point, elles nécessitent toutefois un micro-prélèvement et ont été écartées pour cette raison. Il en est de même pour la caractérisation du support où seule une analyse de fibres permettrait d'identifier l'origine botanique.

| Constituant                                                             | Partie I                                                                  | Partie II                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <b>Substrat</b>                                                         | Gypse (FORS, XRF, FTIR)<br>Polymères végétaux (FORS, FTIR)                | Gypse (FORS, XRF, FTIR)<br>Polymères végétaux (FORS, FTIR)                |
| <b>Badigeon de correction</b>                                           | Gypse (FORS, XRF, FTIR)                                                   | x                                                                         |
| <b>Peinture rouge</b>                                                   | Cochenille (FORS-Vis)                                                     | Cochenille (FORS-Vis)<br>Al, K                                            |
| <b>Peinture bleue</b>                                                   | Indigo (Raman, FORS-Vis)<br>Palygorskite (FORS, FTIR, XRF)<br>= bleu Maya | Indigo (Raman, FORS-Vis)<br>Palygorskite (FORS, FTIR, XRF)<br>= bleu Maya |
| <b>Peinture jaune</b>                                                   | Colorant organique<br>Al (XRF)                                            | Colorant Organique<br>Al, K (XRF)                                         |
| <b>Peinture brune</b>                                                   | Cochenille (FORS-Vis, Fluo)<br>Al, K, Si, Fe (XRF)<br>Argile (FTIR) ?     | <i>Justicia spicigera</i> (Raman)<br>Cochenille (Fluo) ?                  |
| <b>Peinture orange</b>                                                  | Cochenille (FORS-Vis)<br>Al, K (XRF)                                      | Cochenille (FORS-Vis)<br>Al, K (XRF)                                      |
| <b>Peinture bleu-gris</b>                                               | x                                                                         | Colorant Organique (FORS-Vis)                                             |
| <b>Peinture rose</b>                                                    | Cochenille (FORS-Vis)                                                     | Cochenille (FORS-Vis, Fluo)<br>Calcite (XRF, FTIR)                        |
| <b>Peinture mauve</b>                                                   | x                                                                         | Cochenille (FORS-Vis, Fluo)<br>Calcite (XRF, FTIR)                        |
| <b>Peinture verte</b>                                                   | Bleu Maya<br>Colorant Jaune                                               | Bleu Maya<br>Colorant Jaune<br>Al (XRF)                                   |
| <b>Peintures foncées bleue et verte</b>                                 | x                                                                         | Superposition de bleu-gris sur les peintures bleue et verte (FORS-Vis)    |
| <b>Peinture noire</b>                                                   | Noir de carbone (Raman)                                                   | Noir de carbone (Raman)                                                   |
| <b>Peinture grise</b>                                                   | Noir de carbone (Raman)                                                   | Noir de carbone (Raman)                                                   |
| <b>Ecriture des commentaires coloniaux (XVI<sup>ème</sup> siècle ?)</b> | Encres métallo-tanniques<br>(XRF, Raman)                                  | Encres métallo-tanniques<br>(XRF, Raman)                                  |

Tableau 15. Synthèse des interprétations des données analytiques enregistrées sur le Codex Borbonicus.

### Calcul d'associations de couleurs

Dans un certain nombre de cas les données analytiques suggèrent l'utilisation de mélanges (orange, brun, vert et bleu foncés) de différents colorants identifiés seuls dans d'autres peintures (rouge, bleu, jaune, bleu-gris). Les caractéristiques de réflexion visibles de ces colorants étant maintenant connues, les possibilités de combinaisons spectrales seront explorées et comparée aux mesures expérimentales pour valider les différentes hypothèses de mélanges (**Chapitre 3**).

### Variabilité des caractéristiques de fluorescence

Les données de spectrofluorimétrie révèlent souvent des positions de maxima d'émission différentes malgré des compositions semblables. Il a ainsi été observé que les différentes peintures dans lesquels la cochenille a été caractérisée (rouges, roses, oranges et brun) génèrent une émission (*a priori* associée au même fluorophore) positionnée de 590 (brun I) à 645 (rouge II) nm. La position d'un maximum d'émission est généralement considérée comme spécifique d'un composé, il est donc important de comprendre ce phénomène (**Chapitre 3**).

### Nature et préparation des matières colorantes

Les constituants organiques des peintures **jaunes** et **bleu-gris** restent à être identifiés par comparaison à des matériaux référence. Il convient également de confirmer la détection de l'extrait de *Justicia spicigera* dans la peinture brune de la partie II (**Chapitre 4**).

Par ailleurs, il est connu que le mode de préparation de l'extrait de cochenille ou du bleu Maya influence leur couleur et donc leur spectre de réflexion (Perego 2005; Morales and Berrie 2015; Sanchez del Rio, Martinetto, et al. 2006). Il est donc pertinent de définir l'influence du mode de préparation de ces colorants sur les caractéristiques spectrales des couches picturales correspondantes. Cela pourrait donner des indications sur la façon dont les peintures du manuscrit ont été préparées (**Chapitre 4**).

### Validation des mesures ponctuelles

Les mesures exploitées précédemment ont été effectuées principalement sur deux pages de chaque partie, et dans un nombre forcément limité. Il reste donc à confronter ces résultats à la réalité matérielle de l'ensemble du manuscrit, par le biais d'une technique d'imagerie (**Chapitre 5**).

### **3. Traitement des données : Combinaisons spectrales de mélanges de constituants**



### 3.1. Introduction

Les propriétés optiques dans le domaine visible (en réflexion diffuse et en émission de fluorescence) des différents constituants du Codex Borbonicus sont parfois difficiles à interpréter d'un point de vue analytique (leur potentiel d'utilisation comme marqueurs de certains matériaux sera abordé dans le chapitre suivant). Cette difficulté est particulièrement marquée dans le cas de mélanges de matériaux, dont les caractéristiques spectrales globales sont des combinaisons complexes des réponses de chaque ingrédient.

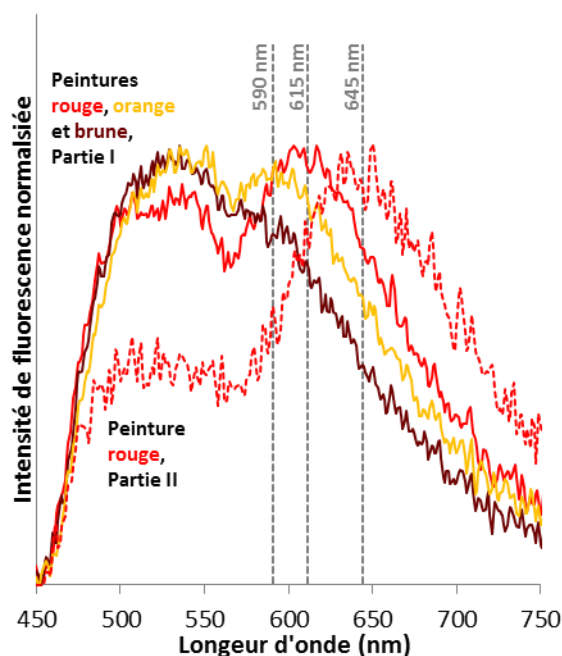
Dans le cadre de l'étude de couches picturales, les spectroscopies du domaine visible offrent toutefois l'avantage de générer un spectre dont les caractéristiques sont liées aux propriétés du chromophore présent, au contraire des autres techniques (Raman, proche et moyen infrarouge) pour lesquelles il est souvent difficile d'obtenir un signal exploitable provenant du colorant étudié.

Il est intéressant de considérer ces propriétés spectrales non d'un point de vue chimique (quelles structures moléculaires génèrent ces caractéristiques) mais d'un point de vue physique : quels paramètres optiques (émission de fluorescence, absorption, diffusion, réflexion et transmission) caractérisent la couche picturale étudiée. De telles informations permettent alors d'envisager le calcul de combinaisons spectrales d'associations de matériaux, et de confronter les données expérimentales caractérisant les mélanges supposés aux calculs théoriques.

Pour l'étude des matières picturales du Codex Borbonicus, deux types de combinaisons spectrales sont étudiées. D'une part l'association des propriétés d'absorption de matières colorantes par mélange ou superposition, et d'autre part l'influence de ces caractéristiques d'absorption sur l'émission de fluorescence apparente mesurée.

Certaines nuances du manuscrit semblent ainsi provenir de l'association de plusieurs couleurs « primaires » par ailleurs utilisées seules (voir chapitre 2). Un mélange des peintures jaunes et bleues a vraisemblablement été effectué pour produire les peintures vertes dans les deux parties du document. De la même manière, une association des peintures rouges et jaunes est probablement à l'origine des nuances orange des deux parties, tandis que la peinture bleu-gris a sous-doute été utilisée pour foncer les peintures bleues et vertes de la deuxième partie du Codex. Afin de vérifier si ces hypothèses (formulées à l'aide de données analytiques moléculaires et élémentaires qualitatives) sont plausibles d'un point de vue optique, il est intéressant de comparer les spectres de réflexion de ces mélanges avec une combinaison théorique des caractéristiques spectrales des couleurs « primaires ».

L'autre question est relative à l'instabilité des caractéristiques de fluorescence d'un matériau émissif en fonction des constituants absorbants auxquels il est associé. Ainsi, bien qu'un maximum d'émission soit systématiquement détecté dans les préparations de cochenille utilisées dans le Codex Borbonicus, la position exacte de ce motif n'est pas reproductible : il est présent vers 615 et 645 nm dans les peintures rouges des parties I et II, tandis qu'il est repéré vers 590 nm dans les peintures orange et brune de la partie I (voir Figure 46). Le même fluorophore (l'acide carminique, présent dans le même environnement chimique) étant censé être présent dans toutes ces peintures, il ne semble pas possible d'utiliser la position d'un tel motif spectral comme « caractéristique » d'un constituant commun (Mounier et al. 2016; Romani et al. 2010) alors qu'il apparait sensible à la couleur (donc aux caractéristiques d'absorption) de la couche considérée.



**Figure 46.** Spectres de fluorescence à 435 nm des peintures rouge (courbe continue rouge), orange (courbe continue orange) et brune (courbe continue brune) de la partie I et de la peinture rouge (courbe pointillée rouge) de la partie II du Codex Borbonicus.

On a également vu lors de l'étude de la peinture bleu-gris que la position des minima d'émission de fluorescence correspondait visiblement à celle de maxima d'absorbance en réflexion diffuse, et il aussi été mentionné que la position des maxima d'émission des peintures jaunes de chaque partie variait au sein d'une même partie (voir chapitre 2). Toutes ces observations montrent une corrélation entre les caractéristiques de fluorescence et d'absorption des peintures étudiées. Il est donc nécessaire d'étudier ce phénomène, avec pour objectif de proposer des spectres d'émission dont les caractéristiques spectrales sont indépendantes des variations des propriétés d'absorption des couches colorées.

Les possibilités de modélisation des spectres de réflexion diffuse de mélanges de matières colorantes seront traitées dans un premier temps. L'influence des caractéristiques d'absorptions des couches colorées sur leurs spectres d'émission apparents seront ensuite abordés.

### **3.2. Modélisation d'association de matières colorantes**

Le premier point est donc la modélisation de mélanges de matières colorantes dont les caractéristiques spectrales sont connues par ailleurs. Il s'agit d'un problème classique qui connaît de larges applications en formulation industrielle (peinture, teinture, impression, coloration de plastiques,...). En effet, être capable de calculer la combinaison spectrale de plusieurs matériaux colorants (et éventuellement d'un support) revient à proposer un modèle prédictif permettant de calculer les proportions de couleurs primaires à mélanger pour obtenir un spectre donné.

#### **3.2.1. Etat de l'art**

Différentes interactions rayonnement/matière génèrent les modifications de distribution spectrale créant les nuances colorées, telles que les phénomènes d'absorption, de diffusion et d'émission. Les spectres de réflexion diffuse mesurés sont les sommes de ces processus complexes. Il faut de plus considérer que les matériaux étudiés ont une texture hétérogène (grains de pigment, fibres de papier, liant, autres additifs) et une structure stratifiée (couche(s) colorante(s) éventuellement superposées, déposées sur un support en général relativement incolore et diffusant).

Les phénomènes et paramètres à prendre en compte pour la modélisation de spectres de réflexion sont donc nombreux et complexes. De plus, dans le cas de l'étude du Codex Borbonicus (et en général avec des données issues de mesures non invasives sur des matériaux du patrimoine), nombre de variables sont non mesurables donc inconnues (par exemple la taille (ou la présence) de particules, l'épaisseur des couches, la nature même de certains constituants, etc.), et les matériaux étudiés sont très hétérogènes (une couche de peinture *a priori* unique peut avoir des caractéristiques spectrales variables en fonction du point de mesure considéré). Une prise en compte exhaustive de tous les phénomènes optiques ayant lieu n'est donc pas envisageable, des hypothèses de travail simplificatrices sont alors nécessaires.

Deux modèles de calcul n'impliquant pas les mêmes hypothèses sont présentés dans les sections suivantes. Ils permettent de modéliser d'une part le mélange de matières colorantes, et

d'autre part leur superposition. Ils seront tous les deux appliqués aux données expérimentales du Codex Borbonicus.

### 3.2.1.1. Modèle de Kubelka-Munk

Le modèle proposé par Kubelka et Munk (Kubelka and Munk 1931) est couramment utilisé pour le calcul prédictif de combinaisons spectrales (voir notamment (Berns and Mohammadi 2007) pour une application aux matériaux du patrimoine). Par un bilan des rayonnements diffus et isotropes se propageant dans les deux sens de l'axe d'éclairement dans la couche picturale, en prenant en compte les pertes par absorption et diffusion et les gains par diffusion, on aboutit à la simplification suivante, pour une couche d'épaisseur infinie :

$$\frac{K}{S}(\lambda) = \frac{(1 - R_\lambda)^2}{2R_\lambda}$$

K est le coefficient d'absorption de la couche colorée, S son coefficient de diffusion et R son facteur de réflexion.  $K/S$  est appelée fonction de rémission, également parfois notée  $Rem(R)$ .

Pour un mélange de pigments on utilise la loi d'additivité de Duncan qui propose (Steen et al. 2006a; Duncan 1949):

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{Mélange} = \frac{\sum_p c_p K_p}{\sum_p c_p S_p} \quad avec \quad \sum_p c_p = 1$$

Avec, pour chaque pigment  $p$  du mélange  $K_p$  et  $S_p$  ses coefficients d'absorption et de diffusion et  $C_p$  sa proportion en volume dans le mélange. On considère par hypothèse une relation linéaire entre  $K_p/S_p$  et  $C_p$  pour chaque pigment, soit  $(K_p/S_p)/C_p$  constant indépendamment de la valeur de  $C_p$  dans la gamme de concentration considérée (Steen et al. 2006b).

Dans le cas idéal, il est possible de mesurer indépendamment au laboratoire  $K(\lambda)$  et  $S(\lambda)$  pour chaque pigment et d'en déduire les caractéristiques d'un mélange. Pour l'étude des couches colorées du Codex Borbonicus en revanche, seul le rapport des deux valeurs ( $K/S$ ) peut être estimé des mesures en réflexion diffuse, ce qui est limitant.

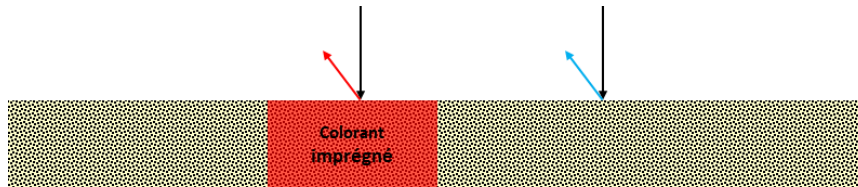
Une hypothèse simplificatrice supplémentaire peut alors être faite, celle que les différentes couleurs utilisées imprègnent le support du document qui est alors le diffuseur majoritaire de la couche colorée (Steen et al. 2006b). Dans ce cas, le coefficient de diffusion de chaque colorant ( $S_p$ )

est considéré négligeable devant  $S_{Support}$ , et on obtient l'équation de Kubelka-Munk simplifiée à une constante par colorant ( $K_{Colorant}/S_{Support}$ ) (Berns and Mohammadi 2007):

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{Mélange} = \frac{\sum C_p K_p}{C_{Support} S_{Support}} = \frac{C_{Support} K_{support}}{C_{Support} S_{support}} + \frac{C_1}{C_{Support}} \frac{K_1}{S_{support}} + \dots + \frac{C_p}{C_{Support}} \frac{K_p}{S_{support}}$$

*avec  $C_{Support} + C_1 + \dots + C_p = 1$*

Deux mesures, sur le support et sur la zone coloré, (en bleu et en rouge, respectivement, Figure 47) permettent donc d'estimer les propriétés d'absorption d'un colorant, indépendamment de celles du support. Il faut noter qu'elles sont toutefois toujours associées à ses propriétés de diffusion ( $K_{Colorant}/S_{Support}$ ) et que l'indice de proportion de colorant  $C$  est inconnu.



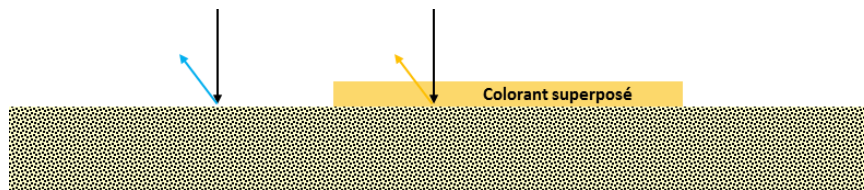
$$\left(\frac{K}{S}\right)_{mesuré} = \left(\frac{(1 - R_{Mesuré})^2}{2R_{Mesuré}}\right) = \frac{K_{Support}}{S_{Support}} + \frac{C}{(1 - C)} \frac{K_{Colorant}}{S_{Support}}$$

**Figure 47.** Mesures permettant d'évaluer les propriétés d'absorption d'un colorant imprégné indépendamment de celles du support.

Cette équation sera appliquée pour évaluer les propriétés d'absorption des différentes couleurs « primaires » du Codex Borbonicus indépendamment de celles du substrat. Elles seront ensuite combinées en mélanges ternaires (colorant 1 + colorant 2 + support) pour simuler les associations spectrales et les comparer avec les mesures réalisées sur les mélanges soupçonnés (les détails du calcul seront donnés dans la section résultats).

### 3.2.1.2. Superposition de couches transparentes

Une approche alternative du problème sera abordée en considérant le cas de couches de colorants (non diffusantes) déposées à la surface du substrat (Figure 48).



$$R_{Mesuré} = R_{Support} T_{Colorant}^2$$

**Figure 48.** Mesures permettant d'évaluer les propriétés de transmission d'un colorant transparent (non diffusant) superposé à un support.

Connaissant par ailleurs le facteur de réflexion du substrat, il est alors possible d'estimer le facteur de transmission (pour chaque longueur d'onde) de la couche de colorant :

$$T_{Colorant} = \sqrt{\frac{R_{Colorant \text{ sur support A}}}{R_{Support A}}}$$

On suppose dans ce cas que les propriétés de réflexion du support dans l'air et sous la couche de colorant sont identiques ( $R_{Support} = R_{Support \text{ sous la couche}}$ ). En réalité, étant donné des indices optiques plus proches entre le support et la couche qu'entre le support et l'air, on a probablement  $R_{Support} > R_{Support \text{ sous la couche}}$  l'erreur éventuellement associée est donc une sous-estimation de la transmission de la couche colorée étudiée.

Il est ensuite possible d'évaluer les caractéristiques spectrales de la superposition de cette couche sur un autre support (une autre couche colorée par exemple) :

$$R_{Colorant \text{ sur support B}} = R_{Support B} T_{Colorant}^2$$

Ces calculs supposent en fait également que la même épaisseur de couche de peinture soit déposée sur tous les supports. Or, la transmission d'un milieu absorbant non diffusant s'exprime selon la loi de Beer-Lambert, avec (pour chaque longueur d'onde)  $T$  le facteur de transmission du milieu,  $K$  son facteur d'absorbance et  $z$  l'épaisseur de la couche :

$$T = e^{-Kz}$$

Il est donc possible de moduler l'épaisseur de la couche simulée en jouant sur l'exposant  $x$  (ce qui revient à moduler l'épaisseur  $z$  dans la formule précédente):

$$R_{Colorant \text{ d'épaisseur quelconque sur support B}} = R_{Support B} T_{Colorant}^x$$

### 3.2.1.3. Confrontation des hypothèses à un système modèle

Afin de confronter ces calculs théoriques à la réalité des mesures expérimentales, des essais au laboratoire sur un système modèle ont été réalisés. En guise de couches transparentes, des filtres de gélatine « Lee Filters » présentant des bandes d'absorbance semblables à celles des couches picturales du Codex Borbonicus ont été sélectionnés (voir leurs courbes de transmission en Figure 49). Le même mode opératoire a été utilisé que lors de l'analyse des couches picturales du Codex Borbonicus, les incertitudes de mesure sont donc également prises en compte.

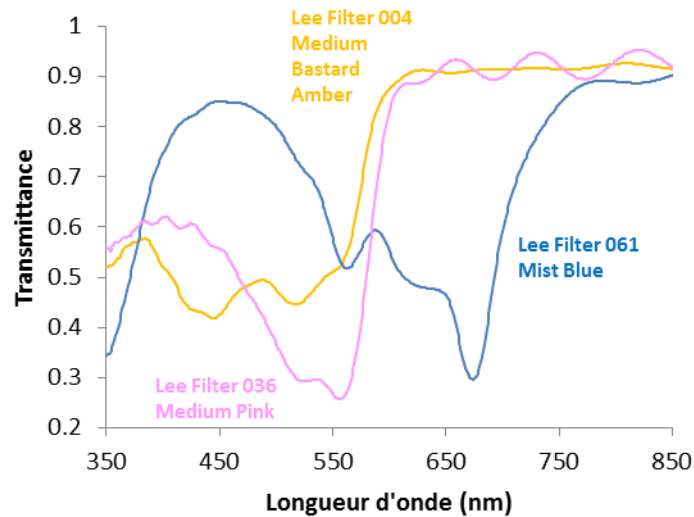


Figure 49. Spectres de transmission (mesurés) des filtres de gélatine Lee Filters Medium Bastard Amber (courbe orange), Mist Blue (courbe bleue) et Medium Pink (courbe rose). Un phénomène d'interférences produit des oscillations de fréquence proportionnelle à l'inverse de la longueur d'onde (surtout visible pour le filtre rose) qui ne sont pas gênantes pour les expérimentations.

Le premier test a pour objectif de valider la possibilité d'évaluer la transmission d'une couche transparente par une mesure en réflexion diffuse indépendamment des caractéristiques du support sous-jacent. Dans le cas du filtre Mist Blue (MB) déposé sur un papier légèrement jaune, une très bonne correspondance entre sa transmission réelle ( $T_{MB}$ , courbe jaune) et celle évaluée par les mesures en réflexion diffuse (courbe verte) est observée (Figure 50).

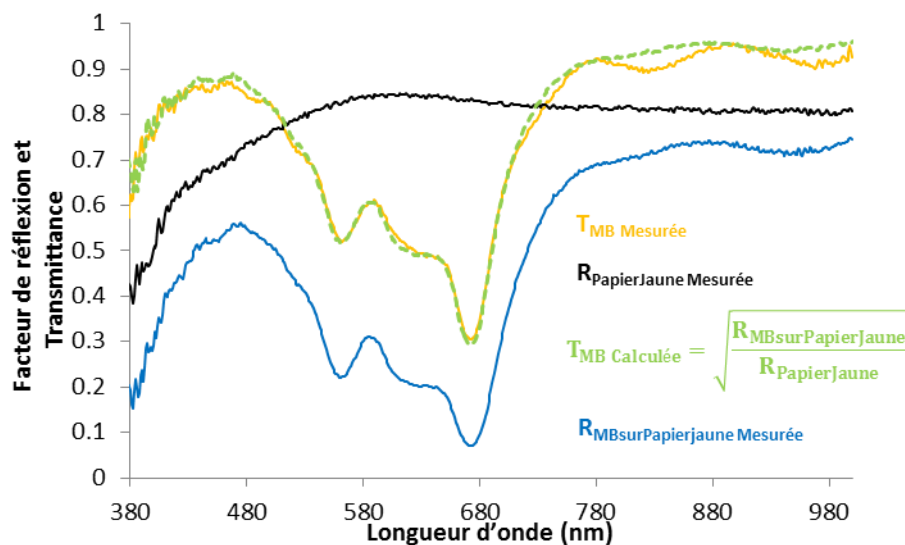


Figure 50. Spectres de réflexion diffuse et de transmission de matériaux modèles superposés comparés à leurs estimations calculées, sur papier jaune.

L'opération réciproque est également valide: connaissant la transmission d'une couche transparente, il est possible de calculer la réflexion diffuse mesurée sur cette couche déposée sur un substrat coloré dont les caractéristiques de réflexion sont connues. Une très bonne correspondance existe ainsi entre la réflexion mesurée du filtre « Mist Blue » déposé sur un papier bleu ( $R_{MBsurPapierBleu}$ ,

courbe noire) et celle obtenue par la connaissance de sa transmission évaluée par ailleurs ( $R_{\text{PapierBleu}} T_{\text{MB}}^2$ , courbe rouge) (Figure 51).

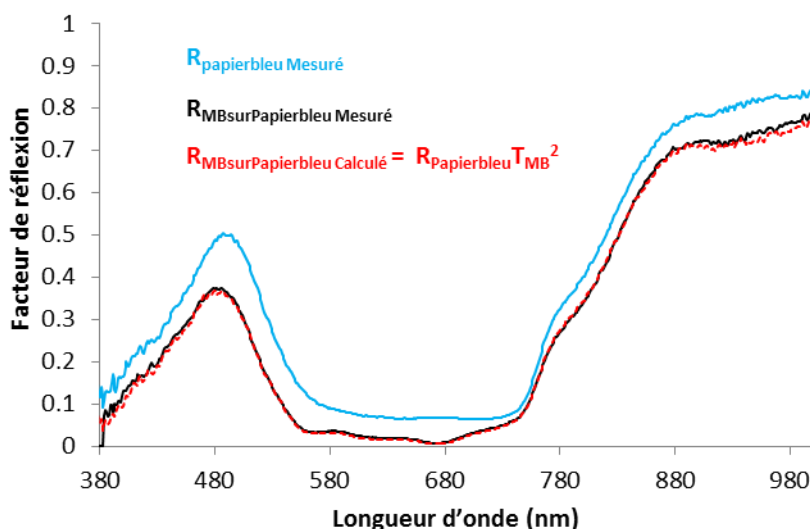


Figure 51. Spectres de réflexion diffuse mesurée (courbe noire continue) et calculée (courbe rouge pointillée) du filtre MistBlue déposé sur un papier bleu (courbe bleue continue).

Par ailleurs, le modèle de Kubelka-Munk à une constante ne permet pas d'effectuer cette estimation de manière satisfaisante. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné les hypothèses simplificatrices qu'il met en jeu, qui sont clairement hors du cadre de notre système modèle. Il est toutefois intéressant de souligner que seul le modèle faisant des hypothèses justes (la superposition d'une couche transparente) donne un résultat correct.

L'étude expérimentale du système modèle montre qu'il est possible d'estimer la transmission d'une couche transparente superposée à un support par des mesures en réflexion diffuse, ainsi que de calculer la réflexion de cette couche déposée sur un autre support coloré.

### 3.2.2. Simulation des associations de couleurs du Codex Borbonicus

Il faut maintenant confronter ces deux approches permettant de calculer des associations de couleurs aux mélanges de peintures suspectés sur les pages du Codex Borbonicus. Différentes hypothèses relatives à la nature des différentes peintures seront formulées, en général fondées sur leurs apparences visuelles. Lorsqu'une mesure expérimentale unique par matériau est utilisée, il ne s'agit pas d'une moyenne mais de la donnée choisie comme représentative des différentes mesures effectuées. L'interprétation de tous les résultats est présentée en fin de section (paragraphe 3.2.3).

Les données expérimentales des peintures orange, vertes et bleue foncée seront confrontées à ces deux modèles permettant de calculer l'association des peintures rouge et jaune, bleue et jaune et bleu-gris et bleue, respectivement.

### 3.2.2.1. Peintures orange : hypothèse du mélange

L'utilisation du modèle de Kubelka-Munk simplifié à une constante s'appuie sur l'hypothèse que les colorants pénètrent le support et que la composante  $S(\lambda)$  de leurs fonctions de rémission est celle du diffuseur majoritaire du mélange (le support).

En toute rigueur, il faut donc mettre en jeu des couches colorantes dont l'état soluble au moment de l'application a permis la pénétration dans le support. C'est probablement le cas des peintures rouges et jaunes, en faisant l'hypothèse supplémentaire que les phases minérales associées détectées en fluorescence de rayons X (probablement de l'alun) ne sont pas diffusantes (la transparence apparente des couche picturales le laisse penser)(Figure 52).

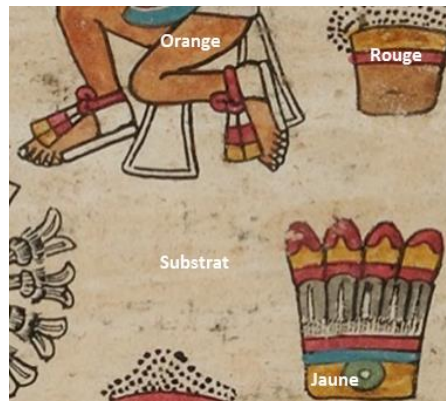


Figure 52. Détail de la page 8 (première partie) du Codex Borbonicus

Le calcul permettant la simulation théorique du mélange orange met en jeu trois mesures en réflexion diffuse (sur les peintures jaune, rouge et le substrat). La fonction de rémission du substrat est d'abord mesurée:

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{\text{Substrat (Mesuré)}} = \frac{(1 - R_{\text{Substrat}})^2}{2R_{\text{Substrat}}}$$

Une mesure dans chaque couleur primaire (Rouge et Jaune) permet ensuite de calculer la fonction de rémission de chaque colorant imprégné dans le substrat  $K_{\text{Colorant}}/S_{\text{substrat}}$ :

$$\frac{K_{\text{Rouge}}}{S_{\text{Substrat}}} = \frac{(1 - C_{\text{Rouge}})}{(C_{\text{Rouge}})} \left( \left(\frac{K}{S}\right)_{\text{Rouge (Mesuré)}} - \left(\frac{K}{S}\right)_{\text{Substrat (Mesuré)}} \right)$$

$$\frac{K_{\text{Jaune}}}{S_{\text{Substrat}}} = \frac{(1 - C_{\text{Jaune}})}{(C_{\text{Jaune}})} \left( \left(\frac{K}{S}\right)_{\text{Jaune (Mesuré)}} - \left(\frac{K}{S}\right)_{\text{Substrat (Mesuré)}} \right)$$

Une première difficulté provient de la méconnaissance des facteurs de mélange  $C$  pour chaque colorant, qui représentent les proportions de colorant et de substrat dans les couleurs primaires.

Le mélange de ces deux fonctions de rémission avec celle du substrat est réalisé selon :

$$\left(\frac{K}{S}\right)_{\text{calculé}} = \left(\frac{K}{S}\right)_{\text{Substrat}} + \frac{C'_{\text{Rouge}}}{(1 - (C'_{\text{Rouge}} + C'_{\text{Jaune}})) S_{\text{Substrat}}} K_{\text{Rouge}} + \frac{C'_{\text{Jaune}}}{(1 - (C'_{\text{Rouge}} + C'_{\text{Jaune}})) S_{\text{Substrat}}} K_{\text{Jaune}}$$

Il met également en jeu deux nouvelles inconnues, les proportions de chacun des colorants du mélange  $C'_{\text{Rouge}}$  et  $C'_{\text{Jaune}}$ .

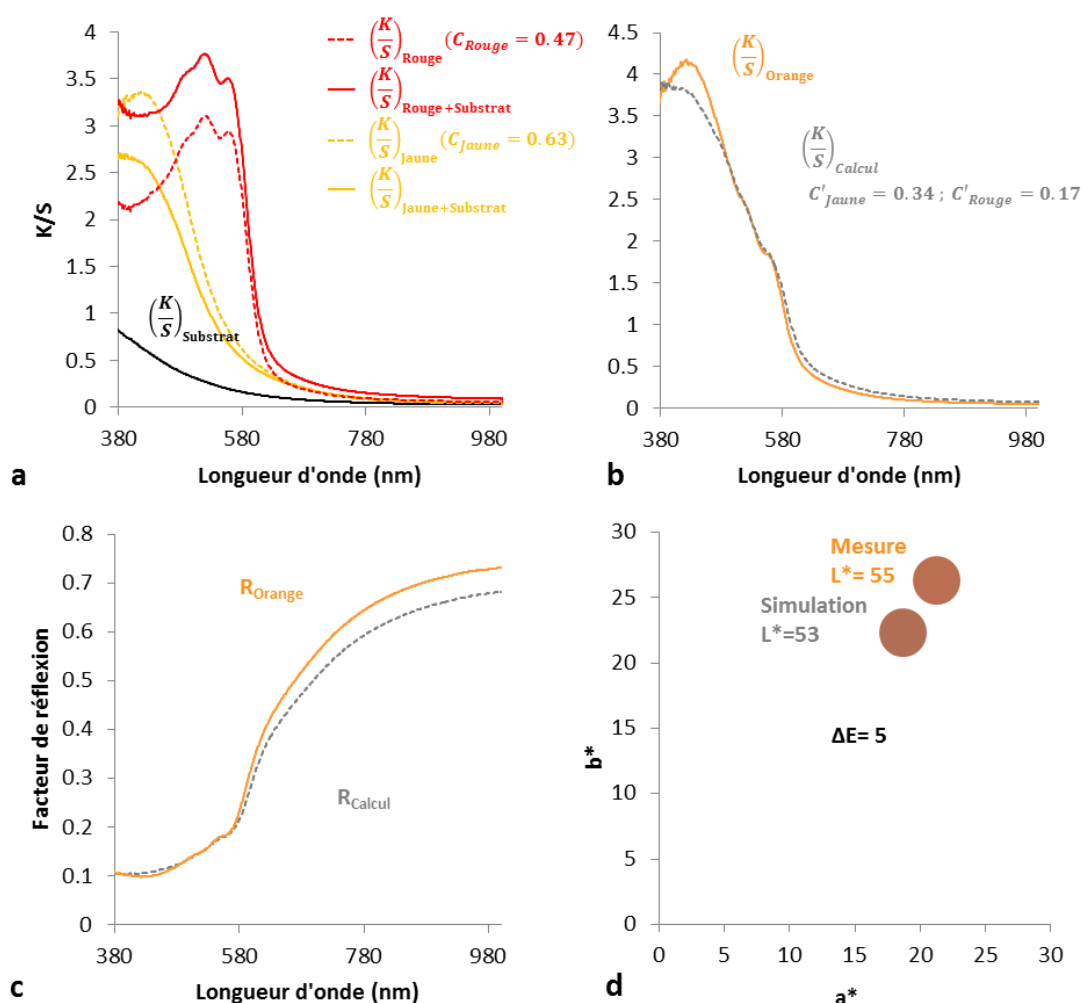
A ce niveau, les quatre inconnues du système, correspondant aux proportions de colorants dans chaque peinture rendent impossible sa résolution. Le modèle est testé en déterminant à l'aide d'un solveur la valeur de ces proportions permettant de minimiser l'écart entre la simulation et la mesure expérimentale. Les résultats obtenus pour la simulation du mélange des peintures rouges et jaunes de la première partie du Codex Borbonicus sont donnés dans la Figure 53.

Les proportions calculées pour la première étape du calcul (la dissociation de l'absorption liée au substrat de celle liée aux colorants) semblent cohérentes, des proportions du même ordre de grandeur des colorants rouge ( $C_{\text{Rouge}}=0.47$ ) et jaune ( $C_{\text{Jaune}}=0.63$ ) ayant été déterminées pour leurs mélanges respectifs avec le substrat (Figure 53a).

La combinaison linéaire des trois composantes (substrat, colorant jaune et colorant rouge) permet d'obtenir une fonction de rémission relativement proche de celle mesurée dans la peinture orange (Figure 53b).

Les motifs spectraux liés à la présence de cochenille sont présents dans la simulation à une intensité correcte, tandis que le bord d'absorption est également positionné correctement. Les valeurs de proportions du mélange simulé sont plutôt cohérentes, avec une majorité de colorant jaune ( $C'_{\text{Jaune}}=0.34$ ), et moitié moins de rouge ( $C'_{\text{Rouge}}=0.17$ ). Un écart non négligeable est toutefois visible entre le calcul et la mesure, avec une sous-estimation de la fonction de rémission calculée aux fortes absorptions (entre 380 et 480 nm).

Lorsque l'on calcule le spectre de réflexion diffuse à partir de cette fonction de rémission, la correspondance paraît meilleure aux courtes longueurs d'onde (Figure 53c). Cette observation est logique puisque la représentation des données en réflexion est en effet moins sensible aux fortes valeurs d'absorptions. La comparaison des coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  de la mesure et de la simulation (Figure 53d) donne un écart de couleur aux limites de la perception humaine ( $\Delta E=4.9$ ).



**Figure 53.** Fonctions de rémission du substrat et des peintures rouge et jaunes de la partie I du Codex Borbonicus (courbes continues) et simulation des fonctions de rémission des peintures rouge et jaune indépendantes de l'absorption du substrat (courbes pointillées) (a). Fonction de rémission d'une peinture orange de la partie I du Codex Borbonicus (courbe orange continue) et simulation du mélange des fonctions de rémission du substrat et des colorants rouge et jaune (courbe grise pointillée) (b). Spectres de réflexion diffuse (c) et coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (d) (les points sont de la couleur RVB correspondant à la coordonnée  $L^*a^*b^*$ ). Les courbes continues correspondent aux mesures expérimentales tandis que les courbes pointillées sont issues du calcul.

Il faut maintenant considérer que plusieurs nuances orange existent en réalité dans une même partie. Ces variations chromatiques ont probablement pour origine des différences de proportions en colorants jaune et rouge. Il faut donc tester la robustesse du modèle à expliquer ces variations.

Pour ce faire, les mêmes fonctions de rémission considérées représentatives des colorants jaune et rouge corrigés de l'absorption du substrat sont utilisées (Figure 53a). Les indices de proportions de cette première étape du traitement ne sont donc pas modifiés en fonction du point de la peinture orange considéré. En revanche, le solveur est toujours utilisé pour calculer les proportions de colorants rouge et jaune permettant de simuler au mieux le spectre expérimental ciblé.

Quatre autres spectres de réflexion mesurés dans des peintures orange de la partie I ont donc générés quatre couples d'indices de proportions limitant l'écart entre la simulation et le spectre réel. Bien que les calculs aient été réalisés sur les fonctions de rémission, seuls les spectres de réflexion réels et calculés sont proposés (Figure 54a, b, c et d). Dans chaque cas, le modèle permet d'obtenir une allure spectrale globale proche de la mesure. Les écarts colorimétriques associés sont systématiquement inférieur à la limite de perception humaine ( $\Delta E < 5$ ).

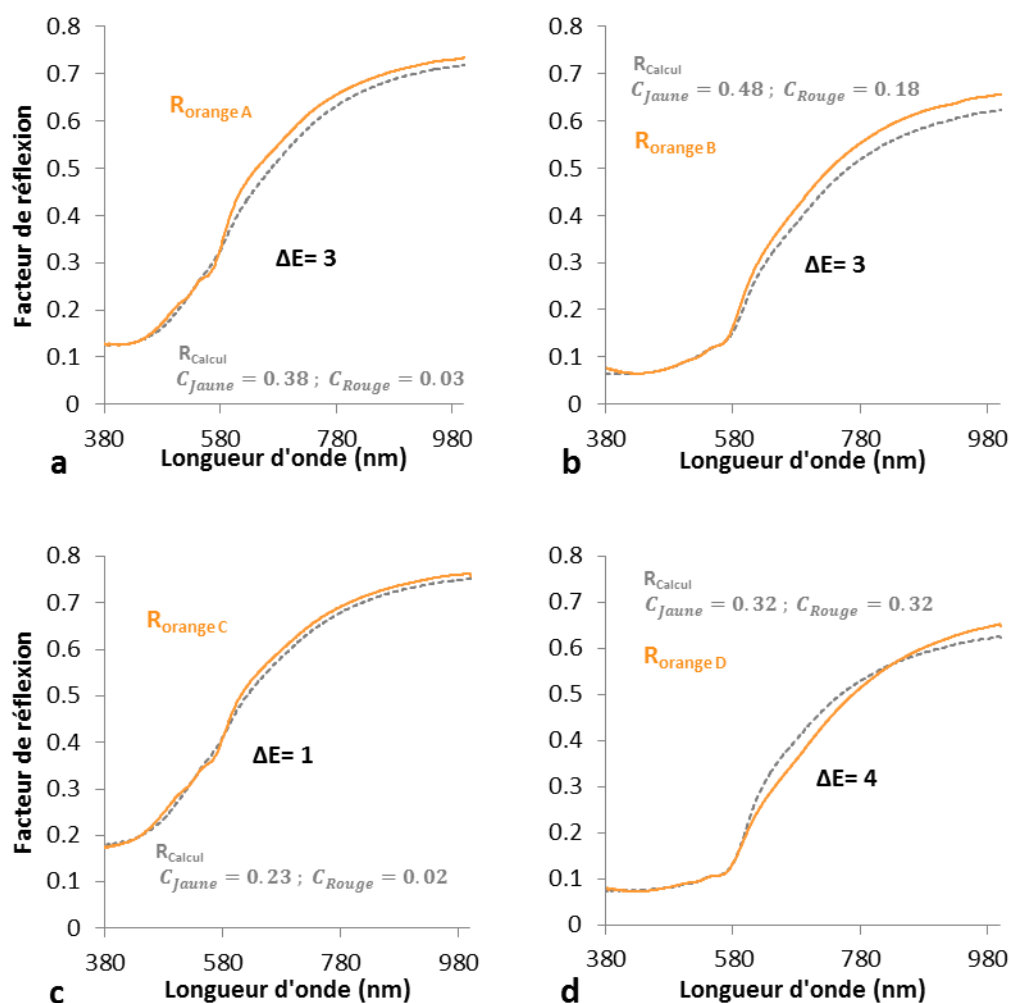


Figure 54. Spectres de réflexion diffuse de 4 peintures orange de la partie I du Codex Borbonicus (courbes continues orange) et spectres calculés correspondants (courbes grises pointillées).

En revanche, la simulation des deux peintures les plus claires (plus réfléchissantes) (Figure 54a et c) ne permet pas de recréer les motifs spectraux présents dans le spectre expérimental (les épaulements à 525 et 5260 nm), malgré une très bonne correspondance colorimétrique. Cette observation est logique puisque l'indice de proportion associé au colorant rouge qui génère ces motifs spectraux est très faible dans les deux cas. Au contraire, le modèle permet de bien simuler ces motifs dans les peintures plus absorbantes (Figure 54b et d) malgré un écart colorimétrique légèrement supérieur, probablement lié à une différence de position des bords d'absorption réel et

calculé. Les proportions en colorants rouge et jaune correspondantes sont alors du même ordre de grandeur.

Ces résultats montrent à la fois les performances et les limites du modèle. Il permet de prendre en compte de manière assez satisfaisante des variations de proportions en colorant tant qu'ils sont présents dans des quantités du même ordre de grandeur que lorsqu'ils sont utilisés seuls (Figure 53c et Figure 54b et d). En revanche, lorsque des quantités beaucoup plus faibles sont mises en jeu dans la simulation (Figure 54a et c), de moins bonnes correspondances spectrales sont obtenues (malgré de très faibles écarts colorimétriques).

Ces données sont également l'occasion de remarquer qu'une bonne correspondance chromatique ( $\Delta E < 5$ ) n'est pas forcément associée à une simulation satisfaisante d'un point de vue spectral. Il est donc important de se concentrer sur la capacité du modèle à reproduire des motifs spectraux spécifiques.

### 3.2.2.2. Peintures orange : hypothèse de la superposition

La deuxième approche présentée dans la section introductive considère la transparence et la superposition des couches colorées étudiées. Bien qu'une telle stratigraphie ne soit pas soupçonnée dans le cas des peintures orange, le calcul théorique d'une superposition de couches transparentes jaune et rouge sur le substrat peut être testé, avec les mêmes spectres expérimentaux que dans la section précédente.

Le calcul consiste à estimer la transmission des couches rouge et jaune séparément à l'aide des mesures en réflexion diffuse, puis de simuler leur superposition sur le substrat (Figure 55). Deux indices d'épaisseur ( $x$  et  $y$ ) sont alors nécessaires et leurs valeurs sont inconnues. Comme dans le cas précédent, une résolution du système par une minimisation de l'écart entre la mesure et le calcul est obtenue à l'aide d'un solveur qui optimise les valeurs des indices d'épaisseur.

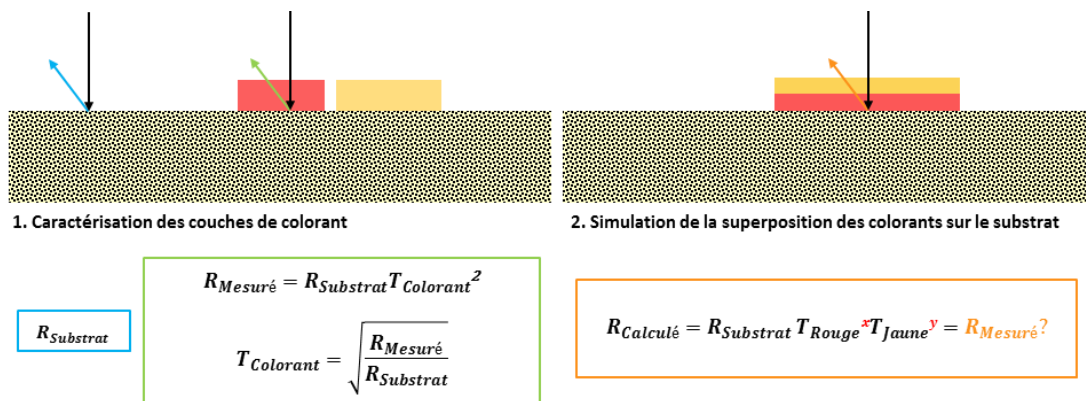


Figure 55. Schématisation des deux étapes de calcul de la superposition des peintures rouge et jaune pour créer une nuance orange.

Le spectre de réflexion de la superposition des couches calculé par l'optimisation de  $x$  et  $y$  est présenté en Figure 56a. Le bord d'absorption de la simulation est au bon endroit, mais il existe un écart non négligeable de l'intensité de réflexion aux courtes longueurs d'onde avec le spectre expérimental. Les coordonnées  $L^*a^*b^*$  associées à ce spectre calculé sont fortement influencées par cette divergence ( $\Delta E=10$ ).

Le même traitement a été appliqué aux quatre autres spectres expérimentaux présentés dans le paragraphe précédent, sans jamais parvenir à une correspondance spectrale satisfaisante. Ce deuxième modèle ne permet donc pas de simuler correctement l'association des colorants jaune et rouge, ils sont donc plus probablement utilisés en mélange dans les peintures orange du Codex Borbonicus.

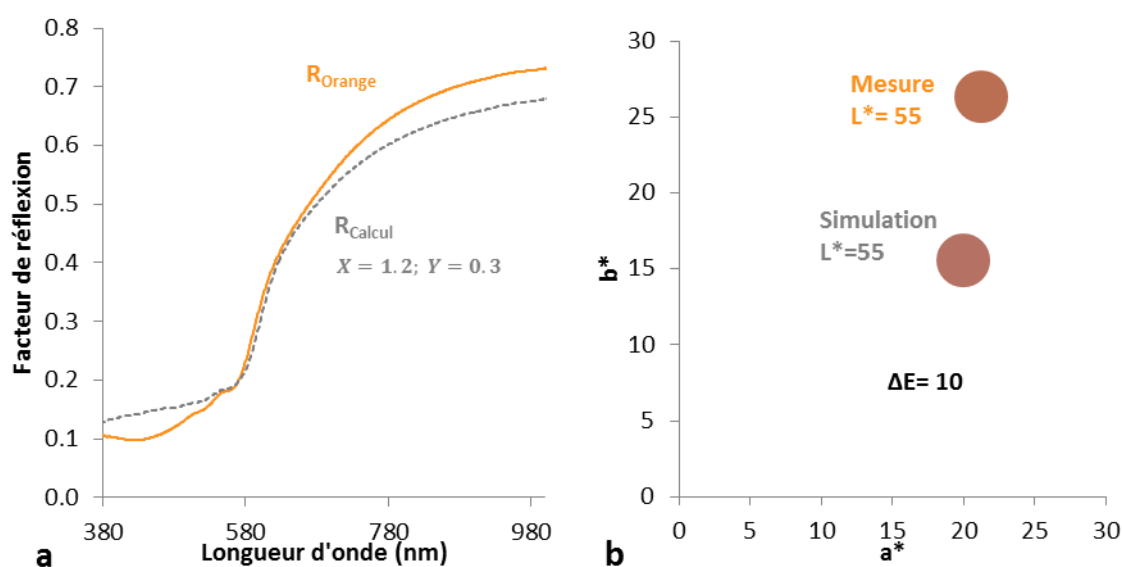


Figure 56. Spectre de réflexion diffuse de la peinture orange de la partie I du Codex Borbonicus (courbe continue orange) et calcul de la superposition des peintures jaune et rouge et du substrat (courbe grise pointillée) (a). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes.

### 3.2.2.3. Peinture verte (partie I)

Pour les peintures vertes, un mélange des peintures jaune et bleue est envisagé dans les deux parties du document.

Le bleu Maya utilisé étant un hybride organique/minéral, les hypothèses de la pénétration de la peinture dans le substrat et celle que la diffusion d'une telle couche colorée soit majoritairement issue du substrat sont fausses (les particules d'argile incolore constituant le pigment sont assurément diffusantes). L'équation de Kubelka-Munk à une constante ne peut alors être appliquée qu'en faisant l'hypothèse supplémentaire que  $S_{Substrat} = S_{BleuMaya}$ . Il est tout de même intéressant de la tester pour évaluer les limites du modèle.

Un exemple du calcul pour une peinture verte de la partie I (le cas de la partie II sera traité dans la section suivante), par un mélange des caractéristiques spectrales des peintures jaune et bleue et du substrat, est proposé en Figure 57. Les trois facteurs de proportions  $C_{Bleu}$ ,  $C'_{Jaune}$  et  $C'_{Bleu}$  sont déterminés à l'aide d'un solveur. La valeur  $C_{Jaune}$  a été déterminée précédemment (lors de la modélisation du mélange orange), la même valeur est reprise pour que les simulations soient cohérentes entre elles au sein du document. On rappelle que la minimisation de l'écart entre le spectre et la simulation se fait sur la combinaison des fonctions de rémission (voir section 3.2.2.1 pour un détail des calculs).

Le modèle permet d'obtenir un spectre de réflexion calculé proche de l'allure spectrale globale du spectre expérimental. Les valeurs des facteurs de proportions semblent cohérentes puisque les composantes jaunes et bleues sont présentes dans des proportions semblables. La participation du substrat n'y est pas négligeable (0.5), ce qui n'est pas aberrant étant donné l'aspect assez dilué des peintures de la partie I.

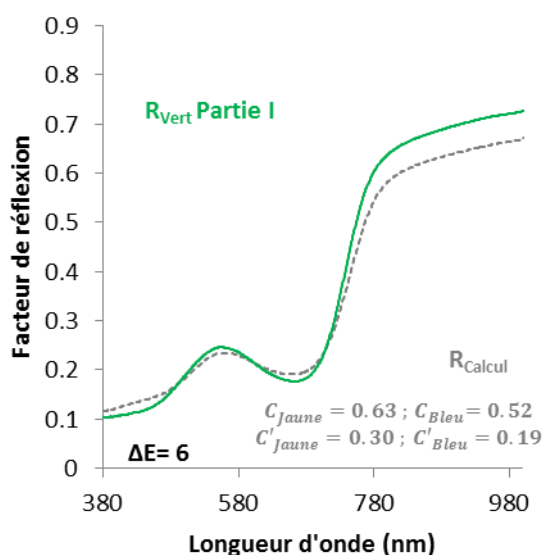


Figure 57. Spectres de réflexion diffuse d'une peinture verte de la partie I du Codex Borbonicus (courbe verte continue) et calcul d'une combinaison des fonctions de rémission du substrat et des peintures jaunes et bleues (courbe grise pointillée).

Ces résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par l'hypothèse moins réaliste de la superposition de couches transparentes non diffusantes bleues et jaunes sur le substrat. Dans ce cas, la réflexion des couches superposées est estimée par la combinaison de la réflexion du substrat et de la transmission estimée des couches bleue et jaune. Deux indices d'épaisseurs  $x$  (pour le bleu) et  $y$  (pour le jaune) sont alors nécessaires, mais inconnus :

$$R_{Calculé} = R_{Substrat} T_{Bleu}^x T_{Jaune}^y$$

Encore une fois, ces indices sont déterminés par une minimisation de l'écart entre les spectres de réflexion calculés et la mesure expérimentale. L'optimisation des indices ne permet pas d'obtenir une bonne correspondance spectrale, puisqu'elle génère notamment un maximum de réflexion vers 400 nm, absent du spectre expérimental (Figure 58).

Bien que le cas des peintures vertes soit aux limites du domaine d'applicabilité de l'équation de Kubelka-Munk à une constante, le mélange des fonctions de rémission des peintures jaune, bleue et du substrat permet une reconstitution relativement satisfaisante de l'allure globale des spectres expérimentaux des peintures vertes de la partie I. Au contraire, l'hypothèse fautive d'une superposition de couches transparentes aboutit à un spectre calculé présentant des caractéristiques inexistantes dans la mesure.

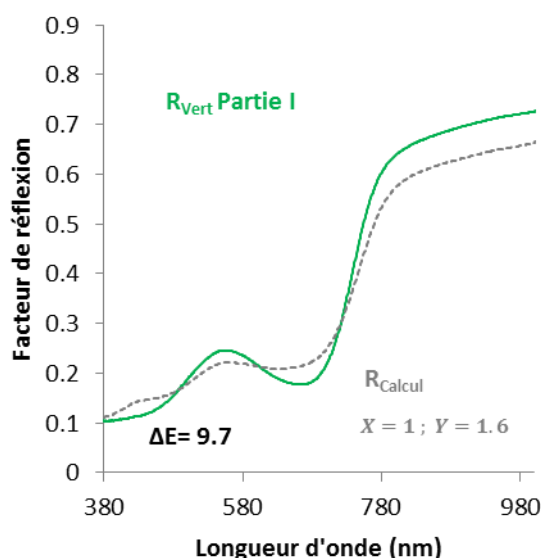


Figure 58. Spectres de réflexion diffuse d'une peinture verte de la partie I du Codex Borbonicus (courbe continue verte) et calcul de la superposition des peintures jaune et bleue et du substrat (courbe grise pointillée).

#### 3.2.2.4. Peinture verte (partie II)

Il a été mentionné que les couches picturales des peintures verte et bleue de la partie II présentaient un aspect opaque. Il faut donc modifier l'égalité précédemment utilisée, et faire disparaître le terme associé au substrat dont le rôle est ici joué par le bleu Maya, on a alors :

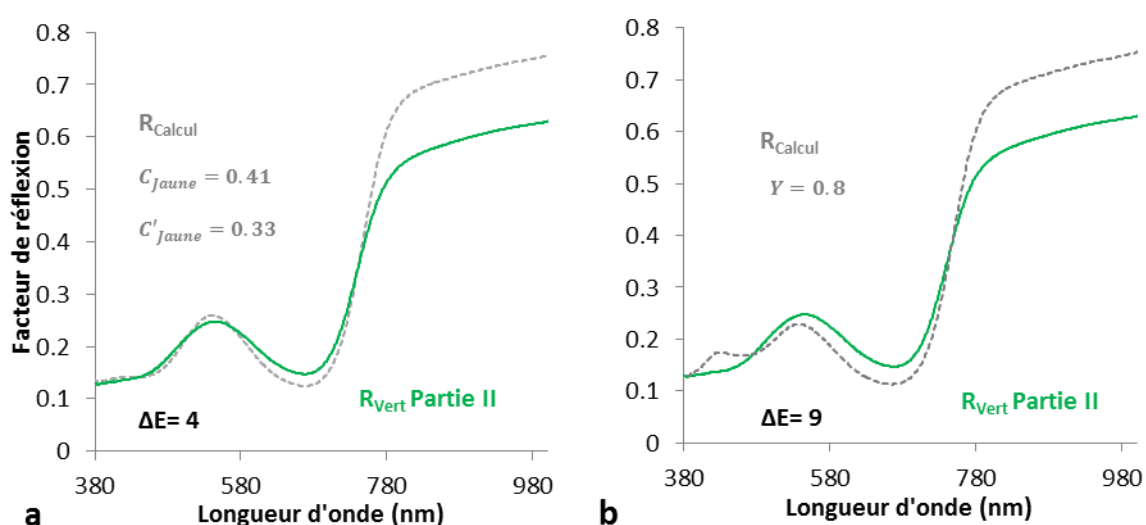
$$\left(\frac{K}{S}\right)_{Vert} = \left(\frac{K}{S}\right)_{Bleu} + \frac{C'_{Jaune}}{1 - C'_{Jaune}} \frac{K_{Jaune}}{S_{Substrat}}$$

Il faut toujours faire l'hypothèse forte que  $S_{\text{Substrat}} = S_{\text{Bleu}}$  puisque le terme d'absorption du colorant jaune est estimé sur le substrat selon :

$$\frac{K_{\text{Jaune}}}{S_{\text{Substrat}}} = \frac{1 - C_{\text{Jaune}}}{C_{\text{Jaune}}} \left( \left( \frac{K}{S} \right)_{\text{Jaune}} - \left( \frac{K}{S} \right)_{\text{Substrat}} \right)$$

Deux inconnues sont toujours en jeu dans le système,  $C_{\text{Jaune}}$  et  $C'_{\text{Jaune}}$  et choisies de manière non supervisée pour minimiser l'écart entre la mesure et le calcul à l'aide d'un solveur (Figure 59a). Le résultat est relativement satisfaisant, le profil spectral de la mesure est globalement respecté. Une divergence aux hautes longueurs d'onde ainsi qu'une correspondance approximative du motif d'absorbance centré à 660 nm sont toutefois à remarquer.

Le calcul supposant une superposition des couches donne quant à lui des résultats semblables à ceux de la partie I (c'est-à-dire une mauvaise correspondance) (Figure 59b), même en prenant en compte l'opacité des couches bleue et verte (le calcul suivi sera détaillé dans la section suivante avec le cas du bleu foncé).



**Figure 59.** Spectres de réflexion diffuse d'une peinture verte de la partie II du Codex Borbonicus (courbe verte continue) et calcul d'une combinaison des fonctions de rémission du substrat et des peintures jaunes et bleues (courbes grise pointillée)(a). Spectres de réflexion diffuse d'une peinture verte de la partie II du Codex Borbonicus (courbe continue verte) et calcul de la superposition des peintures jaune et bleue et du substrat (courbe grise pointillée)(b).

### 3.2.2.5. Peinture bleu foncée (partie II)

La dernière combinaison de couleurs du Codex Borbonicus est la création de la nuance bleue foncée par l'association du bleu-gris et du bleu Maya (voir Figure 60a). Dans ce cas, l'apparence de ces différentes couches picturales témoigne d'une superposition d'une couche de bleu-gris sur celle de bleu Maya plutôt que d'un mélange (voir Figure 60b).

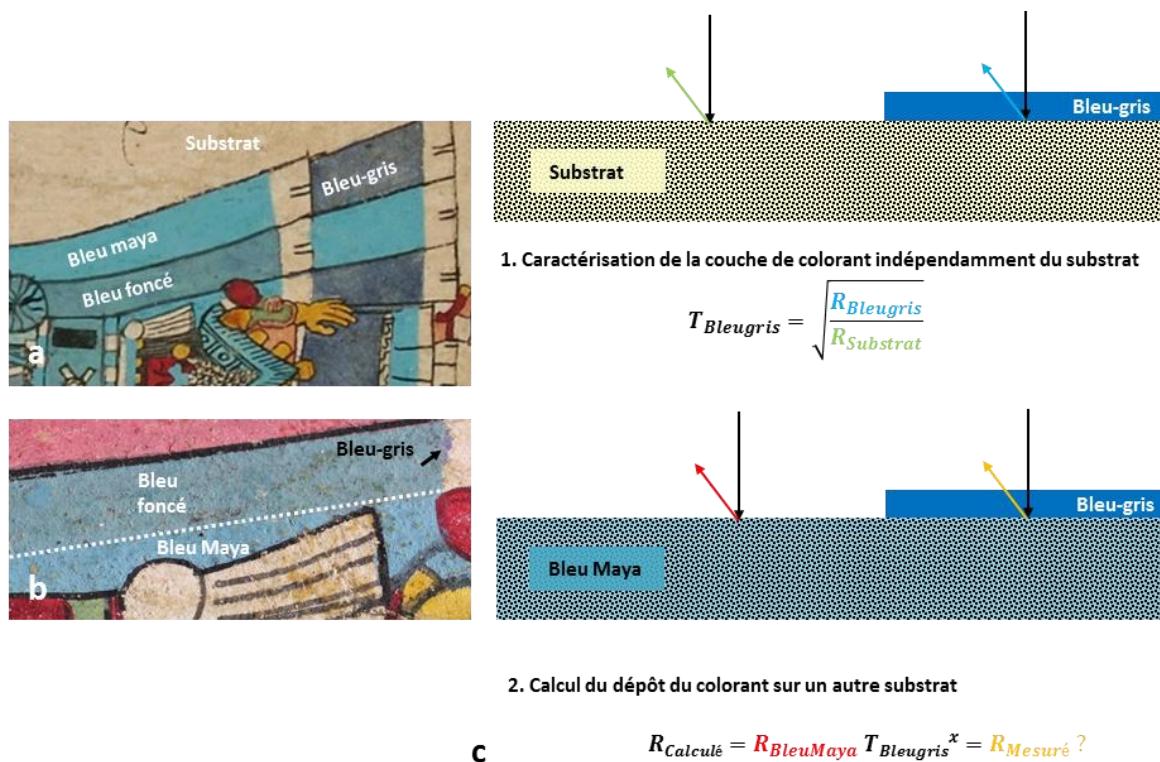


Figure 60. Photographies numériques, détails de la page 31 (a) et 30 (b) du Codex Borbonicus. Etapes de calcul permettant la simulation du dépôt de bleu-gris sur le bleu Maya pour créer la nuance bleue foncée (c).

A supposer que la couche bleu-gris soit non diffusante, il est en théorie possible de déduire son facteur de transmission puis de l'utiliser pour simuler le spectre de réflexion diffuse de son dépôt sur une couche opaque de bleu Maya. La Figure 60c détaille les deux étapes de calcul suivies pour effectuer cette estimation (le même raisonnement a été suivi pour les verts de la partie II). La transmission de la couche de bleu-gris est d'abord évaluée à l'aide des mesures en réflexion diffuse réalisées sur la peinture et sur le substrat. Le facteur de transmission déduit est ensuite appliqué aux caractéristiques de réflexion de la couche de bleu Maya qui est supposée homogène.

L'épaisseur de la couche déposée sur le substrat et sur le bleu Maya n'étant pas forcément la même, la valeur de l'indice d'épaisseur  $x$  de la deuxième étape du calcul est inconnue. Plutôt que d'utiliser un solveur, comme il n'y a qu'une inconnue dans le système, le résultat est donné pour différentes valeurs données à cet indice (Figure 61). Cette représentation permet de visualiser directement l'influence de cet indice sur la forme du spectre.

Les résultats sont cohérents puisque plus l'indice  $x$  est élevé (plus l'épaisseur augmente), plus la superposition simulée des couches picturale absorbe. A l'autre extrême, une épaisseur nulle ( $x=0$ ) équivaut bien entendu à une absence de couche et aux propriétés de réflexion du bleu Maya. En revanche, aucune des valeurs de  $x$  ne permet d'obtenir une bonne estimation de la réflexion de la peinture bleu foncée.

Néanmoins, en s'intéressant uniquement à la forme du spectre (positions et intensités relatives des motifs d'absorption), malgré un décalage du niveau de réflexion globale, la meilleure correspondance est obtenue avec un indice égal à 2, ce qui correspond à une épaisseur de couche identique sur les deux supports étudiés et est plutôt cohérent.

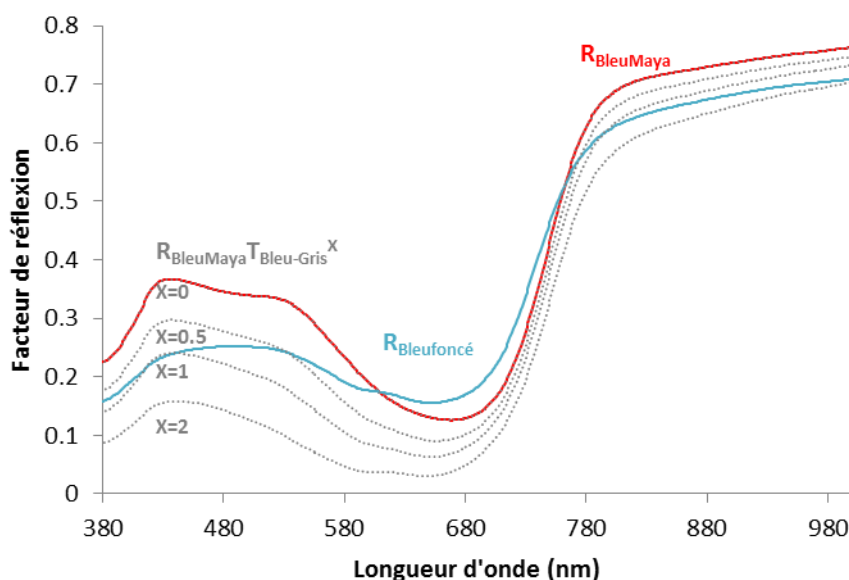


Figure 61. Spectre de réflexion diffuse de la peinture bleu foncé (courbe bleue) et de la peinture bleu Maya (courbe rouge) de la partie II du Codex Borbonicus et calculs (courbes grises pointillées) de la superposition de couches de bleu-gris sur le bleu Maya pour différentes valeurs de l'indice d'épaisseur de couche  $x$ .

L'utilisation du modèle de Kubelka-Munk simplifié à une constante, qui fait l'hypothèse d'une imprégnation du colorant bleu-gris dans les supports (bleu Maya et substrat), et que les supports diffusent de la même manière, ne permet pas non plus de modéliser cette couche picturale de manière satisfaisante.

Ces modèles postulant la transparence (le caractère non diffusant) de la couche picturale bleu-gris sont manifestement insuffisants. La comparaison des niveaux de réflexion du bleu foncé et du bleu Maya permet en fait de constater que la couche bleu-gris diffuse également (Figure 61). En effet, au-delà d'environ 620 nm, la peinture bleu foncée réfléchit de manière plus prononcée que la couche de bleu Maya sous-jacente. Il est donc logique que les calculs ne prenant en compte que son absorption ne permettent pas de simuler sa superposition ou son mélange avec le bleu Maya de manière satisfaisante.

### 3.2.3. Interprétation

Il reste à interpréter les résultats de tous ces calculs. L'objectif initial était d'apporter de nouveaux indices venant confirmer (ou infirmer) les hypothèses faites sur les associations de couleurs utilisées dans le Codex Borbonicus.

Devant le grand nombre d'inconnues et le caractère parfois simpliste des approches mises en jeu, un écart entre la mesure expérimentale et le mélange calculé n'est pas forcément une infirmation de l'hypothèse, mais peut simplement révéler les limites du modèle utilisé.

Toutefois, les résultats satisfaisants obtenus pour les peintures orange tendent à confirmer l'hypothèse d'un mélange (et non une superposition) des deux peintures et du substrat. Il faut ici rappeler que la présence et l'intensité de motifs spectraux spécifiques (associés à la cochenille) aident à évaluer la pertinence des combinaisons testée.

Dans le cas des verts, même si les allures spectrales globales obtenues par la combinaison des jaunes et des bleus (et du substrat pour la partie I) correspondent bien à la mesure expérimentale, l'absence de motifs spécifiques rend plus difficile l'interprétation du résultat. Il n'infirmes en tout cas pas l'hypothèse d'un mélange des peintures jaunes et bleues.

Enfin, la difficulté à reproduire le profil de réflexion de la peinture bleue foncée n'est probablement pas à interpréter comme une infirmation de l'hypothèse d'une superposition de bleu-gris sur du bleu Maya, mais plutôt comme une preuve des limites du modèle utilisé.

La faillibilité de certaines hypothèses testées (comme la superposition de couches jaune et rouge ou jaune et bleu) est par ailleurs importante à démontrer. L'utilisation du solveur permet de s'assurer que même en optimisant les valeurs des variables inconnues, il peut être impossible de reproduire un spectre expérimental. Cela rend les résultats positifs plus convaincants.

En conclusion, le calcul d'associations de matières colorantes de couches picturales de composition physico-chimique inconnue s'avère délicat et les résultats difficiles à interpréter. Une meilleure compréhension des modèles à mettre en jeu et des qualités de correspondances spectrales à viser pourrait être obtenue par l'analyse et la modélisation de couches picturales de composition maîtrisée créées au laboratoire.

### **3.3. Influence des propriétés d'absorption sur l'émission apparente**

En plus de diffuser et d'absorber la lumière, certains matériaux émettent également un rayonnement lors de leur exposition à certaines énergies d'excitation. Il s'agit du processus de fluorescence décrit dans le chapitre précédent. Il est d'ailleurs en théorie également enregistré lors des mesures de réflexion diffuse des couches colorées. Représentant en général une contribution

minoritaire pour les couches colorantes classiques, il est négligé dans le bilan des flux lumineux décrits précédemment.

A l'inverse, il a été montré que les propriétés d'absorption des couches colorantes ont un impact non négligeable sur leurs caractéristiques d'émission apparentes (Verri et al. 2008; Clementi et al. 2008). Un phénomène de modification de la distribution spectrale du rayonnement réellement émis par le fluorophore peut avoir lieu puisqu'il est soumis aux propriétés d'absorption/diffusion des matériaux de la couche colorée. Dans le cas du Codex Borbonicus, cela pourrait expliquer pourquoi un même fluorophore (l'acide carminique présent dans l'extrait de cochenille) semble générer des spectres d'émission aux caractéristiques variables en fonction de la couleur de la couche picturale considérée.

### 3.3.1. Etat de l'art

Une technique de correction de ce phénomène d'auto-absorption a été proposée pour permettre l'étude de spectres de fluorescence générés par un liant, indépendamment des caractéristiques des pigments présents dans la couche picturale (Verri et al. 2008). Elle implique la mesure en réflexion diffuse et en émission de la couche picturale étudiée, et est aussi basée sur l'équation de Kubelka-Munk. Les couches picturales sont donc supposées opaques, d'épaisseur infinie.

La mesure en réflexion diffuse  $R(\lambda)$  permet le calcul de la fonction de rémission de la couche picturale. Selon Lagorio *et al*, lorsqu'un fluorophore est présent dans le milieu diffusant, le modèle de Kubelka-Munk peut être modifié en prenant en compte l'existence d'une radiation émise diffuse et isotrope se propageant dans les deux directions de l'épaisseur de la couche (Gabriela Lagorio et al. 1998; Verri et al. 2008). Le flux émis à la surface est alors :

$$F_{app}(\lambda) = \varphi f_{réelle}(\lambda) I_0 \alpha_0 [1 - R(\lambda_0)] \gamma(\lambda, \lambda_0)$$

$\lambda$  et  $\lambda_0$  sont les longueurs d'onde d'émission et d'excitation,  $\varphi$  est le rendement quantique de fluorescence,  $f_{réelle}(\lambda)$  est la distribution spectrale d'émission normalisée,  $I_0$  est le flux de la radiation illuminant l'échantillon,  $\alpha_0$  est la valeur d'absorbance à  $\lambda_0$  et  $\gamma(\lambda, \lambda_0)$  est le facteur de correction donné par :

$$\gamma(\lambda, \lambda_0) = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{Rem[R(\lambda)]}{Rem[R(\lambda)] + 2}}} + \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{Rem[R(\lambda)](Rem[R(\lambda)] + 2)}{Rem[R(\lambda_0)] + (Rem[R(\lambda_0)] + 2)}}$$

(on fait alors l'hypothèse supplémentaire que le coefficient de diffusion  $S(\lambda)$  de la couche picturale est constant (indépendant de la longueur d'onde) et que les radiations absorbées ne sont pas réémises)

$F_{apparente}(\lambda)$  étant la distribution spectrale d'émission apparente normalisée, la distribution d'émission réelle (indépendante des propriétés d'absorption/diffusion) est obtenue :

$$F_{réelle}(\lambda) = \frac{F_{apparente}(\lambda)}{\gamma(\lambda, \lambda_0)}$$

### 3.3.2. Application aux données du Codex Borbonicus

Envisageons le cas des nuances dans lesquelles un colorant commun (la cochenille) est détectée et voyons dans quelle mesure le traitement proposé permet d'expliquer les variations des profils d'émission observés.

L'application de la correction de l'auto-absorption aux données de la peinture rouge de la partie I modifie fortement le profil d'émission mesuré. Ainsi, le second maximum d'émission positionné à 615 nm premièrement observé sur le spectre brut (courbe rouge) est très fortement atténué après la correction de l'auto-absorption (courbe grise)(Figure 62a). Ce spectre corrigé de la peinture rouge (courbe grise) est très proche de celui enregistré dans le substrat après correction de l'auto-absorption (courbe noire) (Figure 62b). Le signal majoritairement détecté dans la peinture rouge est donc probablement généré par le substrat sous-jacent.

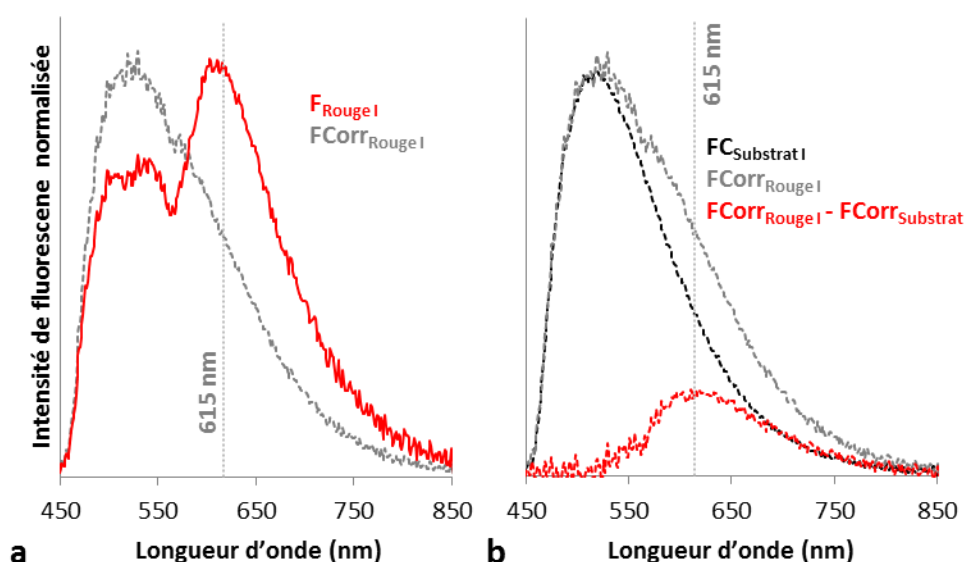
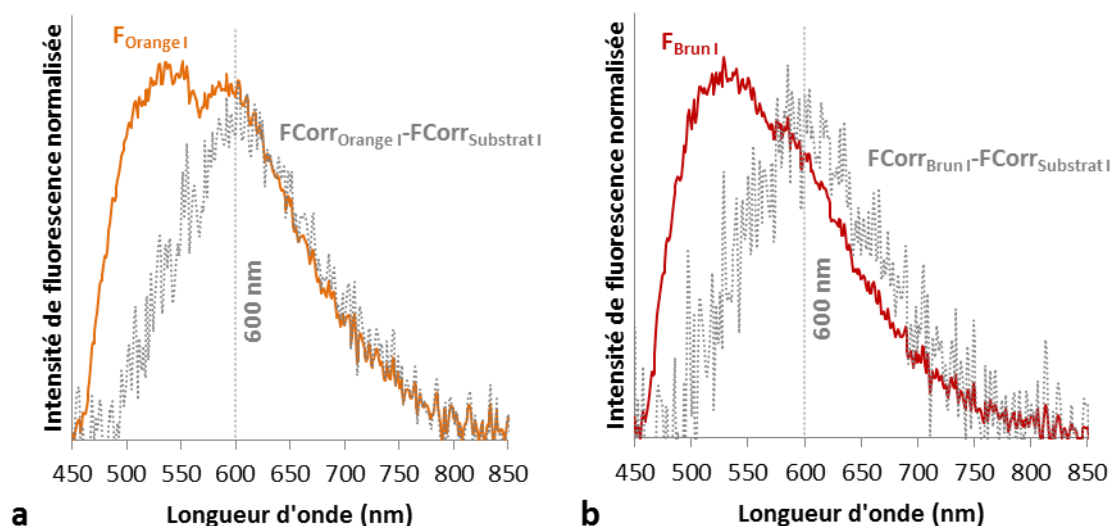


Figure 62. Spectre de fluorescence à 435 nm avant (courbe rouge) et après (courbe grise pointillée) correction de l'auto-absorption (a) de la peinture rouge de la partie I du Codex Borbonicus. Spectre de fluorescence à 435 nm après correction de l'auto-absorption du substrat (courbe noire pointillée) et de la peinture rouge (courbe grise pointillée) de la partie I du Codex Borbonicus, et différence des deux (courbe rouge pointillée)(b).

Toutefois, le résidu issu de la différence de ces deux profils normalisés (courbe rouge pointillée, Figure 62b) correspond environ au même maximum d'émission que celui premièrement détecté dans la peinture rouge. Cette observation peut être interprétée de deux façons :

- Soit elle reflète les limites de la correction appliquée, qui ne permet pas de faire disparaître entièrement les motifs spectraux créés par l'absorption de la couche.
- Soit, au contraire, elle montre la détection d'une fluorescence réellement générée par la peinture, et qui est présente malgré la correction de l'effet d'auto-absorption. Dans ce cas, il faut remarquer que le maximum d'émission n'a quasiment pas subi de changement de position malgré le traitement correctif.

L'application de la correction aux autres peintures de la partie I colorées notamment par la cochenille donne des résultats similaires. Ainsi, le traitement fait quasiment disparaître l'épaule associée à la cochenille des spectres de fluorescence des peintures orange et brune. Les spectres corrigés ressemblent alors à celui du substrat, malgré la persistance d'un résidu centré vers 600 nm (voir la distribution spectrale de ces résidus Figure 63).



**Figure 63.** Spectres de fluorescence à 435 nm avant (courbes orange et brune) et après (courbes grises pointillées) correction de l'auto-absorption et soustraction de la fluorescence associée au substrat, des peintures orange (a) et brune (b) de la partie I du Codex Borbonicus.

La correction appliquée aux peintures de la partie II donne des résultats semblables pour les peintures rouge et rose. Dans ces deux cas, le profil d'émission corrigé présente un affaissement de l'épaule associée à la cochenille (vers 630 nm) observé sur le spectre brut, qui le rapproche du spectre d'émission du substrat. Des résidus sont également toujours présents après la soustraction

de l'émission du substrat, dont le maximum d'émission n'est pas (ou peu) décalé par rapport au profil d'émission brut (645 et 625 nm) (voir Figure 64).

La correction d'auto-absorption ne permet pas d'obtenir un résidu final (exprimant la fluorescence « réelle » de ces peintures) présentant une position unique de maximum d'émission. Le modèle correctif n'explique donc pas le décalage apparent de ces maxima d'émission (à l'origine en théorie identique). La présence et la position de ces résidus sont alors révélateurs des limites de la correction d'auto-absorption qui devrait les annuler ou bien les décaler à la même longueur d'onde (sauf à considérer qu'un matériau différent soit à l'origine de chacun de ces signaux).

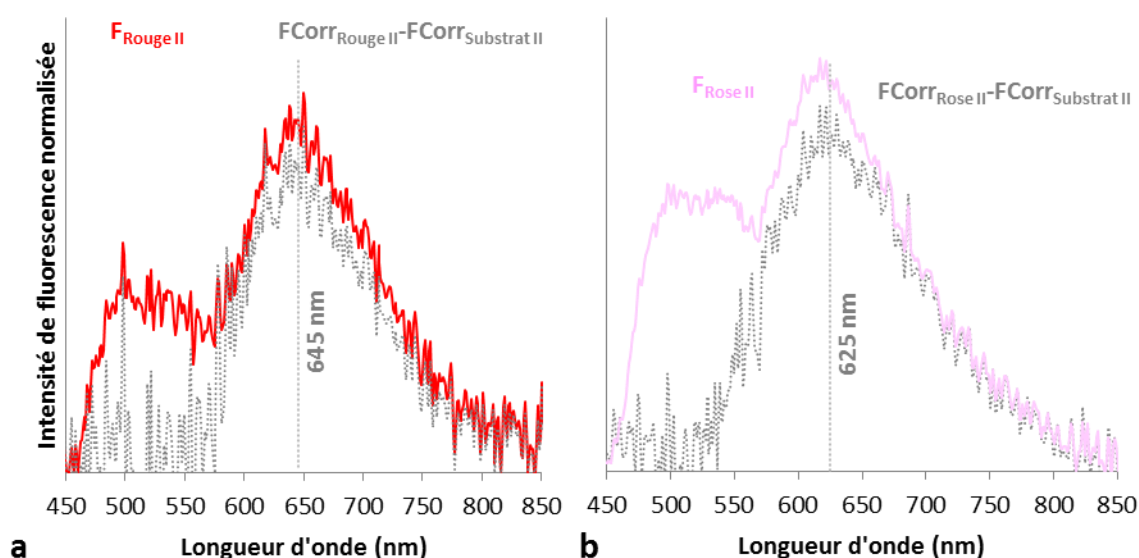


Figure 64. Spectres de fluorescence à 435 nm avant (courbes rouge et rose) et après (courbes grises pointillées) correction de l'auto-absorption et soustraction de la fluorescence associée au substrat, des peintures rouge (a) et rose (b) de la partie II du Codex Borbonicus.

Le traitement proposé dans la littérature ne permettant pas d'obtenir une explication satisfaisante des décalages apparents détectés dans ces peintures, une approche différente est proposée dans la section suivante.

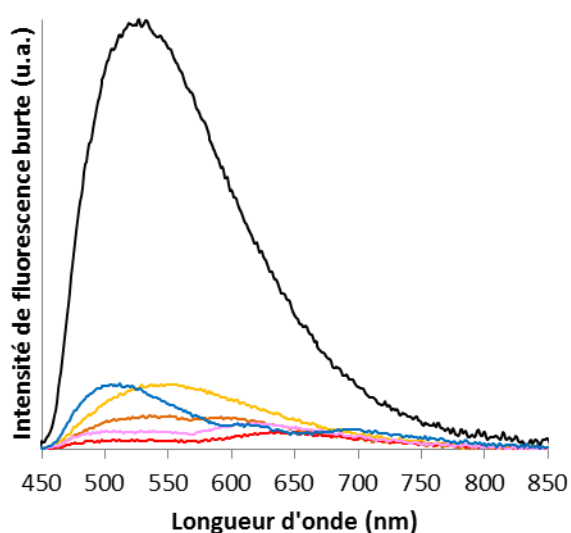
### 3.3.3. Approche alternative : transmission de la fluorescence du substrat

Les données de fluorescence non normalisées enregistrées lors de l'étude du Codex Borbonicus mettent en évidence que le substrat fluoresce de manière plus prononcée que les différentes couches colorées, pour un rayonnement incident d'intensité équivalente (Figure 65).

Cette observation autorise à faire l'hypothèse que tout ou partie de la fluorescence apparente mesurée dans les couches picturales provient de radiations émises par le substrat sous-jacent, filtrées par les colorants transparents. Cette proposition est d'ailleurs corroborée par les

données qui viennent d'être présentées, puisque l'on a observé une proximité des profils d'émission du substrat et des peintures rouges après l'application de la correction d'auto-absorption.

Bien que certaines des couches picturales soient probablement diffusantes (voir section 3.2), faisons à nouveau la simplification préliminaire qu'elles sont transparentes et que leur facteur de transmission peut être évalué par les mesures en réflexion diffuse.



*Figure 65. Spectres de fluorescence à 435 nm du substrat (courbe noire) et de différentes couches colorées de la page 30 du Codex Borbonicus (chaque courbe est de la couleur de sa nuance sur le document) du Codex Borbonicus.*

La possibilité d'évaluer le profil de transmission  $T(\lambda)$  des couches colorées à l'aide des mesures de réflexion diffuse a déjà été présentée (voir section 3.2.1). Il est donc en théorie possible de calculer la fluorescence apparente d'une couche colorée non fluorescente déposée sur un substrat fluorescent selon :

$$F_{Apparente} = F_{Substrat} T_{Colorant} = F_{Substrat} \sqrt{\frac{R_{Colorant \text{ sur substrat}}}{R_{Substrat}}}$$

La confrontation des profils d'émission de fluorescence mesurés avec ceux obtenus par ce calcul permet donc en théorie de différencier les fluorescences réellement associées à la couche picturale considérée de celles émises par le substrat et transmises par la peinture.

### 3.3.3.1. Système modèle

Les filtres transparents (non fluorescents) présentés en section 3.2.1.3 permettent de tester les calculs qui viennent d'être présentés. La forme et l'intensité des fluorescences mesurées sur le filtre Medium Pink déposé sur un papier fluorescent (un papier d'impression standard, rendu

fluorescent par la présence d'azurants optiques) sont très différentes de celle du papier seul (Figure 66a).

En réalité, le filtre lui-même ne génère pas cette fluorescence, et une très bonne correspondance entre la distribution spectrale apparente mesurée  $F_{MP}$  et celle calculée par la transmission estimée du filtre appliquée à la fluorescence du papier sous-jacent est observée (Figure 66b). Des profils d'émission très différents en première approche (Figure 66a) peuvent ainsi avoir pour origine un matériau unique (ici le papier sous-jacent). Simuler la transmission du signal émis par un support sous-jacent fluorescent est donc une étape intéressante pour contrôler la pertinence de l'hypothèse formulée sur les couches picturales du manuscrit.

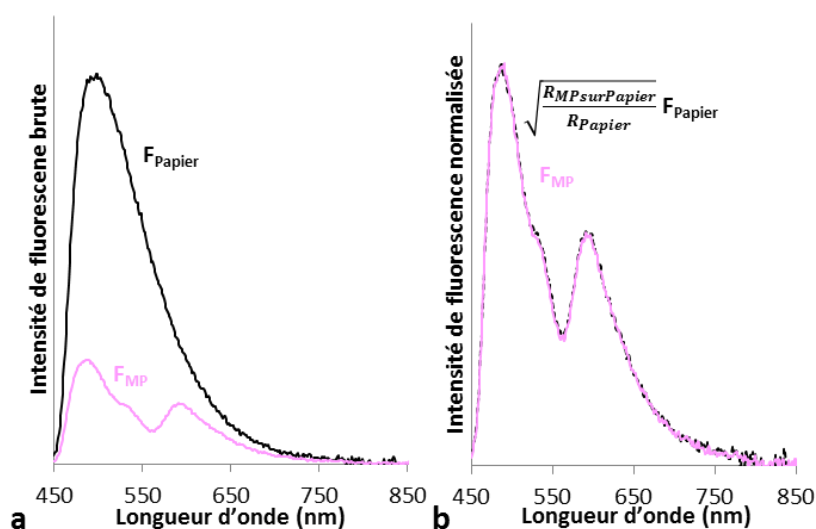


Figure 66. Spectres de fluorescence brute à 435 nm (a) du filtre Medium Pink ( $F_{MP}$ , courbe rose) déposé sur un papier fluorescent et du papier fluorescent seul ( $F_{Papier}$ , courbe noire). Comparaisons du spectre de fluorescence apparente normalisé ( $F_{MP}$ , courbe rose) avec le calcul de la fluorescence émise par le papier transmise par le filtre (courbe noire pointillée) (b).

### 3.3.3.2. Application aux données du Codex Borbonicus

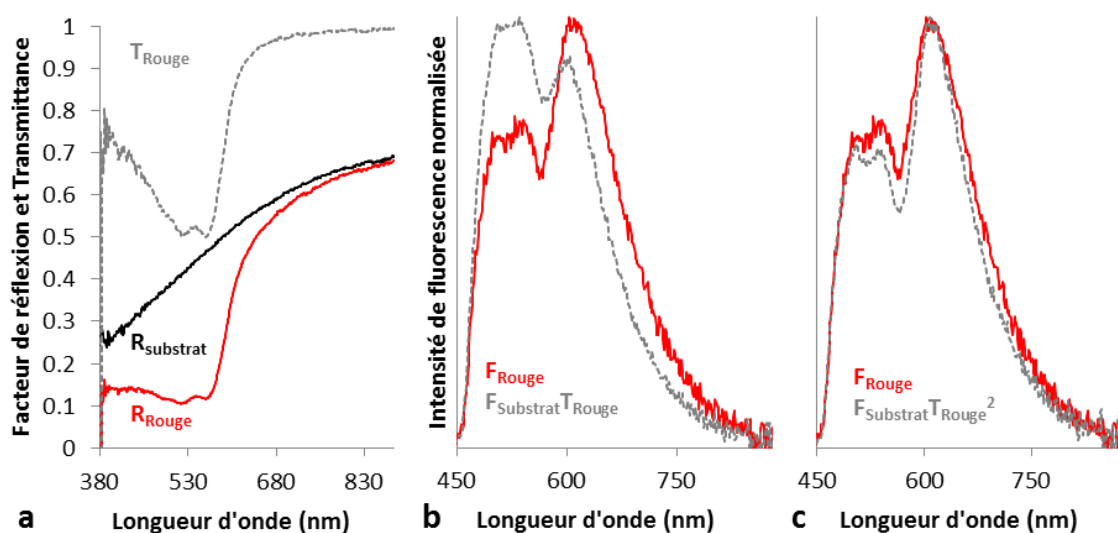
#### 3.3.3.2.a. Rouges, orange, rose et bruns

Revenons au cas de la peinture rouge de la partie I qui présente une fluorescence apparente centrée vers 615 nm. En estimant le facteur de transmission de la couche de peinture à l'aide des mesures en réflexion diffuse (Figure 67a), l'allure du rayonnement émis par le substrat transmis par cette couche colorée est calculée (courbe grise, Figure 67b). Ce spectre d'émission apparente simulée est composé de deux maxima d'émission dont les positions correspondent assez bien avec celles de la mesure, bien que leurs intensités relatives diffèrent.

Cette simulation se base sur l'hypothèse que le mode de propagation de la lumière dans la couche colorée est identique lors des mesures en réflexion et en émission. En réalité, la mesure en

réflexion met en jeu un faisceau initialement collimaté alors que dans le cas de la fluorescence, l'émission générée par le substrat est diffuse et isotrope. L'approximation généralement admise dans ce cas est que le chemin optique effectivement parcouru par la radiation diffuse dans la couche colorée est deux fois celui d'une radiation collimatée. Cela a pour effet d'ajouter un facteur d'épaisseur de 2 à la valeur de la transmission lors de la simulation.

Le résultat du nouveau calcul prenant en compte cet effet (Figure 67c) correspond beaucoup mieux à la mesure de la fluorescence apparente. Les deux maxima d'émission sont alors présents aux mêmes positions que dans la mesure, aux mêmes intensités relatives. Cette très bonne correspondance est donc à interpréter comme une validation de notre hypothèse initiale (l'absence de fluorescence intrinsèque à la couche picturale).

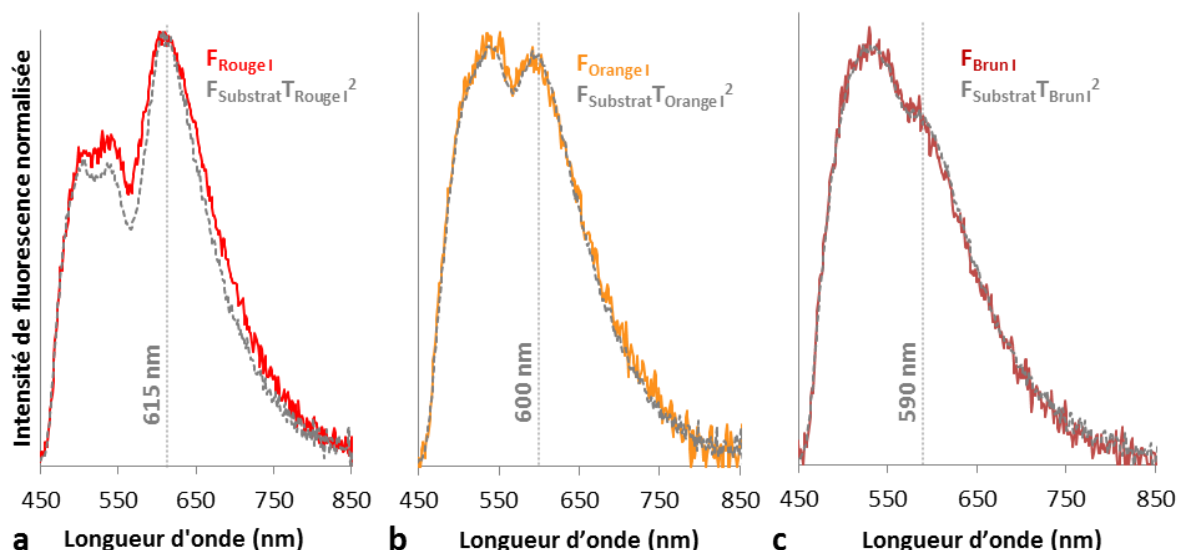


**Figure 67.** Spectre de réflexion diffuse de la peinture rouge (courbe rouge) et du substrat (courbe noire) de la partie I du Codex Borbonicus et estimation de la transmission de la couche rouge (courbe grise pointillée)(a). Comparaison de la fluorescence apparente à 435 nm de la peinture rouge de la partie I du Codex Borbonicus (courbe rouge) et du calcul du signal émis par le substrat transmis par la couche colorée (courbes grises pointillées) avec différents indices d'épaisseur d'interaction ( $x=1$  (b) et 2 (c)). Les spectres de réflexion diffuse et de fluorescence sont enregistrés sur les mêmes points de mesure pour chaque matériau.

Considérons maintenant le cas de toutes les nuances de couleurs dans lesquelles l'utilisation de cochenille est détectée, et qui génèrent des maxima d'émission aux positions apparemment variables. Dans la partie I du document, la correspondance du calcul et des fluorescences mesurées des peintures rouge, orange et brune est constatée (Figure 68a, b et c).

Cela explique le décalage apparent du maximum d'émission des différentes couleurs : la fluorescence mesurée provient uniquement du substrat sous-jacent. Son profil est corrélé aux propriétés d'absorption de la couche colorée, non à ses propriétés émissives. Ces données (fluorescence et réflexion) ne sont alors pas à interpréter indépendamment, et la présence du

maximum d'émission apparent ne constitue pas une preuve supplémentaire de la présence de cochenille dans la couche picturale étudiée. Les maxima d'émission apparents précédemment détectés après l'application de la correction d'auto-absorption (Figure 62b et Figure 64) sont donc issus de l'imperfection du calcul correctif présenté.



**Figure 68.** Spectres de fluorescence à 435 nm des peintures rouge (a), orange (b) et brune (c) de la partie I du Codex Borbonicus (courbes continues colorées) et calcul de la fluorescence du substrat transmise par ces couches colorées (courbes grises pointillées).

Dans la partie II au contraire, seule la fluorescence apparente de la peinture rouge peut être expliquée par le phénomène de transparence des couches colorées (Figure 69a). Dans le cas de la peinture rose, le calcul ne permet pas d'obtenir les bons rapports d'intensité des maxima de fluorescence (Figure 69b). Ce résultat est logique puisqu'une charge (le carbonate de calcium) a été caractérisée dans cette couche de peinture, la rendant opaque. Le spectre de transmission déduit des mesures en réflexion dans la peinture et le substrat est alors faux, et le modèle proposé n'est pas applicable. La divergence du calcul et de la mesure s'explique donc.

Le cas de la peinture brune de la partie II est intéressant puisque rien ne laisse soupçonner une opacité de la couche (aucune charge minérale n'y a été détectée). La fluorescence apparente mesurée est pourtant très différente de celle obtenue par le calcul (Figure 69c). Cela est un indice de la réalité de cette fluorescence associée à la couche picturale, et peut provenir d'un matériau présent dans la couche. L'identification du constituant fluorophore sera abordée dans le chapitre suivant.

Il existait pourtant une très bonne correspondance initiale des profils d'émission des peintures rouge et brune qui pouvait laisser suspecter l'utilisation de cochenille dans les peintures brunes de la partie II (Figure 70). Il est donc très important d'étudier les profils d'émission apparente de couches picturales en tenant compte de leurs caractéristiques d'absorption.

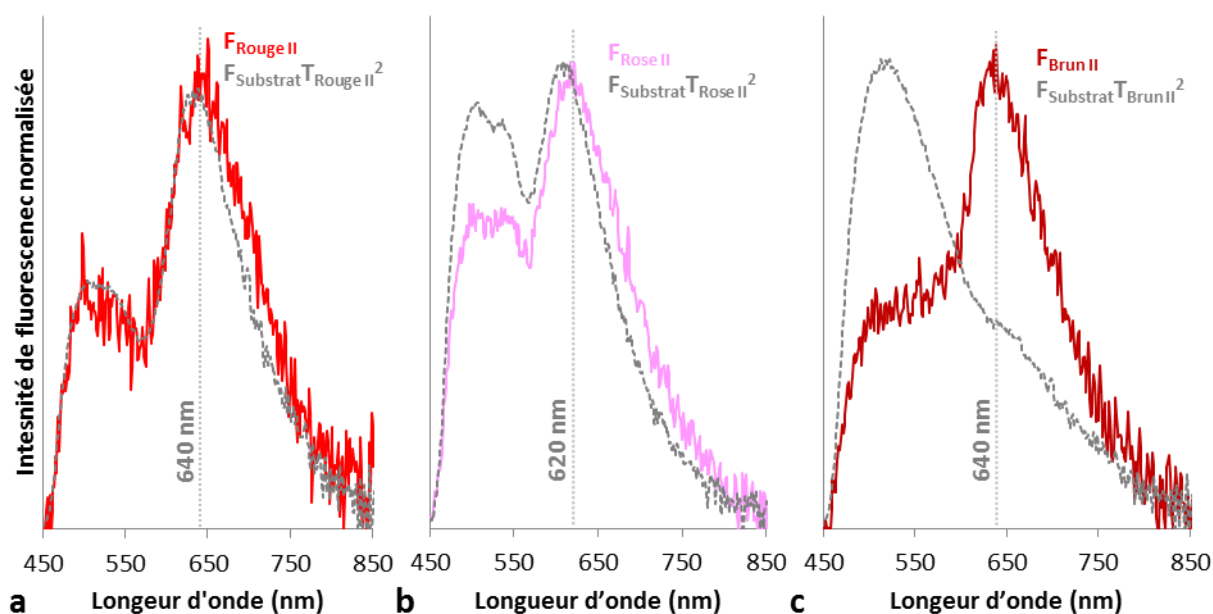


Figure 69. Spectres de fluorescence à 435 nm des peintures rouge (a), rose (b) et brune (c) de la partie II du Codex Borbonicus (courbes continues colorées) et calcul de la fluorescence du substrat transmise par ces couches colorées (courbes grises pointillées).

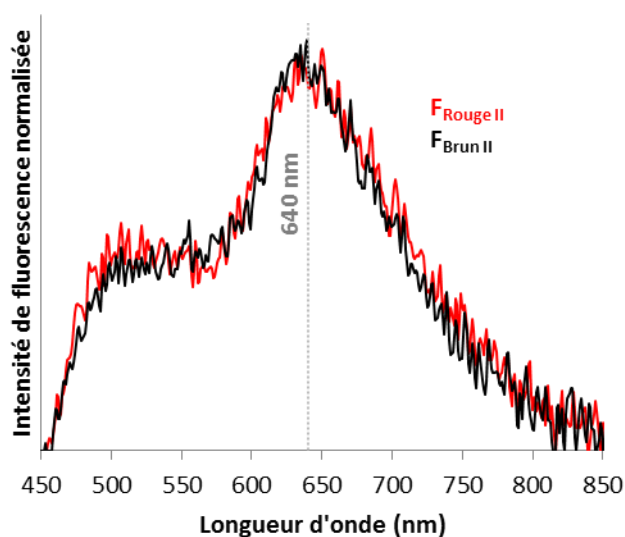


Figure 70. Spectres de fluorescence à 435 nm des peintures rouge (courbe rouge) et brune (courbe noire) de la partie II du Codex Borbonicus.

Devant le succès de cette approche à expliquer la position des maxima d'émission détectés dans les peintures rouges, orange, rose et brune (de la partie I uniquement), le cas des autres nuances du manuscrit peut être abordé selon la même méthode.

### 3.3.3.2.b. Bleu-gris (II)

En calculant la transmission de l'émission du substrat par la couche bleu-gris de la partie II, il est possible de reproduire de manière assez satisfaisante les motifs spectraux du spectre d'émission apparent mesuré sur la couche colorée (Figure 71).

La correspondance est toutefois imparfaite en ce qui concerne les intensités relatives des différents motifs. Or on vient de voir avec le cas des peintures rouge, orange et brune de la partie I qu'une très bonne correspondance des profils était possible. Le caractère diffusant de la couche bleu-gris, démontré dans la section précédente (voir section 3.2.2.5), est probablement à l'origine de cet écart, rendant incorrecte l'évaluation de son facteur de transmission. Il semble donc que la fluorescence détectée dans la couche bleu-gris soit ici aussi majoritairement émise par le substrat.

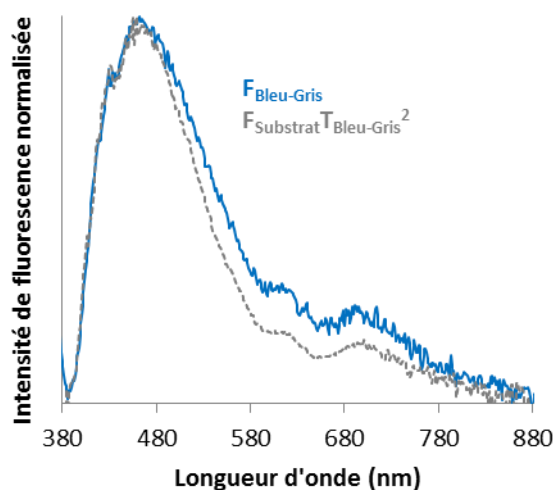


Figure 71. Spectre de fluorescence à 365 nm de la peinture bleu-gris de la partie II du Codex Borbonicus (courbe bleue continue), calcul de la fluorescence du substrat transmise par cette couche colorée (courbe grise pointillée), et différence des deux (courbe verte pointillée).

### 3.3.3.2.c. Jaunes

Il reste à considérer les peintures jaunes. La fluorescence apparente mesurée dans ces couches picturales est très variables en fonction du point de mesure au sein d'une même partie (Figure 72a et b d'une part et c et d d'autre part pour les deux parties).

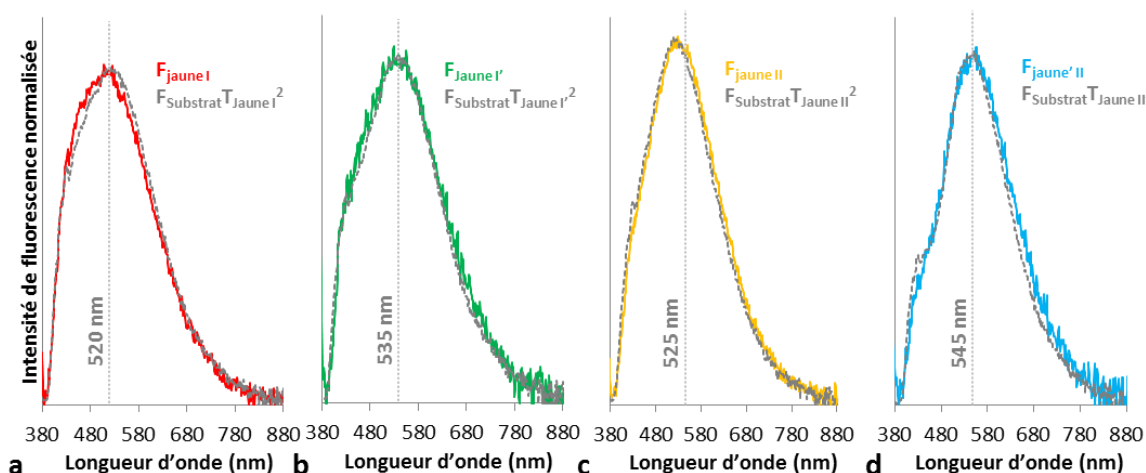


Figure 72. Spectres de fluorescence à 365 nm des peintures jaunes des parties I (a et b) et II (c et d) du Codex Borbonicus et calcul de la fluorescence du substrat transmise par ces couches colorée (courbes grises pointillées).

Le calcul de la transmission du rayonnement émis par le substrat aboutit à des profils d'émission apparents correspondant bien aux différentes mesures (courbes grises, à comparer aux spectres expérimentaux en couleur, Figure 72).

Le modèle permet d'expliquer tous les décalages d'émission apparents de ces peintures au sein de chaque partie. Ces résultats sont donc à interpréter comme une absence de fluorescence réellement émise par les colorants jaunes.

#### **3.3.4. Synthèse**

La correction du phénomène d'auto-absorption proposée dans la littérature a permis de mettre en évidence la proximité des spectres de fluorescences de certaines peintures et du substrat. La correspondance imparfaite entre ces profils corrigés génère toutefois un résidu qui peut être interprété comme une fluorescence réelle, et n'explique pas les variations de position de celle-ci. Les limites du calcul sont alors atteintes, probablement à cause de la transparence des couches picturales qui ne respecte pas certaines des conditions d'application du modèle.

L'approche alternative proposée postule quant à elle une transparence totale des peintures. Les résultats permettent d'expliquer de manière satisfaisante toutes les variations de position des maxima d'émission apparents des préparations de cochenille et des peintures jaunes, mentionnés en introduction de chapitre. Dans la plupart des cas, ce sont les propriétés d'absorption de ces couches qui sont en fait enregistrés lors des mesures de fluorescence.

La correction de l'auto-absorption ne nécessite que les données (de fluorescence et de réflexion diffuse) caractérisant la couche picturale étudiée. Au contraire, des mesures additionnelles réalisées sur le substrat sont nécessaires pour le calcul postulant la transparence des couches picturales. Dans le cas où les caractéristiques du support sous-jacent à la couche étudiée sont inconnues, la première approche permet tout de même de mettre en évidence une forte corrélation des données de fluorescence et d'absorbance.

Du point de vue de la caractérisation des constituants enfin, ces essais ont permis de montrer que de toutes les couches picturales étudiées dans le Codex Borbonicus, seule la peinture brune de la partie II, émet une fluorescence intrinsèque détectable.

### **3.4. Conclusion**

Devant le grand nombre d'inconnues lors de l'étude de matières colorantes utilisées pour peindre un manuscrit, les simulations des propriétés de réflexion et/ou de fluorescence

d'associations de matériaux nécessitent la formulation d'hypothèses de travail simplificatrices assez importantes.

Pour des échantillons idéaux parfaitement transparents, il a été montré que les calculs et les mesures pouvaient très bien converger (voir sections 3.2.1.3 et 3.3.3.1). En revanche, la confrontation de ces traitements aux données du Codex Borbonicus a montré que les hypothèses initiales sont parfois trop simplistes pour prendre compte la complexité des couches picturales historiques.

Un modèle plus complexe prenant en compte la diffusion intrinsèque des couches picturales serait à développer. Il est toutefois à craindre que le caractère lacunaire des données accessibles par des mesures non-invasives complique une telle tentative.

L'approche présentée a toutefois permis d'expliquer la variabilité apparente des propriétés de fluorescence de certains constituants du manuscrit, ainsi que d'apporter de nouveaux arguments aux hypothèses d'associations de colorants.

## **4. Expérimentation : Spécificités et variabilités spectrales de matières colorantes**



## 4.1. Introduction

De nombreuses informations concernant la nature des constituants du Codex Borbonicus peuvent être tirées d'un examen attentif des données analytiques issues de techniques non-invasives et transportables (chapitre 2). Dans certains cas toutefois, les limites de ces mesures *in situ*, ou bien les lacunes des données disponibles dans la littérature ont été mises en évidence.

Le recours à des expérimentations en laboratoire sur des échantillons de composition maîtrisée s'avère donc nécessaire. Ces essais qui permettront de tirer le maximum des données analytiques enregistrées sur le document, peuvent être classés en deux catégories générales :

- **Etablissement de caractéristiques spectrales permettant de différencier certains matériaux non identifiés.** L'origine des chromophores composant les couches picturales jaunes et bleu-gris du Codex Borbonicus reste à être déterminée. Les spécificités de profils spectraux de couches colorées préparées à l'aide de différents extraits de plantes mentionnées dans les sources historiques seront donc étudiées.
- **Evaluation des variations spectrales de matériaux identifiés.** Selon la littérature, en spectroscopie de réflexion diffuse la position de certains motifs spectraux nous renseigne sur la nature de constituants de couches colorées (la cochenille et le bleu Maya notamment). Des essais en laboratoire nous permettront de mieux comprendre les conditions de détection de ces motifs en fonction du mode de préparation des couches picturales analysées.

Ces deux catégories s'accompagnent de questions spécifiques à certains matériaux. Ce chapitre a pour objectif de préciser les questions relatives aux différents constituants du Codex Borbonicus et d'y répondre.

Les caractéristiques spectrales de la cochenille, du bleu Maya et de colorants organiques bleus, brun et jaunes seront abordées dans ce chapitre. Pour chaque section, les interrogations ayant émergé des données analytiques sont premièrement explicitées. Un état des connaissances est ensuite proposé lorsque les sujets traités ont fait l'objet de publications. Les différentes expérimentations mises en œuvre pour éclairer les questions restées en suspens sont ensuite détaillées et commentées. Des réponses aux interrogations liées aux données du Codex Borbonicus sont alors présentées.

Finalement, une synthèse des interprétations des mesures réalisées sur le Codex Borbonicus, enrichies de ces nouvelles connaissances, sera exposée.

## 4.2. Les couleurs de la cochenille

### 4.2.1. Interrogations

L'utilisation d'un colorant organique rouge, parfois identifié comme un extrait de cochenille, a été caractérisée dans plusieurs manuscrits mésoaméricains (voir chapitre 1). Son identification (lorsqu'elle n'est pas supposée) est déduite des spectres de réflexion s'ils offrent un signal précis dans le domaine visible (3 maxima d'absorbance à 495, 525 et 560 nm).

Les études qui ont associé ces caractéristiques spectrales aux colorants anthraquinoniques d'origine animale ont été menées sur des échantillons de peintures préparées suivant des recettes historiques européennes du XV<sup>ème</sup> au XIX<sup>ème</sup> siècles (Bisulca et al. 2008; Kirby 1977; Clementi et al. 2008).

Les modes de préparation ont alors systématiquement mis en jeu un mélange avec de l'alun, permettant dans certaines conditions (des précisions à ce sujet seront données dans les sections suivantes) de créer un précipité solide appelé « laque de cochenille » ou « carmin ». C'est sur ce matériau que les caractéristiques spectrales ont été mises en évidence.

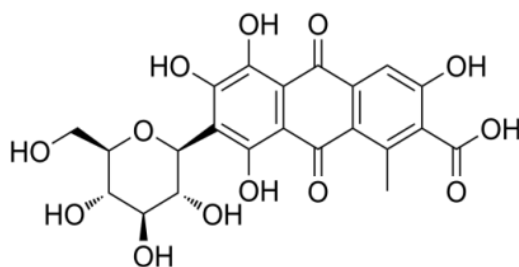
Puisque toutes les données de la littérature proviennent de l'étude de laques de cochenille, il est légitime de se demander si ces caractéristiques spectrales (maxima d'absorbance à 495, 525 et 560 nm) sont un marqueur de la présence de cochenille, de la laque de cochenille (à base d'alun ?), ou d'autre chose ? Sont-elles alors nécessaires et/ou suffisantes pour marquer cette présence ?

Dans le Codex Borbonicus, le signal caractéristique attribué à la cochenille a été détecté dans les peintures rouges, orange et roses des deux parties du manuscrit, ainsi que dans les peintures brunes de la première partie. Selon les couleurs, ces caractéristiques spectrales sont aussi parfois associées à d'autres données analytiques (présence des éléments aluminium et potassium notamment (voir la conclusion du chapitre 2)). Peut-on alors déduire des caractéristiques spectrales en réflexion, éventuellement associées aux autres données analytiques, le mode de préparation de la cochenille?

### 4.2.2. Etat des connaissances

La chimie de la cochenille Mexicaine *Dactylopius coccus* est bien connue. Son composé colorant majoritaire est l'acide carminique (de la classe des anthraquinones) (Kunkely and Vogler 2011), dont la formule développée est proposée en Figure 73 (des phases minoritaires lui sont également associées, telles que différents dérivés d'acide kermesique et flavokermesique)

(Stathopoulou et al. 2013). Il a été estimé que cette molécule organique peut représenter jusqu'à 20 % de la masse de l'insecte séché (Lloyd 1980).



**Figure 73.** Molécule d'acide carminique, colorant majoritaire extrait de la cochenille *Dactylopius Coccus*.

L'acide carminique est soluble dans l'eau et donc facile à extraire des insectes par une solution aqueuse, éventuellement à chaud pour un meilleur rendement. Selon Dapson, l'acide libre n'est soluble qu'à des pH alcalins ( $\text{pH} > 11$ ), mais ses sels de sodium et de potassium sont en revanche solubilisés à pH neutre (Dapson 2007). Selon Cardon, il est présent sous forme de sels de potassium dans l'insecte (Cardon 2003b).

La laque de cochenille est obtenue en préparant une solution aqueuse d'alun (sulfate de potassium et d'aluminium hydraté,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) et d'acide carminique. Sous certaines conditions de pH, il se forme un précipité coloré : il s'agit d'alumine hydratée amorphe, colorée par le complexe aluminium - acide carminique qui co-précipite (Kirby et al. 2005). Sous forme de couche picturale, les maxima locaux d'absorbance à 495, 525 et 560 nm y sont détectés, et sont associés à la transition électronique  $n-\pi^*$  des doubles liaisons conjuguées (Delaney et al. 2010).

Dans le cas de la cochenille utilisée en teinture, Morales et Berrie ont montré que la nature du (métal) mordant et de l'espèce utilisée pour ajuster le pH avaient un très fort impact sur les caractéristiques spectrales (et la couleur) des fibres teintées (Morales and Berrie 2015). Il est donc logique de supposer que le même phénomène se produit dans le cas de la laque de cochenille, mais cela n'a pas été mis en évidence à ce jour.

Les études qui sont détaillées dans les sections suivantes sont donc une exploration de la variabilité spectrale de la cochenille utilisée comme pigment, en augmentant progressivement la complexité des échantillons considérés.

#### **4.2.3. Acide carminique seul**

La première étape de notre étude s'attache à comprendre les variations du spectre d'absorption de l'acide carminique. Il a été décidé de ne discuter ici que de mesures en réflexion diffuse afin de s'approcher au maximum des conditions expérimentales appliquées à l'étude des

matériaux du Codex Borbonicus. Le protocole mis en place implique l'ajustement du pH et le dépôt d'une goutte de la solution sur un papier Whatman 1 (constitué de cellulose pure). L'échantillon sec final est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 5000 équipé d'une sphère intégrante, en mode diffus.

Les variations de pH induisent des changements dans les caractéristiques d'absorption des dépôts dans le domaine visible (Figure 74a et b). Ce sont les mêmes changements que ceux enregistrés en transmission en solution (Favaro et al. 2002). Ils correspondent aux échanges de protons qui ont lieu lors des réactions acido-basiques et changent la structure électronique de la molécule d'acide carminique. Quatre espèces différentes de l'acide carminique -dont les proportions sont fonction du pH- sont à l'origine de ces différentes formes d'absorption (Favaro et al. 2002).

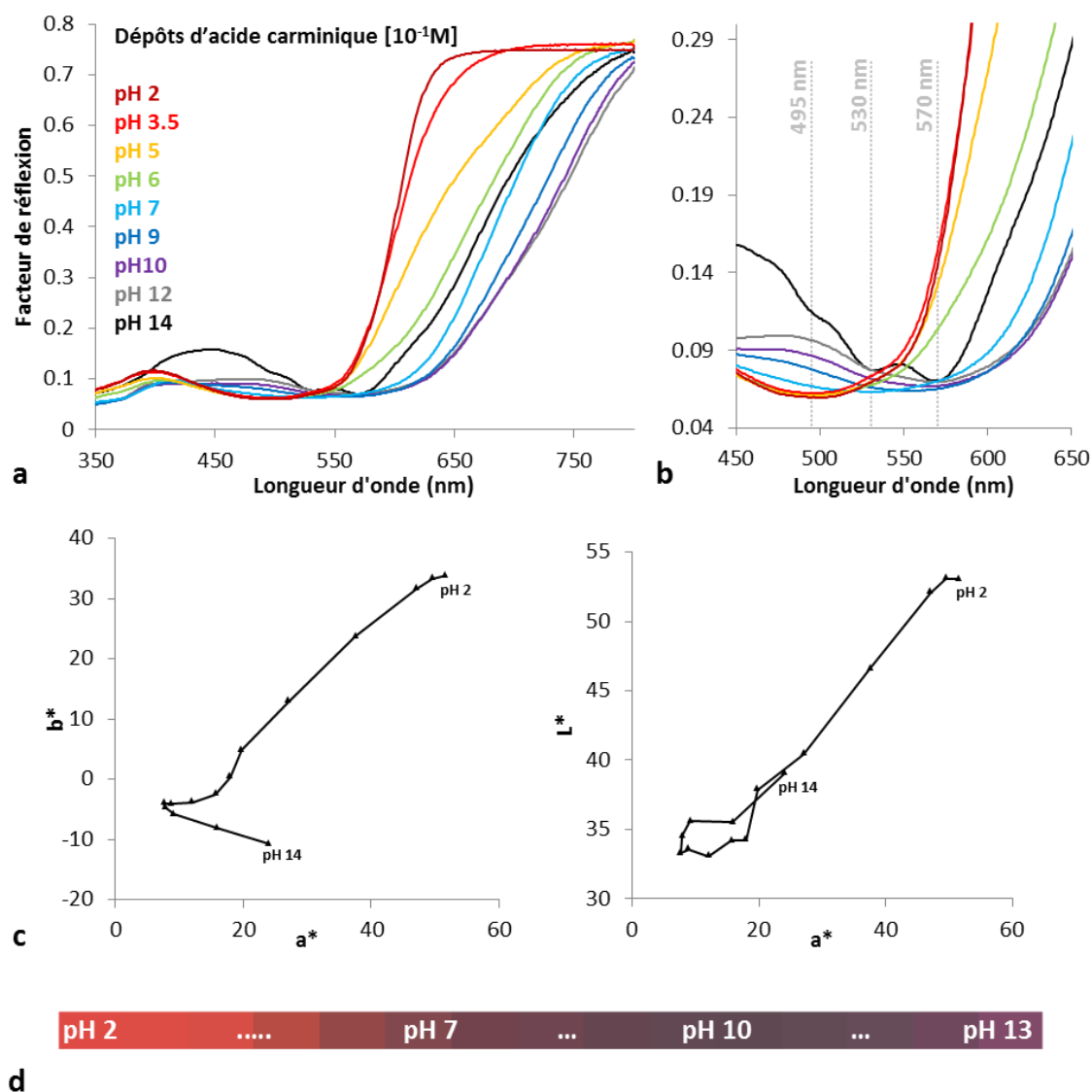


Figure 74. Spectres de réflexion diffuse de dépôts d'acide carminique sur papier Whatman 1 à différents pH (tous les spectres de la série ne sont pas montrés) (a et b). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (c). Rendus RVB qualitatifs correspondants à ces mesures colorimétriques (d).

Seul un des spectres de la Figure 74b (courbe noire, correspondant à une solution d'acide carminique à pH 14) présente sans ambiguïté les caractéristiques spectrales associées à la laque de cochenille dans la littérature. Un état électronique précis de l'acide carminique (dans ces conditions très basiques, l'acide est complètement déprotoné) est donc caractérisé par la présence de ces 3 bandes d'absorption. Par ailleurs, une grande gamme de couleur, de rouge à violet correspond à ces spectres (voir les coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  (Figure 74 c) ainsi que les rendus RVB correspondants (Figure 74d)). La cochenille est en général associée à la couleur rouge, il est donc important de souligner que les échantillons de cette nuance ne présentent pas les spécificités spectrales utilisées pour sa caractérisation. Au contraire, dans les conditions très basiques où les motifs spectraux sont visibles, l'acide carminique présente une nuance violette.

Les mêmes essais ont été réalisés avec des extraits aqueux de cochenille (non détaillés ici): aucune différence notable n'a été révélée. Les caractéristiques spectrales d'un extrait de cochenille sont donc gouvernées par le comportement du colorant majoritaire (l'acide carminique), et les coproduits de l'extraction (autres colorants, sels solubles, etc.) semblent négligeables dans cet aspect. Ce sera le cas de tous les autres essais réalisés par la suite.

#### **4.2.4. Complexe d'acide carminique**

Il a été mentionné que les recettes de production de la laque de cochenille proposées dans la littérature mettaient en jeu la formation d'un complexe aluminium-acide carminique. Avant d'étudier les caractéristiques spectrales de la laque, il convient d'explorer celles du complexe soluble. Pour ce faire, une solution présentant les mêmes quantités molaires d'aluminium et d'acide carminique a été préparée. Des dépôts de cette solution ont été effectués selon la même méthodologie que pour l'acide carminique seul, en variant les conditions de pH.

Dans ces proportions (acide carminique/aluminium 1/1), l'aluminium est alors présent en excès puisque selon la littérature, deux molécules d'acide carminique sont associées à un cation  $Al^{3+}$  au sein du complexe (Dapson 2007). Les spectres de réflexion des dépôts de ces solutions révèlent sur la quasi-totalité de la gamme de pH explorée la présence des 3 maxima d'absorption à 495, 525 et 560 nm (voir Figure 75 a et b).

Malgré quelques différences, la forme globale du spectre est assez peu influencée par les conditions de pH. Cela se visualise également par la gamme des couleurs couverte par le complexe qui est beaucoup plus restreinte (rose violacé) (voir Figure 75 c et d).

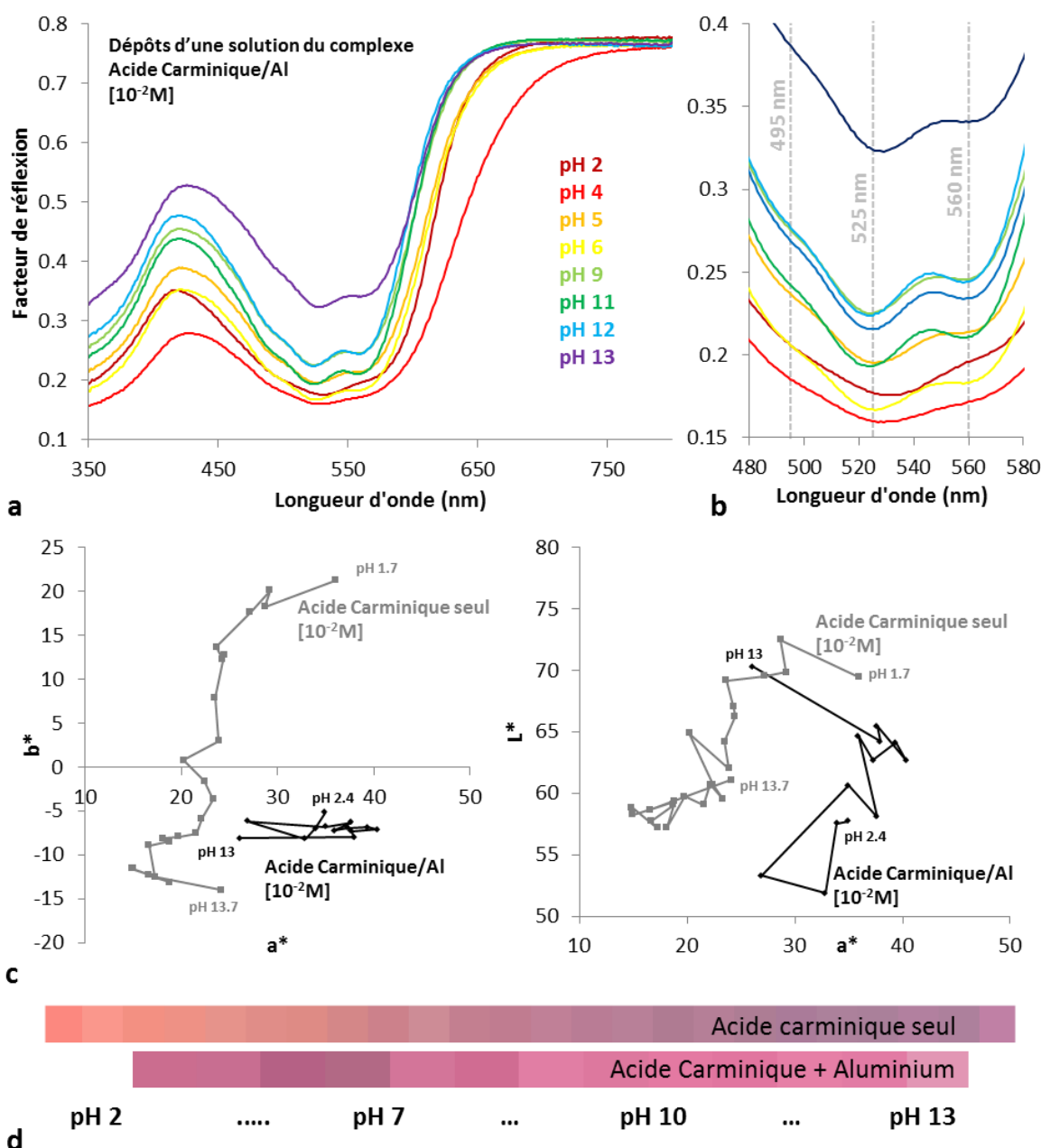


Figure 75. Spectres de réflexion diffuse de dépôts de solution d'acide carminique ( $10^{-2}M$ ) en présence d'aluminium en proportions 1/1, à différents pH (a) et (b) (tous les spectres de la série ne sont pas montrés). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  des séries correspondantes comparées à celle de l'acide seul (c). Rendus RVB qualitatifs des gammes de couleurs correspondants à ces mesures colorimétriques (d).

#### 4.2.5. Laque de cochenille

Les publications concernant la laque de cochenille suivent un protocole de synthèse basé sur les recettes historiques européennes (Kirby et al. 2014; Claro et al. 2008; Kirby 1977; Saunders and Kirby 1994; Deveoglu et al. 2010).

Afin de bien contrôler les quantités des différents ingrédients, et pour rester dans des conditions semblables à celles utilisées dans les expériences précédentes, un protocole spécifique

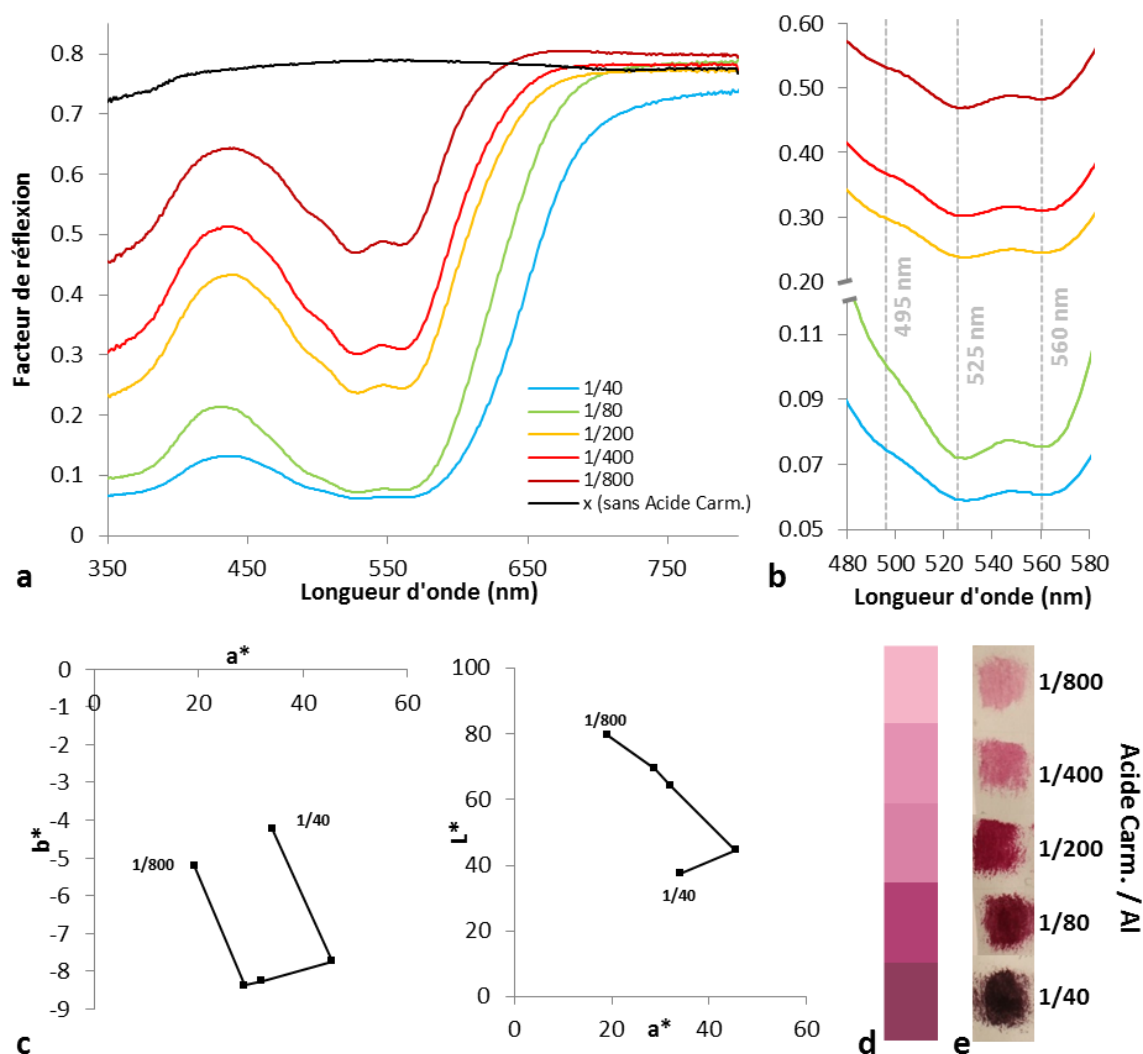
(légèrement différent de celui décrit dans la littérature) a été suivi. Une quantité connue d'alun est ajoutée à la solution d'acide carminique, résultant en une solution acide ( $\text{pH} < 4$ ). Une solution de soude concentrée est alors ajoutée progressivement jusqu'à précipitation totale du solide à  $\text{pH} 7$ . Ce  $\text{pH}$  a été choisi comme le milieu de la gamme de stabilité du précipité, pour lequel la solution est parfaitement incolore (la totalité du colorant a précipité). Le solide final est ensuite filtré, séché à température ambiante et broyé dans un mortier en agate. Pour s'approcher des conditions des mesures précédemment réalisées (au laboratoire et sur le Codex), cette poudre est appliquée en suspension dans une solution très diluée de gomme arabique sur du papier Whatman 1 (une quantité précise de poudre est pesée et ajoutée à un volume précis de liant).

Le  $\text{pH}$  de précipitation étant fixé, la variable majeure qui entre en jeu dans la préparation de la laque est la proportion acide carminique/aluminium dans le solide final. Une série a donc été réalisée pour étudier l'influence de ce rapport sur les caractéristiques spectrales de la laque obtenue. L'alumine hydratée obtenue par précipitation d'une solution d'alun ne possède aucun signal (poudre incolore) caractéristique en spectroscopie de réflexion visible lorsqu'elle est appliquée comme peinture (courbe noire, Figure 76 a).

En présence d'acide carminique, on retrouve bien les caractéristiques spectrales du complexe acide carminique-aluminium dans les spectres de réflexion des peintures (Figure 76 a). Il faut noter que plus le rapport acide carminique/aluminium est élevé, plus la laque est foncée, et plus les motifs spectraux d'intérêt perdent de l'amplitude. Cela implique d'avoir une bonne résolution spectrale pour être capable de détecter ces caractéristiques dans des laques très foncées.

La couleur plus sombre des laques présentant un grand rapport acide carminique/aluminium s'explique par une plus grande concentration de l'acide carminique dans le précipité d'alumine obtenu. Il est donc possible d'obtenir des laques de clarté ( $L^*$ ) très différente en fonction des proportions des ingrédients (acide carminique et aluminium) (voir Figure 76 c, d et e).

A ce stade, l'origine des motifs spectraux associés à la laque de cochenille est élucidée : ils marquent un état électronique de l'acide carminique complexé avec l'aluminium. Toutefois, ni le complexe soluble, ni les différentes laques préparées (voir Figure 76 c, d et e) ne permettent d'obtenir une nuance rouge (les coordonnées colorimétriques  $L^*a^*b^*$  correspondant à ces mesures sont concentrées dans le quadrant des nuances pourpres ( $a^* > 0$  et  $b^* < 0$ )). Or, les peintures du Codex Borbonicus (ainsi que d'autres manuscrits) dans lesquels les motifs sont détectés présentent une nuance assurément rouge.



**Figure 76.** Spectres de réflexion diffuse de peintures de laque de cochenille et gomme arabique sur papier Whatman 1, pour différents rapports Acide carminique / aluminium (a) et (b). Coordonnées colorimétriques CIE L\*a\*b\* correspondantes (c). Rendu RVB qualitatif de la gamme de couleurs correspondant à ces mesures colorimétriques (d). Peintures de laque de cochenille et gomme arabique sur papier Whatman 1 pour les différents rapports Acide carminique / aluminium (e).

D'un point de vue spectral, cette nuance violacée s'explique par le maximum de réflexion centré vers 435 nm (voir Figure 77a) qui augmente la contribution des radiations bleues à la couleur perçue. En son absence calculée théoriquement, (voir Figure 77a et b, les données en pointillées), la coordonnée  $b^*$  est fortement augmentée (Figure 77b), et la couleur perçue résultante est bien une nuance rouge ( $a^*$  et  $b^* > 0$ ). Il convient donc d'explorer d'autres paramètres de préparation en étant attentif à cette absorption à 435 nm.

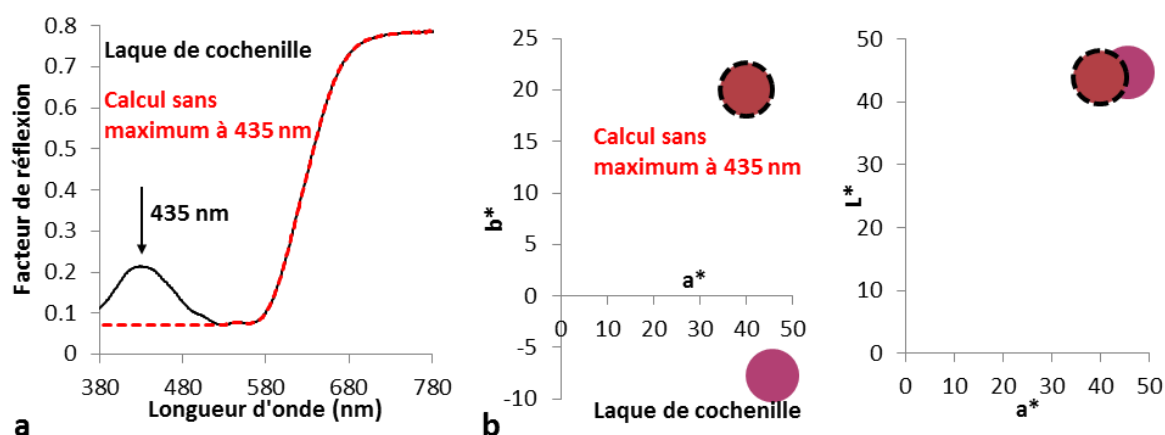


Figure 77. Spectre de réflexion diffuse d'une laque de cochenille déposée sur papier Whatman 1 (courbe continue) et calcul d'une laque "rouge" (courbe pointillée) (a). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (les points sont de la couleur RVB correspondante à la coordonnée) (b).

Selon la littérature (Kirby et al. 2014), le pH au moment de la précipitation, ainsi que le chauffage de la préparation à différentes étapes de la synthèse peuvent influencer sur la couleur finale de la laque obtenue. Les différents essais réalisés n'ont jamais mis en évidence l'influence de ces paramètres sur la forme du spectre. Si le rapport acide carminique/aluminium est constant, une modification du pH ou de la température de précipitation ne modifie pas les caractéristiques spectrales du solide final.

L'inversion de l'ordre d'ajout des ingrédients (l'alun est alors ajouté à une solution basique d'acide carminique et la précipitation est instantanée), comme le décrivent certains auteurs, n'a pas d'influence sur le spectre des laques produites et donc sur leurs couleurs. La nature du composé alcalin utilisé (NaOH ou CaOH<sub>2</sub>), la présence en relativement grande quantité d'autres espèces ioniques en solution qui pourraient co-précipiter avec la laque (KNO<sub>3</sub> et/ou NaCl, à 1 M), ou encore la pureté de l'alun utilisé (produit chimique ou produit naturel) ont également été évaluées. Tous sont sans impact sur la forme spectrale et les nuances colorées résultantes. Enfin, l'influence de la complexation d'autres métaux avec l'acide carminique a également été étudiée. Il est en effet possible de produire des laques de cochenille présentant des caractéristiques spectrales très différentes lorsque du fer ou du calcium sont présents dans la solution d'acide carminique initiale. Les solides obtenus sont de couleur très sombre et très peu saturée (bruns très foncés) (voir Annexe I.1). Ces essais n'ont donc pas permis non plus d'obtenir les modifications spectrales escomptées.

Aucun des paramètres étudiés ne permet donc de produire une laque de cochenille de couleur rouge similaire à celle du Codex Borbonicus.

#### 4.2.6. Mélange rouge « à base » de laque de cochenille ?

Il reste à envisager la possibilité de la présence d'un second composé absorbant dans cette région du spectre. Cette hypothèse est confortée par la possibilité de créer des laques rouges à l'aide d'un autre insecte source d'anthraquinone : le kermès des teinturiers, dont les laques d'alumine présentent elles aussi les trois maxima d'absorbance à 495, 525 et 560 nm (Kirby 1977). En effet, le même protocole de préparation génère des tissus rouges –orangés avec du kermès et des tissus rouges-violacés (comme les laques ici étudiées) avec la cochenille Mexicaine (Cardon 2003c). Il est étonnant que des colorants possédant des spécificités spectrales communes ne produisent pas la même couleur finale. Une explication de ce phénomène vient de la présence supplémentaire de colorants anthraquinoniques jaunes dans les extraits de kermès et qui co-précipitent avec le colorant violet, résultant en un rouge-orangé (Cardon 2003c). Les extraits de cochenille en étant dépourvus, l'ajout d'un autre colorant aux laques de cochenille pourraient donc jouer le même rôle que ces colorants jaunes présents dans les extraits de kermès. Pour la démonstration, un colorant traditionnel mésoaméricain, le rocou, (voir chapitre 1 ainsi que la section 4.5 de ce chapitre) a été utilisé en mélange avec une laque de cochenille préparée au laboratoire (Figure 78).

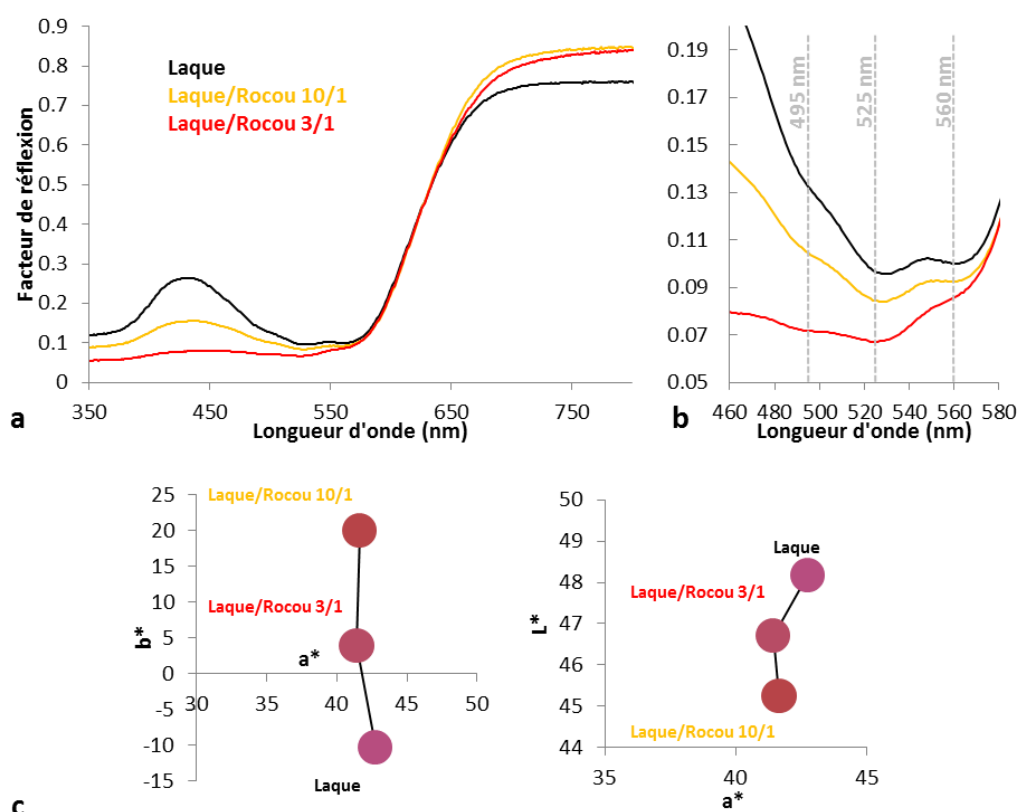


Figure 78. Spectres de réflexion diffuse de mélanges laque de cochenille conventionnelle (aluminium) et rocou, en différentes proportions massique, déposés sur papier Whatman 1 avec de la gomme arabique (a) et (b). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (c) (chaque point de la série est de la couleur RVB correspondant à ces mesures colorimétriques).

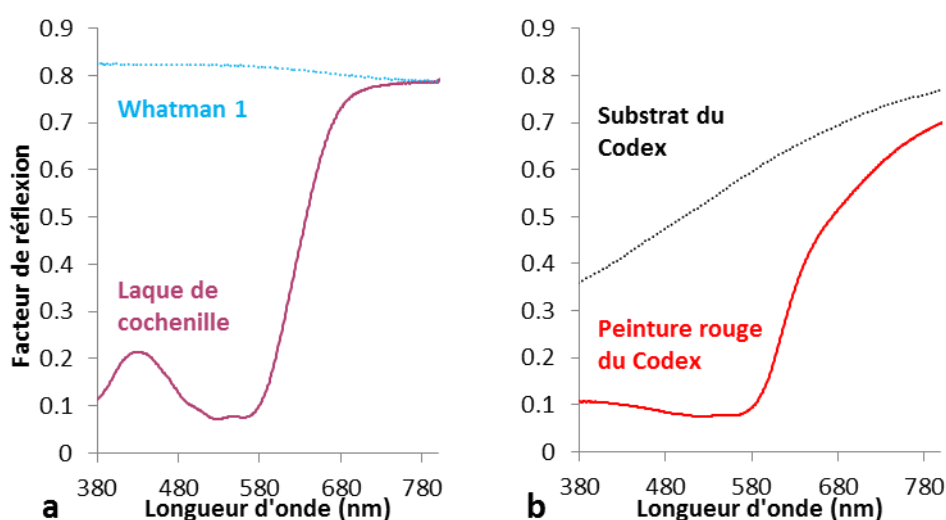
L'ajout d'un colorant jaune-orangé à la laque rouge-violacée donne la correction de teinte attendue (Figure 78 c). Les spectres de réflexion présentent bien l'atténuation progressive du maximum de réflexion de la laque de cochenille à 435 nm avec l'augmentation de la quantité relative de colorant jaune. Cette modification spectrale n'influe pas sur la position ni la forme du bord d'absorption de la laque de cochenille (Figure 78 a), ni sur la détection des motifs spectraux (Figure 78 b). D'un point de vue colorimétrique, l'ajout de rocou s'accompagne d'une augmentation de la valeur  $b^*$ , avec peu d'impact sur les valeurs  $a^*$  et  $L^*$  (Figure 78 c).

Cet essai ne prouve pas que la laque de cochenille des peintures rouges du Codex Borbonicus a nécessairement été mélangée avec du rocou. Il démontre en revanche que la présence d'un tel composé colorant jaune est une explication satisfaisante à l'écart spectral entre la laque de cochenille pure et les peintures rouges du Codex Borbonicus.

#### 4.2.7. Influence du support

Une autre explication à considérer est liée à la transparence de ces couches de peintures. En effet, la laque de cochenille présente un faible pouvoir couvrant. La couleur (et donc les propriétés optiques) de la couche sous-jacente peuvent donc avoir un effet non négligeable sur le spectre de réflexion mesuré sur la couche de laque de cochenille.

Les laques de cochenille produites en laboratoire et les peintures rouges du Codex sont déposées sur des supports possédant des propriétés d'absorption assez différentes, pouvant avoir un impact non négligeable sur les caractéristiques des peintures transparentes qui leurs sont superposées (Figure 79 a et b).



**Figure 79.** Spectres de réflexion diffuse d'une laque de cochenille conventionnelle déposée sur papier Whatman 1 avec de la gomme arabique (courbe violette), et du papier Whatman 1 (courbe bleue, pointillée) (a). Spectres de réflexion diffuse d'une peinture rouge (courbe rouge) et du substrat (courbe noire, pointillée) du Codex Borbonicus (b).

Pour vérifier l'hypothèse d'une influence du substrat sur la couleur apparente des peintures à base de cochenille, l'étude d'une page du manuscrit qui présente deux supports différents est présentée. Sur la page 11 du Codex Borbonicus il existe en effet un aplat de gypse (voir chapitre 2) présentant une apparence plus blanche que le reste du substrat (Figure 80a). La peinture rouge à base de cochenille étant utilisée sur les deux supports, et en partant du principe que le même mélange pictural a été déposé sur toute la page, il est possible de vérifier l'influence des propriétés de réflexion de la couche sous-jacente sur la perception de la couleur des peintures à base de cochenille.

Aucune mesure ponctuelle n'ayant été réalisée sur cette zone particulière, les spectres commentés sont extraits d'une image hyperspectrale de la page (voir chapitre 5). Afin de s'assurer de la représentativité des tendances observées, plusieurs spectres par matériau d'intérêt sont présentés.

Les deux supports possèdent des caractéristiques spectrales différenciables (Figure 80b). Bien que leur allure globale soit la même, le badigeon de correction présente un bord d'absorption de pente plus faible, ce qui se traduit par une couleur moins saturée (plus blanche, moins jaune). Les coordonnées colorimétriques confirment cette observation par une distinction nette des deux groupes de données (Figure 80 c).

En ce qui concerne les peintures rouges, certains spectres de la peinture déposée sur le badigeon présentent en effet un maximum de réflexion vers 435 nm, là où la peinture rouge peinte sur le substrat possède un profil de réflexion plus linéaire et moins intense dans cette zone spectrale (Figure 80b). Ces différences spectrales ont un impact modéré sur les coordonnées colorimétriques associées. Les peintures déposées sur le badigeon ont toutefois en moyenne des valeurs de  $b^*$  plus faible que lorsqu'elles sont peintes sur le substrat (Figure 80 c).

Quoiqu'il en soit, les peintures apparaissent rouges sur les deux supports et présentent bien les coordonnées colorimétriques correspondantes (valeurs de  $b^*$  positives). Un effet de la couleur du support altérant la teinte apparente de la laque de cochenille, s'il existe sur le codex, est mineur, et la peinture utilisée est certainement rouge (valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  positives) avant son application.

Au regard de toutes les mesures réalisées au laboratoire, l'explication la plus probable à la couleur apparente rouge des peintures à base de laque de cochenille détectées sur le Codex Borbonicus est donc la présence d'un second composé colorant absorbant les courtes longueurs d'onde du spectre visible, corrigeant la teinte violacée de la laque pure.

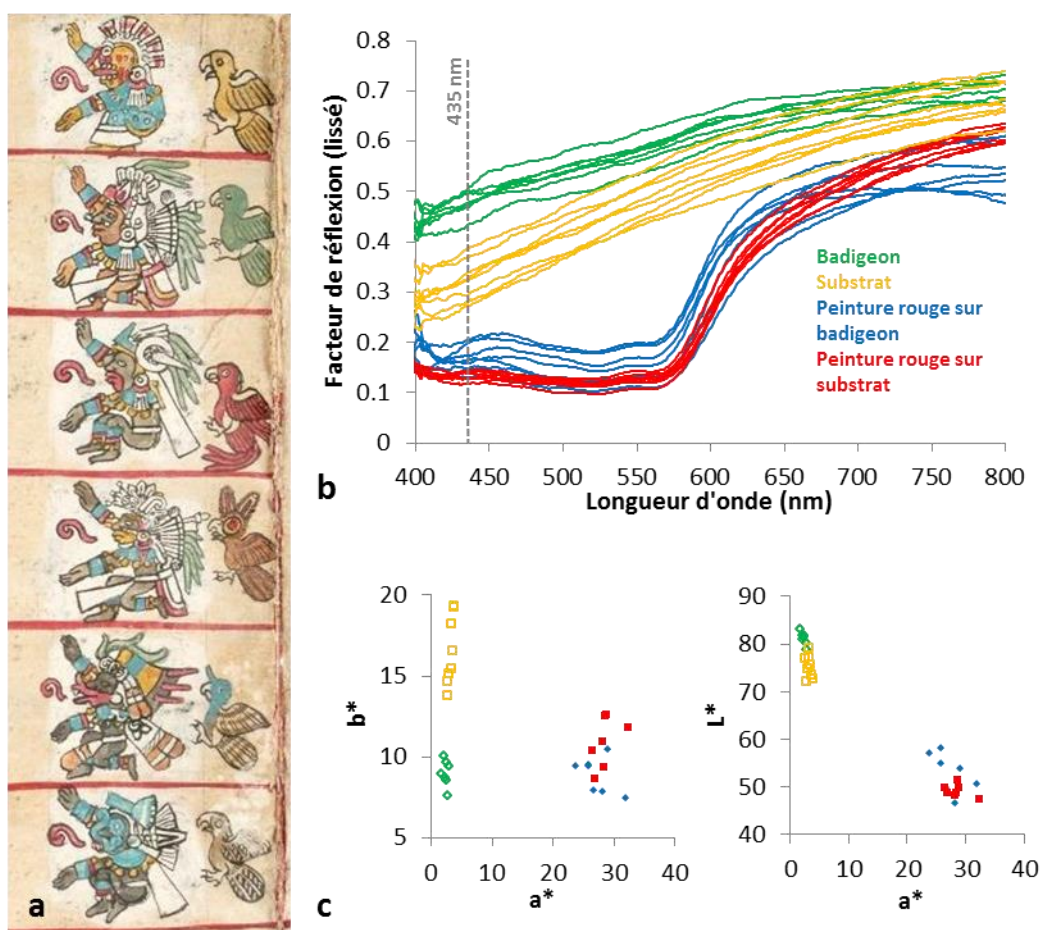


Figure 80. Détail de la page 11 du Codex Borbonicus (a). Spectres de réflexion diffuse (extraits d'une image VNIR, après lissage) du substrat (courbes jaunes), du badigeon de correction (courbes vertes) et des peintures rouges déposées sur ces deux supports (courbes rouges et bleues, respectivement)(b). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (c).

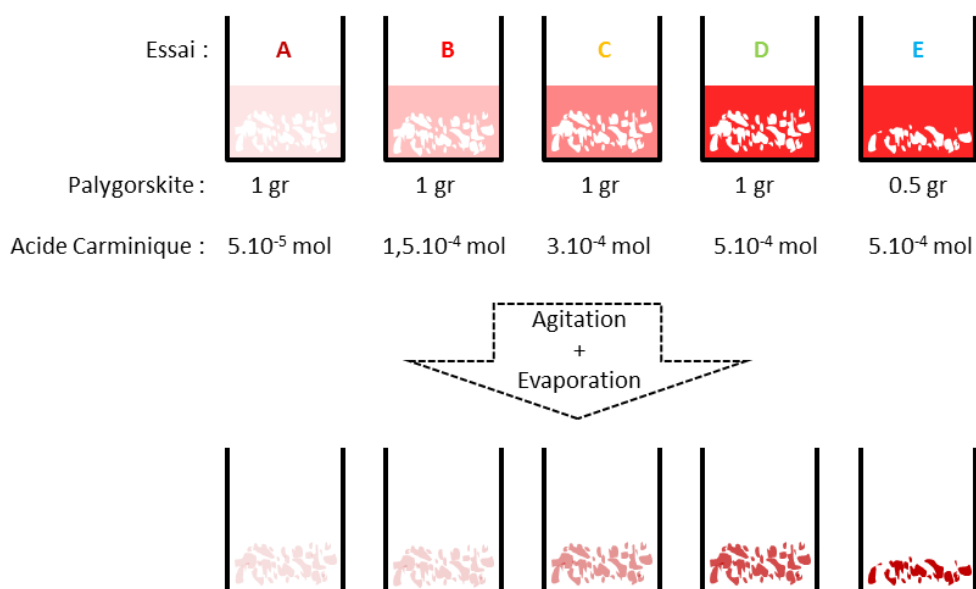
#### 4.2.8. Cochenille et argile

Deux raisons nous amènent à considérer la possible présence d'une argile dans les peintures à base de cochenille. La première est la détection d'un tel minéral dans les peintures brunes de la première partie du Codex Borbonicus (en XRF et en moyen infrarouge, voir chapitre 2), dans lesquelles les spécificités spectrales de la laque de cochenille ont aussi été mises en évidence. Cette association de la cochenille à une argile est également suggérée dans au moins un autre manuscrit, le Codex Féjervary-Meyer (voir chapitre 1 et (Domenici et al. 2014)).

La seconde raison est que les argiles sont souvent des alumino-silicates. Il reste alors à déterminer si les caractéristiques spectrales que nous avons associées au complexe aluminium-acide carminique peuvent également être générées par une préparation de cochenille à base d'argile.

Pour vérifier cette hypothèse, une quantité précise de palygorskite (choisie par analogie avec le bleu Maya) a été mélangée à diverses quantités d'acide carminique en solution aqueuse (voir Figure 81 pour un détail des quantités). La suspension ainsi obtenue a été agitée, puis les mélanges

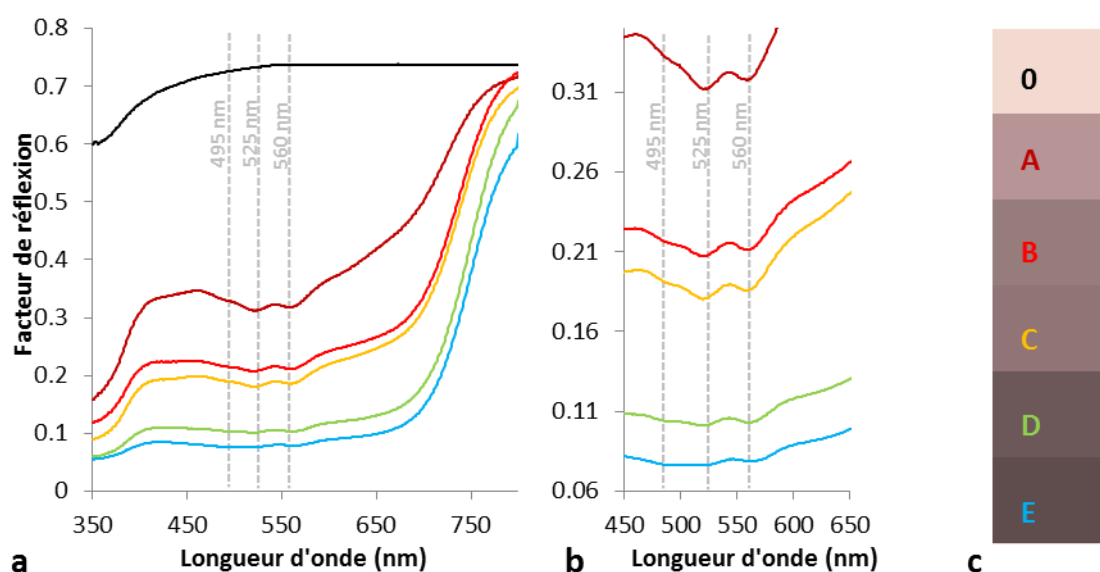
laissés sous hotte aspirante à température ambiante jusqu'à évaporation totale de l'eau présente. Les solides obtenus ont été broyés dans un mortier en agate puis déposés sous forme de couche de peintures. Une peinture d'argile sans acide carminique est également utilisée comme référence.



**Figure 81. Préparation des échantillons palygorskite/acide carminique**

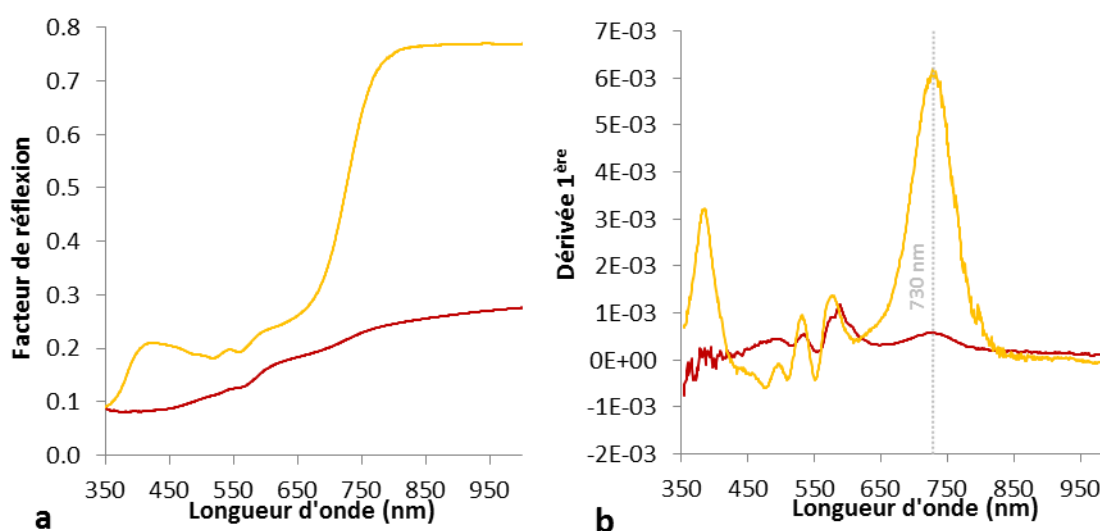
Les mélanges cochenille/palygorskite présentent une allure spectrale encore non caractérisée jusqu'à présent (voir les sections précédentes). Les spectres des couches picturales préparées avec l'argile présentent un bord d'absorption situé entre 720 et 740 nm (Figure 82a). La position aux longueurs d'onde extrêmes du domaine visible (limite infrarouge) de ce bord d'absorption crée une nuance difficilement perceptible par l'œil humain, et résulte en une apparence brune de plus en plus foncée en augmentant la quantité d'acide carminique (Figure 82a, b, et c). Les trois maxima d'absorbance à 495, 525 et 560 nm sont aussi détectés, indépendamment de la concentration (bien qu'ils soient plus difficiles à repérer pour les échantillons très absorbants).

La présence de ces motifs spectraux souligne probablement une interaction entre l'acide carminique et l'aluminium de l'argile. La forme des spectres obtenus laisse également entrevoir la possibilité d'obtenir des couches picturales aux caractéristiques d'absorptions différentes de celles du complexe aluminium-acide carminique (sans maximum de réflexion à 435 nm) et présentant pourtant les motifs à 495, 525 et 560 nm, sans ajout d'un autre composé colorant.



**Figure 82.** Spectres de réflexion diffuse de préparations palygorskite/acide carminique en différentes proportions, mélangées à de la gomme arabique, déposés sur papier Whatman 1 (se référer à la Figure 81 pour le détail des préparations A, B, C, D et E. 0 indique l'utilisation d'argile sans acide carminique)(a et b).Rendu RVB qualitatif correspondant à ces spectres (c).

Une des mesures réalisées dans la peinture brune de la partie I du Codex Borbonicus présente un bord d'absorption positionné à la même longueur d'onde (730 nm) que celui généré par les mélanges acide carminique/palygorskite (Figure 83a et b). Le profil spectral de cette peinture brune pourrait donc être le résultat d'une interaction acide carminique/argile.



**Figure 83.** Spectre de réflexion diffuse d'une peinture brune de la partie I du Codex Borbonicus (courbe brune) et d'un mélange acide carminique / palygorskite déposé sur papier Whatman 1 avec de la gomme arabique (courbe jaune) (a) et dérivée 1<sup>ère</sup> de ces spectres (b).

Par ailleurs, des essais préliminaires ont montré que les caractéristiques spectrales de ce pigment hybride cochenille/argile dépendent de la nature de l'argile utilisée (voir Annexe I.2). L'utilisation d'une argile différente dans le Codex Borbonicus, ou l'ajout d'un autre composé colorant

pourrait peut-être expliquer la plus forte intensité d'absorption observée en proche infrarouge (Figure 83a).

Pour conclure, ces essais de préparations d'acide carminique et de palygorskite ont montré qu'il était possible de produire des solides colorés sans utiliser d'alun. Il existe probablement une interaction entre les deux espèces qui permet de fixer le colorant sur l'argile. Le solide obtenu partage certaines caractéristiques spectrales avec la laque à base d'alun (les maxima d'absorbance) mais possède un bord d'absorption aux plus hautes longueurs d'onde, lui conférant une teinte brune.

#### **4.2.9. Cochenille : synthèse et discussion**

Tous les essais réalisés sur l'acide carminique seul, complexé avec un ou des métaux et précipité sous forme de laque ou de mélanges avec une argile ont révélé des caractéristiques spectrales très variables et très dépendantes de l'environnement chimique de la molécule colorante.

L'acide carminique présente les maxima d'absorbance à 495, 525 et 560 nm lorsqu'il est complexé avec de l'aluminium, sous forme soluble ou précipité en laque d'alumine hydratée. Il les présente également lorsqu'il est mélangé avec une argile. En revanche, lorsque l'acide est non complexé, complexé et précipité avec du calcium ou du fer, ou à de fortes concentrations, les motifs sont absents du spectre ou plus difficiles à distinguer.

L'absence de ces caractéristiques spectrales ne signifie donc pas l'absence d'acide carminique dans la couche de peinture étudiée. Leur présence en revanche peut être liée au complexe acide carminique/aluminium, qui peut éventuellement être extrapolée à la présence d'une laque à base d'aluminium.

Dans les peintures rouges du Codex Borbonicus, les données élémentaires (présence d'aluminium et de potassium) corroborent l'hypothèse selon laquelle de l'alun a été utilisé pour précipiter la cochenille sous forme d'alumine hydratée, générant les motifs spectraux à 495, 525 et 560 nm. Il est également possible que la teinte rouge de ces peintures soit à interpréter comme l'ajout d'une matière colorante jaune/orangé à cette laque qui, utilisée pure, génère des teintes violacées. Si tel est le cas, ce colorant est certainement organique puisque rien dans les données élémentaires ne suggère la présence d'un minéral jaune/orange.

De façon semblable, les peintures orange du codex présentent les maxima d'absorbance associés au complexe acide carminique/aluminium ainsi que la détection d'aluminium et de potassium en analyse élémentaire. La présence d'une laque de cochenille préparée à l'aide d'alun est

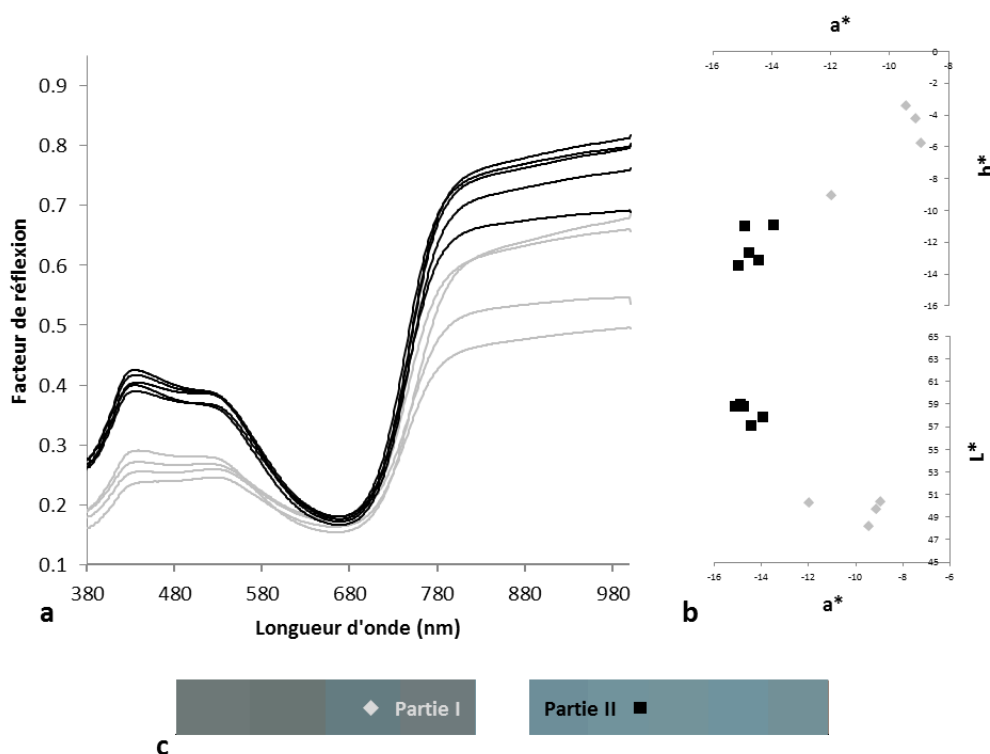
donc probable, certainement mélangée à un colorant organique jaune/orange pour en modifier la teinte.

Dans le cas des peintures brunes de la partie I enfin, la présence d'un bord d'absorption peut être interprétée comme un indice d'une interaction acide carminique/argile. Il vient corroborer les données XRF (présence de silicium) et moyen infrarouge (vibration Si-O) suggérant la présence d'une argile.

### 4.3. Les couleurs du Bleu Maya

#### 4.3.1. Interrogations

Les données analytiques recueillies sur les peintures bleues du Codex Borbonicus indiquent la présence de bleu Maya (voir chapitre 2). Toutefois, l'origine de la différence entre les profils spectraux des peintures des deux parties du Codex Borbonicus n'a pas été identifiée (Figure 84).



**Figure 84.** Spectres de réflexion diffuse des peintures bleues des parties I (courbe grise) et II (courbe noire) du Codex Borbonicus (a). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  associées (b). Rendu RVB qualitatif correspondant à ces coordonnées colorimétriques (c).

L'exemple de la cochenille a montré à quel point les caractéristiques spectrales de colorants dans le domaine visible sont sensibles à de nombreux paramètres de préparation. Il est donc ici légitime de s'interroger : des informations sur le mode de fabrication du (des) bleu(s) Maya du Codex Borbonicus pourraient-elles être révélées par ces caractéristiques spectrales ?

#### 4.3.2. Etat des connaissances

Une présentation générale du bleu Maya et de sa (re)découverte a déjà été donnée au chapitre 1. En guise de bref rappel, le bleu Maya est un pigment hybride constitué d'une argile (la palygorskite) utilisée comme support minéral chromatiquement neutre, colorée par des molécules d'indigotine (extraites de plantes à indigo) qui lui sont fixées par une interaction spécifique.

Par abus de langage la molécule d'indigotine est parfois aussi appelée indigo. Bien que manquant de spécificité ce terme peut aussi être utile lorsque l'état moléculaire du colorant n'est pas exactement connu (Doménech et al. 2009). En effet, la chimie des plantes à indigo est assez complexe et la molécule finale d'indigotine qui colore en bleu est issue d'une série de réactions dont le précurseur dans la plante est la molécule d'indican. Une série de transformations moléculaires (fermentation puis oxydation) aboutit à la formation de la molécule insoluble d'indigotine (Cardon 2003d). Celle-ci peut encore subir des transformations en fonction de son mode de préparation (générant l'indirubine, le déhydroindigo ou le leuco-indigo) (Figure 85). La couleur d'un tissu teint à l'indigo, ou d'une préparation d'indigo telle que le bleu Maya, résulte d'un mélange moléculaire de colorants en proportions variables (dépendantes du mode de préparation).

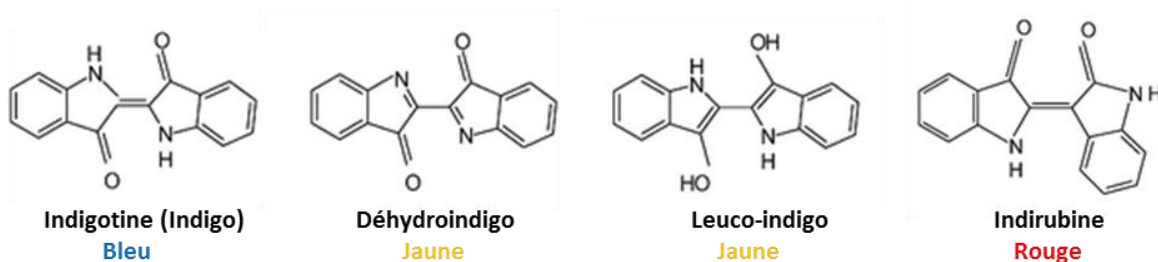


Figure 85. Molécules d'indigotine, de déhydroindigo, de leuco-indigo et d'indirubine et couleurs associées.

Plusieurs protocoles pour produire le bleu Maya en laboratoire ont été proposés. Ils peuvent être divisés en deux groupes, selon que la synthèse s'effectue à sec ou en solution (Sanchez del Rio, Martinetto, et al. 2006). Dans le premier cas, de l'extrait d'indigo (indigotine sous forme solide) est utilisé pur et mélangé à l'argile. La préparation est ensuite broyée puis chauffée (Sanchez del Rio, Martinetto, et al. 2006; Doménech et al. 2011). Dans le second cas, l'argile est ajoutée à une macération de feuilles d'indigo. Les feuilles sont retirées de la solution, qui est ensuite oxygénée par agitation (la couleur bleue de l'indigo apparaît alors). Le solide est récupéré par filtration avant de subir l'étape finale de stabilisation par chauffage modéré (Sanchez del Rio, Martinetto, et al. 2006).

Ces deux procédés sont historiquement plausibles. Les modes d'extraction de l'indigo étaient en effet bien connus en Mésopotamie, mais aucun indice permettant d'établir les étapes

traditionnelles de préparation du bleu Maya n'a été découvert (Doménech et al. 2007). Il est probable que différentes techniques aient été utilisées en fonction du lieu et de l'époque (Doménech et al. 2011). La découverte en contexte archéologique Maya de palygorskite et d'indigo associés à un encensoir à copal suggère l'utilisation possible de la combustion rituelle de copal pour l'étape de cuisson du bleu Maya (Arnold et al. 2008, 2012).

La teinte turquoise particulière du bleu Maya serait attribuable à un déplacement bathochrome des caractéristiques d'absorption de l'indigo lorsque les molécules isolées d'indigotine se lient à la palygorskite (Doménech et al. 2007; Chiari et al. 2007; Reinen et al. 2004; Giustetto 2010; Giustetto et al. 2011; Doménech et al. 2011).

L'étape de cuisson joue également un rôle puisque du déhydroindigo (jaune) se forme lors du chauffage de la préparation. Les paramètres de cuisson influent sur le rapport indigotine/déhydroindigo qui impose la teinte finale (Rondão et al. 2010; Doménech et al. 2009).

Finalement, des mesures réalisées sur des pigments archéologiques montrent que les Mayas maîtrisaient la chimie du mélange indigo/palygorskite au point de pouvoir créer des pigments « bleus Maya » de teinte finale jaune, verte et bleue en jouant sur les proportions du système déhydroindigo/indigo/leucoindigo (Vandenabeele et al. 2005; Doménech et al. 2011).

#### **4.3.3. Variabilité spectrale et colorimétrique du bleu Maya**

Abordons maintenant l'impact des paramètres de préparation du bleu Maya sur les propriétés spectrales de la peinture finale. Afin de limiter le nombre de variables et d'en faciliter le contrôle, il a été décidé d'utiliser premièrement la synthèse « à sec » du bleu Maya. Dans ces conditions, il est plus facile de maîtriser la quantité d'indigo présente dans l'échantillon final de bleu Maya.

Le protocole suivi pour la réalisation des échantillons comprend trois étapes :

- Le mélange par co-broyage de l'argile et de l'indigo (poudre d'indigotine pure) dans un mortier en agate.
- La cuisson de ce mélange (en conditions atmosphériques ambiantes (oxydantes)).
- Le rebroyage du pigment final qui est ensuite mélangé à de la gomme arabique et déposé sur un support cellulosique (papier Whatman 1) sous forme de couche de peinture.

Les paramètres maîtrisés lors de ces étapes sont :

- La nature de l'argile
- La concentration en indigo.
- La température et la durée de la cuisson.
- La quantité de liant mélangé au pigment au moment du dépôt de la couche de peinture.

De nombreux essais ont été réalisés lors de cette étude, les paragraphes suivants en présentent une synthèse. Comme dans le cas des essais sur la cochenille, l'objectif premier était de réaliser des expériences contrôlées et reproductibles afin de comprendre l'influence de différents paramètres, et non de reproduire un mode de fabrication historique. Ici encore, le choix de réaliser les mesures sur des dépôts de peintures vient de la nécessité de se rapprocher de la géométrie des mesures en réflexion diffuse obtenues sur le Codex Borbonicus.

#### **4.3.3.1. Protocole de préparation**

Etant donné le fort pouvoir colorant de la molécule d'indigotine devant celui de l'argile, la concentration en indigo dans le mélange avec l'argile a un fort impact sur la couleur du mélange final. Avant cuisson, les caractéristiques spectrales de l'indigo sont retrouvées à toutes les concentrations testées : un maximum de réflexion à 425 nm et un maximum d'absorbance à 660 nm (Figure 86a). La position de ces motifs est modifiée aux fortes et faibles concentrations, mais elle est relativement constante dans la gamme testée.

La durée de cuisson requise pour obtenir du bleu Maya proposée par Sanchez del Rio est de 5 heures à 190°C (Sanchez del Rio, Martinetto, et al. 2006). Ce protocole a été appliqué aux mélanges indigo/palygorskite mentionnés précédemment (Figure 86a et b). En l'absence d'indigo, l'argile n'est pas affectée par l'étape de cuisson dans la gamme spectrale considérée. En revanche, les caractéristiques spectrales des préparations du mélange indigo/palygorskite sont bien modifiées : un second maximum de réflexion positionné à 525 nm apparaît, quelle que soit la concentration en indigo. Toutefois, l'intensité relative des deux maxima de réflexion (425 et 525 nm) est différente aux faibles (525 nm plus intense) et fortes (425 nm plus intense) concentrations.

Ces transformations sont perceptibles d'un point de vue colorimétrique sur toute la gamme de concentration testée, avec une augmentation des valeurs  $b^*$  et une diminution des valeurs  $a^*$  (Figure 86c et d), soit un « verdissement » de la couleur. La valeur  $L^*$  en revanche est beaucoup moins affectée.

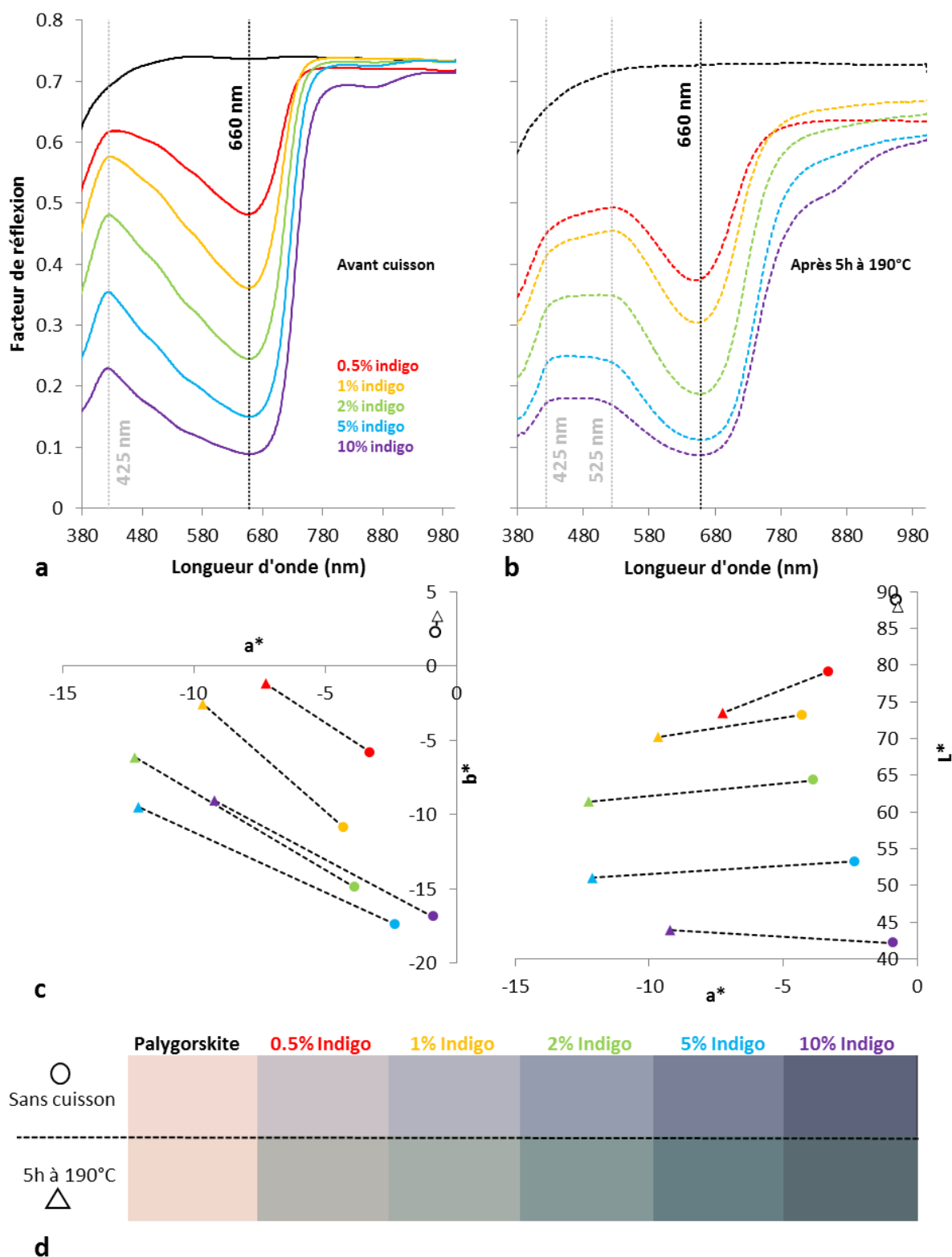


Figure 86. Spectres de réflexion diffuse de préparations de palygorskite et d'indigotine (en proportions différentes) déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec de la gomme arabique, avant (a) et après (b) cuisson à 190°C pendant 5 heures. Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (c). Rendu RVB qualitatif correspondant à ces coordonnées colorimétriques (d).

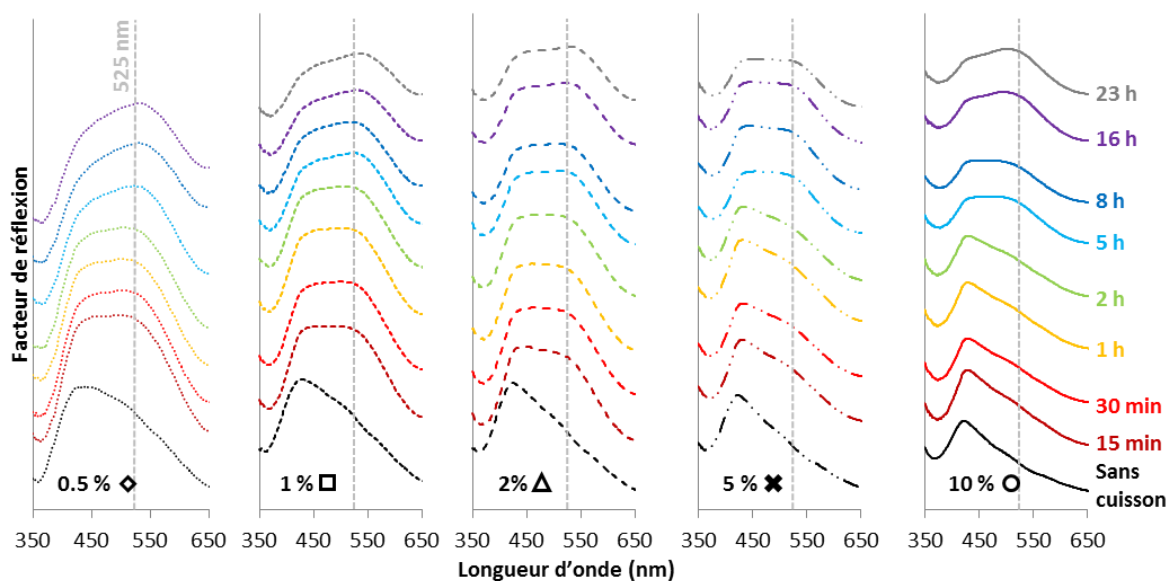
Cette modification spectrale est associée à la production d'un nouveau composé (leuco-indigo et/ou déhydroindigo, voir section 4.3.2) absorbant dans la partie bleue du spectre et

déformant les caractéristiques spectrales du mélange à base d'indigo en générant un second maximum de réflexion apparent.

#### 4.3.3.2. Suivi de la transformation lors du traitement thermique

Un suivi de la transformation spectrale lors de la cuisson à 190°C a été réalisé pour chaque concentration en indigo, afin d'évaluer l'influence de la durée de traitement thermique sur les caractéristiques spectrales et la couleur finale (Figure 87).

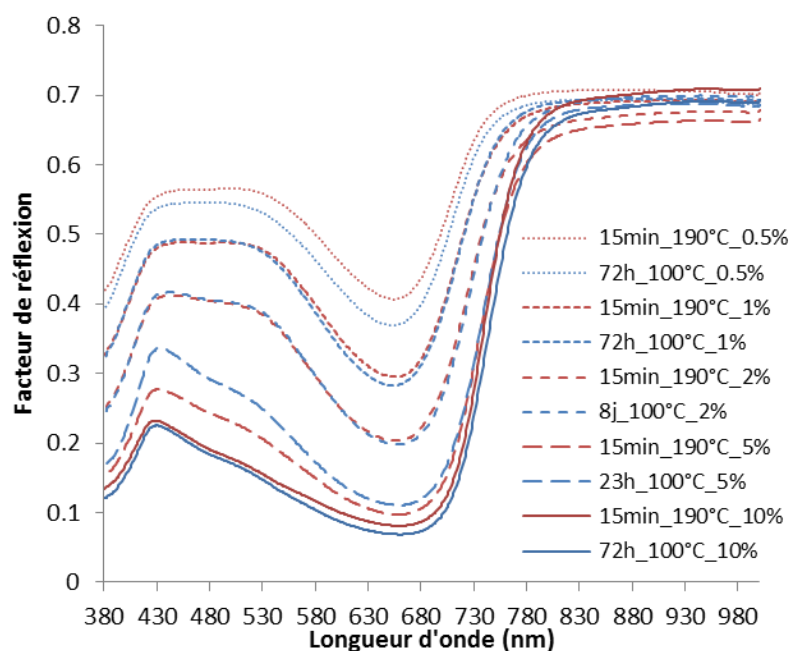
Le maximum de réflexion à 525 nm apparaît progressivement durant la cuisson (Figure 87 a). Sa vitesse d'apparition dépend de la quantité initiale d'indigotine, mais la même transformation est observée dans tous les échantillons. Les mêmes essais ont été réalisés pour une température de 100°C (ils sont présentés en Annexe II.1). A concentration équivalente, la modification a lieu de manière plus lente avec cette température modérée, mais les mêmes allures spectrales sont obtenues.



**Figure 87. Spectres de réflexion diffuse de préparations de palygorskite et d'indigotine (en proportions différentes et pour différentes durées de cuisson à 190°C) déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec de la gomme arabique (les spectres sont décalés en ordonnées pour une meilleure lisibilité).**

La transformation du bleu Maya a donc lieu selon les mêmes modalités aux deux températures testées. Aucun indice spectral n'est révélateur d'une température ou d'une durée de traitement thermique. Au contraire, plusieurs couples température/durée de chauffe peuvent aboutir à la même allure spectrale et donc à la même apparence colorée (voir Figure 88).

D'un point de vue pratique toutefois, une chauffe modérée paraît plus appropriée pour contrôler la nuance qui demande plusieurs heures (voire jours) pour virer au vert, mais nécessite moins de 15 minutes à 190 °C.



**Figure 88.** Spectres de réflexion diffuse de préparations de palygorskite et d'indigotine (en proportions différentes et pour différentes durées de cuisson à 100°C et 190°C) déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec de la gomme arabique. Pour chaque concentration, les deux spectres montrés correspondent aux coordonnées colorimétriques les plus proches entre les deux séries à 100°C et 190 °C.

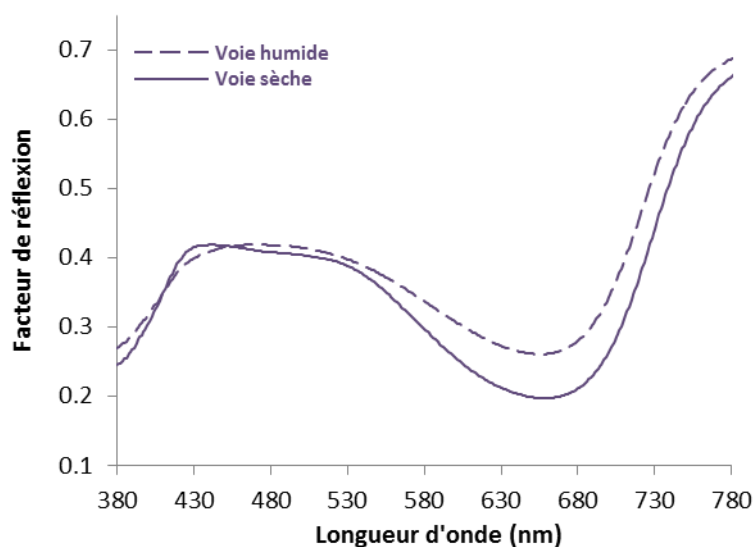
#### 4.3.3.3. Autres paramètres de préparation

Ces premiers résultats permettent d'expliquer une partie de la variabilité spectrale du bleu Maya. Il faut toutefois souligner l'existence d'autres paramètres de préparation qui ont également une influence sur les caractéristiques d'absorption de la peinture finalement produite.

En premier lieu, les échantillons de bleu Maya présentés dans les sections précédentes ont été réalisés par voie sèche. Or, certains auteurs ont également évoqué la possibilité de produire le pigment par voie humide, c'est-à-dire en plongeant l'argile dans un extrait aqueux d'indigo (le colorant n'est alors pas sous forme d'indigotine, voir section 4.3.2), puis en oxygénant la solution par agitation. Le solide obtenu par filtration est ensuite soumis au même traitement thermique que par la voie sèche.

Des essais de production de bleu Maya selon ce protocole ont été réalisés et sont détaillés en Annexe II.2. Les allures spectrales des couches picturales produites à l'aide de ces pigments se distinguent de celles faites de bleus Mayas obtenus par voie sèche (Figure 89). La moins bonne définition des motifs spectraux des échantillons obtenus par voie humide (seul un large maximum de réflexion y est détecté au lieu des deux maxima obtenus par voie sèche) provient probablement de la

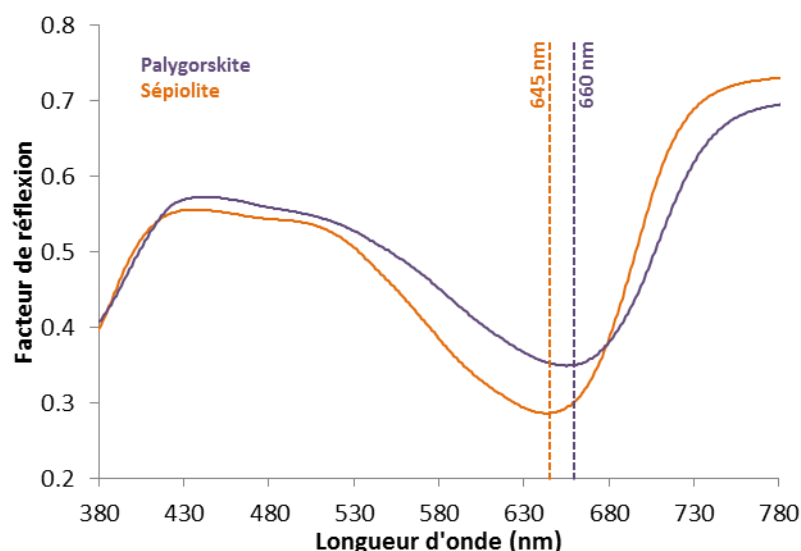
présence d'autres composés (indigoïdes et autres) qui influent sur les propriétés d'absorption finales du pigment.



**Figure 89. Comparaisons de spectres de réflexion diffuses de bleus Mayas préparés par voie de synthèse différente, déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec de la gomme arabique.**

Par ailleurs, l'influence de la nature de l'argile employée a également été testée, par la production de bleus Maya à base de sépiolite (de formule structurale  $[(OH_2)Mg_8(OH).4Si_{12}O_{30}].8H_2O$  (Frost et al. 2001)). Cette autre argile a parfois été utilisée par les aztèques, seule ou en mélange avec de la palygorskite, pour produire du bleu Maya (Sánchez del Río et al. 2007). Nos essais (détaillés en Annexe II.3), ont montré qu'étant donné la nature des bandes d'absorption proche et moyen infrarouge détectées dans les peintures bleues du manuscrit, l'utilisation de sépiolite pure est exclue dans le Codex Borbonicus. En revanche, il a également été montré que dans le cas de mélanges des deux minéraux (1/1), la sépiolite est difficile à mettre en évidence puisque le signal de la palygorskite est largement majoritaire avec les techniques utilisées. Il est donc théoriquement possible que de la sépiolite soit également présente dans les bleus du Codex Borbonicus.

Des essais de production de bleu Maya à base de sépiolite par voie sèche ont donc été entrepris pour évaluer l'influence éventuelle de la nature de l'argile sur les propriétés d'absorption visible du pigment hybride obtenu (voir les détails en Annexe II.4). Le même verdissement a été observé que pour les préparations de bleu Maya à base de palygorskite, bien que la transformation soit plus lente avec la sépiolite. Des décalages de position des motifs spectraux (maxima et minima de réflexion) de 10 à 15 nm en fonction de l'argile utilisée ont été observés (Figure 90). Ces différences sont détectables avant et après l'application du traitement thermique, et génèrent des pigments de couleurs légèrement différentes et en tout cas distinguables d'un point de vue spectral.



**Figure 90.** Comparaisons de spectres de réflexion diffuse de bleus Mayas préparés avec deux argiles différentes, déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec de la gomme arabique.

Devant le faible nombre d'essais réalisés, il est toutefois difficile de conclure à une spécificité des allures spectrales du bleu Maya en fonction de sa voie de synthèse ou de la nature de l'argile utilisée comme support. Ces essais sont préliminaires et devront être confirmés par des études plus systématiques. Par exemple, seules deux sources d'argiles ont été utilisées (une pour chaque argile), et il n'est pas clair à ce stade si des paramètres physiques (distribution de taille et de forme des particules par exemple) n'ont pas plus d'influence sur les variations spectrales détectées que la chimie des argiles.

L'influence non négligeable du mode d'application de la couche picturale analysée a également été mise en évidence (voir Annexe II.5). La concentration en pigment dans le mélange pictural (pigment + liant) a alors bien sûr un effet important sur l'intensité d'absorption globale de la peinture, mais également (dans une moindre mesure) sur la forme des motifs spectraux caractérisés. Cette remarque est importante puisqu'elle souligne que mêmes si les caractéristiques spectrales intrinsèques d'un pigment peuvent être reliées à son mode de production, elles sont également influencées par des paramètres extrinsèques (nature et quantité de liant associé, mélange avec d'autre matières colorantes, etc.) liés à l'application de ce pigment sous forme de peinture.

Enfin la stabilité de ces motifs spectraux dans le temps est encore inconnue, il sera donc important de considérer les processus de vieillissement catalysés par différents paramètres environnementaux (lumière, humidité, température, oxygène) (voir Annexe III.2). De nombreuses expériences restent donc encore à mener pour confirmer les résultats précédents.

#### 4.3.4. Bleu Maya : Synthèse et discussion

Nos essais ont montré la diversité des teintes qu'il est possible de générer en variant les paramètres de préparation du bleu Maya. Voyons maintenant si ces mesures peuvent nous renseigner sur le mode de préparation des bleus Maya du Codex Borbonicus.

Indépendamment des modalités de traitement thermique et du mode d'application des couches picturales (on y reviendra dans les paragraphes suivants), les allures spectrales des bleus Mayas des deux parties du document sont assez semblables entre elles comparativement à la diversité des profils obtenus au laboratoire (voir Figure 91a, à comparer avec les Figure 89a et b). Ainsi, les peintures bleues du codex sont très différentes des essais de production de bleu Maya réalisés par voie humide, et la position des motifs spectraux (qui peut être modifiée par l'utilisation d'argiles différentes) est très similaire entre les deux.

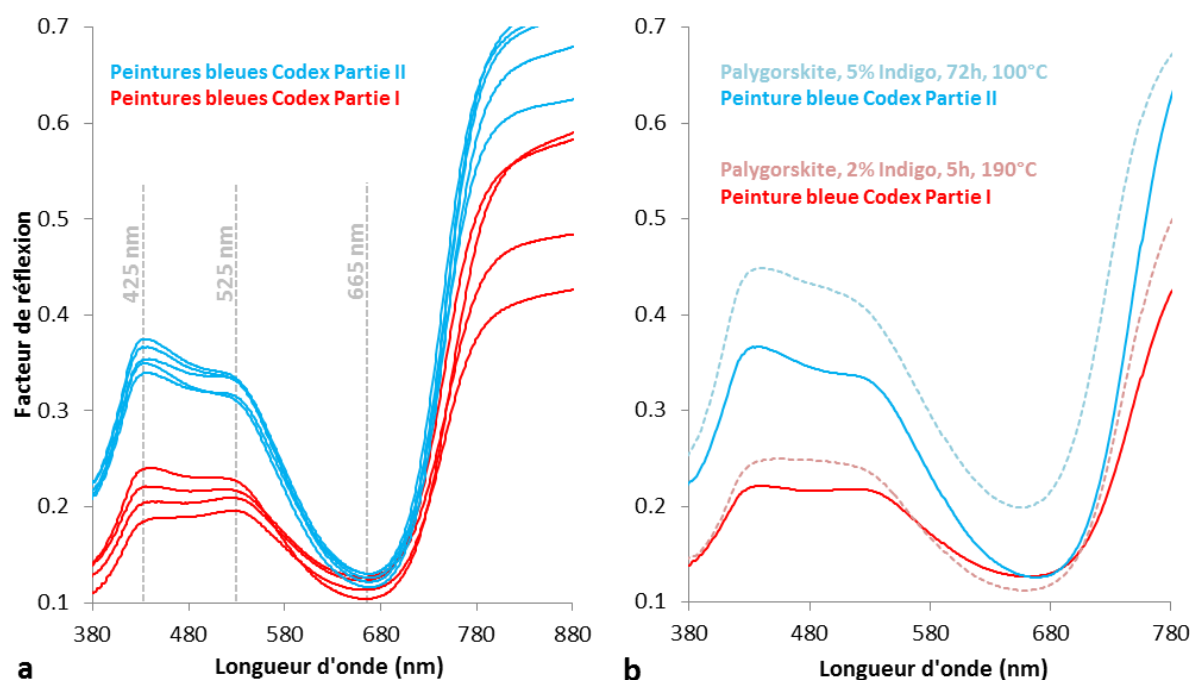
Par ailleurs, il faut rappeler que les peintures bleues de la partie II présentent un aspect opaque très différent de la transparence apparente des peintures bleues de la partie I. L'épaisseur des couches est probablement à l'origine de ce phénomène, et explique peut-être aussi la différence d'intensité évidente entre les profils spectraux des peintures des deux parties. Il est probable que le mode d'application de la peinture et non la synthèse du bleu Maya soit ici en jeu.

Les essais réalisés (voir sections 4.3.3.1 et 4.3.3.2) ont montré que le traitement thermique du bleu Maya induit une transformation spectrale progressive dépendant de sa température et de sa durée. Toutefois, les profils spectraux obtenus ne sont pas spécifiques de la valeur de ces deux paramètres (voir Figure 88). Une forme d'équivalence température/durée a en effet été observée, et l'allure spectrale est liée à une «intensité de traitement thermique» mettant en jeu les deux paramètres.

Dans la première partie du Codex Borbonicus, les deux maxima de réflexion (425 et 525 nm) possèdent une intensité assez similaire, alors que dans la seconde au contraire, le maximum à 425 nm est clairement plus intense ce qui traduit une transformation du pigment moins avancée (Figure 91a).

Pour avoir une idée de l'intensité des traitements thermiques correspondant, ces profils sont comparés avec ceux des échantillons références produits au laboratoire (Figure 91b). La couche picturale présentant la meilleure correspondance avec les peintures bleues de la partie I a été obtenue lors d'une cuisson de 5h à 190 °C, pour une concentration en indigotine initiale de 5%. C'est un traitement thermique assez conséquent puisque cette transformation spectrale n'avait pas été atteinte au bout de 8 jours à 100°C. Dans le cas des peintures de la partie II au contraire, les

meilleures correspondances sont obtenues avec des cuissons de 72h à 100°C et moins de 15 minutes à 190°C (2% en indigo), soit une chauffe beaucoup plus modérée. Il faut rappeler que ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif d'une « intensité de cuisson », puisqu'aucun indice spectral ne permet de fixer une température ou une durée du traitement.



**Figure 91.** Spectres de réflexion diffuse des peintures bleues de la partie I (courbes rouges) et de la partie II (courbes bleues) du Codex Borbonicus (a). Comparaison avec les spectres de réflexion diffuse d'échantillons réalisés au laboratoire (courbes pointillées (b)).

Toutes ces observations semblent montrer que les bleus Mayas utilisés dans les deux parties du Codex Borbonicus sont constitués d'un mélange argileux semblable composé majoritairement de palygorskite, et ont été préparé à sec. Ils diffèrent toutefois par leurs modalités de traitement thermique (plus modéré dans la partie II). A ce stade, il n'est en revanche pas possible de proposer de valeurs de température ou de durée.

Il serait intéressant de continuer l'exploration des variations spectrales au laboratoire d'une part, et d'autre part sur d'autres bleus Mayas historiques provenant d'artefacts géographiquement, chronologiquement et/ou culturellement différents du Codex Borbonicus. Une meilleure connaissance de l'étendue des caractéristiques spectrales des peintures historiques permettrait peut-être alors de faire émerger des spécificités technologiques (associées à un lieu, une époque, etc.) à interpréter à l'aide des essais en laboratoire.

## 4.4. D'autres colorants bleus mésoaméricains

### 4.4.1. Interrogations

La partie II du Codex Borbonicus se distingue de la première par la présence d'une seconde nuance de bleu (appelée « bleu-gris ») en plus de celle obtenue avec le bleu Maya. Cette couche picturale a été caractérisée par une absence de signature élémentaire, qui est interprétée comme l'utilisation d'un colorant d'origine organique exclusivement (voir chapitre 2). Au contraire des peintures rouges et jaunes, aucun indice lié au mode de préparation du colorant n'est détecté. L'utilisation d'un simple extrait organique (par opposition à une laque telle que la cochenille) est donc envisagée. Par ailleurs, une signature spectrale particulière a été mise en évidence en spectroscopie de réflexion diffuse dans ces couches picturales (voir chapitre 2).

Etant donné le nombre relativement limité de colorants organiques bleus cités dans les sources historiques, et la spécificité apparente du signal enregistré, nous nous proposons de vérifier si la nature de l'extrait organique utilisé dans la partie II du Codex Borbonicus peut être identifiée grâce à des mesures sur des échantillons références.

Par ailleurs, une signature Raman correspondant à un extrait de *Justicia spicigera* a été mise en évidence dans les peintures brunes de la même partie du Codex Borbonicus. Cette plante est connue pour avoir été utilisée comme source d'une teinture bleue en Mésoamérique (Cardon 2003a). Pourquoi un extrait de teinture bleue est-il alors présent dans une peinture brune ? De surcroît, l'origine du signal Raman détecté dans l'extrait de *Justicia spicigera* n'a pas été clairement établie d'un point de vue moléculaire (Casanova-González et al. 2012). Puisque l'on se base sur la présence de ce signal pour déduire l'origine botanique de l'extrait de la plante, quelles sont les conditions de détection de ce signal ? Et peut-on l'attribuer à une molécule précise ? Enfin, en spectroscopie de fluorescence, les mêmes couches picturales brunes de la partie II du Codex Borbonicus sont également caractérisées par un maximum d'émission centré vers 630 nm. Cette émission de fluorescence est-elle révélatrice de l'ajout d'un autre ingrédient (fluorescent) ou bien est-elle due à l'extrait de *Justicia spicigera* ?

Les sections suivantes détaillent les mesures mises en œuvre pour répondre à ces interrogations. Dans un premier temps, une étude des caractéristiques spectrales de plusieurs extraits organiques traditionnellement utilisés en Mésoamérique pour produire des nuances bleues sera développée. Etant donné le nombre de questions relatives à ce colorant, le cas des extraits de *Justicia spicigera* sera ensuite traité de manière plus approfondie.

#### 4.4.2. Différentiation des bleus organiques mésoaméricains

Comme il l'a été mentionné dans le chapitre 1, au moins quatre sources végétales de colorants bleus étaient traditionnellement utilisées en Mésoamérique précolombienne :

- Les pétales de la plante *Commelina coelestis*
- Les pétales de la fleur (et/ou la résine, selon les auteurs) de l'arbre *Guaiacum coulteri*
- Les feuilles de la plante *Indigofera suffruticosa*
- Les feuilles de la plante *Justicia spicigera*

Afin de comparer leurs caractéristiques spectrales avec celles des peintures bleu-gris du Codex Borbonicus, des échantillons ont été préparés à l'aide de trois de ces sources potentielles de colorant (malheureusement, aucun spécimen de l'arbre *Guayacum coulteri* n'a été accessible pendant cette étude). Délibérément, ces échantillons n'ont pas été préparés selon des recettes de peintures traditionnelles qui auraient pu impliquer des étapes de préparation plus complexes et/ou l'addition d'ingrédients supplémentaires. Ils représentent une première compréhension des spécificités spectrales de ces colorants bleus traditionnels.

##### 4.4.2.1. Indigotine

L'indigo solide est issu d'un extrait aqueux d'*Indigofera suffruticosa* ayant subis une succession de transformations moléculaires (voir section 4.3.2). Afin de simplifier la préparation des échantillons, l'indigo a été utilisé sous forme de produit pur (l'indigotine), simplement mélangé avec différentes quantités de gomme arabique et déposé sur papier Whatman 1 (Figure 92).

Les spectres de réflexion diffuse de ces dépôts d'indigotine présentent deux motifs spectraux positionnés à 425 nm et 670, aux trois concentrations testées. Le profil radicalement différent de la peinture bleu-gris interdit toute correspondance, l'utilisation d'indigotine sous cette forme (sans préparation spécifique) n'est donc pas à suspecter dans cette couche picturale.

Les principes colorants des deux autres bleus organiques étudiés n'étant pas disponibles en tant que molécules pures, il a été nécessaire de se procurer des spécimens biologiques.

##### 4.4.2.2. *Justicia spicigera*

Le principe colorant bleu extrait des feuilles fraîches de *Justicia spicigera* (aujourd'hui appelé *mohuitli*, *muitle* ou *sacatinta* au Mexique (Baqueiro-Peña and Guerrero-Beltrán 2014)) n'est pas encore identifié. Cette substance chromogène a été baptisée mohintline par Thomas, sans toutefois l'avoir associé à une structure moléculaire (une anthocyane selon Pavon-Garcia (Pavón-García et al. 2011))(Thomas 1866). Il a également mis en évidence l'importance de réactions d'oxydation dans la

formation de la couleur (Thomas 1866). L'existence d'un processus semblable à celui de la formation de l'indigotine a donc été envisagée. Plusieurs études ont toutefois montré l'absence d'indigotine ou de ses dérivés dans les extraits de la plante (Cardon 2003a; Ushida et al. 2005; Terada 2008)(il faut remarquer que la « mohintline » est soluble dans l'eau, contrairement à l'indigotine). Le colorant reste donc à caractériser.

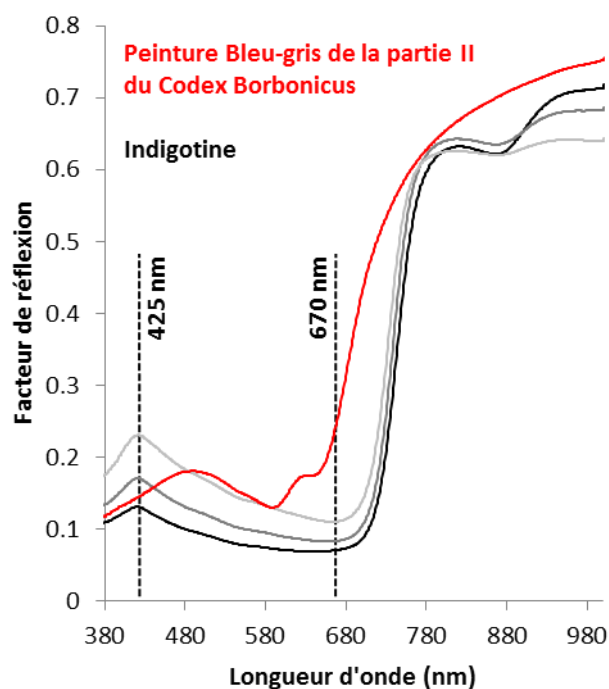


Figure 92. Spectres de réflexion diffuse d'indigotine (a, courbes noires et grises) déposés sur papier Whatman 1 en mélange à différentes concentration avec de la gomme arabique et d'une peinture bleu-gris de la partie II du Codex Borbonicus (courbe rouge). .

Des feuilles de *Justicia spicigera* ont été fournies par le Jardin Botanique Exotique de Menton (Muséum National d'Histoire Naturelle). Lors de la réception des échantillons de feuilles de *Justicia spicigera*, elles ont été séchées afin de faciliter leur stockage et leur conservation, et ont servi pour la première extraction en phase aqueuse. Elles ont été découpées puis extraites dans l'eau distillée à température ambiante et sous agitation. La solution colorée a ensuite été filtrée puis évaporée en conditions ambiantes. Le résidu solide restant après évaporation a finalement été broyé dans un mortier en agate et utilisé comme pigment, mélangé avec de la gomme arabique.

La couleur bleue attendue n'a jamais été observée lors des différentes étapes de préparation de la couche picturale. Au contraire, la solution est devenue brune dès les premiers instants de l'extraction, cette coloration a persisté jusqu'au dépôt du solide sous forme de couche picturale (Figure 93a, b, c et d (haut)).



Figure 93. Différentes étapes de préparation des extraits de *Justicia spicigera* en fonction de l'état initial des feuilles de la plante, sèches (haut) ou fraîches (bas). Produit brut avant extraction (les fleurs orange n'ont pas été utilisées pour l'extraction) (a), extraction en phase aqueuse sous agitation à température ambiante (b), évaporation de l'eau à température ambiante dans un verre de montre (c), dépôt du solide obtenu en mélange avec différentes quantités de gomme arabique sur papier Whatman 1 (d) (les reproductions photographiques ne sont pas calibrées colorimétriquement).

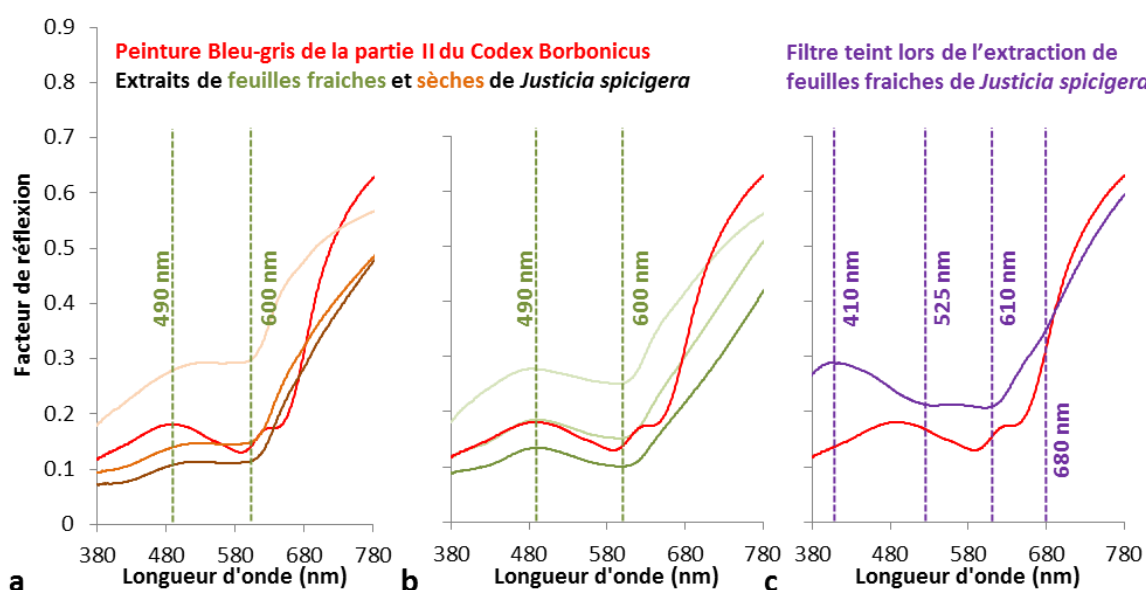
Selon Cardon, qui rapporte un travail de O'Neale réalisé en 1945, une teinture traditionnelle dans les hautes terres du Guatemala s'effectuait à l'aide de branches fraîches de *Justicia spicigera* (Cardon 2003a), ce qui a aussi été constaté par Thomas qui a observé les indiens et métis de la vallée d'Orizaba utiliser les feuilles fraîches de la plante pour obtenir un liquide bleu violet (Thomas 1866).

Une nouvelle série d'échantillons a donc été réalisée à l'aide de feuilles de *Justicia spicigera* les plus fraîches possibles. Dès les premiers instants de l'extraction des feuilles fraîches, la solution prend une teinte rouge, qui vire au bleu-violet au fur et à mesure que la concentration en colorant augmente (Figure 93 b (bas)). La couche picturale obtenue du résidu après évaporation de l'eau est en revanche peu saturée et possède un ton grisâtre très légèrement bleuté (Figure 93 d (bas)). L'état sec ou frais des feuilles utilisées lors de l'extraction change donc grandement la couleur de l'extrait obtenu.

Si l'obtention d'une solution bleu-violet est simple avec des feuilles fraîches en phase liquide, la fixation de cette couleur en tant que peinture est bien plus difficile. Un seul type d'échantillon a

permis de conserver une couleur initiale semblable à celle de l'extrait de *Justicia spicigera* sur support solide, de manière involontaire. Il s'agit du filtre de papier utilisé pour filtrer la solution après l'extraction. Une partie du chromophore s'est fixée au filtre et lui a conféré son intense couleur bleue. La coloration observée au moment de l'extraction s'est toutefois altérée en violet après séchage. Bien que cet échantillon n'ait pas été produit dans des conditions contrôlées, il a toutefois été analysé puisqu'il présente la nuance la plus proche de celle étudiée (le bleu). Cela suggère un mode de préparation spécifique (peut-être l'utilisation d'un mordant ou autre) pour fixer la couleur bleue qui n'a donc pas pu être étudiée dans cette étude

Les profils spectraux associés aux extraits secs et frais de *Justicia spicigera* appliqués sous forme de couches picturales (Figure 94 a et b) présentent des allures semblables, indépendamment de leur concentration. La différence principale tient en l'atténuation du maximum de réflexion (positionné à 490 nm) dans le cas des échantillons préparés avec les feuilles sèches. En revanche, le filtre coloré par l'extrait frais possède une allure assez différente (Figure 94 c) avec un maximum de réflexion positionné aux longueurs d'onde plus faibles (410 nm) et trois maxima d'absorption à 525, 610 et 680 nm.



**Figure 94.** Spectres de réflexion diffuse d'extraits de feuilles fraîches (a) et sèches (b) de *Justicia spicigera* en mélanges avec de la gomme arabique (à différentes concentrations) déposés sur papier Whatman 1, et d'un filtre papier utilisé lors de l'extraction et teints par l'extrait de feuilles fraîches (c).

Ces variations spectrales des extraits en fonction de leur mode de préparation compliquent le potentiel d'utilisation du profil de réflexion diffuse à des fins de caractérisation d'échantillons inconnus. Pour les échantillons préparés à l'aide de feuilles sèches ou d'une solution fraîche d'extrait de *Justicia spicigera*, les profils spectraux sont très différents et génèrent des apparences colorées

diverses, soulignant certainement la complexité du mélange moléculaire à l'origine de ces couleurs. Malgré ces variations spectrales, aucune des préparations de *Justicia spicigera* ne génère toutefois de caractéristiques correspondant à celles des peintures bleu-gris (Figure 94 a, b et c). Cela suggère l'utilisation d'un autre colorant pour cette couche picturale.

La section 4.4.3 portera sur l'étude d'autres caractéristiques analytiques associées aux extraits de *Justicia spicigera*.

#### 4.4.2.3. *Commelina coelestis*

Le principe colorant des pétales de cette fleur n'a pas été caractérisé à ce jour. Toutefois, celui d'une plante similaire (*Commelina communis*) utilisée traditionnellement comme principe tinctorial au Japon a été identifié comme la « commelinine », un complexe supramoléculaire dans lequel 4 ions  $Mg^{2+}$  chélatent 6 anthocyanes et 6 flavones (Figure 95a) (Shiono et al. 2008; Goto et al. 1983; Goto and Kondo 1991; Goto et al. 1979). Etant donné la proximité biologique entre les deux espèces végétales, il est plausible qu'un complexe identique ou similaire génère la couleur des extraits de *Commelina coelestis*.

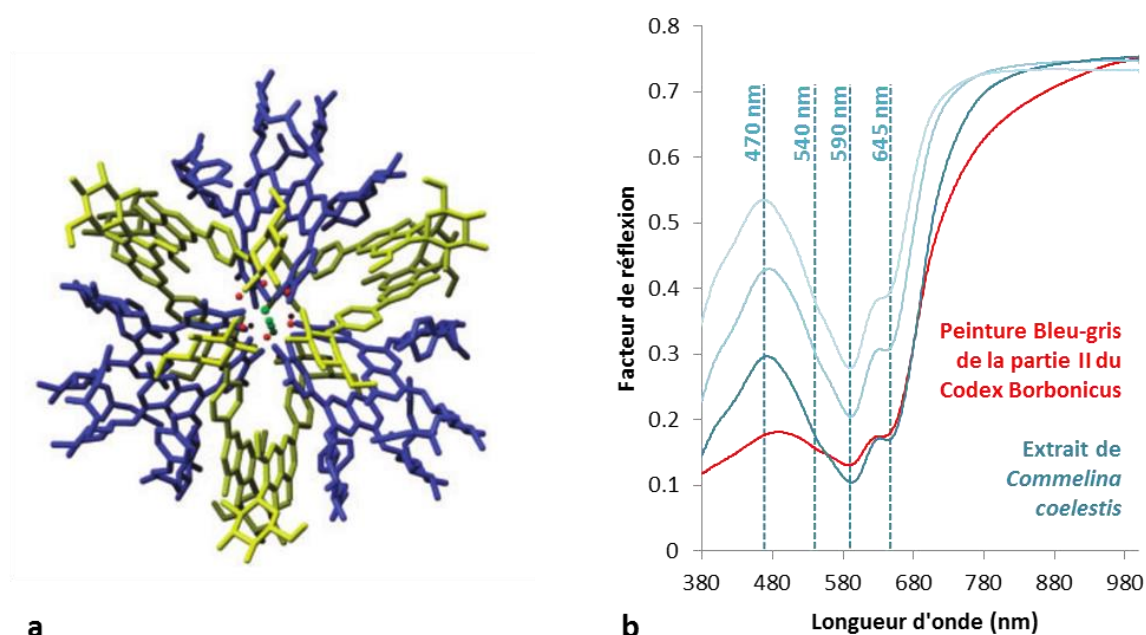


Figure 95. Complexe de commelinine composé de 6 anthocyanes (en bleu), 6 flavones (en jaune), de 4 cation  $Mg^{2+}$  (en vert) et de molécules d'eau (en rouge) (Shiono et al. 2008) (a). Spectres de réflexion d'extraits aqueux de *Commelina coelestis* (courbes bleues) déposés sur papier Whatman 1 à différentes concentrations et d'une peinture bleu-gris de la partie II du Codex Borbonicus (courbe rouge (b)).

Des spécimens de la plante ont été cultivés dans un espace mis à disposition par la graineterie du Muséum National d'Histoire Naturelle. Les pétales ont été collectés quotidiennement pendant la période de floraison des plantes, séchés à température ambiante et extraits dans l'eau

distillée à température ambiante sous agitation. La solution obtenue a ensuite été filtrée et concentrée par évaporation à température ambiante. Le concentrat aqueux a été appliqué directement en tant que « peinture » (la faible quantité obtenue n'ayant pas permis la production d'un résidu solide en quantité suffisante). Il n'a donc pas été nécessaire d'ajouter de gomme arabique à l'extrait.

Le profil spectral de ces dépôts est plus spécifique que celui de l'indigotine et des extraits de *Justicia Spicigera*, et présente une très bonne correspondance avec les caractéristiques d'absorption de la peinture bleu-gris du Codex Borbonicus, indépendamment de la concentration en colorant (Figure 95b).

En conclusion, les trois colorants bleus traditionnels testés semblent différenciables à l'aide de la spectroscopie de réflexion, qui permet de mettre en évidence des profils spectraux bien distincts entre l'indigotine, les extraits de *Commelina coelestis*, et ceux de *Justicia spicigera*. Pour ce dernier, plusieurs spectres différents peuvent être obtenus selon le mode de préparation.

Une analyse d'un extrait de résine et de pétales de fleurs de l'arbre *Guaiacum coulteri* (et éventuellement d'autres sources de colorants bleus non mentionnées dans les sources historiques) serait importante à mener pour s'assurer de la spécificité de chacun de ces signaux. Il faudra également envisager différents modes de production de tous ces colorants pour s'assurer de la stabilité de leurs profils spectraux.

En attendant les résultats d'études complémentaires, il est d'ores et déjà possible d'affirmer qu'il existe une très bonne correspondance spectrale entre les extraits de *Commelina coelestis* et la peinture bleu-gris du Codex Borbonicus.

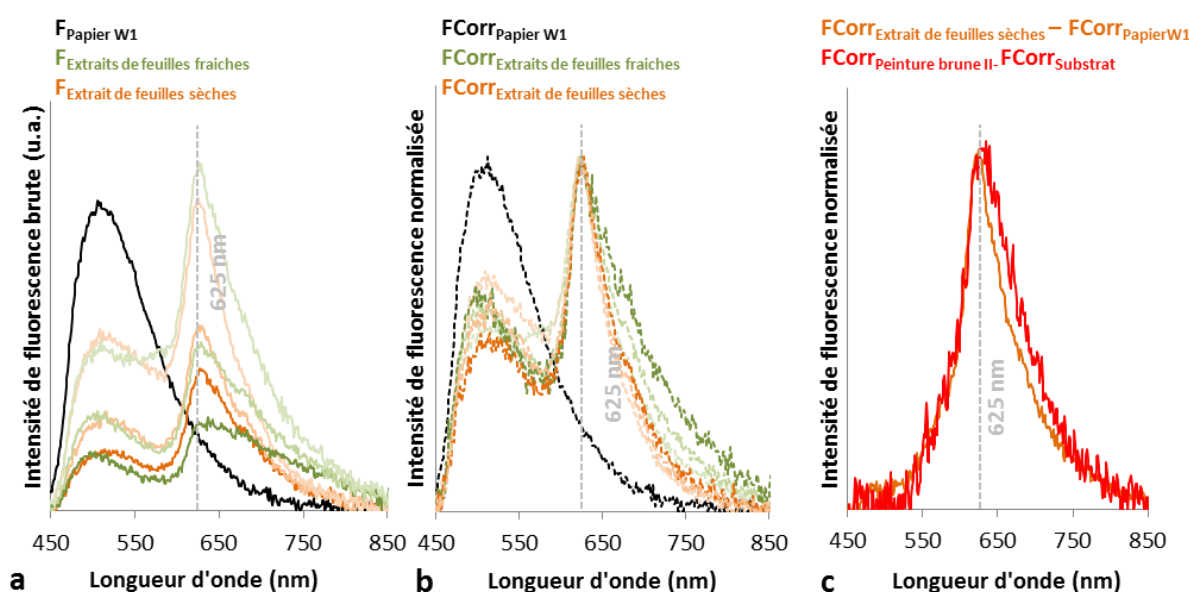
#### **4.4.3. *Justicia spicigera* : autres caractéristiques analytiques**

##### **4.4.3.1. Fluorescence**

Il a été mentionné dans le chapitre précédent que la peinture brune de la deuxième partie du document était caractérisée par une émission intrinsèque qui ne s'explique pas par un effet de transmission de la fluorescence du substrat sous-jacent. Puisque la présence d'un extrait de *Justicia spicigera* est envisagée dans cette peinture par la spectroscopie Raman, il est important d'en connaître les propriétés de fluorescence. Les échantillons dont les spectres de réflexion diffuse ont été commentés dans la section précédente ont donc été soumis aux mêmes mesures de fluorescence que les couches picturales du Codex Borbonicus.

La première observation est que deux bandes d'émission sont détectées, dont la première, aux courtes longueurs d'onde, semble être associée au papier sous-jacent, tandis que la seconde, positionnée vers 625 nm, n'est caractérisée que dans les extraits de *Justicia spicigera*, que les feuilles extraites soient sèches ou fraîches (voir Figure 96a).

Ce second maximum d'émission est systématiquement plus intense que la fluorescence du papier dans cette gamme spectrale, il n'est donc pas possible que ce rayonnement provienne de la transmission de l'émission du papier (voir chapitre 3). Il faut en revanche appliquer la correction de l'auto-absorption (voir chapitre 3). Elle modifie assez peu la forme du spectre de fluorescence, si ce n'est en affinant la bande d'émission des échantillons les plus concentrés (Figure 96b). Les couches picturales colorées par les extraits de *Justicia spicigera* sont donc caractérisées par une émission intrinsèque, dont le maximum est positionné vers 625 nm. Selon Dominguez *et al* (cités par (Baqueiro-Peña and Guerrero-Beltrán 2014)) une fluorescence intense est générée par la molécule de cryptoxanthine I présente dans la plante. Cette molécule est donc peut-être à l'origine de l'émission enregistrée dans les extraits réalisés au laboratoire.



**Figure 96. Spectres de fluorescence à 435 nm avant (a) et après (b) normalisation et correction de l'auto-absorption du papier Whatman 1 (courbe noire) et d'extraits de feuilles fraîches (courbes vertes) et sèches (courbes orange) de *Justicia spicigera* en mélanges avec de la gomme arabique (à différentes concentrations) déposés sur papier Whatman 1. Spectres de fluorescence à 435 nm d'une couche picturale préparée à l'aide d'extraits de *Justicia spicigera* (courbe orange) et d'une peinture brune (courbe rouge) de la partie II du Codex Borbonicus (c). La contribution du substrat et du papier Whatman 1 a été soustraite des mesures.**

Ce fluorophore ne semble pas dégradé lors du séchage des feuilles puisque l'émission est observée aussi bien sur les dépôts d'extraits de feuilles fraîches que ceux de feuilles sèches. Ce maximum d'émission positionné à 625 nm est donc intéressant pour détecter la présence d'un extrait de la plante dans une couche picturale. Il existe d'ailleurs une très bonne correspondance

avec le maximum d'émission caractérisé dans la peinture brune de la partie II du Codex Borbonicus (Figure 96c).

#### 4.4.3.2. Raman

Afin de confirmer les données de la littérature (Casanova-González et al. 2012) et explorer les conditions de détection de la signature Raman associée à cet extrait de plante, les résidus solides issus de l'extraction en phase aqueuse des feuilles fraîches et sèches de *Justicia spicigera* ont été analysés à l'aide d'un microscope Raman inVia (Renishaw) équipé d'un laser à 532 nm.

Les mêmes bandes de diffusion Raman sont mesurées indépendamment de l'état (frais ou sec) des feuilles utilisées lors de l'extraction (Figure 97). Ce profil spectral correspond bien à celui publié par Casanova-Gonzalez *et al* (Casanova-González et al. 2012), ainsi qu'à celui détecté dans les peintures brunes de la partie II du Codex Borbonicus.

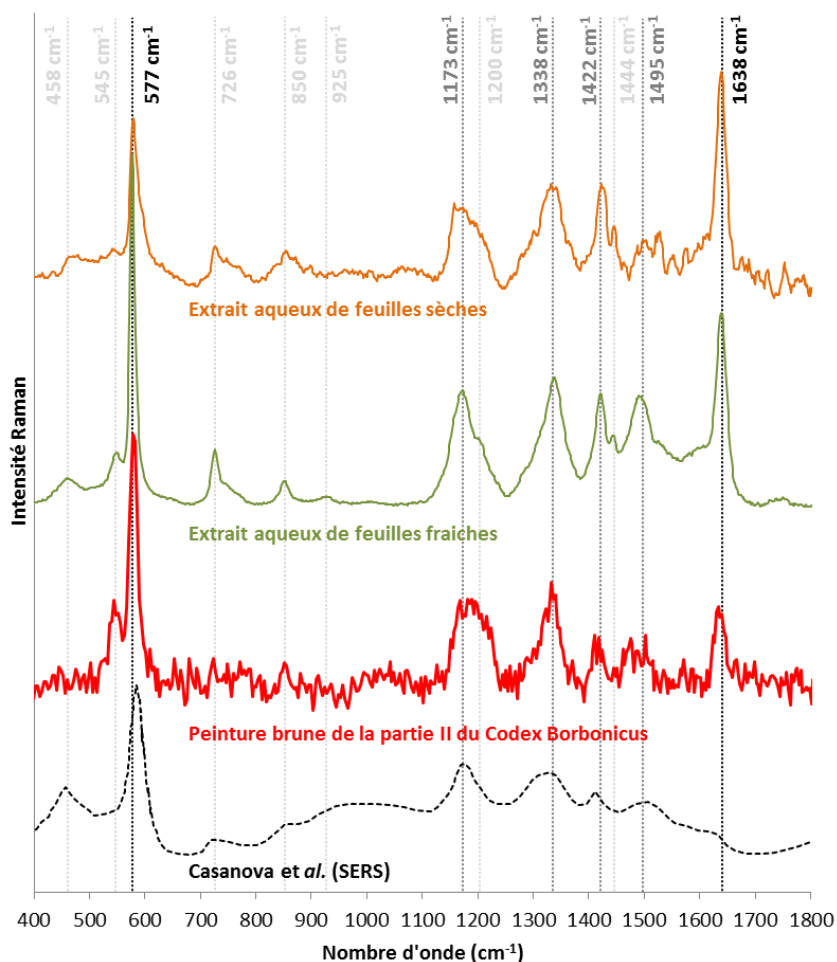


Figure 97. Spectres Raman conventionnel (longueur d'onde d'excitation 532 nm) réalisés sur les extraits solides de feuilles sèches (courbe orange) et fraîches (courbe verte) de *Justicia spicigera* et sur la peinture brune de la partie II du Codex Borbonicus (courbe rouge) (la ligne de base a été soustraite de manière identique pour chaque spectre) et spectre Raman SERS d'un extrait de *Justicia spicigera* (courbe noire pointillée, copiée de (Casanova-González et al. 2012)).

Le rapport signal/bruit est bien meilleur dans le cas des mesures réalisées sur l'extrait de feuilles fraîches. Cette différence est représentative de la plus grande facilité à caractériser le signal dans ces échantillons, qui implique peut-être que la (ou les) molécule(s) responsables de ces bandes Raman se dégrade en partie lors du séchage des feuilles.

Casanova *et al.* ont proposé d'attribuer ce signal à la présence des molécules de kaempferitrine et/ou de quercetine dans les extraits de la plante (Casanova-González et al. 2012). Des mesures ont donc été réalisées sur des poudres de ces composés purs (Figure 98). Certaines des bandes détectées dans l'extrait le sont également dans la kaempferitrine (1173, 1422 et 1638  $\text{cm}^{-1}$  pour les plus évidentes), mais la bande la plus intense du spectre de la kaempferitrine est absente du spectre de l'extrait (et vice versa). Par ailleurs, aucune des bandes Raman les plus intenses de la quercetine ne correspondent à celles de l'extrait. Rien ne permet donc d'attribuer le signal détecté à une de ces deux molécules.

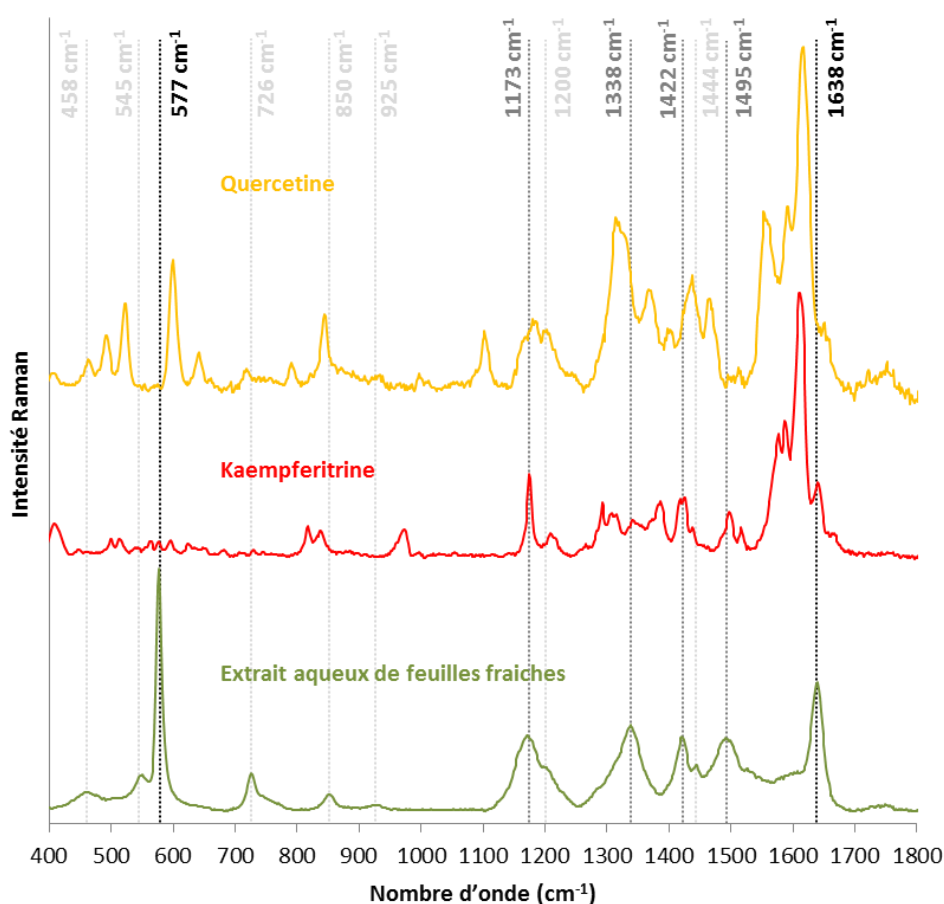


Figure 98. Spectres Raman conventionnel (longueur d'onde d'excitation 532 nm) réalisés sur l'extrait de feuilles fraîches (courbe verte) de *Justicia spicigera* et sur des poudres de quercetine (courbe jaune) et de kaempferitrine (courbe rouge) (la ligne de base a été soustraite de manière identique pour chaque spectre).

Une étude (citée par (Casanova-González et al. 2012) et (Baqueiro-Peña and Guerrero-Beltrán 2014)) a par ailleurs mis en évidence la présence d'allantoïne et de cryptoxanthine dans un extrait de *Justicia spicigera* (dans ce cas, c'est la totalité de la plante, et non uniquement les feuilles qui a été extraite). Les spectres Raman de ces deux molécules sont disponibles dans la littérature et ne correspondent pas non plus au signal détecté dans les extraits des feuilles (Alam and Ahmad 2015; Hoskins et al. 1990). D'autres molécules encore (des dérivés de kaempferol et de  $\beta$ -sitosterol (Baqueiro-Peña and Guerrero-Beltrán 2014)) ont été caractérisés dans la plante mais ni les produits purs dans le commerce, ni les spectres Raman dans la littérature ne sont disponibles pour comparaison. L'origine moléculaire de ce signal n'est donc toujours pas identifiée.

Il est pourtant important de connaître la nature de ce composé et son degré d'occurrence dans divers types de plantes. Son utilisation comme marqueur de la présence d'un extrait de *Justicia spicigera* devra passer par l'évaluation de son degré de spécificité. Quoiqu'il en soit, sa détection dans les extraits de la plante est indépendante de leur mode de préparation.

#### **4.4.4. Colorants bleus : synthèse et discussion**

Dans les conditions testées, il est possible (section 4.4.2) de distinguer les trois colorants bleus étudiés, à l'aide de leurs caractéristiques spectrales en réflexion diffuse dans le domaine visible. Le cas des extraits de *Commelina coelestis* qui possèdent un profil spectral très particulier : 3 maxima d'absorbance à 540, 590 et 645 nm est à souligner. Ce sont précisément les mêmes motifs spectraux qui caractérisent les peintures bleu-gris de la deuxième partie du Codex Borbonicus. En revanche, le degré de spécificité de ce signal de réflexion est encore à explorer pour avoir une idée de son occurrence dans diverses espèces de plantes. Il faut également noter que le cas des extraits de *Justicia spicigera* est encore à approfondir puisqu'une couleur bleue n'a pas pu être obtenue et qu'une grande variabilité spectrale a été observée en fonction de son mode de préparation.

La mention de l'utilisation des fleurs *matlalli* (en Nahuatl) comme source de colorant bleu dans le Codex de Florence, attribuées à l'espèce *Commelina coelestis*, rend toutefois très plausible son utilisation pour peindre les pages de la deuxième partie du Codex Borbonicus.

Par ailleurs, les expérimentations ont montré que la couleur d'un extrait aqueux de *Justicia spicigera* est très dépendante de l'état frais ou sec des feuilles de la plante, qui produit des teintes bleues ou brunes, respectivement. En revanche, bien que la signature spectrale Raman mise en évidence par Casanova *et al* ait été détectée de manière plus intense (meilleur rapport signal/bruit) dans les extraits des feuilles fraîches, elle est également présente dans ceux des feuilles sèches (Casanova-González et al. 2012). Enfin, les extraits de *Justicia spicigera* possèdent une émission de

fluorescence rouge centrée vers 625 nm, et ce indépendamment de leurs caractéristiques d'absorption (liées à l'utilisation de feuilles fraîches ou sèches).

Toutes les données analytiques (réflexion, Raman et fluorescence) caractérisant les peintures brunes de la partie II du Codex Borbonicus s'expliquent donc très bien par l'utilisation d'une préparation de *Justicia spicigera*.

## 4.5. Les colorants jaunes mésoaméricains

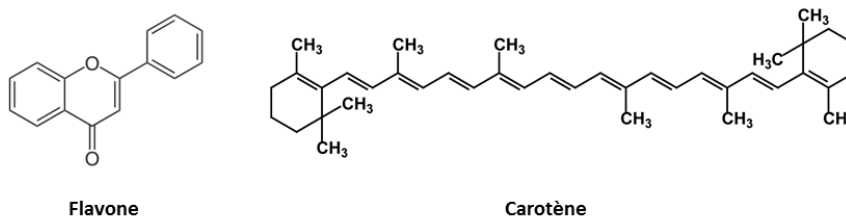
### 4.5.1. Interrogations

Un dernier défi dans la caractérisation des matériaux utilisés pour peindre le Codex Borbonicus est à aborder. Les matières colorantes des peintures jaunes des deux parties du document ont été caractérisées comme des extraits organiques, peut-être préparés à l'aide d'alun. Les données analytiques pour les caractériser sont ténues, aucun signal Raman n'ayant été enregistré, tandis que la fluorescence apparente est due à celle du substrat sous-jacent. Seules les données de réflexion diffuse de ces couches picturales paraissent donc exploitables.

A la manière des colorants bleus traditionnels qui viennent d'être présentés, est-il alors possible de différencier les colorants organiques jaunes mentionnés dans les sources historiques et peut-on attribuer les signaux détectés dans le Codex Borbonicus ?

### 4.5.2. Etat des connaissances

Les sources révèlent différentes plantes tinctoriales dont étaient extrait un colorant jaune (voir chapitre I). Ils peuvent être classés en deux grandes classes de molécules, les flavonoïdes et les caroténoïdes (Figure 99), qui possèdent des caractéristiques spectrales permettant potentiellement de les différencier (Wallert 1995).



**Figure 99.** Molécules de flavone et de carotène, définissant les groupes des flavonoïdes et des caroténoïdes, respectivement.

Buti a caractérisé les compositions moléculaires d'extraits de certaines de ces plantes par chromatographie liquide couplée à un détecteur à barrette de diode et à un spectromètre de masse (HPLC-DAD ; HPLC-ESI-MS/MS)(Buti 2012) (Tableau 16). Le rocou se distingue des autres plantes

(appartenant toutes à la classe des flavonoïdes) par la présence d'un caroténoïde générant sa coloration.

Ces données divergent parfois de celles proposées par d'autres auteurs, comme le souligne Buti. Ainsi la lutéine, un caroténoïde, habituellement associée aux extraits de *Tagetes erecta* (Nalawade and Gajjar 2016; Breithaupt 2004) n'a pas été caractérisée (Buti 2012). De la même façon, les caroténoïdes détectés par Wallert dans les extraits de *Cuscuta tinctoria* n'ont pas été mis en évidence par Buti (Wallert 1995; Buti 2012). Enfin, selon Doménech-Carbo *et al*, la sulfurétine et la maclurine sont également caractérisées dans les extraits de *Cosmos* et de *Maclura tinctoria*, respectivement (Doménech et al. 2014)

| <b>Plante tinctoriale<br/>(nom vernaculaire)</b>                                | <b>Composés détectés<br/>(classe de molécule)</b>                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Maclura tinctoria</i><br>(Bois jaune)                                        | Morine, Kaempférol<br>(flavonoïdes)                                                            |
| <i>Cuscuta tinctoria</i><br>(Zacatlaxcalli) (il n'existe pas de terme européen) | Quercétine, Kaempférol, Isorhamnétine<br>(flavonoïdes)                                         |
| <i>Cosmos sulphureus</i><br>(Cosmos)                                            | Lutéoline (et dérivé glucosidé), Quercétine,<br>Butéine (et dérivé glucosidé)<br>(flavonoïdes) |
| <i>Bixa orellana</i><br>(Rocou)                                                 | <b>Bixine</b><br><b>(caroténoïde)</b>                                                          |
| <i>Tagetes erecta</i><br>(Rose d'inde)                                          | Quercétagétine (et dérivé glucosidique),<br>Patulétine<br>(flavonoïdes)                        |

**Tableau 16.** Liste des composés détectés par HPLC-DAD dans différents extraits de plantes tinctoriales traditionnelles mésoaméricaines dans un mélange eau/éthanol (1/1) (Buti 2012).

Ces divergences pourraient avoir leur origine dans des protocoles d'extraction différents, ce qui souligne l'importance de mettre en œuvre aujourd'hui des protocoles de préparation d'échantillons compatibles avec les techniques traditionnelles de préparation de ces colorants (Buti 2012). Des composés extraits des plantes avec des solvants organiques modernes peuvent ne pas se retrouver dans une teinture traditionnelle.

Par ailleurs, certains composés (kaempférol, quercétine) sont présents dans plusieurs plantes, ce qui complique leur utilisation comme marqueurs d'une origine botanique. Ainsi, la

détection de kaempférol dans une couche picturale pourrait être interprétée comme un extrait de *Maclura tinctoria* ou de *Cuscuta tinctoria*. En revanche, il semble que des mélanges moléculaires spécifiques caractérisent chacune des plantes tinctoriales jaunes étudiées par Buti, qui sont donc en théorie différenciables (Buti 2012).

Finalement, des spectres de réflexion diffuse et de fluorescence de ces différents extraits sous forme de poudres ont également été enregistrés par Buti, qui s'est plus intéressé à comprendre les possibilités de production de « Jaunes Mayas » par la création d'hybride avec des argiles qu'à différencier les différentes sources de colorants (Buti 2012). Il est donc important de réitérer ces analyses en mettant l'accent sur les potentialités de différenciation des colorants en fonction de leurs caractéristiques spectrales.

#### **4.5.3. Caractéristiques spectrales de colorants jaunes traditionnels**

Différentes sources mésoaméricaines probables de colorants jaunes ont été étudiées. L'étendue du corpus de plantes mentionnées dans les sources historiques a été limitée par les possibilités d'accès à des spécimens en quantité suffisante pour en extraire les colorants. Quatre sources botaniques ont ainsi été utilisées : *Maclura tinctoria*, *Cosmos sulphureus*, *Tagetes erecta* et *Bixa orellana*. Malheureusement, une source de colorant potentiellement importante (Wallert 1995), *Cuscuta tinctoria* (le *zacatlaxcalli* du Codex de Florence), n'a pu être étudiée lors de ce travail face à l'impossibilité d'en obtenir des spécimens.

De la même façon que pour les colorants bleus (voir section 4.4.2), la préparation des échantillons a été la plus simple possible afin de limiter le nombre de variables et d'ingrédients mis en jeu dans la production des couches picturales finales.

Des copeaux de bois de *Maclura tinctoria* ont été fournis par Kremer pigment. Une extraction dans de l'eau distillée à température ambiante et sous agitation a été effectuée pendant plusieurs heures. La solution a ensuite été filtrée et concentrée par évaporation.

Des plants de *Cosmos sulphureus* ont été cultivés dans un espace mis à disposition par la graineterie du Muséum National d'Histoire Naturelle. Les pétales ont été collectés toutes les semaines pendant la période de floraison des plantes, séchés et le colorant a été extrait dans de l'eau distillée à température ambiante et sous agitation. La solution obtenue a ensuite été filtrée et concentrée par évaporation à température ambiante.

Les pétales de plants de *Tagetes erecta* en fleurs ont été prélevés et séchés à température ambiante. Afin de tester l'influence éventuelle de la couleur initiale de la plante sur les

caractéristiques spectrales de l'extrait final, des fleurs jaunes et orange ont été préparées séparément selon le même protocole.

Finalement, des graines de *Bixa orellana* ont été fournies par Kremer pigment et le principe colorant en a été extrait en solution aqueuse selon le même protocole que précédemment.

Pour chaque source botanique, une solution aqueuse concentrée de colorant (de concentration [C]) a été obtenue et déposée directement sur papier Whatman 1 (sans ajout de liant). Une succession de dilutions dans de l'eau distillée a également été réalisée pour introduire une source de variabilité commune à tous les extraits et en évaluer l'influence sur les caractéristiques spectrales. Le nombre et l'importance des dilutions varient en fonction de la quantité et de la concentration de la solution initiale.

#### **4.5.3.1. Réflexion diffuse**

Les dépôts réalisés à l'aide de l'extrait de *Bixa orellana* présentent un épaulement créant une discontinuité dans le bord d'absorption de la couche colorée, centré vers 505 nm, détectable indépendamment de la dilution de la solution (voir Figure 100a).

La dérivée première des spectres met en revanche en évidence l'influence de la concentration de l'extrait sur les positions du maximum et du bord d'absorption. La dérivée s'annule à des valeurs différentes en fonction de la concentration (voir Figure 100b). De la même façon, la position du point d'inflexion du bord d'absorption (maximum de la dérivée 1<sup>ère</sup>) est également modifiée en fonction de la concentration (voir Figure 100b).

La position des motifs spectraux révélés par la dérivée 1<sup>ère</sup> est donc trop sensible à la concentration en colorant pour être considérée comme caractéristique d'une origine botanique. Il faut alors plutôt se concentrer sur les motifs visualisés directement sur le spectre de réflexion. La gamme spectrale du proche infrarouge n'est pas présentée puisqu'elle ne présente aucuns motifs associés aux différents colorants.

Les extraits de *Maclura tinctoria* génèrent deux épaulements aux positions indépendantes de leurs concentrations à 420 et 525 nm (voir Figure 101a), tandis que les échantillons réalisés à l'aide d'extraits de *Cosmos sulphureus* et de *Tagetes erecta* présentent des spectres de réflexion diffuse sans caractéristiques spectrales notables (voir Figure 101b et c, respectivement).

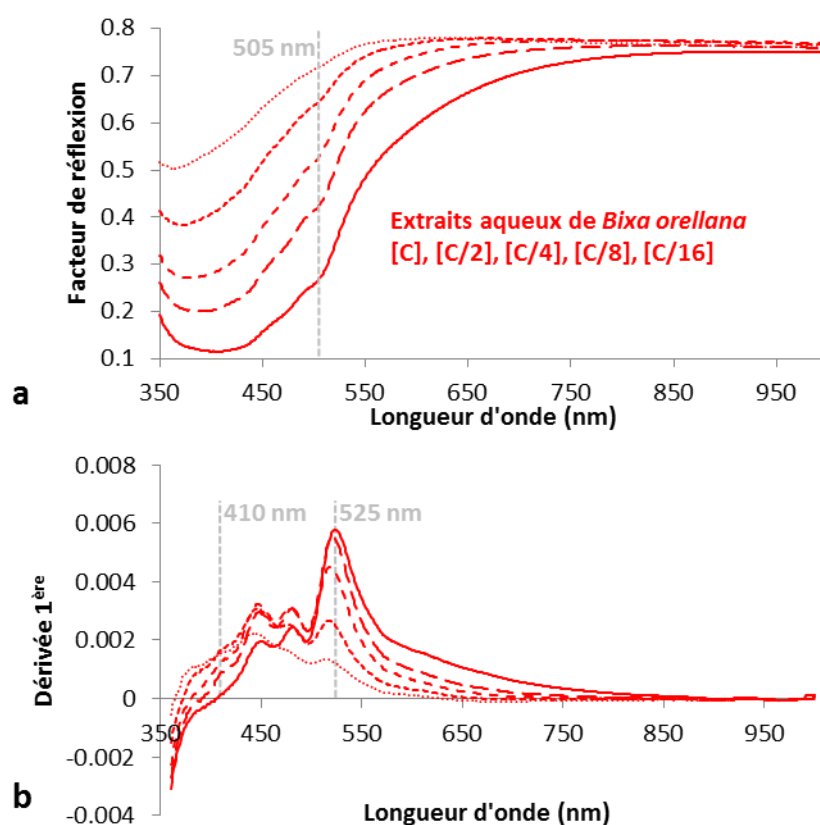
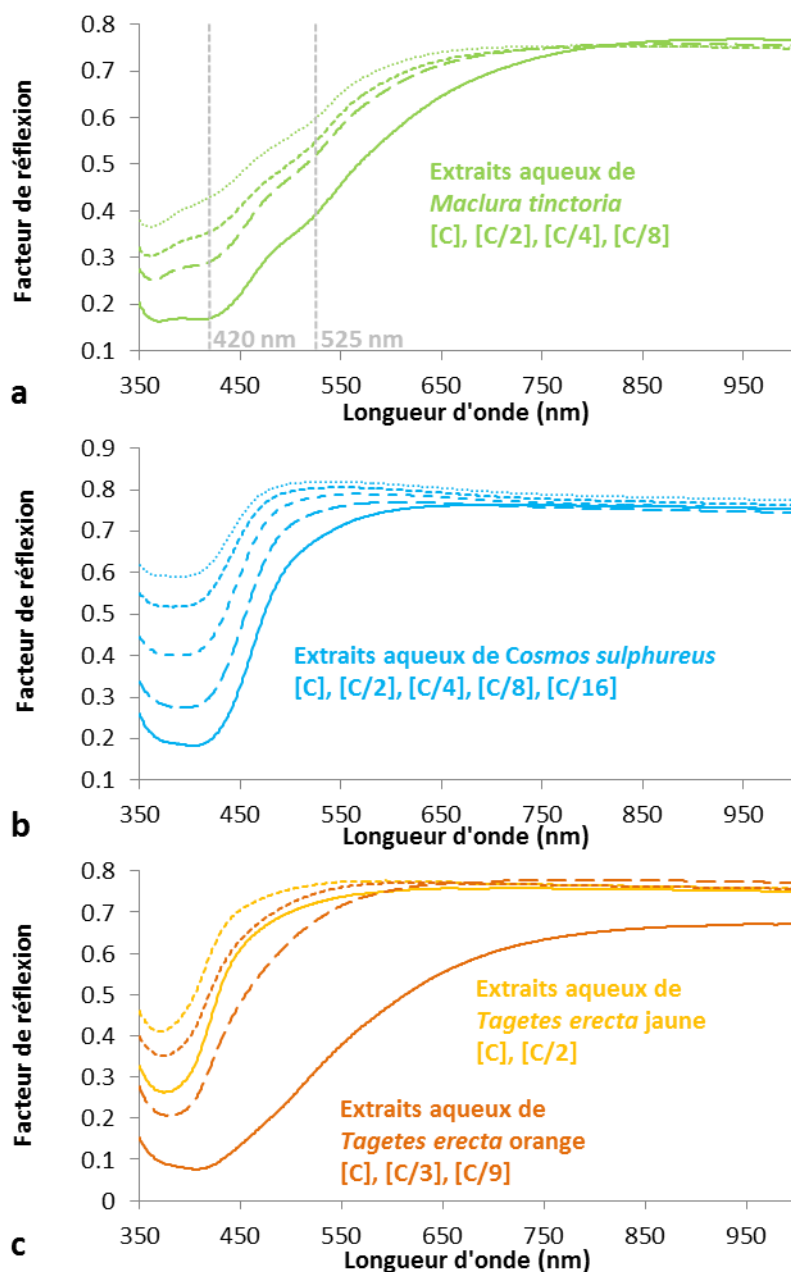


Figure 100. Spectres de réflexion diffuse de dépôts d'extraits aqueux de *Bixa orellana* à différentes concentrations sur papier Whatman1 (a). Dérivée 1<sup>ère</sup> de ces spectres de réflexion diffuse (b).

Plus précisément, dans le cas de *Tagetes erecta*, l'extrait réalisé à l'aide de fleurs orange a permis d'obtenir une solution mère plus concentrée donc plus absorbante. Le dépôt de cette solution se distingue d'ailleurs des autres par un bord d'absorption beaucoup moins franc, qui s'étale tout le long du domaine visible. Toutefois, une fois cette solution diluée, les allures spectrales des dépôts d'extraits de fleurs orange rejoignent celles des dépôts d'extraits de fleurs jaunes. Il semble donc que ces deux couleurs de pétales se distinguent par une quantité de colorant(s) extractible plus grande dans le cas des fleurs orange, bien que le mélange obtenu présente les mêmes caractéristiques spectrales à concentration équivalente.

Cette observation concorde avec celle de Buti pour qui les mêmes composés colorants sont présents dans les deux couleurs de fleurs (Buti 2012). Par ailleurs l'influence considérable de la concentration sur l'allure spectrale d'un extrait coloré organique est ici encore à noter. A ce niveau, il semble donc que les extraits de *Maclura tinctoria* et de *Bixa orellana* présentent certaines spécificités spectrales potentiellement caractéristiques de leur origine botanique. Dans le cas de *Cosmos sulphureus* et *Tagetes erecta* en revanche, vu l'influence de la concentration sur la position des bords et maximum d'absorption, une caractérisation spectrale paraît plus compliquée. Les spectres de ces deux extraits ne présentent qu'un motif commun à tous les matériaux colorants jaunes: un bord d'absorption situé en entre 450 et 550 nm. Toutes ces données concordent avec

celles présentées par Buti (Buti 2012), ce qui permet de confirmer l'indépendance des résultats des différentes variables liées à l'expérimentation (source des matériaux, expérimentateur,...).

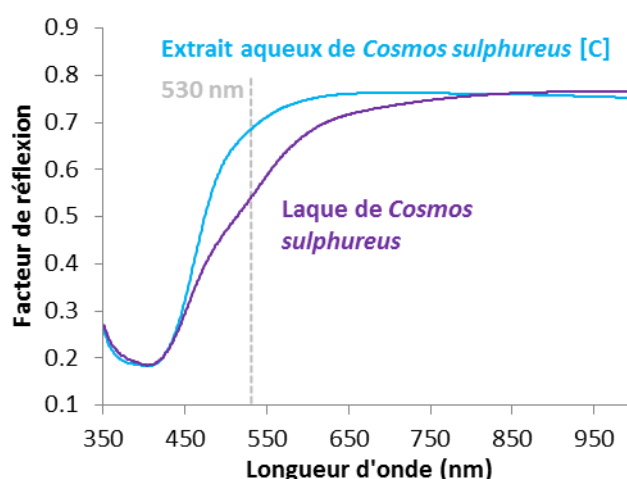


**Figure 101. Spectres de réflexion diffuse de dépôts d'extraits aqueux de *Maclura tinctoria* (a), *Cosmos sulphureus* (b) et de *Tagetes erecta* (c) à différentes concentrations sur papier Whatman 1.**

Puisque de l'aluminium et du potassium ont été détecté dans les couches picturales jaunes du Codex Borbonicus (voir chapitre 2), il est possible que le colorant utilisé ait été préparé sous forme de laque (précipité avec de l'alun). A titre de résultat préliminaire, cette nouvelle variable a été prise en compte dans la préparation d'un des extraits préparés au laboratoire, pour se rapprocher de la composition des couches picturales du manuscrit.

Une laque de *Cosmos sulphureus* (qui correspond à l'extrait aqueux le plus concentré permettant cet essai supplémentaire) a été préparée en suivant le même protocole que pour la cochenille (voir section 4.2.5). Une solution d'alun a été ajoutée à l'extrait aqueux de *Cosmos*, qui a été neutralisée avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (pH7). Le précipité jaune formé a ensuite été séparé de la solution par filtration, puis utilisé comme pigment, mélangé à de la gomme arabique et déposé sur papier Whatman 1.

Déterminer la nature du solide obtenu demanderait d'autres formes de caractérisation (peut-être s'agit-il, comme pour le cas de la cochenille, d'alumine hydratée colorée par un complexe colorant-aluminium), il faut cependant noter que sa formation induit une nouvelle bande d'absorption centrée vers 530 nm (voir Figure 102). Le mode de préparation influence donc fortement l'allure spectrale d'un extrait de plante. Cette modification complique grandement les possibilités de caractérisation à l'aide du spectre de réflexion puisque ce nouveau motif spectral associé à la laque de *Cosmos sulphureus* peut alors se confondre avec celui détecté dans les extraits de *Maclura tinctoria* (525 nm).



**Figure 102.** Spectres de réflexion diffuse d'un dépôt d'extrait aqueux de *Cosmos sulphureus* (courbe bleue) et de laque de *Cosmos sulphureus* en mélange à de la gomme arabique (courbe violette) sur papier Whatman 1.

Pour synthétiser ces résultats, la détection d'un épaulement à 505 nm dans le spectre de réflexion diffuse d'une couche picturale est peut-être marqueur de l'utilisation d'un extrait de *Bixa orellana*, tandis que deux maxima d'absorption à 420 et 525 nm seraient révélateurs d'un extrait de *Maclura tinctoria*. Une absence de motifs spécifiques serait à associer à l'utilisation d'une autre source botanique.

Ces conclusions préliminaires ne sont bien entendu valides que dans le cas d'extraits utilisés sans préparation spécifique (ce qui exclut les laques d'aluminium par exemple), et selon l'hypothèse

supplémentaire ou d'autres colorants traditionnels jaunes absents du corpus ici étudié ne partagent pas ces caractéristiques spectrales.

#### 4.5.3.2. Fluorescence

Il a été démontré que les propriétés d'émission des couches picturales jaunes du Codex Borbonicus n'étaient pas détectables avec le protocole de mesure utilisé (voir chapitre 3). Le degré de spécificité des caractéristiques de fluorescence des différents extraits préparés est toutefois maintenant évalué, afin de vérifier s'il serait possible de différencier les colorants jaunes à l'aide de cette technique.

Considérons tout d'abord le cas des extraits de *Cosmos sulphureus*. Premièrement, l'intensité d'émission caractérisée est bien supérieure à celle du substrat (Figure 103a). Il s'agit donc d'une fluorescence intrinsèque de la couche colorante. Un décalage de la position du maximum d'émission est par ailleurs observé en fonction de la concentration (Figure 103a).

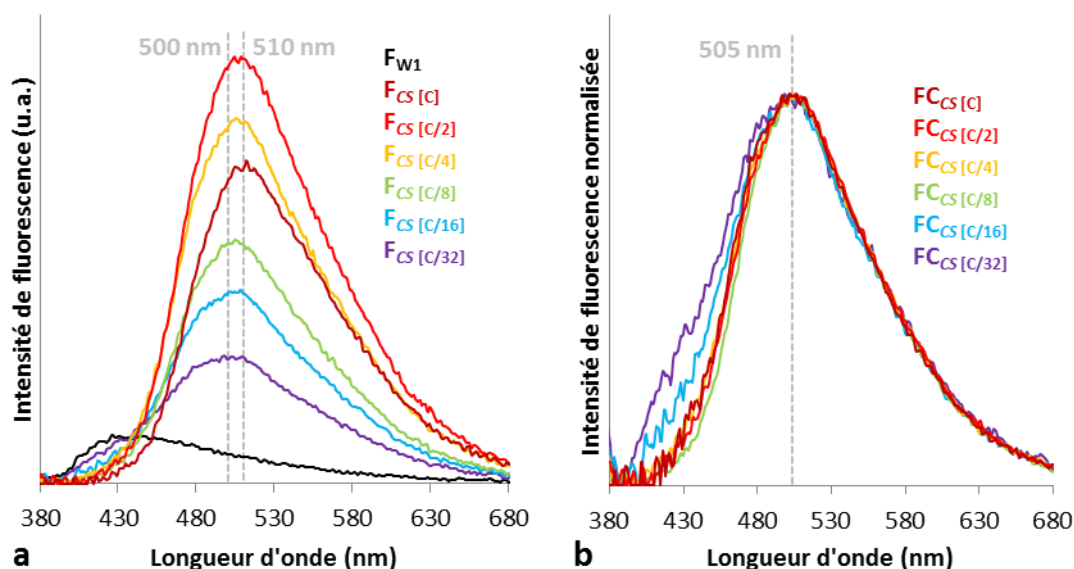
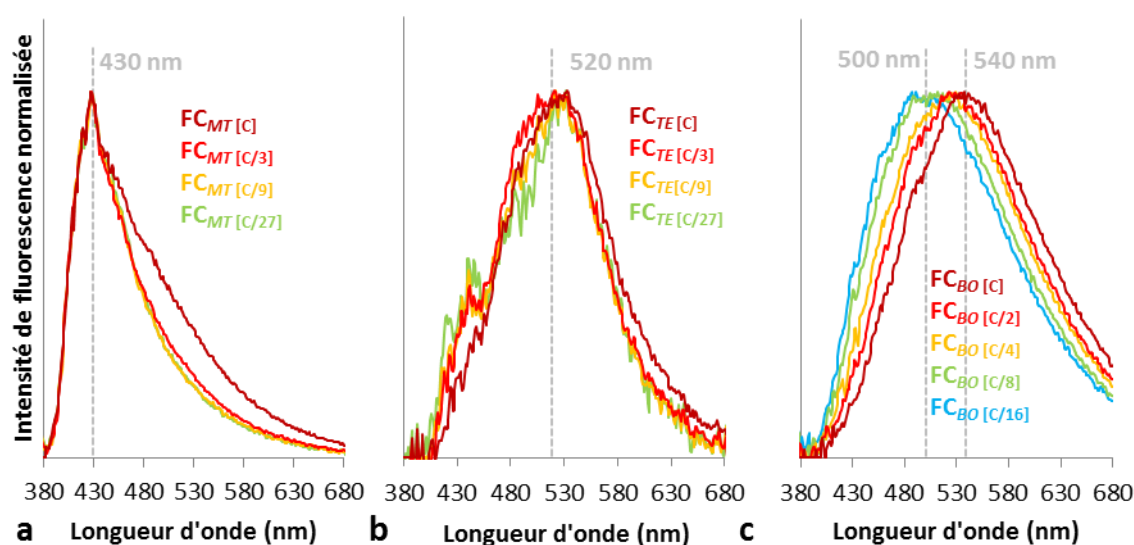


Figure 103. Spectres de fluorescence à 365 nm des dépôts d'extraits aqueux de *Cosmos sulphureus* à différentes concentrations sur papier Whatman 1 (a). Spectres de fluorescence à 365 nm des dépôts d'extraits aqueux de *Cosmos sulphureus* à différentes concentrations sur papier Whatman 1, corrigés pour l'auto-absorption et normalisés (b).

Après correction de l'auto-absorption (voir chapitre 3) et normalisation des signaux, le maximum d'émission est positionné à une valeur stable (505 nm, voir Figure 103b) indépendamment de la concentration. Cette valeur de maximum d'émission paraît alors être un marqueur pertinent pour caractériser un extrait de *Cosmos sulphureus*.

De façon semblable, pour les extraits de *Maclura tinctoria*, le maximum d'émission est positionné aux courtes longueurs d'onde (430 nm), indépendamment de la dilution de l'échantillon, après application de la correction d'auto-absorption (Figure 104a). Etant donné la position du

maximum d'émission corrigé, il est probable que le filtre anti-UV placé devant le détecteur interfère avec la mesure, ce qui explique la forte asymétrie du profil détecté.



**Figure 104.** Spectres de fluorescence à 365 nm des dépôts d'extraits aqueux de *Maclura tinctoria* (a), *Bixa orellana* (b) et *Tagetes erecta* (les extraits des fleurs oranges ont été utilisés ici) (c) à différentes concentrations sur papier Whatman 1, corrigés pour l'auto-absorption et normalisés. En (a) une déformation des spectres probablement liée à une défaillance du capteur (voir chapitre 2) qui se superpose au maximum d'émission détecté à 430 nm.

Malgré des signaux de moins bonne qualité (faible rapport signal/bruit) rendant la lecture des données plus difficile, la fluorescence des extraits de *Tagetes erecta* semblent elle aussi relativement stable après correction (Figure 104b).

En revanche, la correction de l'auto-absorption ne permet pas d'homogénéiser les signaux associés aux extraits de *Bixa orellana* en fonction de la concentration en colorant des dépôts (Figure 104c). La position du maximum d'émission y est en effet beaucoup trop variable malgré la correction (amplitude de 40 nm aux concentrations testées) pour être considérée comme caractéristique.

Puisque les propriétés d'absorption de la couche picturale sont prises en compte dans la correction d'auto-absorption, ce décalage doit avoir une autre origine. Il est possible qu'un processus d'agrégation ait lieu à l'échelle moléculaire, créant des agrégats de taille différente en fonction de la concentration de la solution, et émettant un rayonnement aux propriétés légèrement différentes. Dans une telle situation, il est logique qu'une correction ne prenant en compte que des effets optiques ne soit pas suffisante.

Finalement, en comparant ces spectres de fluorescence à celles proposées par Buti (qui a également pris en compte l'effet de l'auto-absorption), une divergence des résultats est mise en évidence (Tableau 17).

| Plante extraite          | Position des maxima d'émission |                                          |
|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|
|                          | Mesurée                        | Littérature                              |
|                          | ( $\lambda_{exc}=365$ nm)      | (Buti 2012)<br>( $\lambda_{exc}=375$ nm) |
| <i>Cosmos sulphureus</i> | 505 nm                         | 600 nm                                   |
| <i>Maclura tinctoria</i> | 430 nm                         | 570 nm                                   |
| <i>Bixa orellana</i>     | 500-540 nm                     | 615 nm                                   |
| <i>Tagetes erecta</i>    | 520 nm                         | 560 nm                                   |

**Tableau 17.** Comparaison des positions des maxima d'émission caractérisés dans cette étude et par Buti (Buti 2012) après correction de l'effet d'auto-absorption des couches picturales.

Contrairement aux données de réflexion diffuse qui concordaient bien avec celles proposées par Buti, les positions des maxima de fluorescence caractérisées dans chaque extrait de plante sont ici tout à fait différentes. Indépendamment de spécificités instrumentales qui pourraient expliquer ce type de divergence réelle ou apparente (telles que la longueur d'onde d'excitation ou les profils de transmission de filtres utilisés dans les montages expérimentaux), il faut également considérer que le mode de préparation des échantillons (mode d'extraction, nature du support, etc) puisse être l'origine de cette variabilité. Si c'est le cas, il apparaît malheureusement impossible d'associer une propriété d'émission à une origine botanique.

#### 4.5.4. Colorants jaunes : synthèse, discussion et conclusion

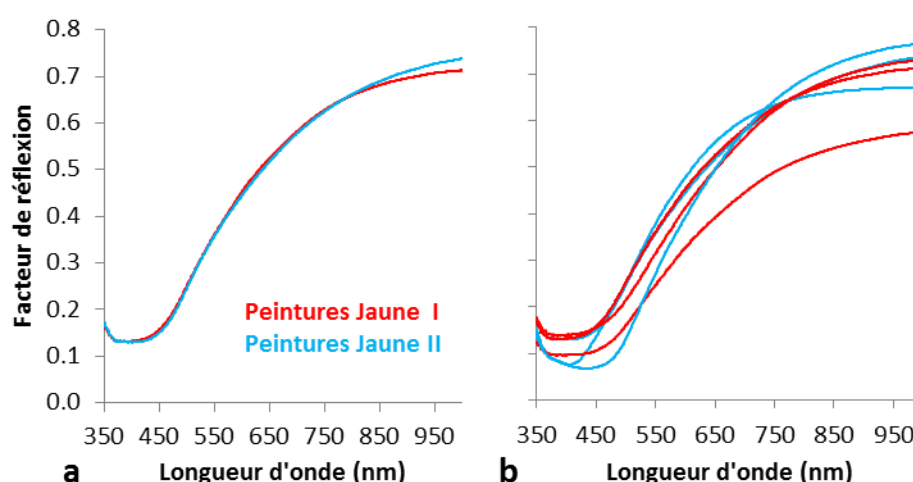
Certains colorants jaunes traditionnels mésoaméricains semblent pouvoir être distingués en spectroscopie de réflexion diffuse. Les extraits de *Maclura tinctoria* et de *Bixa orellana* présentent des particularités spectrales détectables indépendamment de leur concentration. Ces deux sources botaniques sont donc caractérisables et différenciables avec la technique présentée (dans le cas de l'utilisation d'extraits simples et sans mélange avec d'autres composés). De plus, les études de Hocquet et Buti ont montré qu'il était également possible de détecter un extrait de *Cuscuta tinctoria* (non couvert par nos travaux) par la présence d'un épaulement à 510 nm (Buti 2012; Hocquet 2015).

En revanche, les deux autres extraits étudiés (*Cosmos sulphureus* et *Tagetes erecta*) ne présentent visiblement pas de caractéristiques spectrales dans ces conditions, ce qui complique, voire rend impossible, leur caractérisation.

De nombreuses expérimentations mettant en jeu divers paramètres de préparation des couches picturales et de correction des données de fluorescence seraient encore à réaliser pour prendre la mesure des variables influant sur les caractéristiques spectrales de ces extraits tinctoriaux.

Mais il semble d'ores et déjà que malgré quelques spécificités spectrales intéressantes, la différenciation des colorants traditionnels jaunes par spectroscopies de réflexion diffuse et/ou d'émission soit une tâche difficile.

Etant donné l'absence de motifs spécifiques dans les spectres de réflexion des peintures jaunes des deux parties du Codex Borbonicus, il n'est pas possible d'attribuer une origine botanique à ces profils spectraux (Figure 105). On peut simplement noter qu'aucun indice ne dénote l'usage de *Bixa Orellana*, de *Maclura tinctoria* ou de *Cuscuta tinctoria*.



**Figure 105.** Spectres de réflexion diffuse de peintures jaunes des parties I (courbes rouges) et II (courbes bleues) et du substrat du Codex Borbonicus, mettant en évidence leur proximité (a) ou leurs divergences (b).

Il est tentant d'attribuer la correspondance de certains profils spectraux des parties I et II du document (Figure 105a) à une matière colorante commune entre les deux parties. Mais les cas (bien plus nombreux) où les profils divergent et ne partagent ni bord d'absorption ni position de maximum d'absorption seraient alors difficiles à interpréter (Figure 105b). Les variations de quantité de colorant déposé lors de l'application de ces peintures expliquent probablement ce phénomène qui souligne la faible spécificité de ces données spectrales.

Les limites des méthodes d'investigations transportables et non-invasives semblent ici être atteintes pour la caractérisation de colorants organiques jaunes ne présentant pas de caractéristiques spectrales spécifiques. D'autres méthodes d'investigation, telles que celles nécessitant le prélèvement d'un microéchantillon (Raman SERS, et chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse) sont probablement à privilégier pour l'étude de ces matériaux.

## 4.6. Conclusion : Réinterprétation des données du Codex Borbonicus

L'examen attentif des données présentées dans les chapitres précédant et leur confrontation à de nouvelles mesures au laboratoire sur des échantillons références a permis d'éclaircir le champ de leurs interprétations possibles. Toutes les connaissances acquises sur les constituants matériels du Codex Borbonicus peuvent maintenant être rassemblées (Tableau 18).

| Constituant                                                                 | Partie I                                    | Partie II                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| <b>Substrat</b>                                                             | Gypse<br>Polymères végétaux                 | Gypse<br>Polymères végétaux                                          |
| <b>Badigeon de correction</b>                                               | Gypse                                       | x                                                                    |
| <b>Peinture rouge</b>                                                       | Laque de cochenille<br>(+ colorant jaune ?) | Laque de cochenille<br>(+ colorant jaune ?)                          |
| <b>Peinture bleue</b>                                                       | Bleu Maya                                   | Bleu Maya                                                            |
| <b>Peinture jaune</b>                                                       | Colorant organique<br>(+ alun)              | Colorant organique<br>(+ alun)                                       |
| <b>Peinture brune</b>                                                       | Préparation de cochenille et<br>d'argile    | Extrait de <i>Justicia spicigera</i>                                 |
| <b>Peinture orange</b>                                                      | Peinture rouge<br>+ peinture jaune          | Peinture rouge<br>+ Peinture jaune                                   |
| <b>Peinture bleu-gris</b>                                                   | x                                           | Extrait de <i>Commelina coelestis</i>                                |
| <b>Peinture rose</b>                                                        | Laque de cochenille                         | Laque de cochenille<br>+ calcite                                     |
| <b>Peinture mauve</b>                                                       | x                                           | Laque de cochenille<br>+ calcite                                     |
| <b>Peinture verte</b>                                                       | Peinture bleue<br>+ peinture jaune          | Peinture bleue<br>+ peinture jaune                                   |
| <b>Peintures bleue et verte<br/>foncées</b>                                 | x                                           | Superposition de peinture bleu-<br>gris sur peintures bleue et verte |
| <b>Peinture noire</b>                                                       | Noir de charbon                             | Noir de charbon                                                      |
| <b>Peinture grise</b>                                                       | Noir de charbon                             | Noir de charbon                                                      |
| <b>Ecriture des commentaires<br/>coloniaux (XVI<sup>ème</sup> siècle ?)</b> | Encres métallo-tanniques                    | Encres métallo-tanniques                                             |

Tableau 18. Synthèse des propositions d'identification des constituants matériels des deux parties du Codex Borbonicus.

Les deux parties du Codex Borbonicus constituent un ensemble technique homogène, mettant en jeu de nombreux extraits organiques colorants. Le support est constitué d'un aplat fibreux auquel des quantités variables de gypse sont associées. Une laque de cochenille à base d'aluminium compose les peintures rouges, à laquelle est peut-être associé un colorant jaune. Le bleu Maya a été utilisé pour peindre les nuances bleues. L'argile support de l'indigo y a été caractérisée comme de la palygorskite, mais cela n'exclut pas la possibilité de présence de sépiolite en mélange. Un colorant organique, peut-être préparé sous forme de laque d'aluminium, a été utilisé pour créer les nuances jaunes des deux parties du document, et probablement associé aux peintures

rouge et bleue pour créer les nuances orange et verte, respectivement. Enfin, les colorations noires et grises ont été obtenues par l'utilisation de noir de charbon d'origine végétale.

Quelques différences dans le choix des matériaux employés entre les deux parties du document ont également été mises en évidence. Seule la première partie possède des zones corrigées par un badigeon de gypse. La peinture brune y est constituée d'une préparation de cochenille associée à une argile, tandis qu'un extrait de *Justicia spicigera* a été utilisé dans la partie II. Bien que la laque de cochenille soit le principe colorant des nuances roses des deux parties, elle est utilisée seule dans la partie I et combinée à de la calcite dans la partie II. Le mode de préparation (traitement thermique) et d'application (épaisseur) des couches de bleu Maya est également différent entre les deux parties. Enfin, l'utilisation de l'extrait de *Commelina coelestis* pour produire une peinture bleu-gris a été détectée uniquement dans la deuxième partie du document.

Ces quelques divergences techniques s'ajoutent aux différences de composition stylistique des deux parties du manuscrit et confirment sa création en deux étapes visiblement indépendantes. Il reste maintenant à étudier la distribution spatiale de tous ces constituants sur la totalité de la surface du Codex Borbonicus.



## **5. Imagerie : Distribution spatiale des constituants dans le manuscrit**



## 5.1. Introduction

Les chapitres précédents ont montré l'apport des techniques d'analyses transportables et non-invasives pour la caractérisation de couches picturales historiques. Leur caractère localisé implique la sélection de points d'intérêts lors de la mesure, et les résultats de ces analyses sont considérés représentatifs du matériau étudié. Dans le cas du Codex Borbonicus, la majorité des analyses ont été réalisées sur deux pages supposées représentatives de chaque partie du document (pages 6 et 30 pour les parties I et II, respectivement).

Il convient maintenant d'étudier la répartition de ces constituants sur l'ensemble des 36 pages du manuscrit. Au-delà de la question de représentativité des mesures localisées, la visualisation de la répartition spatiale des matériaux caractérisés peut également faire apparaître des informations techniques qui ne sont pas révélées par les mesures ponctuelles.

La solution à ces problématiques est donnée par l'application de techniques d'analyses résolues spatialement. Ce type d'applications instrumentales génère des images numériques dont chaque pixel contient des informations analytiques. Il existe des applications instrumentales pour l'acquisition spatiale de chaque technique ponctuelle utilisée lors de cette étude, que ce soient les spectroscopies de fluorescence de rayons X (Ricciardi et al. 2016; Delaney et al. 2014), Raman (Ropret et al. 2012) et moyen-infrarouge (Rosi, Miliani, et al. 2013).

La spectroscopie de réflexion diffuse possède également une instrumentation spécifique générant des données résolues spatialement, appelée imagerie hyperspectrale. Cette technique est celle qui a été retenue pour l'étude du Codex Borbonicus, étant donné sa facilité de mise en œuvre permettant l'étude de la totalité du manuscrit.

Ce chapitre décrira les diverses possibilités de cartographie des constituants du Codex Borbonicus offertes par l'imagerie hyperspectrale. Un état de l'art est présenté, suivi d'une description des instruments et du traitement de données utilisé dans le cadre de l'étude.

Les résultats d'une première application liée à la colorimétrie des peintures du Codex Borbonicus sont d'abord traités. L'exploration des données spectrales par l'application de procédures statistiques communes ainsi que par une approche guidée donnant des résultats complémentaires est ensuite présentée. Étant donné les spécificités des profils d'absorbance associés, les cartographies des domaines spectraux visible et proche infrarouge sont introduites dans deux sections distinctes.

## 5.2. Etat de l'art

Une image hyperspectrale est un cube de données réunissant pour chaque pixel de l'image deux coordonnées spatiales (x,y) ainsi que des données spectrales dont le nombre dépend de la résolution de l'instrument utilisé.

Considérons d'abord une image monochromatique (en niveaux de gris). Chaque pixel est alors défini par trois coordonnées, les données spatiales x et y ainsi que la valeur z du niveau de gris que l'on peut associer à une valeur de réflexion diffuse à une longueur d'onde donnée (Figure 106a).

Si un capteur permettant de mesurer l'intensité de réflexion relative à plusieurs longueurs d'onde est utilisé, autant de dimensions supplémentaires sont obtenues pour chaque pixel (Figure 106b). Le cube de données ainsi généré peut alors être visualisé comme la superposition de plusieurs images monochromatiques. Les valeurs de réflexion diffuse associée à chacune des bandes spectrales d'un même pixel spatial dessinent une allure spectrale lorsqu'elles sont disposées dans le même repère  $R=f(\lambda)$ . Un tel cube de données est appelé image « multispectrale » dans la littérature.

En augmentant fortement le nombre de bandes spectrales un cube composé de n images est obtenu, ce qui est équivalent à une image unique où chaque pixel spatial contient un spectre de réflexion diffuse à n dimensions (Figure 106c). Le terme « hyperspectral » est alors utilisé, lorsque le nombre de bandes spectrales autorise une bonne résolution des spectres.

En général, une image hyperspectrale est composée de milliers de pixels dans les deux dimensions spatiales et de quelques centaines de bandes spectrales. Les quantités de données impliquées dans cette technique d'imagerie sont donc très grandes (un cube représente typiquement plusieurs giga-octets de données). Lors de l'étude d'une telle image, il est laborieux de consulter une par une chacune des n images ou chacun des  $x*y$  spectres enregistrés. L'assistance d'outils statistiques de traitements des données est donc souvent nécessaire.

Deux catégories générales de routines de traitement peuvent être distinguées. Dans les deux cas, l'objectif est de réduire la complexité des données pour en faciliter la visualisation et la compréhension.

Le premier mode de traitement des images hyperspectrales (Cséfalvayová et al. 2011) considère plutôt le cube de données comme une superposition de n images (correspondant aux n bandes spectrales) dont il faut réduire le nombre.

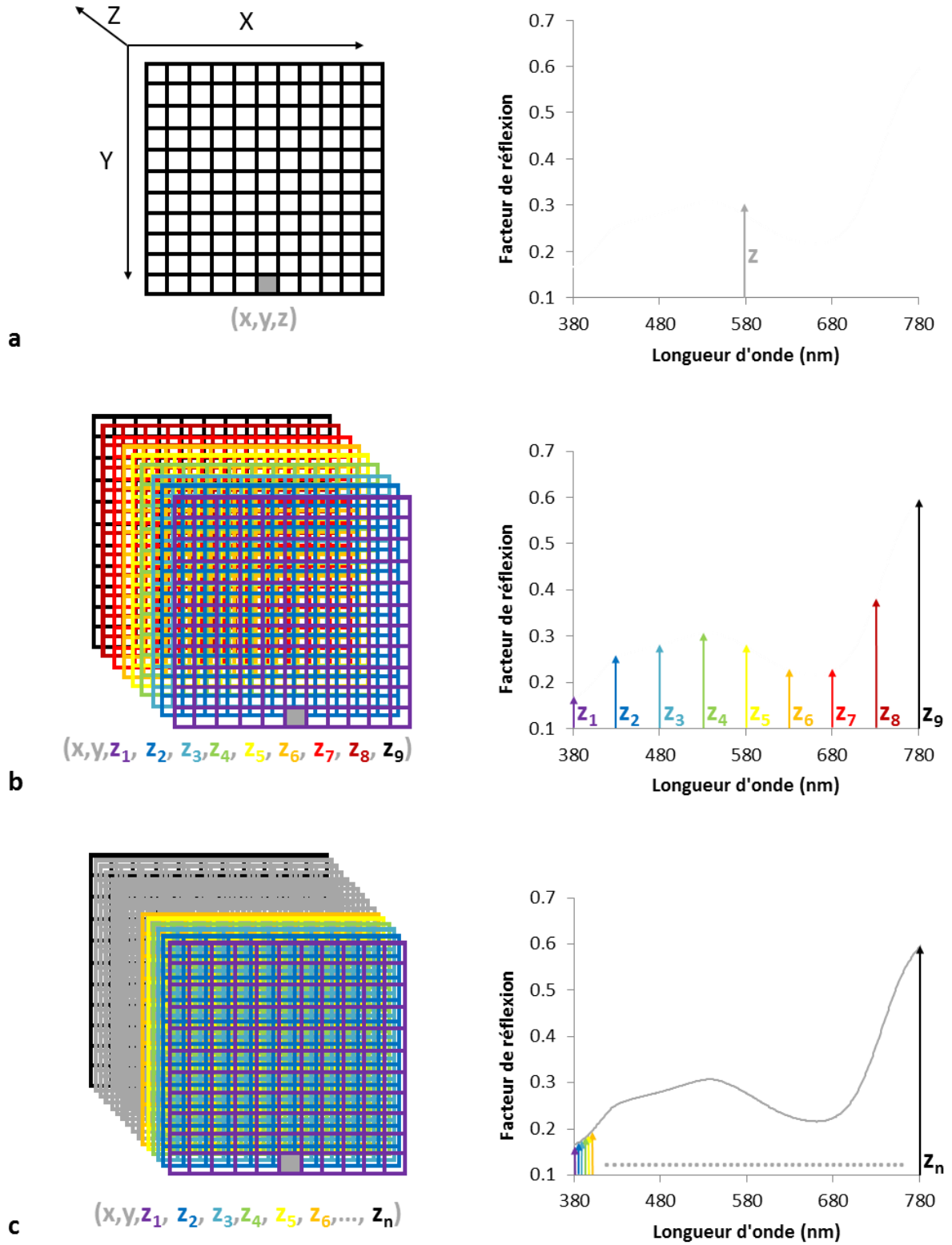


Figure 106. Schématisation d'images à 1 (a), 9 (b) et  $n$  (c) dimensions spectrales (gauche) et de leur contenu par pixel (droite).

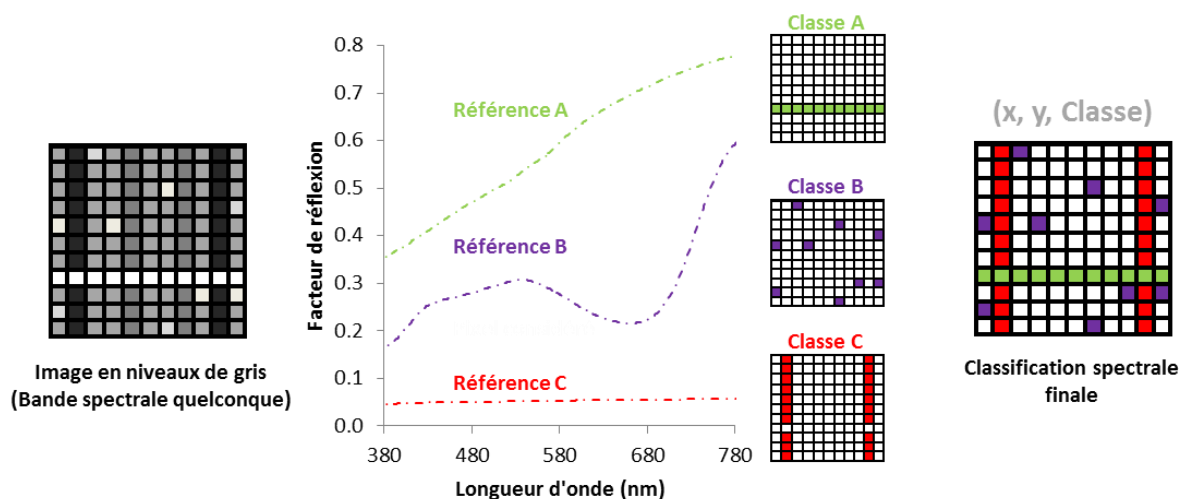
Une réduction statistique de la dimensionnalité des données est alors appliquée en concentrant la variabilité des  $n$  images en un nombre minimal d'images composites. Les analyses en composantes principales (ACP) sont souvent utilisées pour cette opération, les images finalement

obtenues sont alors une représentation en niveau de gris des premières composantes qui représentent au mieux la variabilité des données. Il est également possible de visualiser la répartition des données spectrales de l'image étudiée en fonction de 2 (dans un plan) ou 3 (dans un volume) de ces dimensions synthétiques. Cette représentation permet de détecter des groupes de pixels se différenciant des autres, ce qui peut être associé à une allure spectrale, donc à une composition matérielle différente.

Cette approche présente l'avantage de concentrer en quelques représentations la complexité du cube de données. Le problème principal posé par ce traitement est que les valeurs finales associées aux différents pixels spatiaux sont difficiles à interpréter d'un point de vue spectral et donc compliquées à relier à des spécificités matérielles.

La seconde stratégie consiste à classer les pixels spatiaux en groupes présentant une allure spectrale commune. En général dans le domaine du patrimoine, elle est réalisée de manière supervisée, ce qui implique la définition de spectres de référence. Ceux-ci peuvent être extraits de l'image (référence interne (Delaney et al. 2010)) ou provenir d'une base de données de spectres de matériaux de composition connue (référence externe (Mounier et al. 2014)).

Chaque spectre de l'image étudiée est alors comparé aux spectres de référence et est associé à l'un ou l'autre en fonction d'un indice de proximité. Le résultat final d'un tel traitement est en général une image permettant de visualiser la répartition spatiale des différentes classes spectrales associées à des couleurs choisies (Figure 107).



**Figure 107. Schématisation de la routine de classification spectrale.**

L'intérêt de cette méthode est qu'une partie des nombreuses informations du cube des données est concentrée en une image finale dont chaque pixel spatial est associé à une appartenance à telle ou telle classe, que l'on peut associer à une allure spectrale. De plus, lorsque la

référence utilisée est de composition connue, chaque classe peut être associée à un constituant donné.

Il faut finalement mentionner qu'il est possible d'utiliser une routine hybride (Delaney et al. 2014), dans laquelle une première étape de réduction de la dimensionnalité des données permet de détecter les spectres les plus représentatifs de la variabilité d'une image, qui sont ensuite utilisés pour une classification spectrale (référence interne).

Ces différents traitements ne sont pas équivalents, et le choix du protocole utilisé dépend grandement de l'objectif de l'étude. D'une manière générale, si le but de l'étude est par exemple la visualisation d'un tracé sous-jacent, alors une réduction de la dimensionnalité est pertinente puisque le sens de la cartographie finale importe moins que la visualisation efficace du tracé recherché. Si au contraire on s'intéresse à la distribution d'un matériau précis (associé à une forme spectrale), alors une classification est plus appropriée.

De nombreux travaux utilisant ces techniques statistiques, portant sur l'étude de peintures sur toile, sur panneau de bois ou murales (Comelli et al. 2008; Rosi, Miliani, et al. 2013; Sciutto et al. 2012; Daniel et al. 2015; Dooley et al. 2013; Thoury et al. 2011) et de textes et enluminures de manuscrits (Klein et al. 2007; France et al. 2010; Ricciardi et al. 2009, 2012; Padoan et al. 2004; Mounier et al. 2014; Joo Kim et al. 2011; Mansfield et al. 2002; Attas et al. 2003; Snijders et al. 2016) ont ainsi été publiés dans les 15 dernières années. Les traitements statistiques de ces cubes de données ont permis de visualiser avec succès des dessins préparatoires, des repentis, des couches picturales décolorées, l'utilisation de plusieurs liants ou matières colorantes, ou encore des traitements de restauration récents.

Ce type d'approche statistique appliqué aux données hyperspectrales du Codex Borbonicus sera proposé. Une méthodologie alternative et complémentaire se concentrant non sur les formes globales des spectres de réflexion mais sur la cartographie de motifs spectraux spécifiques sera également détaillée.

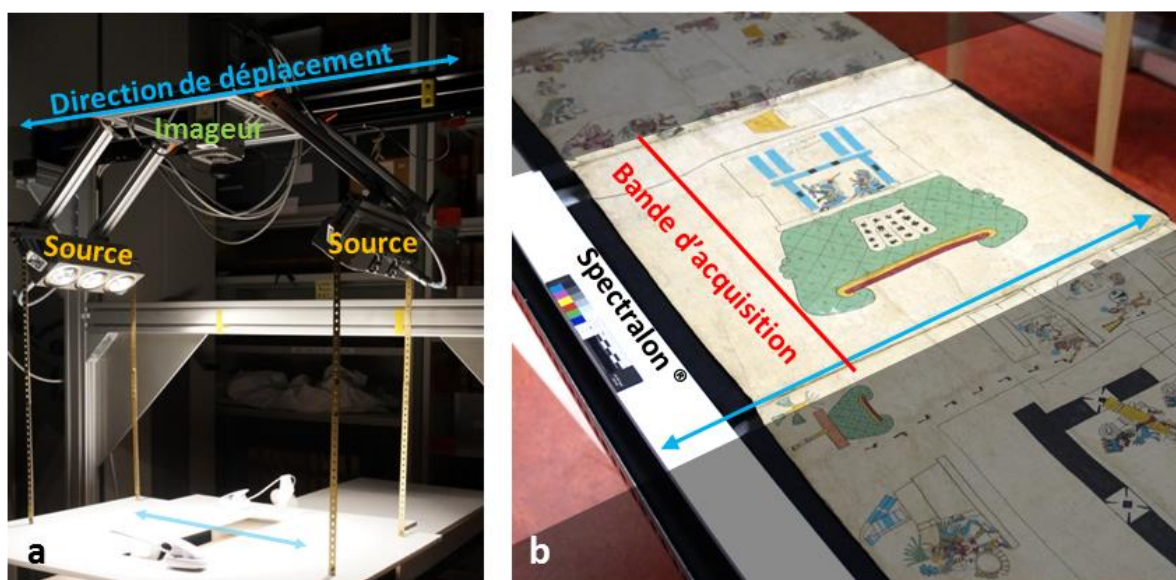
### **5.3. Instrumentation, mise en œuvre et traitement des données**

#### **5.3.1. Instrumentation et acquisition**

Deux imageurs (Specim Corp. (Finlande)) ont été utilisés dans le cadre de cette étude pour couvrir le domaine spectral du visible au proche infrarouge (400-2500 nm). L'imageur visible et très

proche infrarouge (VNIR, de l'acronyme anglophone Visible - Near InfraRed) est le spectrographe ImSpector N10E équipé d'un capteur CCD de 1600 pixels spatiaux et 1200 pixels spectraux, opérant de 395 à 1000 nm. Le système proche infrarouge (SWIR, Short WaveInfraRed) est constitué d'un spectrographe ImSpector N25E équipé d'un détecteur MCT à température stabilisée de 320 pixels spatiaux et 256 pixels spectraux, calibré de 1000 à 2500 nm.

Les deux imageurs fonctionnent en mode « push-broom », ce qui veut dire que les détecteurs mesurent à chaque instant, à l'aide d'un système dispersif, les spectres d'une bande de pixels spatiaux (1600 ou 320 en fonction du capteur), et qu'un déplacement leurs permet de scanner une image. Ils sont donc montés sur une barre motorisée qui permet de diriger le faisceau d'acquisition verticalement vers le bas et de scanner horizontalement (Figure 108).



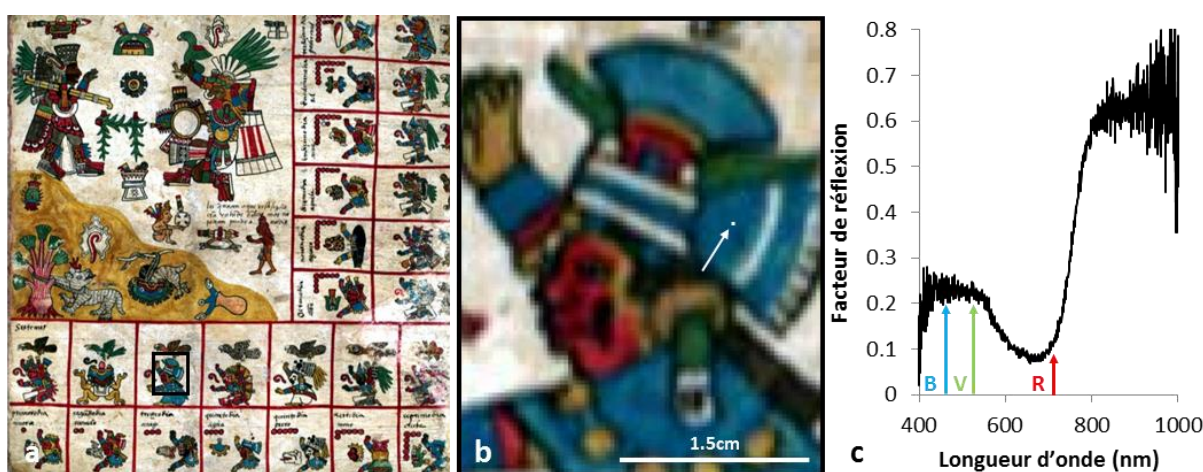
**Figure 108. Géométrie du montage pour l'acquisition des images hyperspectrales (a). Détail du champ couvert par le capteur lors de l'enregistrement d'une page du Codex Borbonicus (b).**

La résolution spatiale des images obtenues dépend de l'objectif utilisé et de la distance de travail qui définissent la largeur du champ mesuré. Un capteur de distance est positionné au niveau des détecteurs pour contrôler cette distance. Elle est modulée par le déplacement vertical du plateau d'un chariot élévateur sur lequel l'objet étudié est déposé.

La source de lumière (deux rangées de 3 ampoules halogènes de 35 Watts de la marque Osram disposées de chaque côté du détecteur, à un angle de 45°C) est fixée avec les imageurs et permet d'éclairer la bande d'acquisition toujours de la même façon au cours du déplacement. Afin de limiter l'exposition à la lumière de l'objet en cours d'acquisition (ici le Codex Borbonicus), un écran est également fixé au bloc imageur/source. Grâce à une fente réalisée dans cette plaque, seule la bande analysée (3 cm de large) est éclairée pendant l'acquisition (Figure 108a).

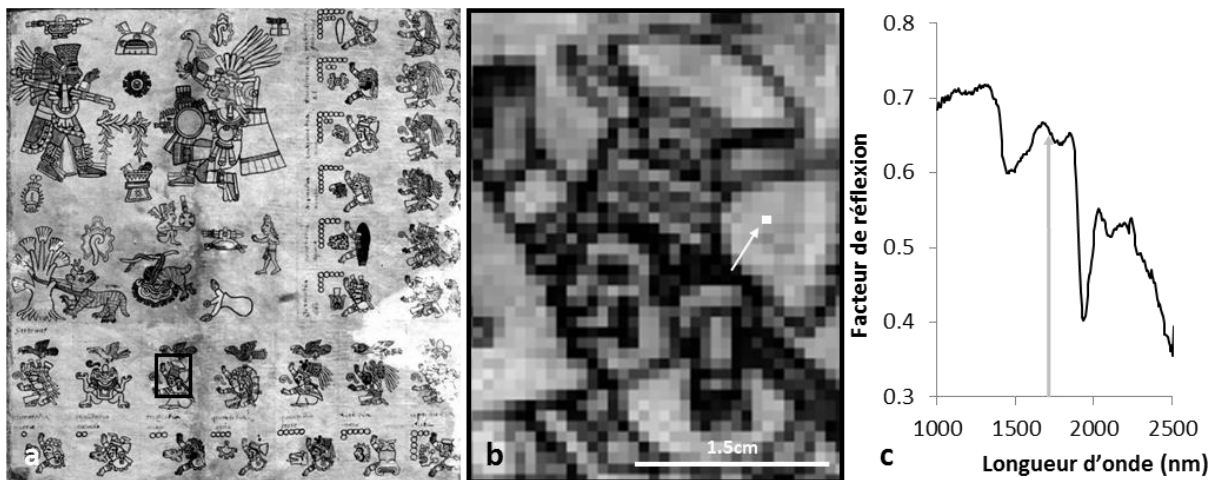
Enfin, une barre de Spectralon® (6x50 cm) couvrant la totalité du champ de vue du capteur et considérée diffuser 100% de l'intensité lumineuse à chaque longueur d'onde est disposée à côté de l'objet étudié. Une mire de référence permettant un contrôle des spectres enregistrés est également ajoutée dans le champ. Chaque image hyperspectrale est donc composée de l'objet étudié, d'une bande de Spectralon® et de la mire (voir Figure 108b). Une acquisition d'un noir (correspondant au bruit de fond électronique) pour chaque pixel spatial est également enregistrée à chaque mesure. L'extraction d'une zone couverte par la bande de Spectralon® permet ensuite la normalisation des données selon la même procédure qu'en spectroscopie de réflexion diffuse ponctuelle. Chaque colonne de l'image scannée par le même pixel du capteur est alors normalisée à l'aide de ses valeurs de noir et de blanc de référence propres. Ce traitement, ainsi que la visualisation des images sont effectués à l'aide du logiciel ENVI®.

Dans le cas du Codex Borbonicus, la distance de travail a été réglée afin de pouvoir enregistrer une page par acquisition (largeur de champ de 45 cm). Cela correspond à une distance de 85 cm pour l'imageur VNIR et 71 cm pour l'imageur SWIR. Les temps d'intégration correspondants sont de 14 ms et 3.5 ms pour obtenir 75% de l'échelle de réponse du capteur lors d'une mesure sur un blanc diffusant (Spectralon®). La vitesse de déplacement est réglée pour que les pixels de l'image finale soit carrés, c'est-à-dire pour que les deux côtés x et y d'un pixel correspondent à la même distance dans la réalité, soit une vitesse de 5.34 mm/s pour le VNIR et 41.7 mm/s pour le SWIR, ce qui correspond à une exposition cumulée de 14 lux.heures. Les résolutions spatiales des images ainsi générées sont de l'ordre de 0.3 et 1.8 mm, respectivement. Les Figure 109 et Figure 110 proposent un aperçu d'images et de spectres enregistrés avec les deux capteurs.



**Figure 109. Rendu RVB (non calibré) d'une image hyperspectrale VNIR de la page 6 du Codex Borbonicus, page complète (a) et détail (b). La taille d'un pixel est illustrée par un carré blanc dans la figure (b), indiqué par la flèche blanche. Allure d'un spectre de réflexion diffuse contenu dans un pixel d'une image VNIR (c).**

La plus faible résolution spatiale de l'imageur SWIR empêche la visualisation de détails du dessin. Quelques pages (p6, p11, p30 et p31) ont donc été scannées à une distance de travail divisée par deux. La largeur du champ est alors également divisée par deux, une moitié de page est donc scannée par acquisition, ce qui permet de doubler la résolution spatiale. Par ailleurs, les spectres des images VNIR présentent globalement un moins bon rapport signal/bruit que ceux des images SWIR. Cela est d'autant plus notable aux deux extrémités du spectre (au-dessous de 450 nm et au-delà de 850 nm), et s'explique par une moins bonne efficacité du capteur à ces longueurs d'onde.



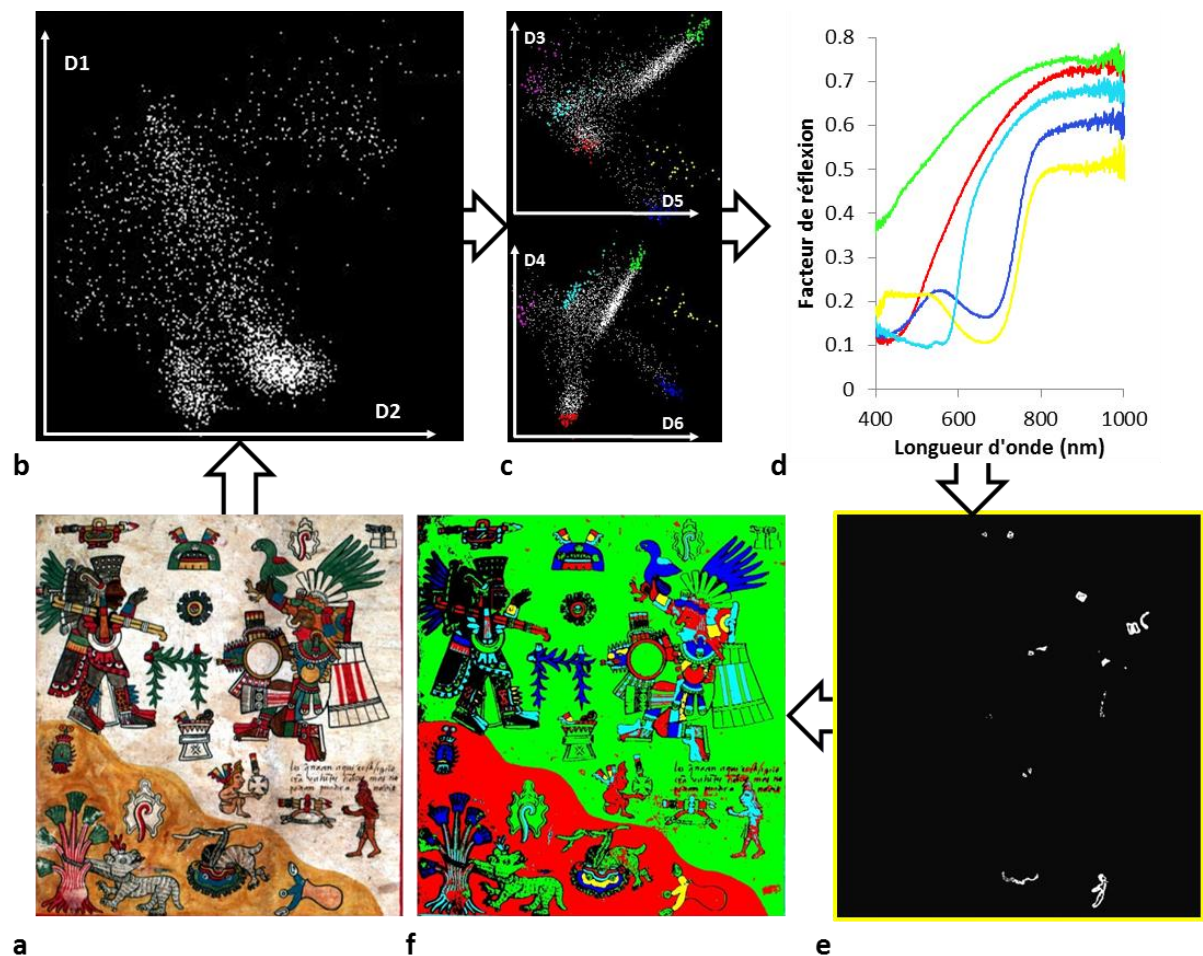
**Figure 110.** Rendu en niveaux de gris de l'intensité d'une bande spectrale quelconque d'une image hyperspectrale SWIR de la page 6 du Codex Borbonicus, page complète (a) et détail (b). La taille d'un pixel est illustrée par un carré blanc dans la figure (b), indiqué par la flèche blanche. Allure d'un spectre de réflexion diffuse contenu dans un pixel d'une image VNIR (c).

### 5.3.2. Traitement des données

L'exploration statistique des cubes hyperspectraux du Codex Borbonicus a été réalisée à l'aide de l'algorithme appelé « spectral hourglass wizard » implémenté dans le logiciel ENVI®. Les prochains paragraphes en expliquent le fonctionnement.

Le traitement est divisé en plusieurs étapes : réduction de la dimensionnalité des données, définition de spectres références, puis classification des pixels spatiaux en fonction de leur proximité avec les références. L'application à un détail de l'image de la page 6 du Codex Borbonicus (Figure 111a) est présentée en illustration.

Lors de la première étape, les dimensions spectrales (840 bandes pour l'imageur VNIR) sont réorganisées pour qu'un nombre limité (quelques dizaines) de dimensions composites représentent le maximum de la variabilité des données. Le contenu de l'image est alors présenté dans un espace à n de ces dimensions dont on peut choisir la nature et le nombre (deux, trois, voire plus, à l'aide d'une animation)) (Figure 111b et c).



**Figure 111.** Différentes étapes du traitement statistique d'un cube hyperspectral. Rendu RVB d'un détail de la page 6 du Codex Borbonicus(a). Visualisation des données dans un espace à  $n$  dimensions (b). Sélection des données se distinguant du groupe dans certaines dimensions (c). Visualisation des spectres référence (d). Cartographie de la classe associée au spectre de référence jaune (e). Classification des pixels spatiaux de l'image en fonction de leur proximité avec les spectres références (f).

En étudiant la distribution du nuage de points en fonction des dimensions mettant en évidence les plus grandes différences, les données aux extrémités du nuage sont sélectionnés manuellement (Figure 111c, chaque groupe est associé à une couleur). Celles-ci définissent les spectres de référence internes de l'image (Figure 111d).

Enfin, chaque spectre (chaque pixel spatial) du cube de donnée initial est classé en fonction de sa proximité avec l'un ou l'autre de ces spectres référence. Dans l'exemple, la distance SAM (Spectral Angle Mapper) est utilisée pour évaluer cette proximité. L'algorithme SAM considère les spectres comme des vecteurs à  $n$  dimensions, et calcule l'angle entre les deux. Lorsque l'angle calculé est inférieur à une valeur seuil qui est définie par l'expérimentateur, le spectre est associé à la référence étudiée. Une cartographie est donc obtenue pour chaque spectre référence (voir Figure 111e, l'exemple de la cartographie de la classe associée au spectre référence jaune).

Une image synthétique finale (Figure 111f) est obtenue en affichant chaque pixel de la couleur de la classe à laquelle il a été associé. Il s'agit d'une cartographie des allures spectrales, segmentée en fonction de spectres de référence déterminés par une réduction de la dimensionnalité des données. Elle permet de visualiser au sein d'une image du manuscrit, les peintures partageant une allure spectrale commune.

Dans certains cas, les limites de ce traitement statistique à répondre à des interrogations sur les constituants du Codex Borbonicus seront soulignées. Une approche alternative plus ciblée sera abordée, concentrée sur les motifs spectraux spécifiques de la nature physico-chimique de matériaux. Il sera alors fait abstraction des formes spectrales globales plutôt liées à leur couleur (et sensible aux mélanges de matières colorantes). La nécessité d'appliquer diverses transformations aux spectres émergera donc. Les traitements utilisés sont bien établis en spectroscopie de réflexion (Rinnan et al. 2009), ils sont toutefois peu utilisés en imagerie de réflexion visible et proche infrarouge dans leur application aux matériaux du patrimoine (Janssens et al. 2014; Rosi, Miliani, et al. 2013; Rosi, Harig, et al. 2013).

## **5.4. Colorimétrie**

Avant d'aborder les possibilités de cartographie des constituants du Codex Borbonicus, l'aspect parfaitement représentatif de la complexité d'une surface par son image hyperspectrale VNIR va être mis à profit pour l'étude des couleurs du document. Une observation visuelle du manuscrit donne en effet la sensation que les couleurs des deux parties sont différentes (Figure 112a et b).

La connaissance du spectre de réflexion dans le domaine visible (380-780 nm) d'un matériau permet de déduire des coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  qui permettent une comparaison objective des couleurs. Chaque spectre par pixel spatial d'une image hyperspectrale visible (VNIR) peut alors être converti en 3 coordonnées chromatiques qui permettent de définir sa teinte ( $a^*$  et  $b^*$ ) et sa clarté ( $L^*$ ) (voir chapitre 2).

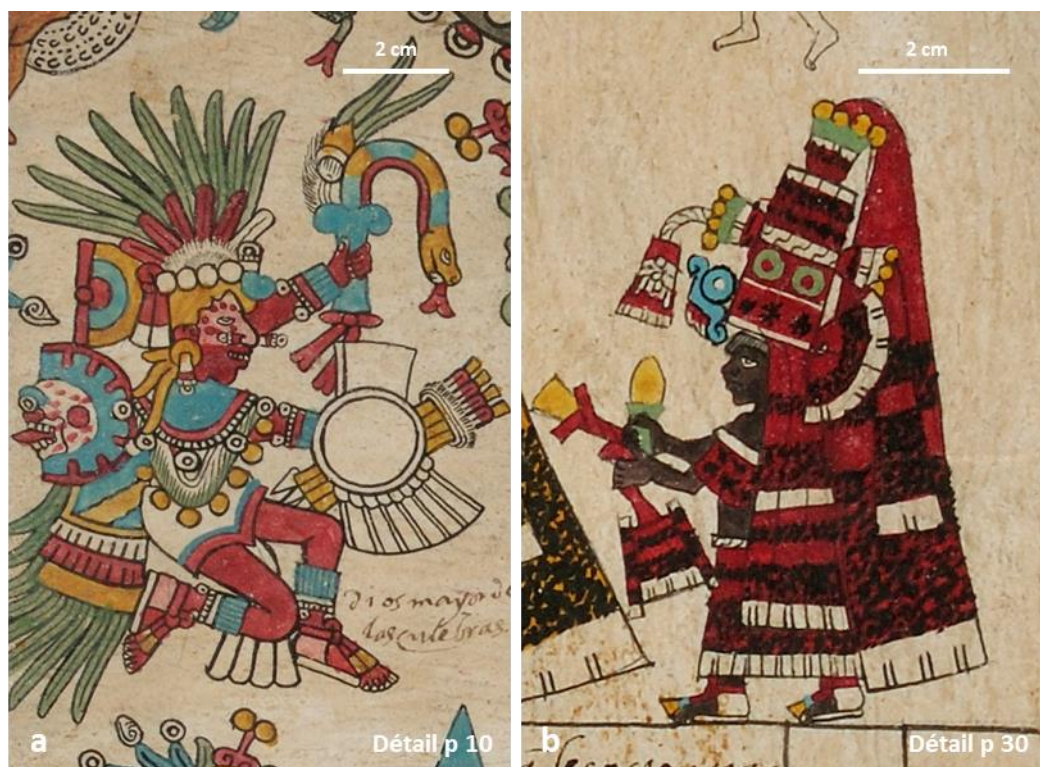
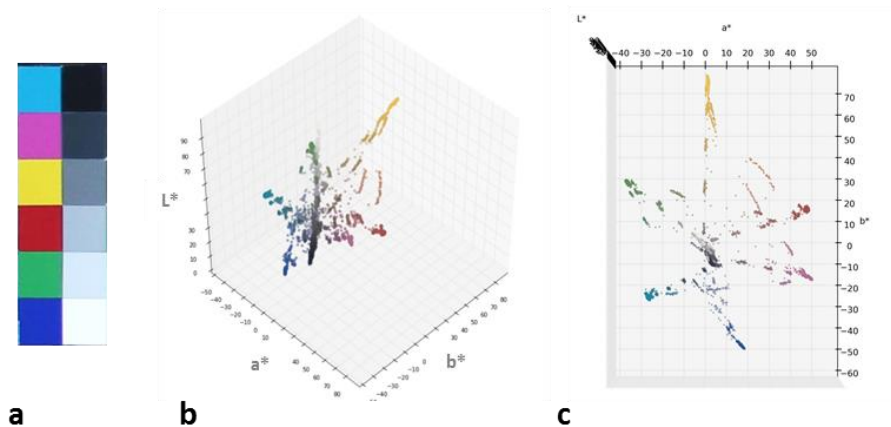


Figure 112. Photographies numériques des pages 10 (a) et 30 (b) du Codex Borbonicus. (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale).

#### 5.4.1. Méthodologie

Le capteur de l'imageur VNIR n'est calibré qu'à partir de 400 nm. Les 20 nm de données spectrales manquantes (380-400nm) ont toutefois peu d'impact sur le calcul des coordonnées colorimétriques CIEL\*a\*b\* puisqu'il s'agit d'une zone de faible sensibilité de l'œil humain. L'objectif premier étant de comparer des coordonnées colorimétriques au sein des images hyperspectrales du Codex Borbonicus, cela n'aura pas d'influence sur les conclusions de cette étude. Une comparaison avec des mesures réalisées avec un autre instrument couvrant la totalité de la gamme visible serait en revanche éventuellement plus délicate.

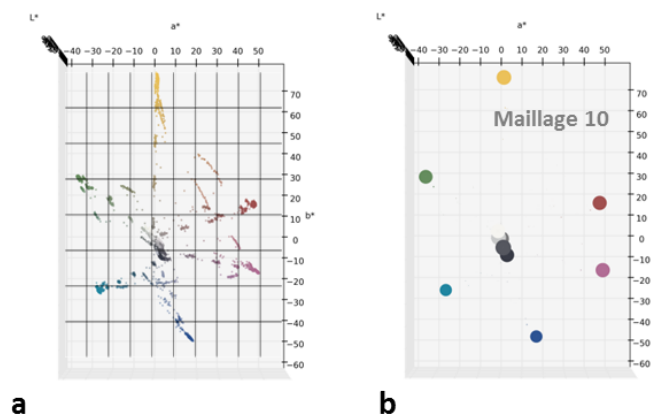
Les milliers de coordonnées colorimétriques obtenues à partir d'une image hyperspectrale posent la question du mode de représentation des résultats. Premièrement, le choix de la projection de représentation influe bien sûr fortement sur l'apparence du nuage de points (Figure 113b). Puisque c'est l'observation de nuances qui nous intéressent, une projection dans le plan a\*b\* paraît la plus pertinente (Figure 113c). Il faut toutefois toujours considérer l'existence de l'axe L\* perpendiculaire au plan observé. Dans la Figure 113c, toutes les nuances de gris (du blanc au noir) se retrouvent superposées au centre de la projection. Une visualisation du plan a\*L\* (par exemple) peut alors être nécessaire à une meilleure visualisation de l'organisation des données.



**Figure 113.** Rendu RVB (non calibré) de l'image hyperspectrale VNIR étudiée (mire) (a). Projections dans l'espace CIEL\*a\*b\* des coordonnées colorimétriques calculées : projection quelconque (b), projection sur le plan a\*b\*(c). Chaque point est de la couleur RVB correspondant à sa coordonnée.

Par ailleurs, la mire présentant six surfaces colorées apparemment homogènes, on s'attendrait à visualiser six coordonnées CIEL\*a\*b\* évidentes, ce qui n'est pas le cas (Figure 113c). L'hétérogénéité chromatique des zones étudiées, notamment liée aux pixels représentant l'interface de plusieurs plages colorées, est ici manifeste. Les coordonnées peu représentée (par exemple les interfaces), sont bien visibles alors qu'elles sont très minoritaires dans l'image étudiée. Dans ces conditions, il n'est pas possible de comparer facilement les coordonnées représentatives de chaque zone colorée.

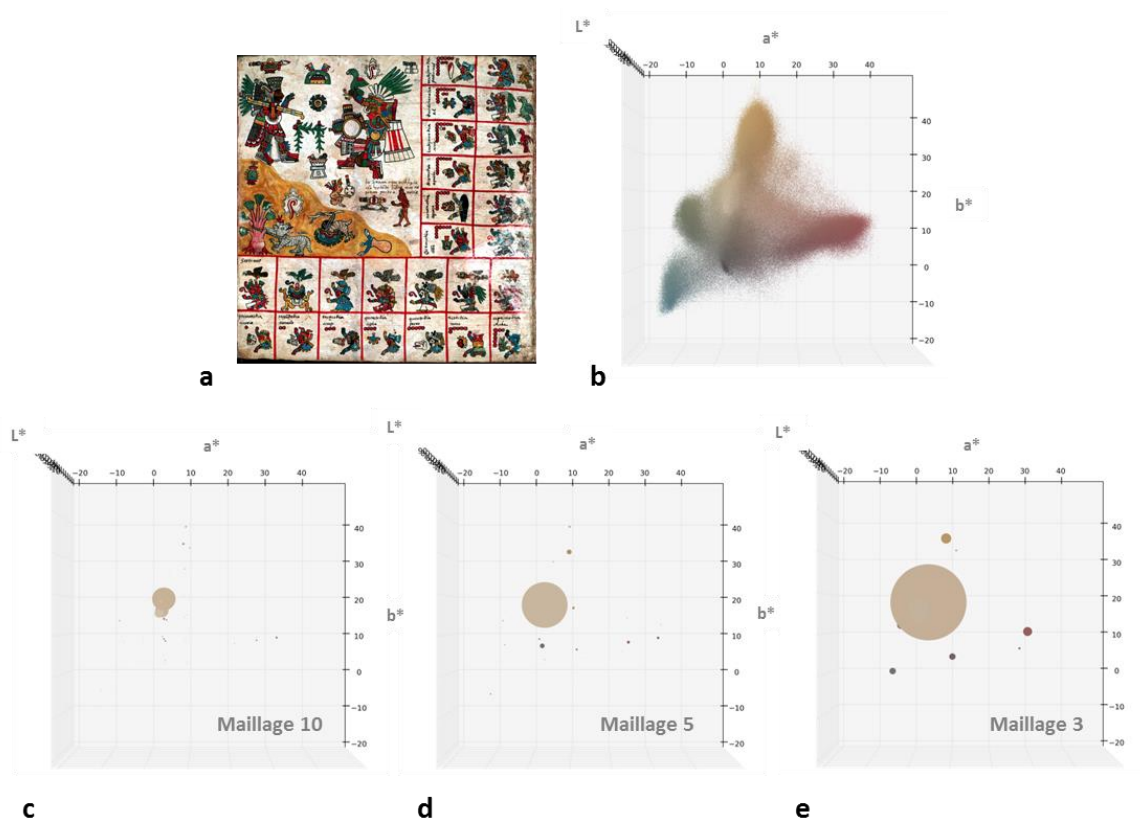
Une solution à ce problème est apportée en prenant en compte la fréquence des coordonnées colorimétriques représentées. Elle se base sur un fractionnement du nuage de points en fonction d'un maillage régulier de l'espace L\*a\*b\*(Figure 114a). Les coordonnées comprises au sein de chaque maille sont rassemblées en un point unique dont la taille est proportionnelle au nombre de données qu'il représente, avec pour coordonnées L\*a\*b\* les valeurs moyennes du groupe de points considéré.



**Figure 114.** Application du maillage d'un facteur 10 de l'espace CIEL\*a\*b\* (b) pour visualiser les coordonnées colorimétriques représentatives du nuage chromatique de la mire (a). Chaque point est de la couleur RVB correspondant à sa coordonnée.

Le fractionnement de l'espace en 100 unités de volumes (chaque axe est divisé dix fois) donne un très bon résultat pour l'étude de la mire puisqu'il permet de représenter les douze plages de couleurs (incluant les différents gris) par douze points de taille semblable (correspondant à une surface, c'est à dire un nombre de pixels, similaire) (Figure 114b).

Appliqué à une page du Codex Borbonicus (Figure 115a), ce mode de représentation se révèle toutefois limité, pour deux raisons. D'une part, les surfaces couvertes par chaque nuance de la page peuvent être très différentes (dans l'exemple, les zones non-peintes sont très majoritaires). D'autre part chaque nuance présente une dispersion chromatique non négligeable, et qui est intéressante à étudier (au contraire de l'exemple de la mire) (Figure 115b). L'utilisation d'un facteur de maillage élevé crée un fort fractionnement des nuances les plus hétérogènes (Figure 115c). Il en résulte une impossibilité de visualiser les coordonnées des peintures qui représentent une faible population devant les données associées au substrat non-peint. Une diminution du nombre de mailles permet d'agglomérer les nuances des différentes peintures, mais cela se fait au détriment de la pertinence des coordonnées colorimétriques calculées, qui varient fortement en fonction du facteur de maillage choisi (Figure 115d et e). Le second problème de ces agrégations extrêmes est la perte de toute notion de dispersion chromatique des nuances étudiées.

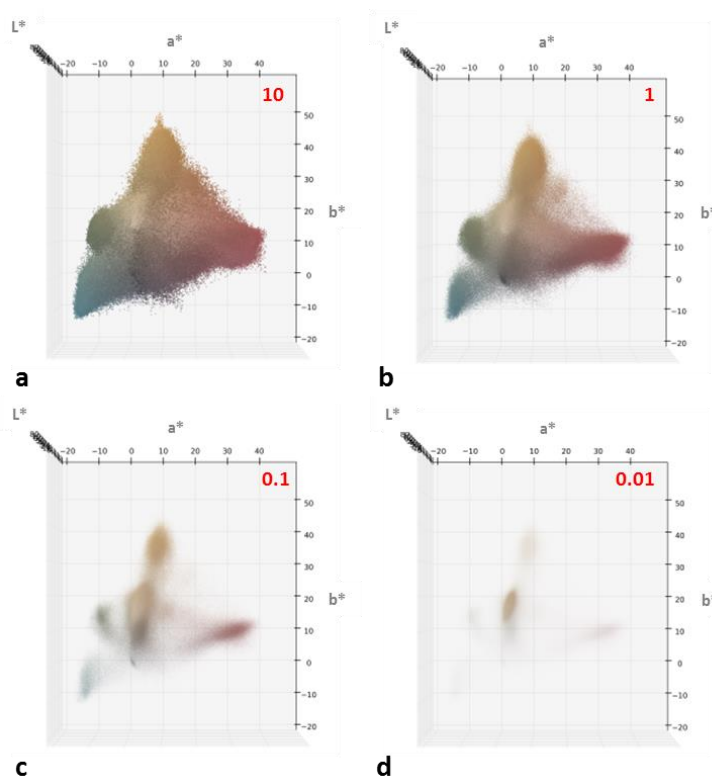


**Figure 115. Rendu RVB d'une image VNIR de la page 6 du Codex Borbonicus (a). Coordonnées colorimétriques CIEL\*a\*b\* associées (b). Exemples de l'application du maillage d'un facteur 10 (c), 5 (d) et 3 (e) l'espace CIEL\*a\*b\*. Chaque point est de la couleur RVB correspondant à sa coordonnée.**

Il est donc nécessaire de développer encore cet outil basé sur le maillage de l'espace  $L^*a^*b^*$  dans le cas d'images quantitativement et chromatiquement hétérogènes.

Une solution graphique plus simpliste de prise en compte de la quantification des coordonnées colorimétriques a donc été envisagée, en modulant la taille d'affichage des points représentant les coordonnées de l'image. En diminuant la taille des points, les coordonnées isolées ne sont presque plus perceptibles, tandis que les concentrations de points apparaissent plus nettement (Figure 116). Les groupes de points toujours perceptibles correspondent alors aux nuances les plus représentées dans l'image.

Une réduction extrême de la taille des points (Figure 116d) met en évidence la couleur la plus représentée (celle du substrat, nuance majoritaire d'un point de vue quantitatif), mais interdit la caractérisation des teintes des peintures. Un compromis permettant l'étude des nuances des peintures les plus représentatives de la palette chromatique étudiée est donc effectué (ici 0.1). Il faut toutefois remarquer que la totalité des nuances visibles dans la Figure 116a existent réellement dans l'image étudiée, mais à une fréquence très faible pour certaines.



**Figure 116. Influence de la taille de point d'affichage des coordonnées colorimétriques sur la représentation de la palette chromatique d'une page du Codex Borbonicus.**

Il faut également noter que dans cette représentation, le volume apparent d'un groupe de point est fonction à la fois de l'hétérogénéité de la couleur et du nombre de la quantité de pixels (la surface) de cette couleur, ce qui complique l'interprétation des données du point de vue quantitatif.

## 5.4.2. Résultats : Les couleurs du Codex Borbonicus

Les images hyperspectrales VNIR des différentes pages du manuscrit ont été associées dans deux cubes de données représentant les deux parties du document (Figure 117a et b). Les nuances composant les palettes chromatiques des deux parties du document peuvent ainsi être étudiées séparément.

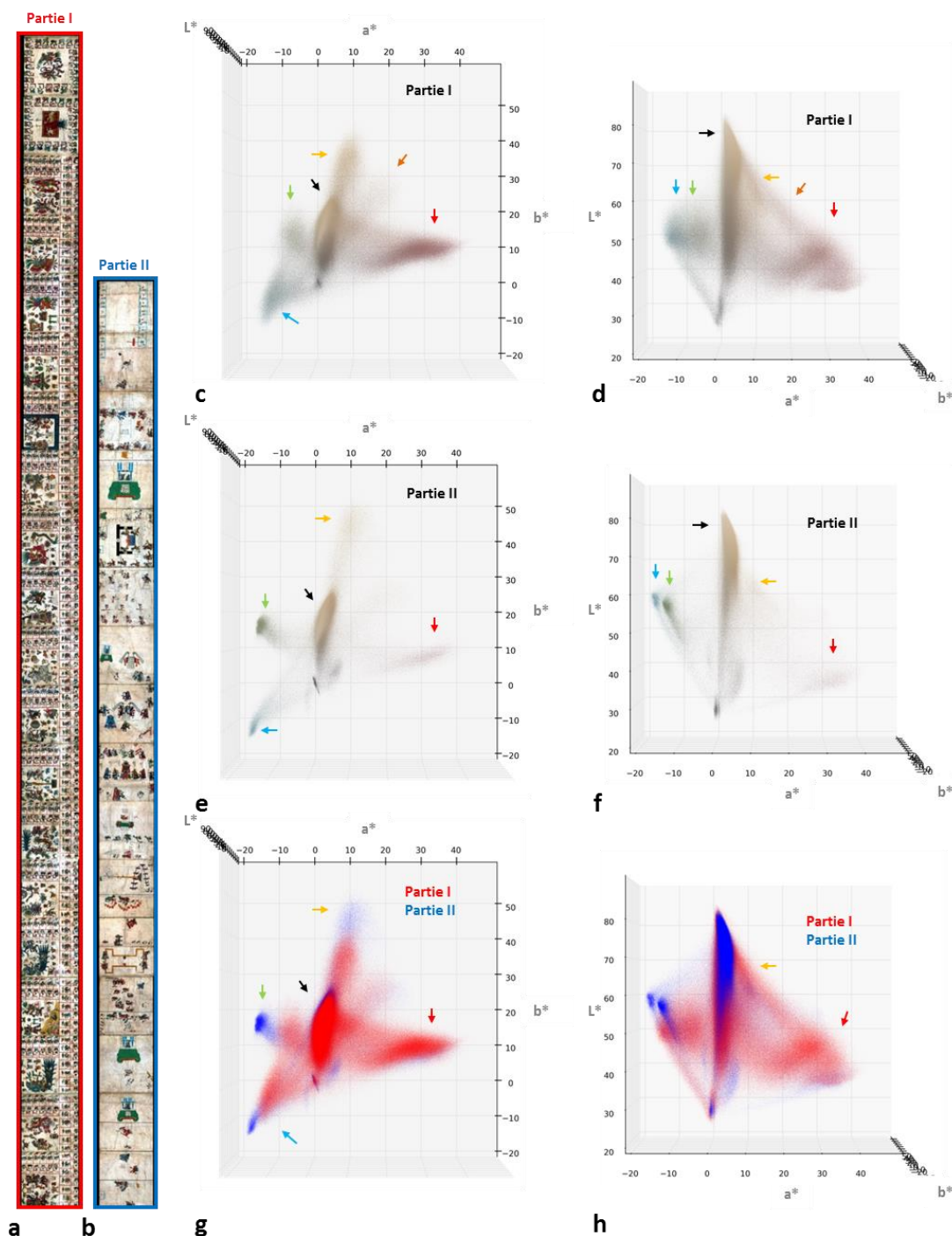


Figure 117. Rendu RVB (non calibré) des images hyperspectrales VNIR des parties I (a) et II (b) du Codex Borbonicus. Projections dans les plans  $a^*b^*$  (c (partie I) et e (partie II)) et  $a^*L^*$  (d (partie I) et f (partie II)) des coordonnées colorimétriques correspondantes. Chaque point est de la couleur RVB correspondant à ses coordonnées. Comparaison des coordonnées colorimétriques associées aux parties I (rouge) et II (bleu) dans les plans  $a^*b^*$  (g) et  $a^*L^*$  (h).

Dans la première partie, le substrat (au centre), les bleu, vert, jaune et rouge sont nettement visibles, et on distingue éventuellement un groupe diffus correspondant à une nuance orange, mais de manière plus difficile (Figure 117c). Les valeurs de  $L^*$  sont également différentes en fonction des nuances (substrat > jaune > bleu et vert > rouge) (Figure 117d).

Dans la partie II, seules les coordonnées des couleurs bleue et verte sont bien définies. Il est plus difficile de caractériser les jaunes et les rouges, probablement à cause de leur emploi moins courant dans les pages considérées (Figure 117e et f).

Une représentation supplémentaire est obtenue en associant une couleur unique à chaque série de coordonnées colorimétriques (Figure 117g et h). Elle permet de comparer dans le même espace les coordonnées colorimétriques des différentes nuances composant les deux parties du manuscrit. Cependant, lorsque les nuances des deux palettes sont semblables (voir le substrat au centre du repère), la superposition d'une série sur l'autre empêche de les comparer finement.

Dans le plan  $a^*b^*$ , les bleu, vert et jaune de la partie II sont plus saturés que ceux de la partie I : ils présentent des valeurs  $a^*$  et  $b^*$  plus éloignées de l'origine. Les rouges possèdent eux une nuance semblable (même position dans le plan  $a^*b^*$ ) mais différent par leur clarté : ceux de la partie I sont plus clairs (valeur  $L^*$  plus élevée).

Finalement, l'« étendue chromatique » de chacune de ces nuances (le volume des groupes de pixels) est plus faible dans la partie II. Ceci peut être relié au degré d'homogénéité de ces couleurs : plus une tache est étendue, moins la couleur considérée est homogène. La différence la plus marquante en ce sens est le cas des vert et bleu. Alors que dans la partie II leurs coordonnées colorimétriques sont bien définies, dans la partie I il existe un dégradé de ces deux nuances dont il est plus difficile de faire émerger des coordonnées précises. Il faut ici rappeler que ces peintures représentent une surface différente dans les deux parties. Cet aspect non négligeable doit également avoir un impact sur la perception de l'homogénéité des nuances composant les palettes.

Par ailleurs, il existe une très bonne correspondance entre les couleurs des pages et celles de leurs parties respectives (voir l'exemple des pages 6 et 30, Figure 118). Malgré des spécificités liées au contenu des pages considérées (par exemple la plus forte utilisation de jaune dans la page 6, ou la présence de nuances foncées de vert et de bleu dans la page 30), les mêmes tendances chromatiques sont donc caractérisées sur une surface restreinte et sur la totalité de la partie.

Cette observation ayant été faite pour chaque page du document, il existe bien un nuage chromatique propre à chaque partie, et les nuances utilisées dans celles-ci sont bien systématiquement distinctes d'un point de vue colorimétrique.

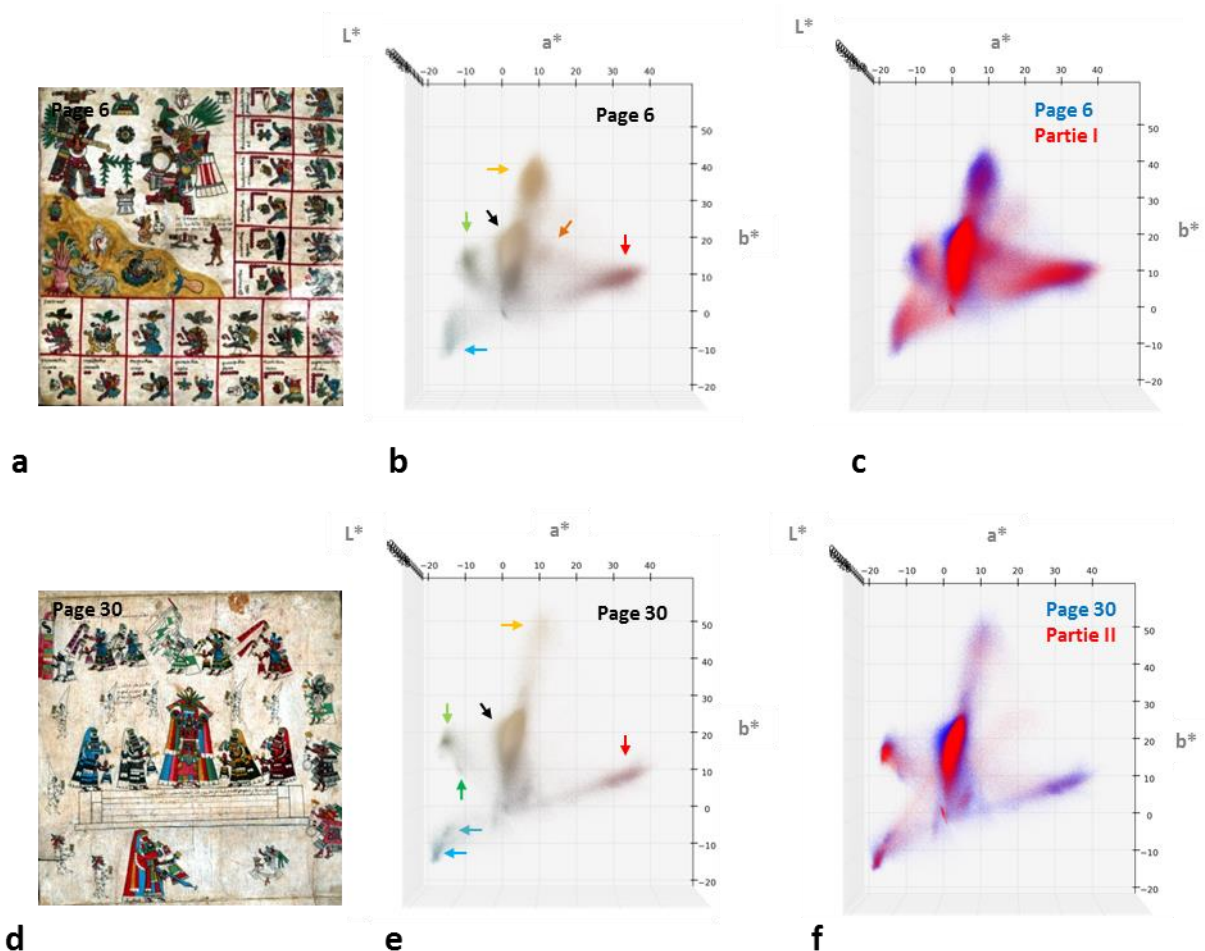


Figure 118. Rendu RVB des images hyperspectrales VNIR des pages 6 et 30 du Codex Borbonicus (a et c). Projection dans les plans  $a^*b^*$  des coordonnées colorimétriques correspondantes (b et e). Chaque point est de la couleur RVB correspondant à ses coordonnées. Comparaison des coordonnées colorimétriques des pages avec celles de leurs parties respectives (c et f).

## 5.5. Cartographie spectrale dans le domaine visible

### 5.5.1. Objectif

La totalité du Codex Borbonicus a été assemblée en un cube de donnée hyperspectral unique dans le domaine du visible. Un moyennage spatial d'un facteur 4 (chaque carré de 4x4 pixels de l'image initiale est moyenné en un pixel) a été appliqué à chaque page au préalable, afin de réduire le volume de données mis en jeu. Le format linéaire du manuscrit ne se prêtant pas bien à la visualisation des données, elles sont présentées dans un rectangle synthétisant le document (Figure 119).

L'objectif de cette section est d'explorer le contenu spectral de cette image, afin de mettre en évidence les différences et/ou similarités spectrales entre et au sein des deux parties du

document, en prenant en compte la totalité de leurs surfaces, et en fonction du type de constituant (peintures, substrat).



Figure 119. Rendu RVB (non calibré) du Codex Borbonicus (les pages en bout de lignes sont représentées une seconde fois au début de la ligne suivante pour rappeler la structure linéaire du manuscrit).

### 5.5.2. Outils statistiques

L'outil «spectral hourglass wizard» dont les différentes étapes d'utilisation ont été présentées en section 5.3.2 a été appliqué à l'image du Codex Borbonicus (Figure 119). La distance SAM a été utilisée pour la classification.

### 5.5.2.1. Résultats

Les sept spectres références définis à l'aide de la réduction de dimension correspondent aux profils spectraux du substrat et de peintures jaune, rouge, bleu, verte, bleu-gris (II) et brune (II) (Figure 120). Ils permettent une classification de la majorité des spectres contenus dans l'image du document (Figure 121). Les classes de la Figure 121 sont définies selon les spectres de la Figure 120 et représentées de la couleur du spectre de référence correspondant (valeur seuil SAM=0.14).

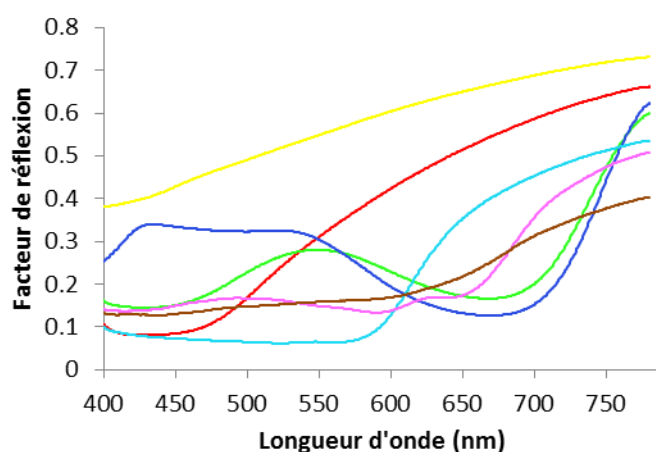


Figure 120. Spectres références ayant émergés de l'étude statistique de l'image du Codex Borbonicus.

L'application de la procédure a mis en évidence l'existence de la peinture bleu-gris (spectre de référence mauve, Figure 120c) bien qu'elle ne soit utilisée que sur deux pages de la partie II. L'outil statistique montre ici sa puissance d'exploration puisqu'il permet de déceler des profils très minoritaires dans l'image étudiée. En revanche, les nuances bleue et verte foncées (voir chapitre 2), trop proches spectralement des bleu et vert qui les composent ne sont pas détectées. Ce premier résultat est tout de même une confirmation qu'aucune nuance distincte spectralement ne semble avoir été oubliée lors des analyses ponctuelles, puisqu'elle aurait été mise en évidence par cette première étape du traitement statistique.

Par ailleurs, Les nuances orange et brune (de la partie I), très hétérogènes spectralement, n'ont pas permis la définition d'un spectre référence. Elles sont classées soit avec les peintures rouges (classe bleu ciel), soit avec les peintures jaunes (classe rouge), ce qui n'est pas aberrant étant donné leur proximité de composition. Ce point sera précisé lors de la discussion des limites de la méthode.

Les paramètres de classification choisis permettent de grouper en une classe unique le substrat des deux parties du document. De la même façon, toutes les peintures bleu, verte, rouge et jaune sont regroupées, indépendamment de la partie considérée. Cette représentation synthétique

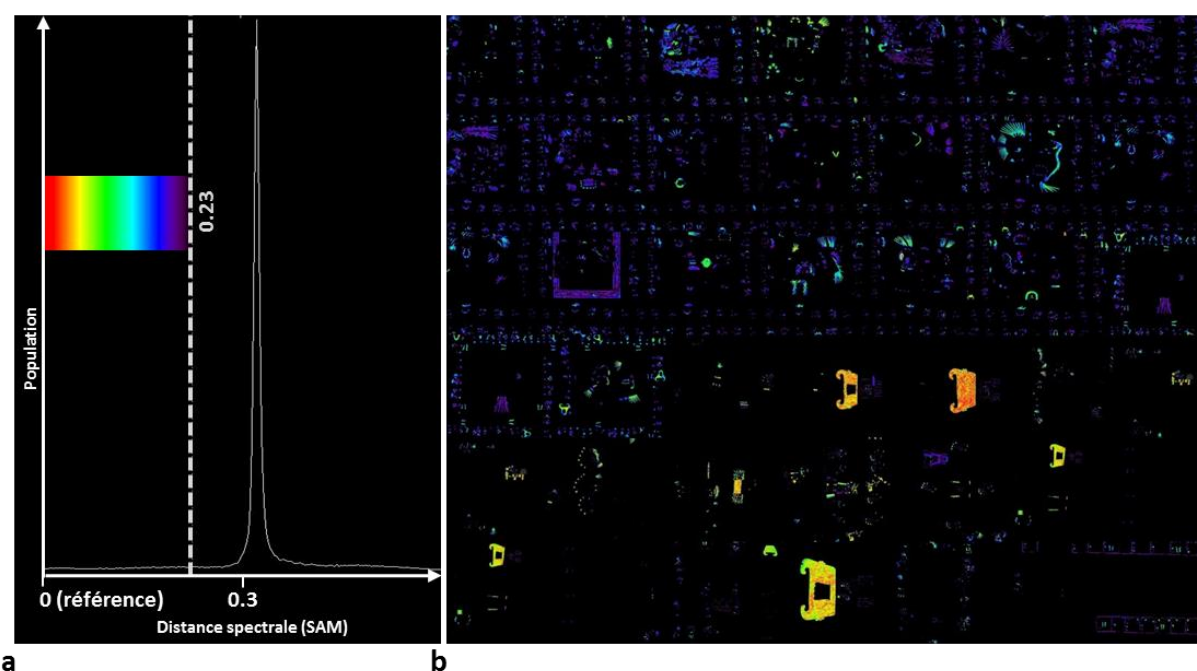
montre en fait simplement que les différences spectrales entre couleurs sont plus grandes que les différences au sein d'une même couleur entre les deux parties.



**Figure 121.** Classification spectrale du Codex Borbonicus réalisée à l'aide du spectral hourglass wizard (ENVI®)(les pages en bout de lignes sont représentées une seconde fois au début de la ligne suivante pour rappeler la structure linéaire du manuscrit).

Un autre type de représentation doit être utilisé pour étudier chaque couleur de manière plus subtile. L'histogramme de distance permet de visualiser la population de spectres (de pixels spatiaux) de l'image en fonction de leur proximité avec la référence (Figure 122a, exemple de la référence verte Figure 120). La majorité de la population est concentrée à une distance spectrale

assez forte (au-delà de 0.3), qui correspond à tous les spectres présentant une absence de correspondance avec la référence. Il est alors intéressant d'étudier la cartographie des spectres les plus proches de la référence ( $SAM < 0.23$  dans l'exemple) en fonction de la valeur de l'indice de proximité (Figure 122b). La représentation en niveaux colorés permet de visualiser des zones présentant une correspondance très forte (en rouge-orange), moyenne (jaune-vert), faible (bleu-violet) et nulle (en noir,  $SAM > 0.23$ ).



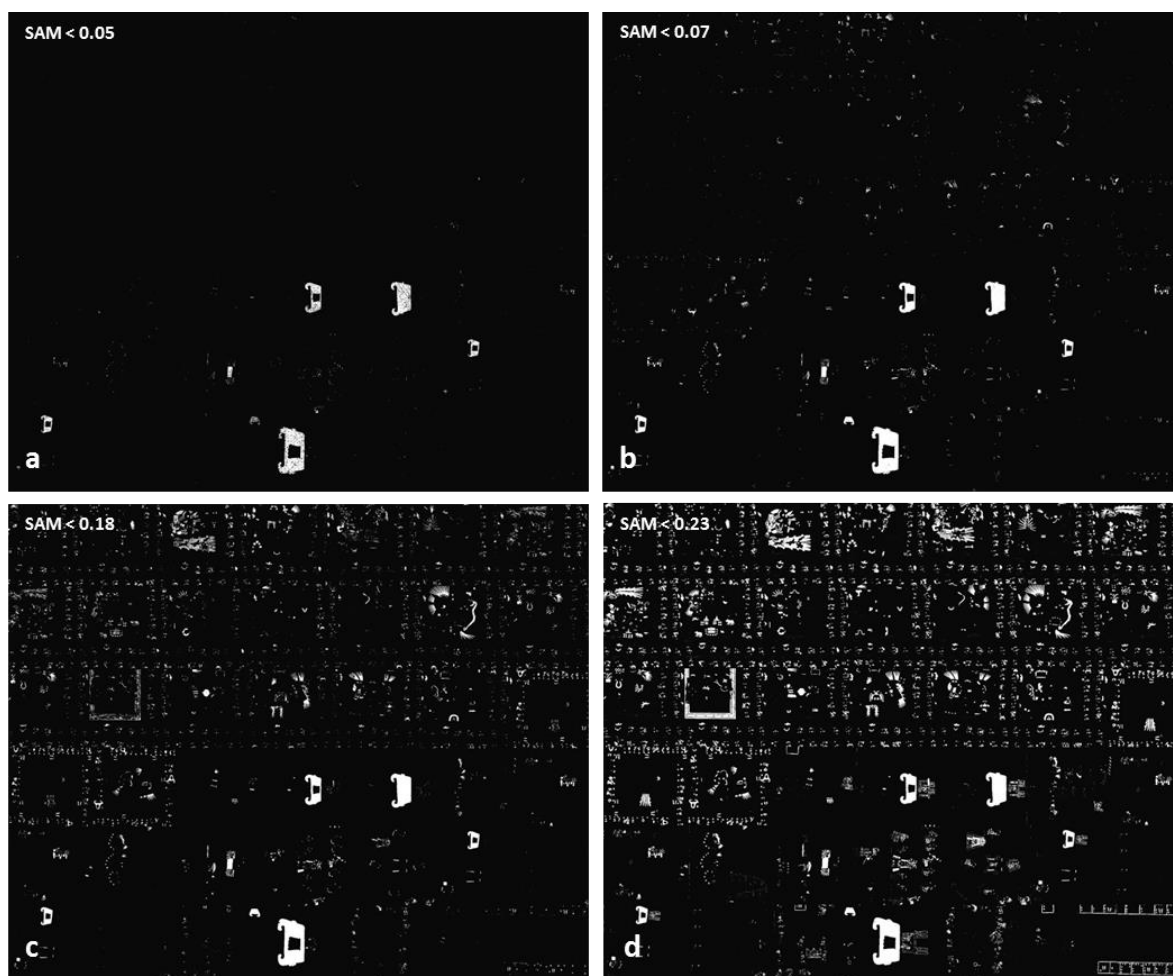
**Figure 122.** Histogramme de distance SAM à la référence verte (courbe verte Figure 120) de l'image VNIR du Codex Borbonicus (a). Cartographie correspondante, l'échelle de couleurs représente les distances comprises entre 0 et 0.23 (b).

En fonction de la distance seuil choisies, différentes cartographies de la classe associée au spectre des peintures vertes (courbe verte Figure 120) sont donc obtenues (Figure 123a, b, c et d).

Seules les peintures (vertes) de la partie II sont d'abord détectées. Ils sont donc les plus proches du spectre de référence de cette classe, tandis les verts de la partie I leur sont différenciables. En augmentant légèrement la valeur de distance seuil, certains verts de la partie I sont également inclus dans la cartographie (Figure 123b). Les verts des deux parties présentent donc tout de même une certaine proximité spectrale.

Les bleus de la partie I (Figure 123c), puis certains de ceux de la partie II I (Figure 123d) peuvent également être inclus dans la classe en continuant d'augmenter le seuil de tolérance. Ces quatre peintures (les verts et bleus et de chaque partie) partagent donc une allure commune permettant de les distinguer du reste du document, bien qu'elles présentent également de légères différences.

Ces observations confirment que toutes ces peintures partagent un profil spectral global commun, probablement lié à la présence commune de bleu Maya. Dans le détail toutefois, elles sont spectralement différenciables. D'un point de vue méthodologique on voit que le mode de calcul de la proximité spectrale ainsi que la nature du spectre référence de la classe ont un très fort impact sur la cartographie finale.



**Figure 123.** Pixels spatiaux classés avec spectre de référence (en vert dans la Figure 120) des peintures vertes, selon un indice de proximité spectrale SAM de plus en plus tolérant ( $a < b < c < d$ ).

La même procédure a été appliquée aux peintures rouges. Les différents seuils de tolérance et spectres de référence choisis, ne permettent pas de générer une cartographie des peintures d'une partie sans en inclure l'autre. Les différences de clarté ( $L^*$ ) mis en évidence par l'étude colorimétrique impliquent pourtant une différenciation spectrale notable. Cela s'explique par l'utilisation de la distance SAM qui n'est pas sensible à ce type de variations d'intensité de réflexion globale. Cette approche ne met donc pas en évidence de différences spectrales entre les peintures rouges des deux parties.

Pour les peintures jaunes, les résultats indiquent également une proximité spectrale entre les deux parties à l'échelle du document. Ce résultat rend compte de l'absence de spécificité de leurs

spectres de réflexion à l'échelle du document, qui n'est pas forcément à interpréter comme l'utilisation d'un matériau colorant commun. Il a en effet déjà été montré qu'une absence de spécificité spectrale ne peut pas être attribuée à une source botanique unique (**voir chapitre 4**). Il est donc difficile de conclure quant à l'homogénéité matérielle du manuscrit pour cette couleur.

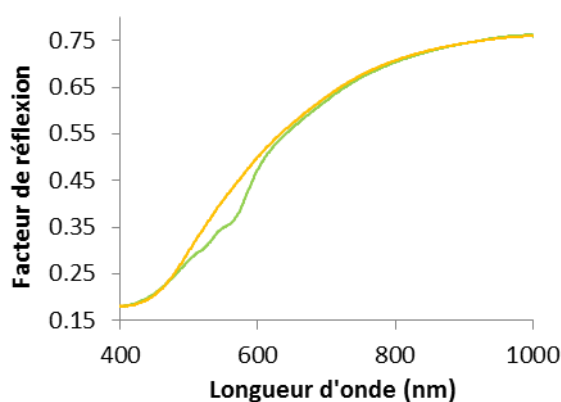
Enfin, le substrat du document dans son ensemble est également homogène d'un point de vue spectral. L'application de la procédure statistique au domaine visible confirme donc que toutes les zones analysées lors des mesures ponctuelles sont spectralement représentatives et que les conclusions du chapitre 4 sont généralisables à tout le document.

Les cartographies extraites des images du Codex Borbonicus apportent ainsi une bonne compréhension de leur contenu spectral. Toutefois, quelques limites doivent être mentionnées.

#### 5.5.2.2. Limites

Dans le domaine visible, la forme globale d'un spectre de réflexion diffuse sur laquelle est basée la classification est parfois plus révélatrice d'une couleur que d'un matériau. Ainsi, n'importe quel matériau jaune présentera un bord d'absorption vers 550 nm, cette propriété n'est donc pas spécifique. Devant la grande variabilité spectrale d'un cube de donnée, les deux spectres proposés en exemple seront ainsi considérés très proches et regroupés dans la même classe (Figure 124).

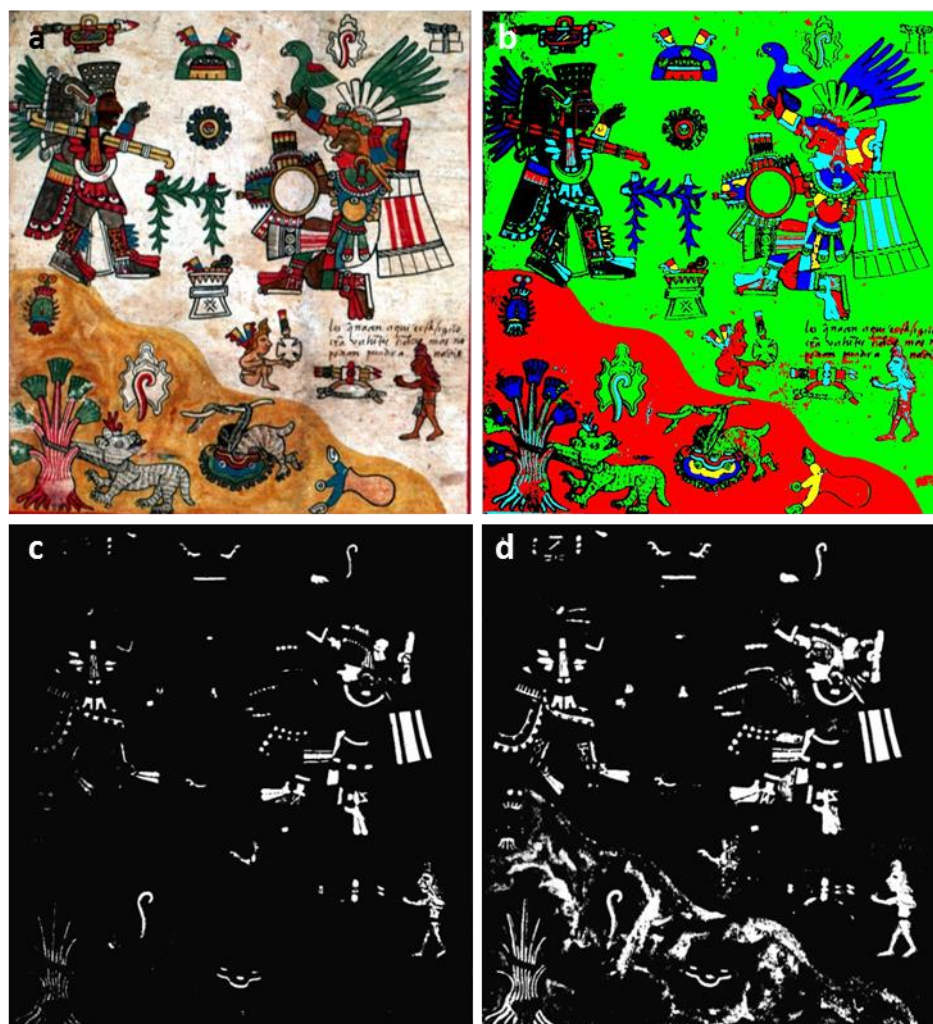
Toutefois, il a été montré que les maxima d'absorption locaux présents dans la courbe verte de l'exemple étaient révélateurs de la présence de laque de cochenille, soulignant une composition différente pour les peintures correspondant à ces deux spectres (Figure 124). Les limites d'un mode de classification basé sur une proximité spectrale globale sont atteintes lorsqu'un détail est révélateur d'une différence de composition majeure.



*Figure 124. Spectres de réflexion diffuse de matériaux présentant (courbe verte (peinture orange clair de la page 6 du Codex Borbonicus)) ou non (courbe jaune, peinture jaune foncé de la page 6 du Codex Borbonicus)) le motif spectral associé à la laque de cochenille.*

Dans l'exemple de la classification de la page 6 (Figure 125a), les bruns utilisés dans le personnage de droite (main droite et genoux), ou encore le orange de la jarre (coin inférieur droit) sont classés avec les peintures jaunes (en rouge dans la Figure 125b). Cette classification ne met pas en évidence la présence de laque de cochenille dans ces peintures orange et brunes. De fait, seules les peintures rouges ainsi que les nuances oranges les plus foncées (tronc et tête du petit personnage dans le coin inférieur droit en rouge dans la Figure 125b et c) correspondent à la classe correspondant au spectre de référence présentant les motifs spectraux de la cochenille (représenté en bleu ciel).

En abaissant la contrainte de proximité spectrale associée à cette classe (laque de cochenille), certaines peintures brunes apparaissent bien dans la nouvelle cartographie (genoux du personnage de droite), mais elles s'accompagnent de certains jaunes composant le triangle dans le coin inférieur gauche, dont les spectres ne présentent pas le motif spectral d'intérêt (Figure 125d).



**Figure 125. Rendu RVB d'un détail de la page 6 du Codex Borbonicus (a) et classification spectrale correspondantes (b). Pixels spatiaux classés avec spectre de référence présentant les motifs spectraux de la cochenille (en blanc), selon un mode de calcul de la proximité spectrale plus (c) ou moins (d) contraignant.**

Le mode de classification envisagé ne permet pas de grouper en une classe unique les peintures présentant le motif spectral de la laque de cochenille. Un mode de visualisation de la répartition du motif d'intérêt indépendant du profil de réflexion global est donc ici intéressant à développer pour étudier l'utilisation de la laque de cochenille dans le Codex Borbonicus.

### 5.5.3. Approche supervisée : Cartographie de la laque de cochenille

#### 5.5.3.1. Objectif

Les motifs spectraux associés à la laque de cochenille ont été caractérisés par des mesures ponctuelles dans les peintures orange, rose et rouge des deux parties du document, et uniquement dans la première partie en ce qui concerne les peintures brunes (Figure 126a et b).

L'objectif de cette section sera d'isoler ces motifs dans chaque spectre d'une image hyperspectrale VNIR, indépendamment de son allure globale, puis d'en présenter une cartographie.

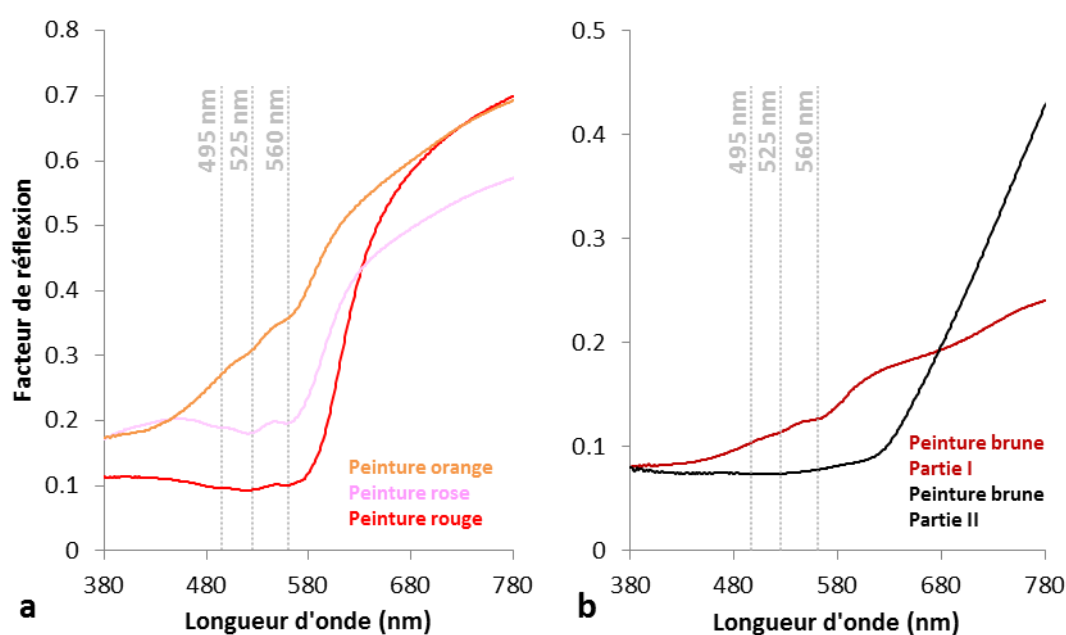


Figure 126. Spectres de réflexion diffuse des peintures orange (courbe orange), rose (courbe rose) et rouge (courbe rouge) (a) et des peintures brunes (b) du Codex Borbonicus.

#### 5.5.3.2. Méthodologie

Une première tentative de cartographie de la spécificité spectrale associée à la laque de cochenille a été récemment publiée par Vitorino *et al* (Vitorino et al. 2014). Le traitement proposé est de faire correspondre une courbe parabolique à chaque spectre d'une image dans la gamme 507-537 nm (donc centrée sur le maximum d'absorption vers 525 nm). L'image résultant de ce traitement est une cartographie en niveaux de gris de la qualité de la correspondance entre le spectre et la parabole, permettant de visualiser les pixels spatiaux où la correspondance est la meilleure. Ce

premier travail sur des images d'échantillons modèles a donné des résultats encourageants, bien que quelques limitations concernant les difficultés à faire correspondre les nuances foncées de cochenilles aient été soulignées (Vitorino et al. 2014).

En accord avec cette approche, il a été choisi de se concentrer sur le même motif d'absorption centré à 525 nm pour le présent travail, qui est généralement plus intense que celui positionné à 495 nm. La bande d'absorption à 560 nm, qui paraît la plus facile à détecter n'est pas considérée ici à cause de sa proximité avec le bord d'absorption qui complique son extraction réellement indépendante de la couleur. Toutes les étapes de pré-traitement des spectres de réflexion présentées dans les paragraphes suivants ont donc pour objectif d'exalter et d'isoler le maximum d'absorption local à 525 nm. Il est important de noter que les mêmes traitements doivent être valides pour tous les pixels de l'image, c'est-à-dire pour toutes les allures spectrales - parfois très différentes - qui présentent ou non le motif d'intérêt.

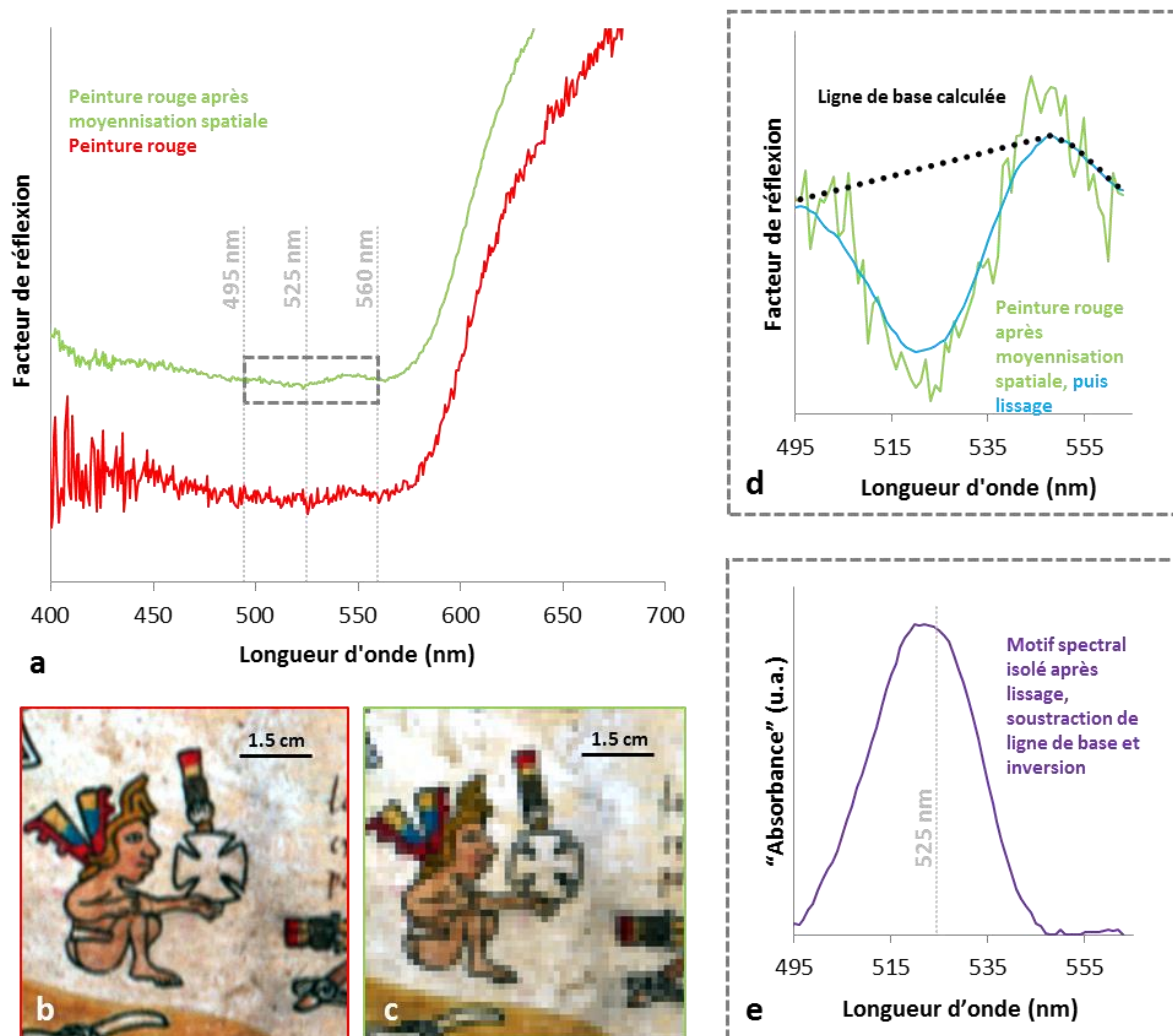
Un spectre de réflexion d'une peinture rouge extrait d'une image hyperspectrale est présenté en Figure 127a. Le rapport signal/bruit plutôt faible dans la gamme spectrale d'intérêt empêche une bonne visualisation des motifs spectraux. Un compromis sur la qualité de l'image est alors fait par une baisse de la résolution spatiale. Chaque carré de 4 pixels de côté de l'image initiale est alors moyenné en un seul. L'image obtenue est donc constituée de 16 fois moins de pixels spatiaux (voir Figure 127b et c), mais la qualité des spectres est nettement améliorée (courbe verte Figure 127a).

A l'échelle du motif spectral d'intérêt (Figure 127d), le signal est toutefois toujours bruité, un algorithme de lissage Savitzky-Golay est alors appliqué. Dans ce type de traitement, la largeur du filtre utilisé est un compromis entre la réduction du bruit et le maintien de l'amplitude des motifs d'intérêt. La largeur choisie ici est de 10 nm et permet un lissage optimal (courbe bleue, Figure 127d).

L'étape suivante est la soustraction d'une ligne de base pour extraire la bande d'absorption de la forme globale du spectre initial. Généralement peu utilisée en spectroscopie de réflexion du domaine visible où les spectres sont considérés dans leur totalité, cette étape est ici nécessaire à l'extraction mathématique du motif d'intérêt.

L'outil utilisé pour cette opération est appelé « continuum removal » dans le logiciel ENVI® et permet le calcul automatique pour chaque spectre d'une ligne brisée convexe passant forcément par les deux bornes du domaine spectral étudié. La définition de ces bornes joue donc un rôle important dans le calcul de cette ligne de base. Les deux bornes choisies ici sont les deux autres maxima d'absorption associés à la cochenille, soit 495 et 560 nm (les premiers minima locaux (en réflexion)

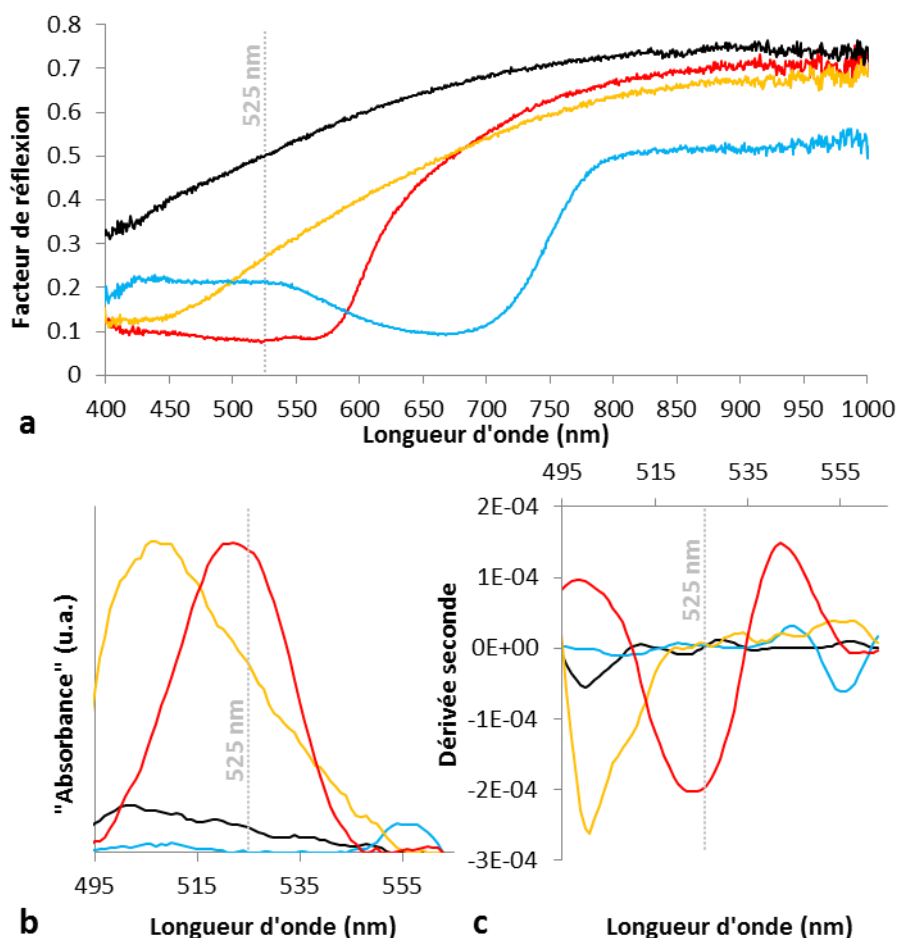
de part et d'autre du motif d'intérêt). Une fois cette ligne de base définie (courbe noire pointillée, Figure 127d), le programme calcule à chaque longueur d'onde le rapport  $R_{\text{Spectre}}/R_{\text{Ligne de Base}}$  pour garder des valeurs cohérentes avec le facteur de réflexion, donc comprise entre 0 et 1 (1 représentant une absence d'absorption). La nouvelle ligne de base commune à tous les spectres est donc fixée à 1 et les absorptions éventuelles possèdent des valeurs comprises entre 1 et 0.



**Figure 127.** Spectre de réflexion diffuse VNIR avant (courbe rouge) et après (courbe verte) moyennisation spatiale d'une peinture rouge du Codex Borbonicus (a) (les spectres sont décalés verticalement). Rendu RVB (non calibré) (détail) d'une image VNIR de la page 6 du Codex Borbonicus avant (b) et après (c) moyennisation spatiale. Spectre de réflexion diffuse après moyennisation, avant (courbe verte) et après (courbe bleue) lissage, et ligne de base calculée (courbe noire pointillée). Spectre d'« absorbance » du motif spectral isolé (courbe violette) après l'application des différents traitements.

Afin d'obtenir des données plus intuitives (une absorbance plus forte associée à une valeur plus forte), les spectres obtenus après la correction de la ligne de base sont ensuite inversés (compris entre 0 et 1) pour exprimer une intensité directement corrélée à une « absorbance ». Une valeur positive révèle ainsi le maximum d'absorbance présent dans le spectre de réflexion initial (courbe violette, Figure 127e et courbe verte Figure 127a, respectivement).

L'efficacité de ce traitement est ensuite testée en l'appliquant à quelques matériaux du Codex Borbonicus ne présentant pas le motif spectral d'intérêt dans leur profil initial: le substrat ainsi que les peintures jaune et bleu (Figure 128a). Le traitement permet une bonne différenciation de la peinture rouge (qui présente le motif) de la peinture bleue (de laquelle il est absent) (Figure 128b). En revanche, la peinture jaune, et dans une moindre mesure le substrat, présentent une valeur d'absorbance à 525 nm non nulle qui est gênante puisqu'elle n'est pas liée à la présence du motif d'intérêt dans les spectres de réflexion initiaux (Figure 128b et a, respectivement).

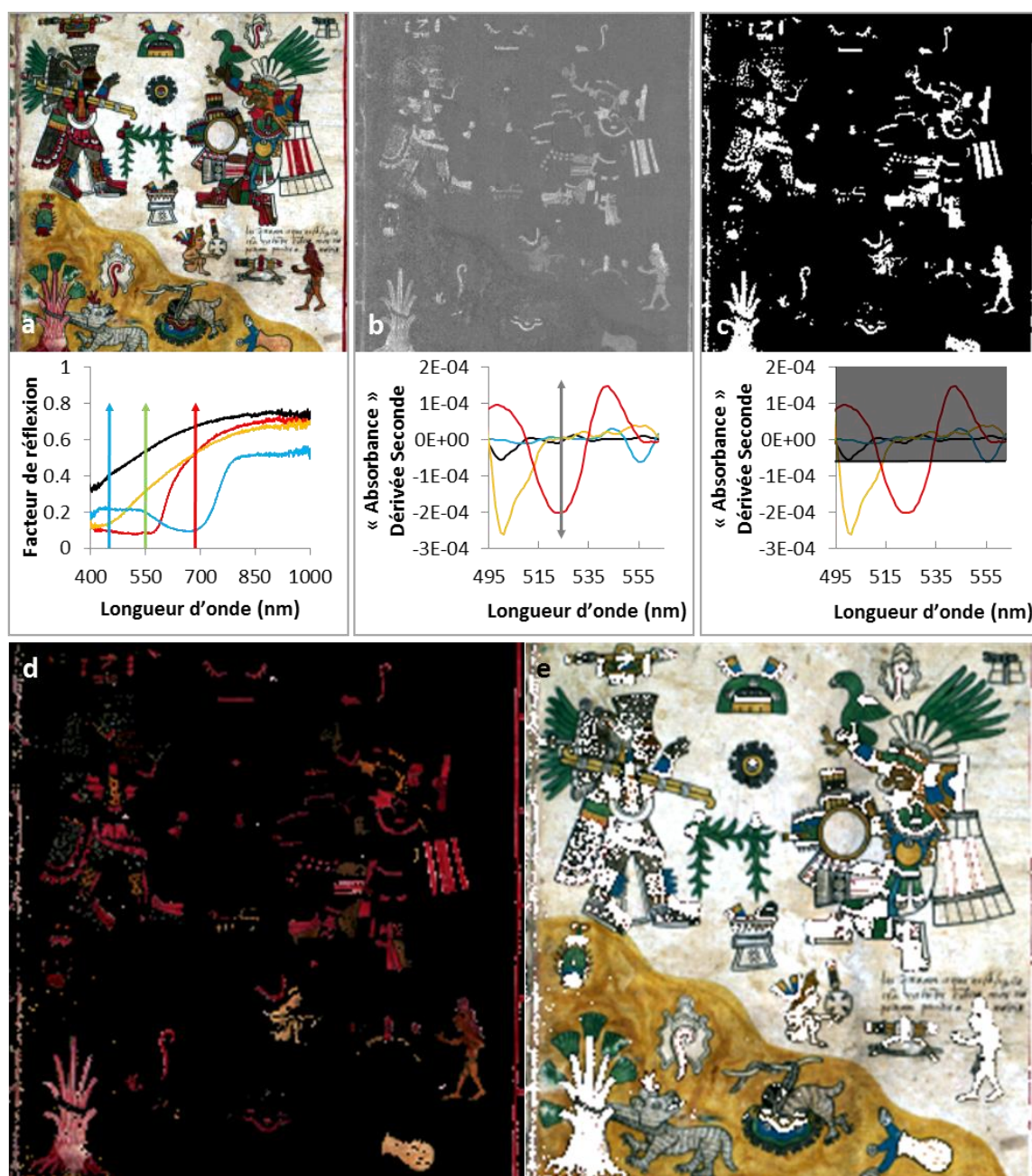


**Figure 128.** Spectres de réflexion diffuse extraits d'une image VNIR des peintures rouge (courbe rouge, jaune (courbe jaune et bleu (courbe bleue) et du substrat (courbe noire) du Codex Borbonicus (a). Spectres d'« absorbance » du motif spectral isolé après l'application des différents traitements (b). Dérivée seconde de ces spectres d'« absorbance » (c).

Cette valeur positive provient d'un changement de pente des profils du substrat et de la peinture jaune dans la gamme spectrale considérée, mis en évidence par l'opération sur la ligne de base. La position de cette interférence est toutefois légèrement différente de celle du motif à 525 nm, le calcul de la dérivée seconde des spectres d'« absorbance » permet alors une différenciation plus franche avec d'un côté la peinture rouge qui présente un pic négatif, et de l'autre les peintures

bleue, jaune et le substrat qui sont quasiment nuls (le maximum local d'une fonction est marqué par un minimum de sa dérivée seconde, tandis qu'une pente continue est annulée) (Figure 128c).

La valeur de cette dérivée seconde permet donc potentiellement de cartographier la présence (valeur négative) ou l'absence (valeur nulle) du motif spectral à 525 nm dans les spectres de réflexion d'une image hyperspectrale. L'application de ces transformations successives à l'image VNIR d'un détail d'une page du Codex Borbonicus (Figure 129a) met en évidence (en gris clair) les peintures dans laquelle le motif spectral est détecté (Figure 129b).



**Figure 129. Rendu RVB d'une image VNIR d'un détail de la page 6 du Codex Borbonicus (a). Cartographie en niveau de gris des valeurs de la dérivée seconde des spectres d'«absorbance» à 525 nm (correspondant à la laque de cochenille)(b). Cartographie binaire montrant la présence (blanc) et l'absence (noir) du motif spectral de la laque de cochenille (c).Rendus RVB des pixels présentant (d) et ne présentant pas (f) le motif spectral de la laque de cochenille.**

L'échelle en niveaux de gris représente alors l'amplitude totale des valeurs de la dérivée seconde des spectres d'«absorbance» à 525 nm, les valeurs les plus faibles (négatives) étant représentées en blanc (Figure 129b).

Il est ici possible d'améliorer le contraste de l'image obtenue. Puisque la présence du motif spectral est marquée par un minimum local de la dérivée seconde, on peut définir une valeur seuil en dessous duquel la présence du motif est assurée (afin d'éliminer le bruit aléatoire cette valeur est choisie légèrement inférieure à 0). A ce niveau, une échelle « quantitative » en niveaux de gris est d'un intérêt limité puisqu'en réalité, l'intensité de la dérivée seconde n'est pas proportionnelle à la quantité de laque de cochenille dans le mélange coloré. Une binarisation de la cartographie du motif spectral, où les pixels blanc/noir sont associés à la présence/absence de la laque de cochenille est donc ici plus pertinente (Figure 129c). L'image binaire du motif spectral de la laque de cochenille peut ensuite être utilisée comme masque pour montrer (Figure 129d) ou cacher (Figure 129e) les couleurs des pixels présentant la caractéristique spectrale d'intérêt.

Ces trois images (Figure 129c, d et e) permettent de visualiser la répartition de la laque de cochenille sur le document étudié, ainsi que toutes les nuances des mélanges dans lesquels elle est présente ou, au contraire, absente.

Au-delà de ce rendu graphique, on peut également revenir aux spectres initiaux (avant l'application du lissage) dans lesquels le motif spectral de la laque de cochenille a été détecté. La diversité des allures spectrales caractérisées valide le protocole d'extraction du motif spectral (Figure 130).

On note par exemple qu'une tache ténue de peinture rouge sur le substrat en modifie très peu la couleur (la forme spectrale globale), mais le motif spectral de la laque de cochenille peut tout de même y être révélé. De la même façon, une zone peinte en bleue sur laquelle a été superposée de la laque de cochenille peut également être détectée malgré une allure spectrale particulière (Figure 130).

Ces résultats sont très positifs puisqu'ils soulignent l'efficacité de détection de la laque de cochenille indépendamment de la couleur du spectre considéré, ce qui était l'objectif initial. Ils représentent donc une approche complémentaire à la classification statistique.

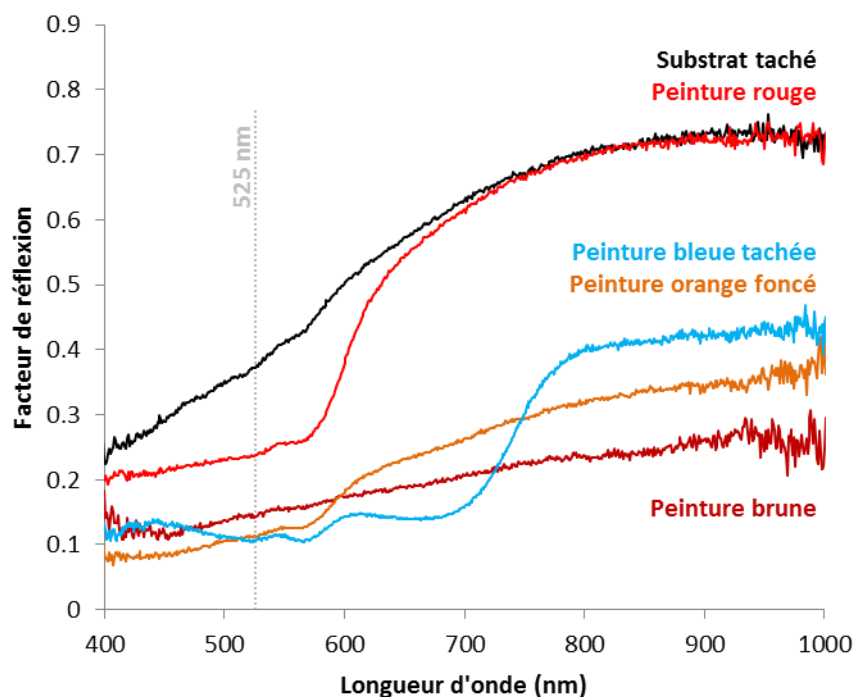


Figure 130. Spectres de réflexion diffuse de peintures présentant le motif spectral associé à la laque de cochenille, extraits d'une image VNIR du Codex Borbonicus.

### 5.5.3.3. Résultats : Utilisation de la laque de cochenille dans le Codex Borbonicus

Le protocole d'extraction du motif spectral de la laque de cochenille présenté dans les paragraphes précédents a été appliqué au cube hyperspectral du manuscrit complet, les images associées sont présentées en Figure 131, Figure 132 et Figure 133.

En couplant l'outil de cartographie de la laque de cochenille à l'étude chromatique des données correspondantes (voir section 5.4), il est également possible de visualiser dans l'espace CIEL\*a\*b\* les coordonnées colorimétriques des nuances du Codex Borbonicus dans lesquelles la laque de cochenille a été détectée (Figure 134). Les nuances rouge et oranges ont ainsi été caractérisées dans les deux parties. La présence de nuances brunes de la partie I uniquement, surtout visualisable dans la projection a\*L\* est également notable. Leur absence de la partie II confirme bien que cette couleur y est obtenue à l'aide d'un autre colorant.

La totalité des peintures rouge et orange du Codex Borbonicus sont donc effectivement des préparations de laque de cochenille. Toutes les nuances de bruns de la première partie du document présentent également l'utilisation de cet ingrédient, tandis qu'il est absent de celles de la seconde.

Les conclusions tirées des mesures ponctuelles en ce qui concerne l'utilisation de la laque de cochenille dans les différentes couleurs du manuscrit sont donc confirmées.

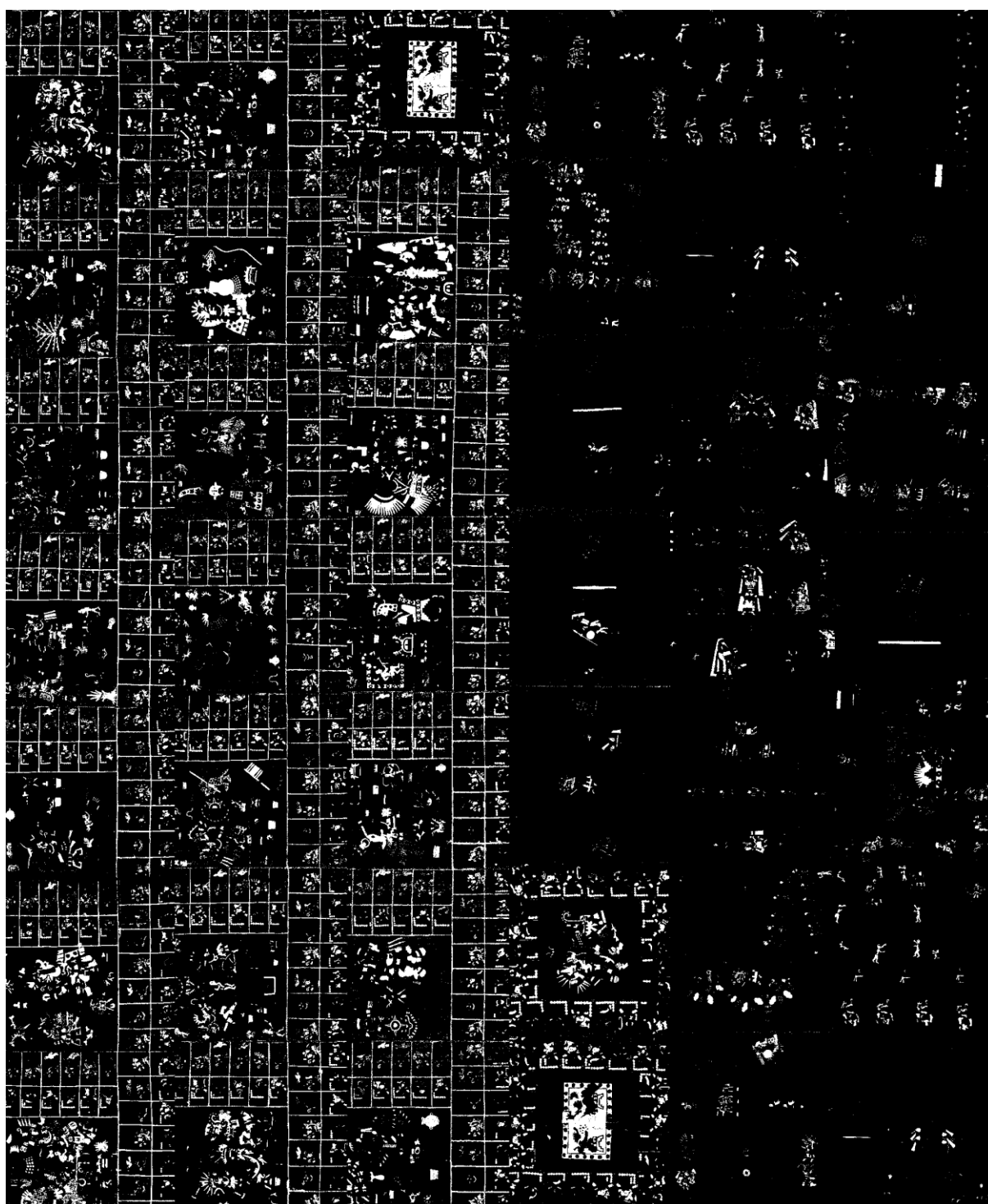
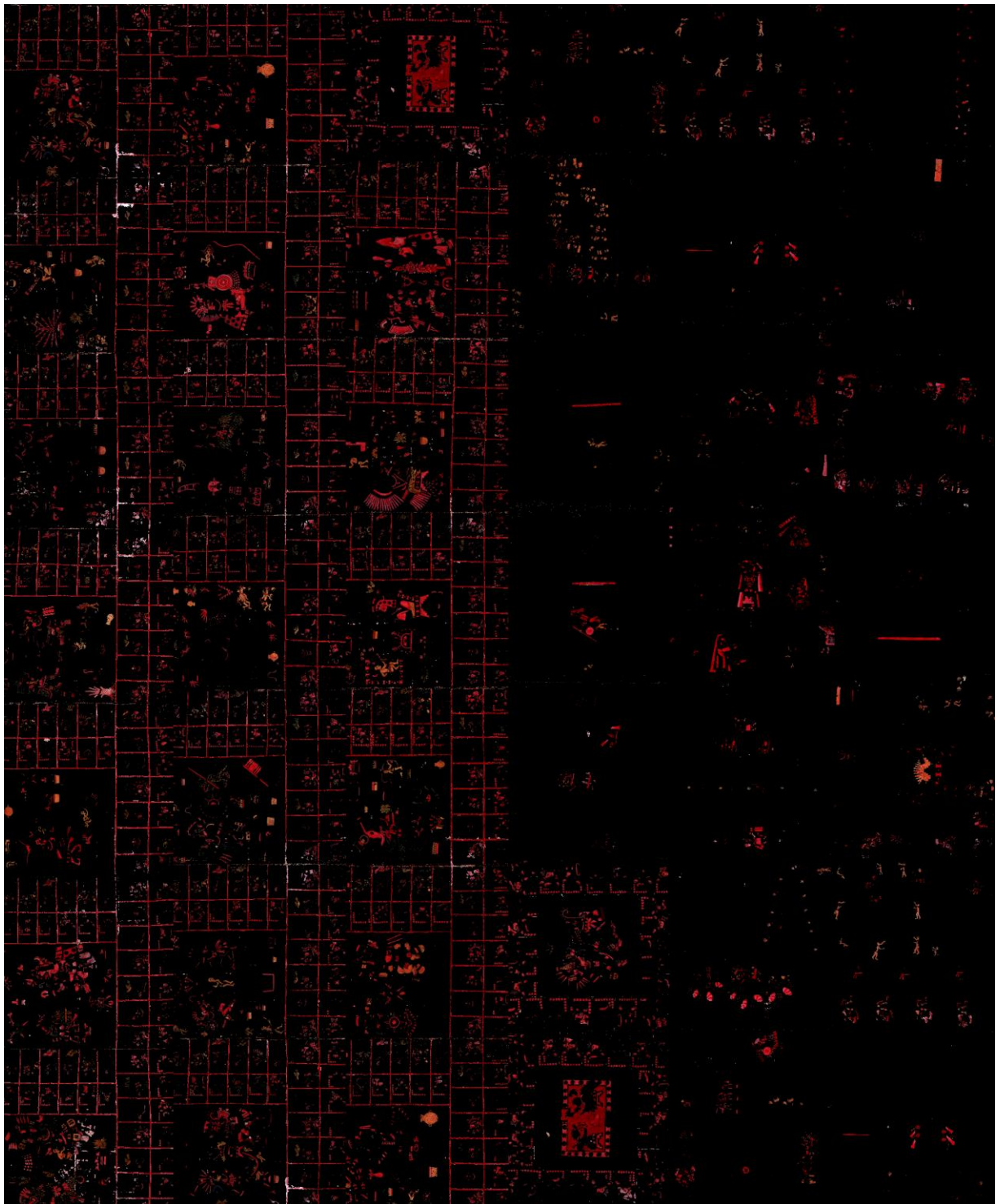


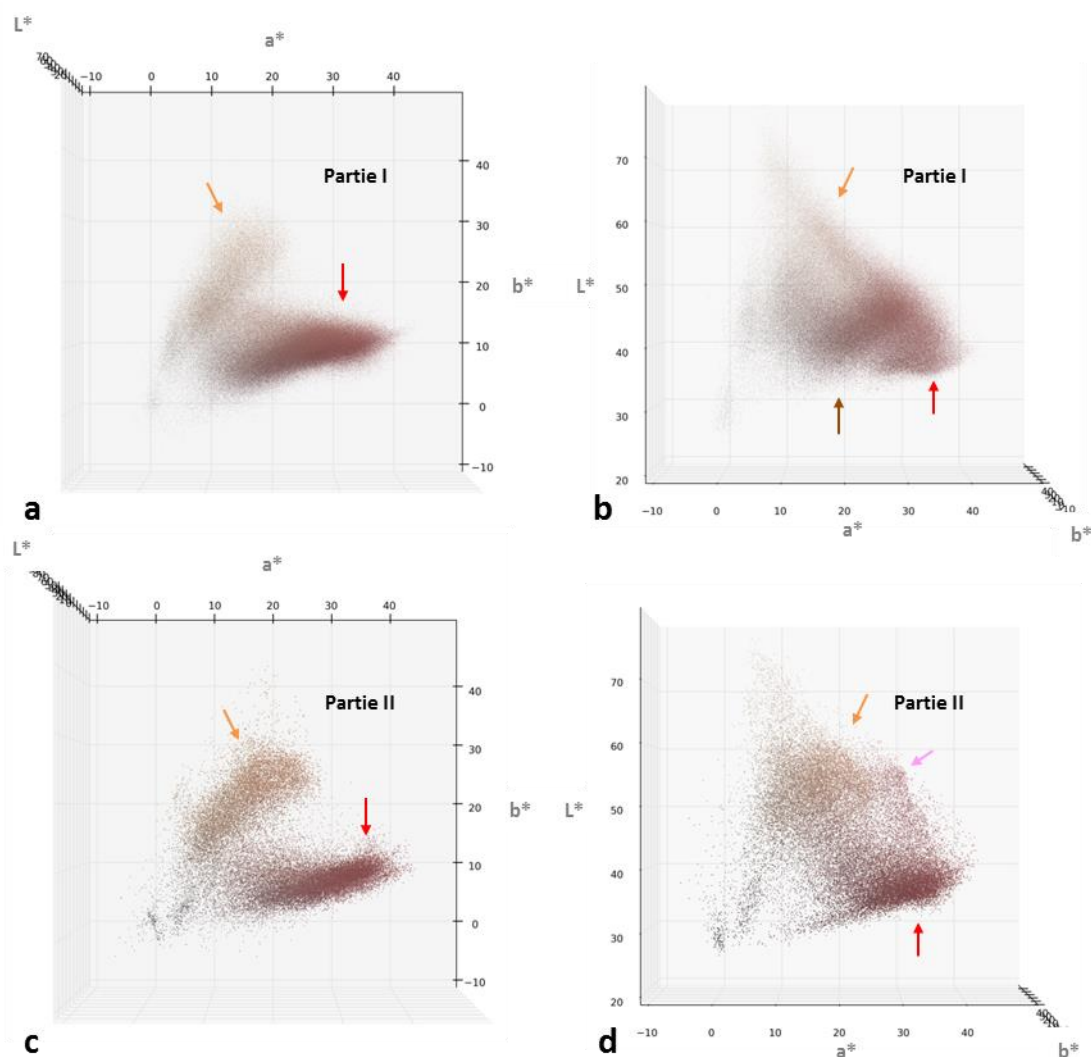
Figure 131. Cartographie binaire du Codex Borbonicus montrant la présence (blanc) et l'absence (noir) du motif spectral de la laque de cochenille (les pages en bout de lignes sont représentées une seconde fois au début de la ligne suivante pour rappeler la structure linéaire du manuscrit).



*Figure 132. Rendu RVB des pixels de l'image VNIR du Codex Borbonicus présentant le motif spectral de la laque de cochenille (les pages en bout de lignes sont représentées une seconde fois au début de la ligne suivante pour rappeler la structure linéaire du manuscrit).*



Figure 133. Rendu RVB des pixels de l'image VNIR du Codex Borbonicus ne présentant pas le motif spectral de la laque de cochenille (les pages en bout de lignes sont représentées une seconde fois au début de la ligne suivante pour rappeler la structure linéaire du manuscrit).



**Figure 134.** Projections dans les plans  $a^*b^*$  (a (partie I) et c (partie II)) et  $a^*L^*$  (b (partie I) et d (partie II)) des coordonnées colorimétriques des pixels du recto du Codex Borbonicus où le motif spectral de la laque de cochenille a été détecté. Chaque point est de la couleur RVB correspondant à sa coordonnée.

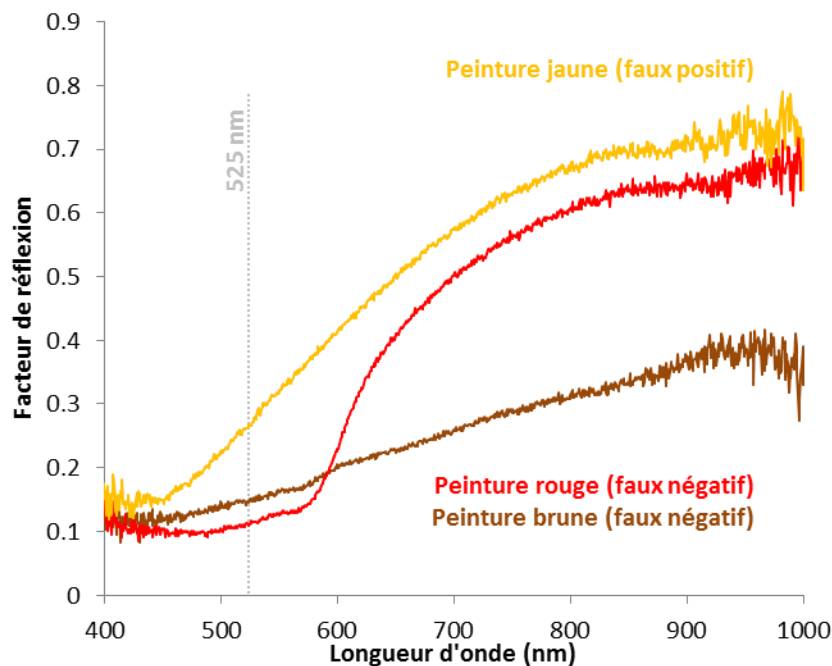
#### 5.5.3.4. Limites

Malgré ces résultats encourageants, quelques remarques relatives aux limites de la méthode manuelle présentée peuvent être faites.

En premier lieu, il faut rappeler le compromis sur la résolution spatiale qui est nécessaire à l'obtention de spectres présentant un meilleur rapport signal/bruit. Il est en effet dommage de ne pas pouvoir bénéficier d'une meilleure résolution. Des essais ont été réalisés en ce sens, mais le traitement de lissage spectral seul ne permet malheureusement pas d'améliorer suffisamment la qualité des signaux pour permettre la cartographie du motif spectral à une meilleure résolution spatiale.

Par ailleurs, on peut également noter que dans l'exemple présenté en Figure, la cartographie finale semble présenter quelques incohérences. En effet, quelques pixels compris dans le triangle

peint en jaune (par exemple au-dessus de l'arbre à gauche de l'image) sont considérés comme présentant le motif spectral (en blanc dans l'image binaire Figure 129c) alors qu'ils sont absents du reste de l'aplatissement de couleur. L'étude du spectre correspondant ne révèle pas clairement les motifs spectraux recherchés (courbe jaune, Figure 135). Il semble donc que la cartographie ait ici généré une fausse détection du motif (un « faux positif »), due à la présence de bruit aléatoire dans la zone spectrale d'intérêt.



**Figure 135.** Spectres de réflexion diffuse extraits d'une image VNIR présentant une détection (courbe jaune) et une non-détection (courbes rouge et brune) problématique du motif spectral d'intérêt.

Il existe également le cas contraire où le motif spectral n'est pas détecté alors que le pixel considéré est compris dans une zone dans laquelle il est présent par ailleurs. Par exemple, certains pixels des marges peintes en rouge (voir Figure 129, la bande verticale à droite de l'image), ou encore les vêtements brun foncé du personnage en haut à gauche (Figure 129). Cette non-détection est en fait cohérente si on observe les spectres correspondants (courbes rouge et brune, Figure 135). Le motif spectral à 525 nm en est pratiquement absent, il ne peut donc pas être mis en évidence par le protocole proposé.

Le nombre de ces pixels problématiques peut être contrôlé à l'aide d'une modification de la valeur seuil de la dérivée seconde du spectre d'« absorbance » en dessous de laquelle la détection du motif est validée. Un compromis doit alors être effectué entre les faibles valeurs de seuil (proches de zéro), qui permettent une minimisation des faux négatifs, et des valeurs plus contraignantes qui minimisent au contraire les faux positifs. Ce choix dépend de la qualité du signal (rapport

signal/bruit) et du contenu de l'image. Dans l'exemple proposé, le compromis est plutôt choisi vers la minimisation des faux positifs (Figure 129).

## **5.6. Cartographie spectrale dans le domaine proche infrarouge**

### **5.6.1. Objectif**

Peu de matériaux utilisés sur le Codex Borbonicus présentent des bandes d'absorption spécifiques dans le domaine proche infrarouge couvert par l'imageur SWIR. Parmi les matières colorantes, un seul constituant présente un signal spécifique: la palygorskite composant le bleu Maya. Les possibilités de cartographies y sont donc plus limitées que dans le domaine visible.

Il a également été montré que les matériaux constituant le substrat du manuscrit, des fibres végétales associées à des quantités variables de gypse absorbaient également dans cette gamme spectrale.

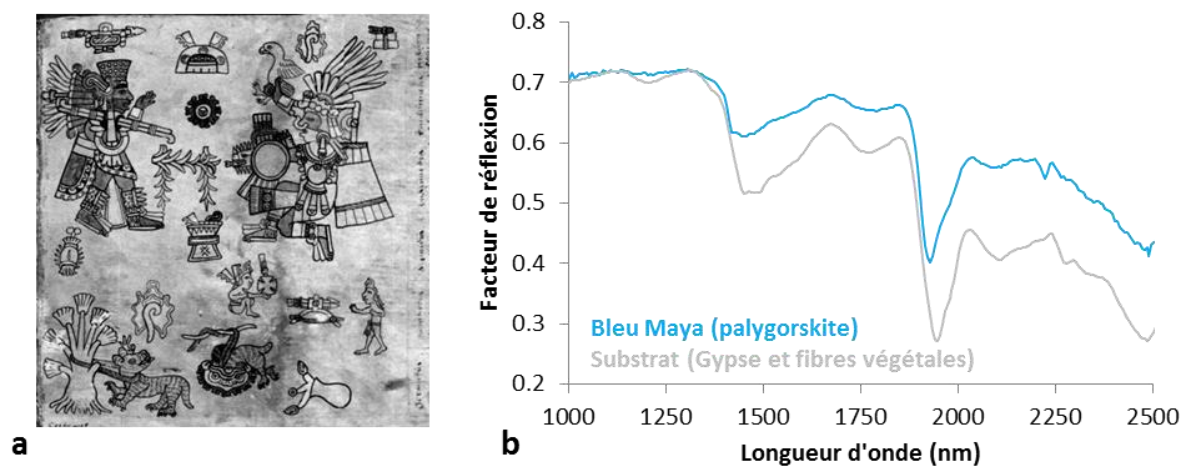
Les différents historiens qui l'ont étudié ont observé sur les pages du document « une préparation blanche, assez semblable à de la craie [qui] couvre le papier » (Hamy 1899), « un enduit qui [...] doit être à base de gypse additionné d'amidon » (Durand-Forest 1974), ou encore l'absence d'une telle préparation (Paso y Troncoso 1898).

En toute rigueur, les analyses ponctuelles ne permettent pas ici de confirmer si le gypse détecté fait partie d'une éventuelle couche préparatoire déposée sur le support fibreux. Il pourrait par exemple faire partie d'un processus de traitement des fibres végétales précédant leur préparation en un support plan. La validation des mesures ponctuelles se double donc ici d'un objectif particulier, la visualisation de la composition du substrat qui pourrait révéler des indices techniques sur son mode de production.

### **5.6.2. Outils statistiques**

Les données proche infrarouge ont également été explorées à l'aide des traitements statistiques en suivant la routine du « spectral hourglass wizard ». Le même détail de la page 6 dont les données VNIR ont été étudiées est donné en illustration (Figure 136a). Deux spectres de référence peuvent être définis lors de la première étape de réduction de dimension des données (Figure 136b). La position des bandes d'absorbance composant ces spectres permet de les attribuer à une peinture bleue (composée de palygorskite, courbe bleue), et au substrat (composé de gypse

(signal majoritaire) et de fibres végétales, courbe grise) (voir chapitre 2 pour l'attribution des bandes).



**Figure 136.** Image en niveaux de gris (bande spectrale quelconque) d'un détail de la page 6 du Codex Borbonicus (a). Spectres référence ayant émergés de l'étude statistique de cette image (b).

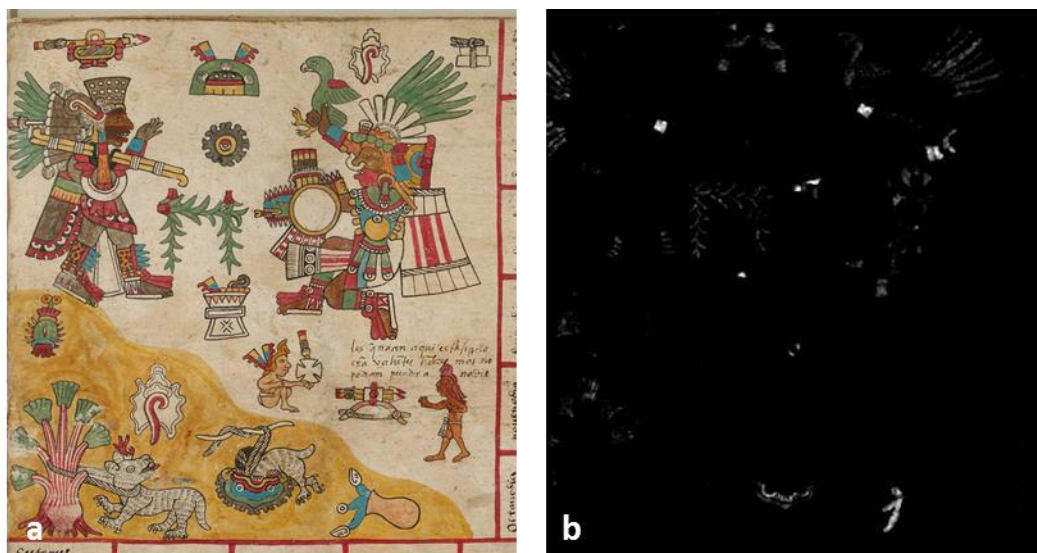
Les classifications obtenues par la distance spectrale SAM n'aboutissent pas à des cartographies pertinentes. En effet, les différentes bandes d'absorptions étant liées à des constituants présents en quantités variables, les profils associés sont trop instables pour être classés de la même manière que ceux du domaine visible.

La possibilité de mélanges en proportions diverses doit être prise en compte dans le calcul des cartes de distance spectrales par l'utilisation d'outils de cartographie adéquats. La fonction « MTMF » (Mixture Tuned Matched Filtering) implémentée dans le logiciel ENVI® permet une telle approche.

#### 5.6.2.1. Résultats

A l'aide de cet algorithme de classification autorisant les variations de proportions, le spectre de référence correspondant à une zone peinte de bleu Maya permet de cartographier la présence de palygorskite sur une page du manuscrit (Figure 137a et b). Cette représentation est complémentaire des données visibles puisqu'elle est obtenue dans un domaine spectral où l'argile (et non l'indigo) est détectée. Elle permet notamment de voir que l'argile est présente dans les peintures bleues et les peintures vertes uniquement.

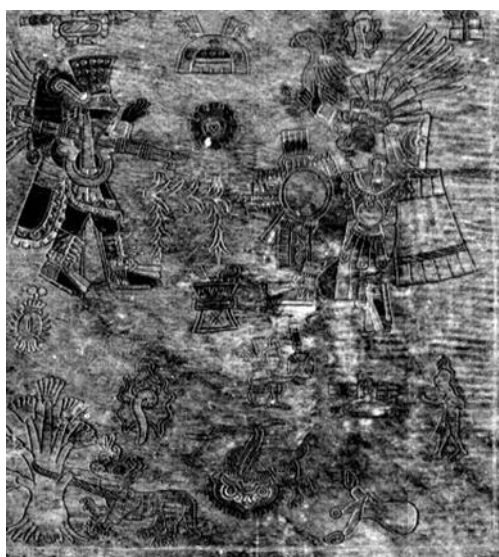
Ces résultats seront corroborés par un traitement plus supervisé des données (section 5.6.3). Les cartographies proche infrarouge de la totalité du manuscrit et leurs interprétations seront donc proposées dans cette section.



**Figure 137.** Photographie numérique (non calibrée) d'un détail de la page 6 du Codex Borbonicus (a). Cartographie de la contribution de la palygorskite prenant en compte les mélanges spectraux (fonction MTMF)(b).

#### 5.6.2.2. Limites

En choisissant le deuxième spectre ayant émergé de la réduction de dimensionnalité, une cartographie du gypse présent dans le substrat du manuscrit était attendue (Figure 138).



**Figure 138.** Détail de la page 6 du Codex Borbonicus, cartographie de la contribution du substrat prenant en compte les mélanges spectraux (fonction MTMF)

Elle montre des gradients de composition intéressants, potentiellement révélateurs de l'hétérogénéité matérielle du support. Toutefois, l'interprétation de l'image est difficile et le sens à donner à la valeur de chaque pixel dans l'échelle en niveaux de gris est incertain. Certains tracés et couleurs sont ainsi toujours visibles (plus clairs ou plus foncés que le substrat) alors que seul le gypse composant le substrat était censé être cartographié.

Ce résultat mitigé s'explique notamment par la présence du deuxième matériau absorbant dans la gamme considérée (les fibres végétales). Bien que le signal du gypse soit majoritaire dans la référence, celui des fibres y est également présent. L'algorithme ne peut alors mettre en évidence les variations de proportions de ces deux matériaux. Une cartographie indépendante des motifs spectraux associés aux deux constituants du substrat ainsi que des différentes peintures est donc intéressante à entreprendre ici.

### 5.6.3. Approche supervisée : Cartographie des motifs spectraux

#### 5.6.3.1. Objectif

Le gypse possède deux bandes d'absorption relativement intenses, à 1440 et 1946 nm (Figure 139). Toutes les autres bandes d'absorption détectables à cette résolution spectrale sont associées aux fibres végétales du support (1780 et 2096 nm pour les plus intenses).

On voit que ces signaux sont détectés dans le substrat, mais également dans différentes peintures du manuscrit (Figure 139). Ceci rend compte des propriétés de pénétrations des radiations proche-infrarouge puisque les matériaux (gypse et fibres végétales) composant le substrat sous-jacent sont détectables à travers les couches picturales.

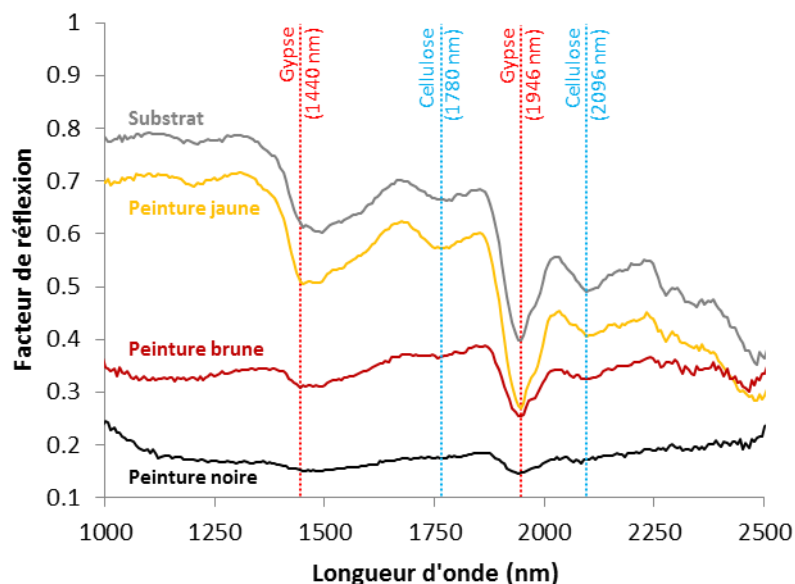


Figure 139. Spectres de réflexion diffuse extraits d'une image SWIR du substrat (courbe grise) et de peintures jaune (courbe jaune), brune (courbe brune) et noire (courbe noire) du Codex Borbonicus.

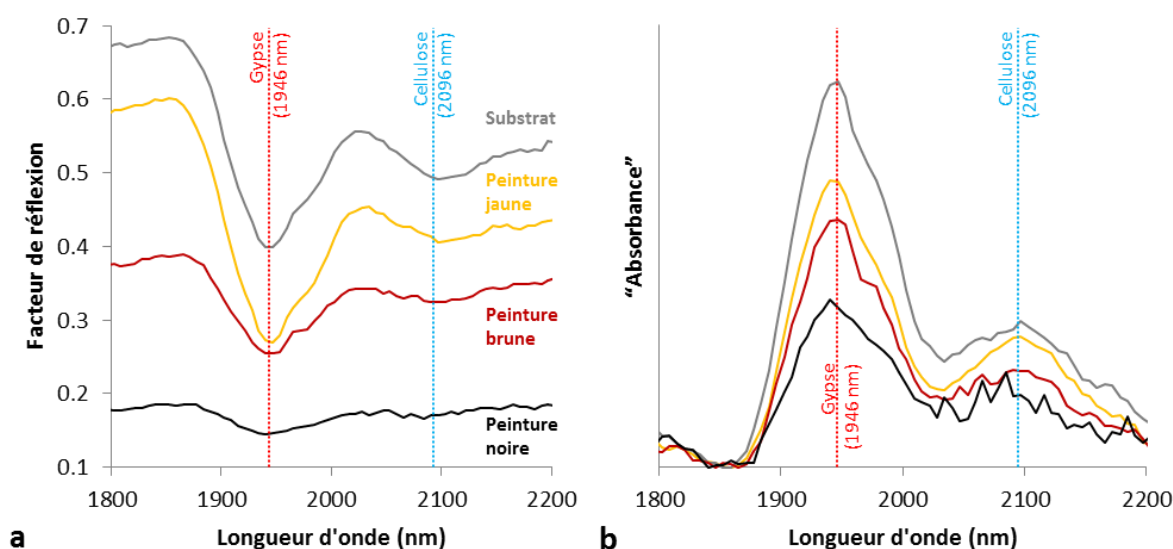
Il faut toutefois remarquer qu'en fonction de la couleur de la peinture considérée, le niveau global du signal réfléchi par la couche picturale présente un décalage vertical. Ainsi dans l'exemple présenté, la peinture la plus foncée (noire) absorbe une grande partie du signal, ce qui se répercute

en un signal réfléchi de faible intensité (Figure 139). Ce phénomène influence donc la détection des différentes bandes d'absorption et doit être pris en compte.

L'objectif du protocole décrit dans les paragraphes suivants est donc une visualisation de la distribution spatiale des constituants du substrat, indépendante des caractéristiques d'absorption des peintures. Les efforts seront concentrés sur le domaine 1800-2200 nm, où se situe une bande d'absorption associée au gypse (1946 nm) et une autre associée aux fibres végétales (2096 nm).

### 5.6.3.2. Première approche: intensité d'absorbance

Le premier traitement à mettre en œuvre dans chacun des spectres de l'image hyperspectrale est une suppression de la ligne de base qui permet de s'affranchir du décalage vertical observé dans la Figure 139. Une inversion des données est ensuite appliquée pour obtenir des intensités exprimées en « absorbance », comme dans le traitement présenté pour la cochenille (voir section 5.5.3). Les spectres obtenus permettent une visualisation plus aisée des motifs spectraux qui sont alors comparés à partir d'une ligne de base commune (Figure 140a et b).



**Figure 140.** Spectres de réflexion diffuse extraits d'une image SWIR du substrat (courbe grise) et de peintures jaune, brune et noire du Codex Borbonicus avant (a) et après (b) la soustraction de ligne de base et l'inversion en « absorbance ».

Une première tentative de cartographie des deux constituants peut alors être présentée, par la visualisation en niveaux de gris de la répartition de l'intensité de ces deux motifs d'absorbance. La page 6 du Codex Borbonicus est choisie en illustration, pour laquelle les cartographies des maxima d'absorbance à 1946 nm (pour le gypse) et 2096 nm (pour la cellulose composant les fibres végétales) sont présentées en Figure 141a et b, respectivement.

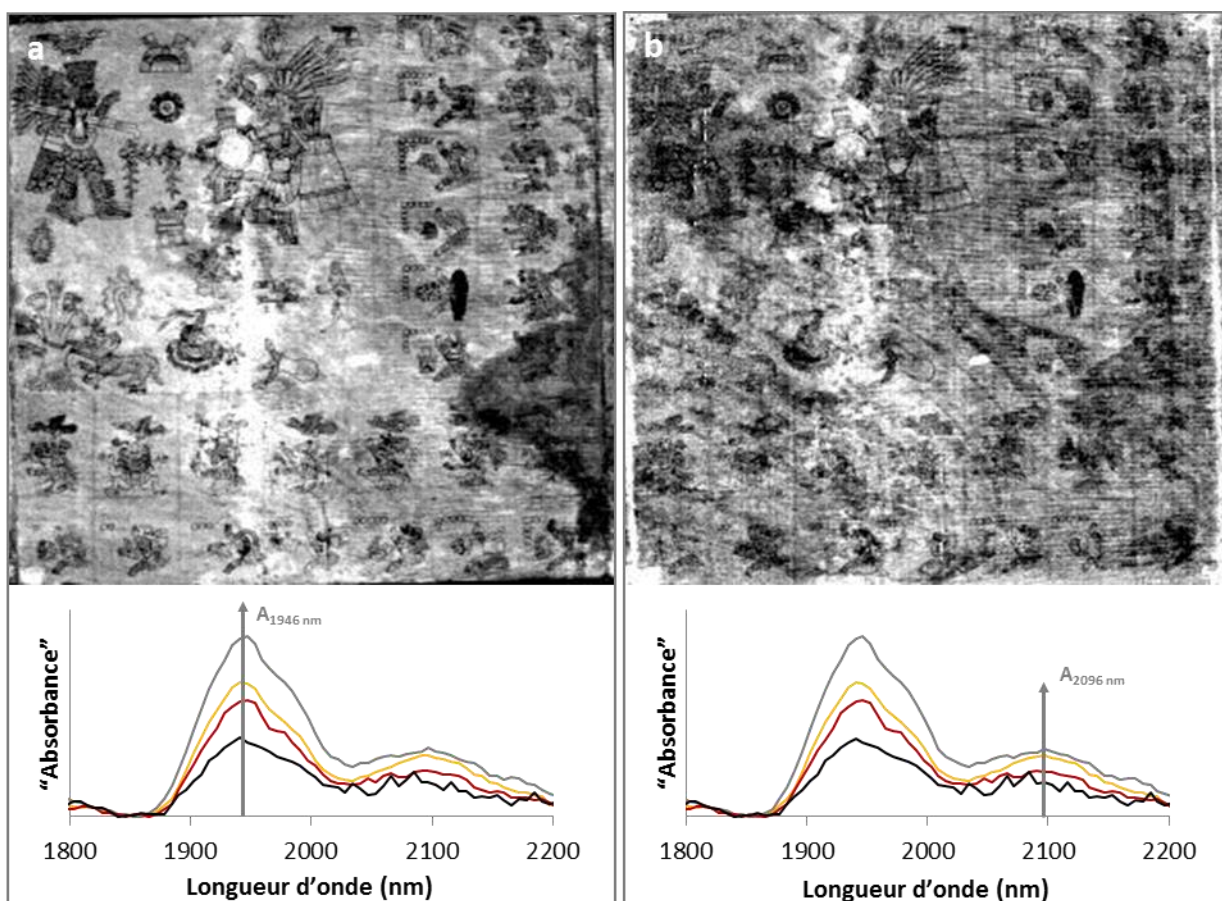
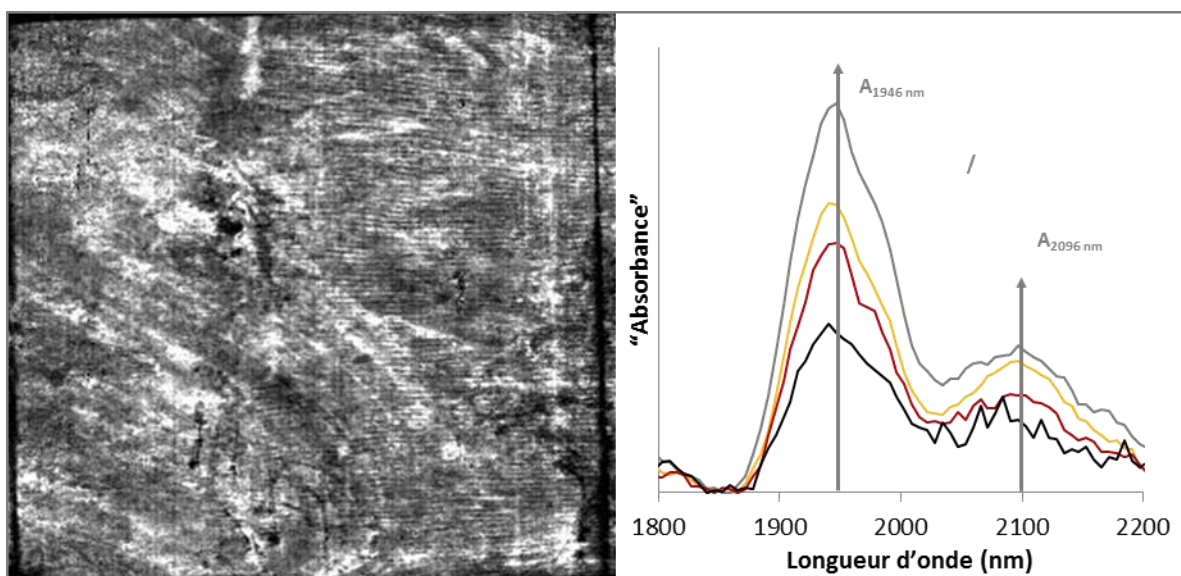


Figure 141. Cartographies en niveaux de gris de l'intensité des maxima d'absorbance associés au gypse ( $A_{1946 \text{ nm}}$ ) (a) et aux fibres végétales ( $A_{2096 \text{ nm}}$ ) (b) composant le substrat du *Codex Borbonicus*.

Les deux images (Figure 141a et b) montrent que l'intensité d'absorbance des deux matériaux est toujours corrélée à la couleur des différentes peintures, malgré une correction préliminaire de la ligne de base. Les différents dessins sont en effet toujours visibles alors que les constituants cartographiés composent le substrat exclusivement.

L'explication de ce phénomène est présentée en Figure 140b : plus les peintures sont foncées (plus elles absorbent globalement), plus les intensités des maxima d'absorption associés aux deux constituants sont faibles. Il est probablement également à l'origine de l'échec de la cartographie basée sur une approche statistique (section 5.6.2.2).

La solution à ce problème lié aux différents niveaux d'absorption passe par une normalisation des données. Puisque le support matériel du document est majoritairement constitué de fibres végétales, on peut faire l'approximation que l'intensité d'absorbance associée est relativement homogène sur la totalité de la surface de la page. La cartographie normalisée du maximum d'absorption du gypse peut alors être obtenue en calculant le rapport  $A_{1946 \text{ nm}}(\text{gypse})/A_{2096 \text{ nm}}(\text{fibres végétales})$ . Appliquée aux données de la page 6, on obtient une image finale du substrat de laquelle les peintures sont entièrement absentes (Figure 142).



**Figure 142. Cartographie en niveaux de gris du rapport d'intensité des maxima d'absorbance associés au gypse et aux fibres végétales ( $A_{1946\text{nm}}/A_{2096\text{nm}}$ ) composant le substrat du Codex Borbonicus.**

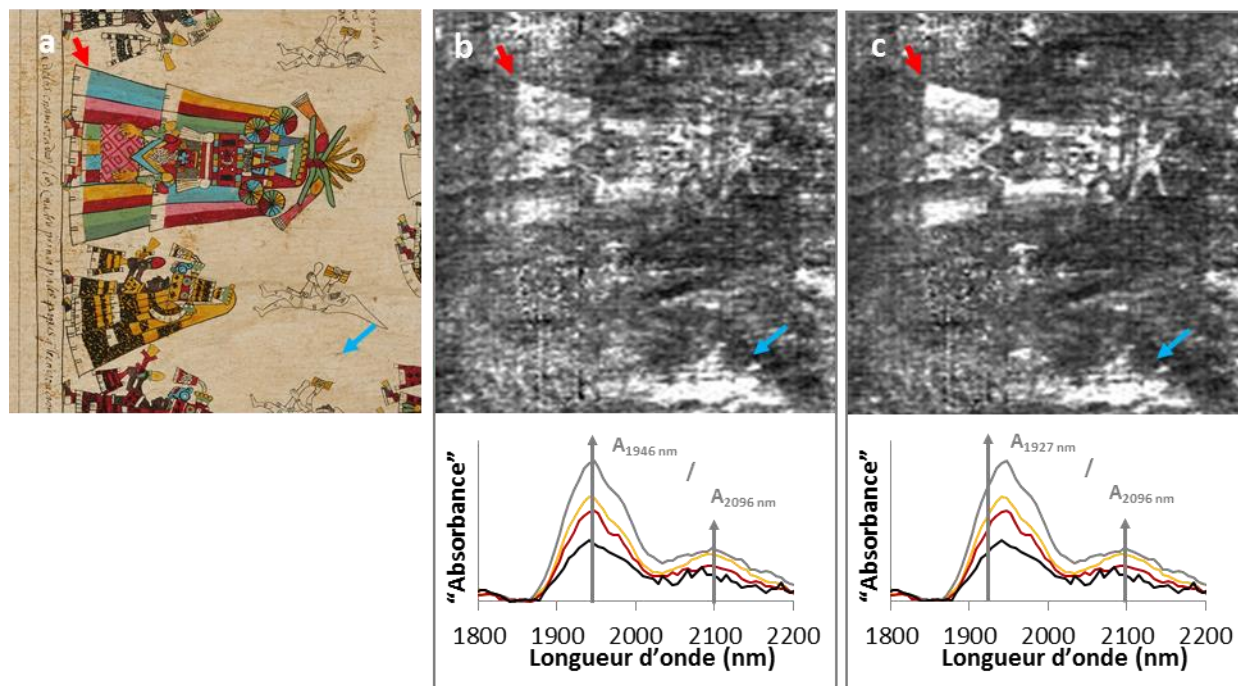
Cette cartographie donne donc une représentation de la distribution spatiale de l'intensité du motif d'absorption associé au gypse normalisé grâce à celui associé au support fibreux. Il s'agit donc d'un contraste chimique entre le gypse et les fibres végétales. L'image obtenue est donc représentative de la distribution spatiale du gypse sur le support. Puisque les tracés et peintures ne sont plus visibles, l'objectif initial de rendre indépendante cette cartographie du niveau global d'absorption lié à la couleur des peintures est rempli. L'interprétation de ces résultats sera proposée en section 5.6.3.4.

Malgré le succès de cette première approche pour la cartographie de bandes d'absorption en proche infrarouge, certaines limites apparaissent. Il faut ici rappeler que la palygorskite absorbe également dans le domaine proche infrarouge en plus des constituants du substrat.

Dans la page 6, les couches de peintures bleues sont relativement peu épaisses et sont négligeables lors de l'étude des constituants du substrat. Dans la seconde partie en revanche, les zones peintes en bleues sont plus épaisses et interfèrent avec la cartographie du gypse. Un détail de la page 30 (Figure 143a) est donné en exemple, où l'on voit que les zones peintes en bleu (et en vert, puisqu'elles contiennent également du bleu Maya) sont caractérisées par une augmentation locale de la quantité de gypse détectée (Figure 143b). La cartographie finale du gypse en présence du bleu Maya, est donc erronée.

De plus, cette interférence est réciproque puisqu'elle empêche toute cartographie de la palygorskite. Si on normalise l'intensité de la bande d'absorption à 1927 nm (associée à l'argile) par celle du support végétal (2096 nm), l'image obtenue révèle les zones concentrées en palygorskite,

mais également celles présentant du gypse en grande quantité (Figure 143c, flèches rouge et bleue, respectivement).



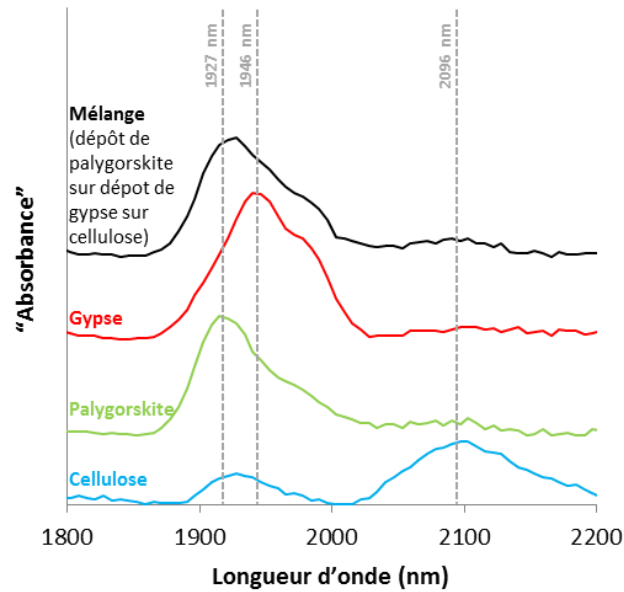
**Figure 143.** Photographie numérique (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale)(a) et cartographie en niveaux de gris des rapports d'intensité des maxima d'absorption associés au gypse et aux fibres végétales ( $A_{1946\text{ nm}}/A_{2096\text{ nm}}$ )(b) et à la palygorskite et aux fibres végétales ( $A_{1927\text{ nm}}/A_{2096\text{ nm}}$ ) (c). Les flèches indiquent des zones concentrées en palygorskite (rouge) et en gypse (bleu).

Il semble alors impossible de différencier ces deux matériaux. Cette approche simple de cartographie des intensités normalisées des maxima d'absorption, bien que donnant dans certaines conditions un résultat pertinent (Figure 142), trouve ici des limites non négligeables et une autre méthodologie doit être proposée.

### 5.6.3.3. Approfondissement: modélisation spectrale

Afin de dépasser les limites de la méthode qui vient d'être présentée, il faut revenir plus précisément aux propriétés spectrales de chacun des matériaux, considérés séparément.

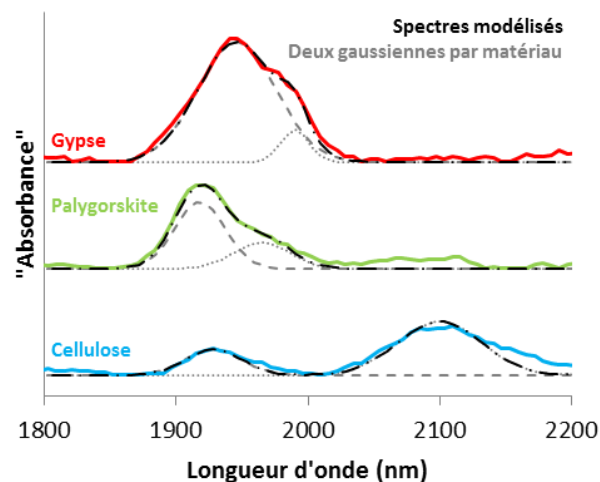
L'analyse des composés purs met en effet en évidence que la largeur de leurs bandes d'absorption empêche toute différenciation du gypse et de la palygorskite par une étude des intensités de leurs maxima d'absorption (Figure 144). En effet, un échantillon de gypse pur possède une certaine absorbance à 1927 nm (le motif associé à la palygorskite), tandis qu'un échantillon de palygorskite pure absorbe aussi à 1946 nm (le motif associé au gypse). On note d'ailleurs aussi que la cellulose (dont sont faites les fibres végétales du manuscrit) absorbe également dans cette zone spectrale.



**Figure 144.** Spectres d'«absorbance» extraits d'une image SWIR d'échantillons référence de gypse (courbe rouge), de palygorskite (courbe verte) et de cellulose (courbe bleue) purs. Les spectres sont décalés verticalement.

Dans le cas d'un mélange, les intensités d'absorption à 1927 et 1946 nm sont donc la somme des absorptions des trois matériaux présents, qui s'additionnent pour créer le massif spectral détecté (courbe noire, Figure 144). Cela explique pourquoi les cartographies réalisées dans l'exemple de la page 30 sont erronées. L'objectif de cette section sera donc de décorréler les données associées à chacun de ces matériaux afin qu'ils n'interfèrent pas avec les cartographies des autres.

La décorrélation des données proche infrarouge peut être effectuée par une modélisation des absorptions de matériaux purs préparés au laboratoire. Pour chacun d'entre eux, deux gaussiennes permettant de modéliser leur spectre expérimental dans le domaine d'intérêt (1800-2200 nm) sont définies (Figure 145).



**Figure 145.** Modélisation (courbes noires pointillées) des spectres d'«absorbance» des matériaux purs (courbes rouge, verte et bleue) à l'aide de deux gaussiennes (courbes grises pointillées) par matériau.

Le spectre expérimental d'un mélange de ces trois composants peut alors être obtenu en combinant ces trois modèles. Puisque pour chaque matériau, la position, l'intensité relative et l'écart-type des deux gaussiennes sont fixés, seuls trois facteurs d'intensité, associés aux trois matériaux  $I_{\text{Palygorskite}}$ ,  $I_{\text{Gypse}}$  et  $I_{\text{Cellulose}}$ , restent à définir. Ils peuvent être calculés à l'aide d'un solveur qui propose les trois valeurs minimisant l'écart entre le spectre expérimental et la simulation par la technique des moindres carrés (Figure 146).

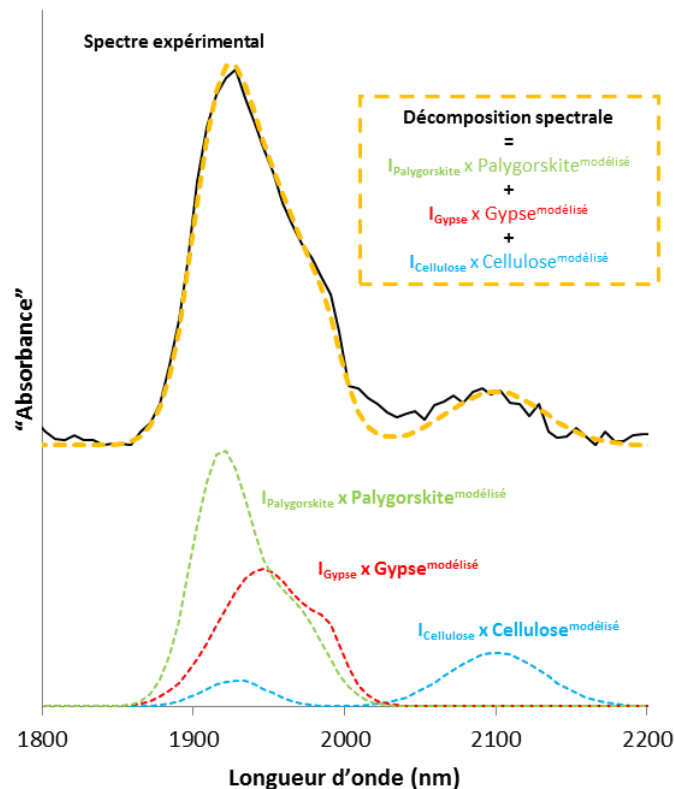


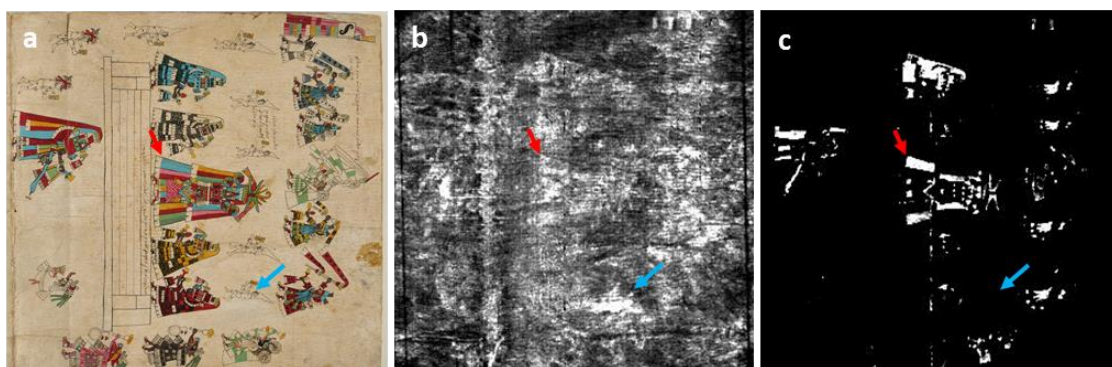
Figure 146. Décomposition du spectre expérimental en «absorbance» d'un mélange de gypse, de palygorskite et de cellulose purs.

Ce calcul permet, pour n'importe quel mélange des trois matériaux, de convertir un spectre expérimental en trois facteurs d'intensité lié à la quantité de chacun des constituants, considérés indépendamment. Elle peut donc être appliquée à chacun des spectres d'une image SWIR du Codex Borbonicus.

Elle ne prend toutefois pas en compte les effets liés au niveau global d'absorption (voir section précédente), et ici encore une normalisation des données par les données de la cellulose doit être appliquée. Les cartographies finales du gypse et de la palygorskite sont donc obtenues par le calcul des rapports des facteurs d'intensité évalués pour chaque spectre expérimental (chaque pixel spatial):  $I_{\text{Gypse}}/I_{\text{Cellulose}}$  et  $I_{\text{Palygorskite}}/I_{\text{Cellulose}}$  (Figure 147b et c, respectivement).

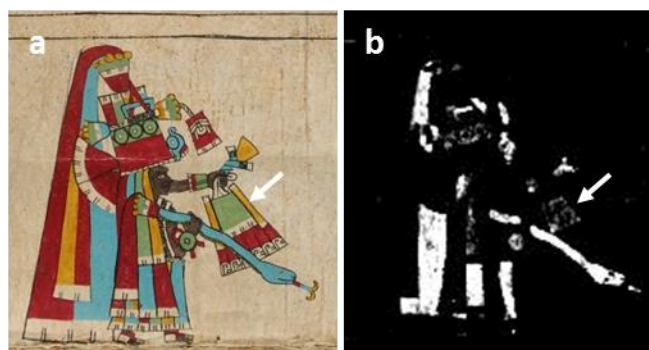
Les images obtenues sont cohérentes avec les analyses ponctuelles puisque les zones peintes en bleu, donc présentant une concentration de palygorskite, sont maintenant quasiment (les limites

de la méthode seront abordées, section 5.6.3.5) absentes de la cartographie du gypse (Figure 147b, à comparer avec le détail central, Figure 143b). La cartographie de la palygorskite est quant à elle maintenant complètement indépendante des concentrations de gypse (Figure 147c à comparer avec la Figure 143c).



**Figure 147.** Photographie numérique de la page 30 du Codex Borbonicus (©Bibliothèque de l'Assemblée Nationale)(a). Cartographies en niveaux de gris des rapports des facteurs d'intensités  $I_{\text{Gypse}}/I_{\text{Cellulose}}$  (b) et  $I_{\text{Palygorskite}}/I_{\text{Cellulose}}$  (c). Les flèches indiquent des zones concentrées en palygorskite (rouge) et en gypse (bleu).

Dans le cas de la palygorskite, les nuances des valeurs du facteur d'intensité permettent de plus d'avoir une idée de la quantité de l'argile détectée. Dans l'exemple, les peintures vertes sont moins concentrées (ou moins épaisses) que les peintures bleues (Figure 148c). Une approche semi-quantitative des données peut donc également être réalisée. L'approche statistique présentée en section 5.6.2.1. avait conduit aux mêmes conclusions.



**Figure 148.** Photographie numérique de la page 30 du Codex Borbonicus (détail)(©Bibliothèque de l'Assemblée Nationale)(a). Cartographie en niveaux de gris (c) du rapport des facteurs d'intensités  $I_{\text{Palygorskite}}/I_{\text{Cellulose}}$ . La flèche indique une zone peinte en vert, moins concentrée en palygorskite.

La décorrélation des caractéristiques spectrales du gypse et de la palygorskite donne de bons résultats, permettant des cartographies indépendantes de ces deux matériaux, normalisées à l'aide des caractéristiques d'absorption du support fibreux.

#### 5.6.3.4. Résultats

Les traitements proposés permettent un examen de la matérialité du Codex Borbonicus selon une nouvelle perspective. Ils confirment par ailleurs la pertinence des résultats de l'approche

statistique pour la cartographie de la palygorskite. En ce qui concerne le substrat en revanche, l'étape de normalisation proposée apporte une meilleure lecture des données.

#### **5.6.3.4.a. Le substrat du Codex Borbonicus**

La cartographie des motifs spectraux normalisés du gypse permet de comprendre comment le support du document a été produit (Figure 149, Figure 150 et Figure 151). La distribution spatiale du gypse révèle ainsi la trace de gestes effectués pour appliquer une préparation de ce matériau sur les deux faces du document. Des lignes verticales plus concentrées en gypse sont également mises en évidence, rencontrées régulièrement des deux côtés du support. Elles correspondent aux zones d'encollage des feuillets, que l'on distingue parfois par une couleur plus sombre dans le rendu RVB (surtout visible au verso, Figure 150a). Il est possible que ces zones aient piégées le gypse en quantité plus importante à cause d'une rugosité de surface moins régulière.

Cette étape d'application de la couche préparatoire a eu lieu après l'encollage des feuillets, mais avant le pliage des pages. A plusieurs reprises en effet, la trace laissée par le dépôt est à cheval sur plusieurs feuillets ou plusieurs pages (voir Figure 151b, les pages 12 à 14, ou Figure 151f les pages 36 et 37). La cartographie du verso est interrompue par des bandes verticales noires à chaque pliure. Elles correspondent à l'utilisation du ruban adhésif de renforcement qui empêche la détection du matériau (lorsque le ruban est absent (pliure entre les pages 18 et 19), aucune bande noire n'est présente (Figure 151c et d)). On note également que du gypse est détecté en plus grande quantité sur des crevasses horizontales du support, telles que celles que l'on distingue au verso des pages 17, 18 et 20 (Figure 151c et d). Il est donc probable que d'une manière générale, la préparation de gypse ait été utilisée pour atténuer les imperfections du support fibreux, tant du point de vue de la rugosité de la surface que du point de vue de sa couleur.

Par ailleurs, une préparation de gypse (peut-être la même que celle appliquée directement sur le substrat) a été utilisée pour couvrir certaines zones du document présentant manifestement des erreurs à corriger. La cartographie met ainsi bien en évidence la présence de ce badigeon de correction (par exemple, la colonne la plus à droite de la page 11, Figure 151a et b).

Enfin, la quantité de gypse détecté sur les différentes pages du document est plutôt hétérogène. Cette distribution inégale de la préparation semble être révélatrice de différentes étapes d'application. Ainsi, au recto comme au verso, les 10 premières pages (les deux lignes en haut des Figure 149 et Figure 150) sont plus concentrées en gypse que le reste du document. Au contraire, les deux dernières pages du recto du manuscrit présentent une quantité moindre de gypse que les pages précédentes (Figure 149).

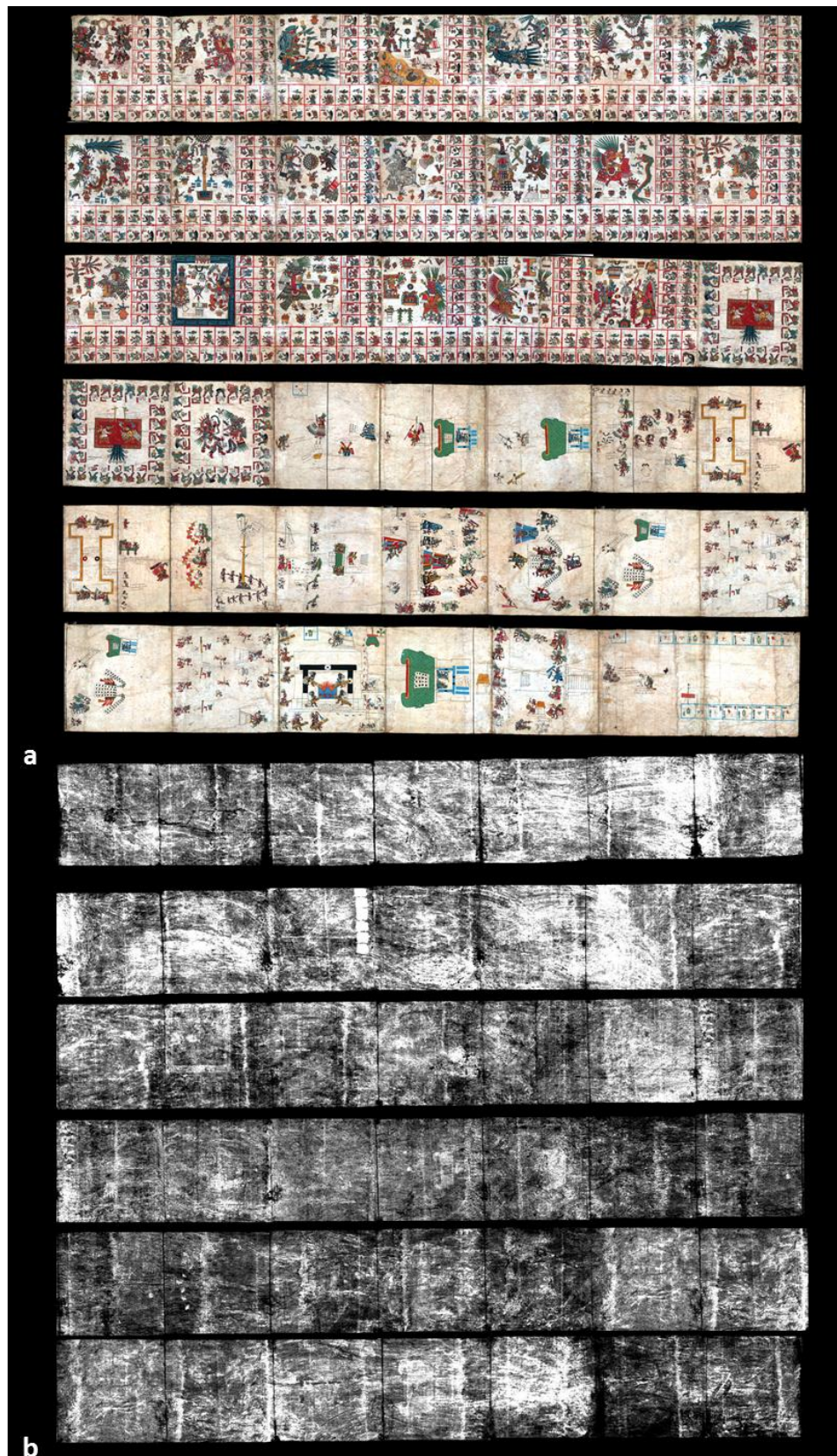


Figure 149. Rendu RVB (non calibré)(a) et cartographie en niveaux de gris du rapport des facteurs d'intensité  $I_{\text{Gypse}}/I_{\text{Cellulose}}$ (b) du recto du Codex Borbonicus (les pages en bout de lignes sont représentées une seconde fois au début de la ligne suivante pour rappeler la structure linéaire du manuscrit).

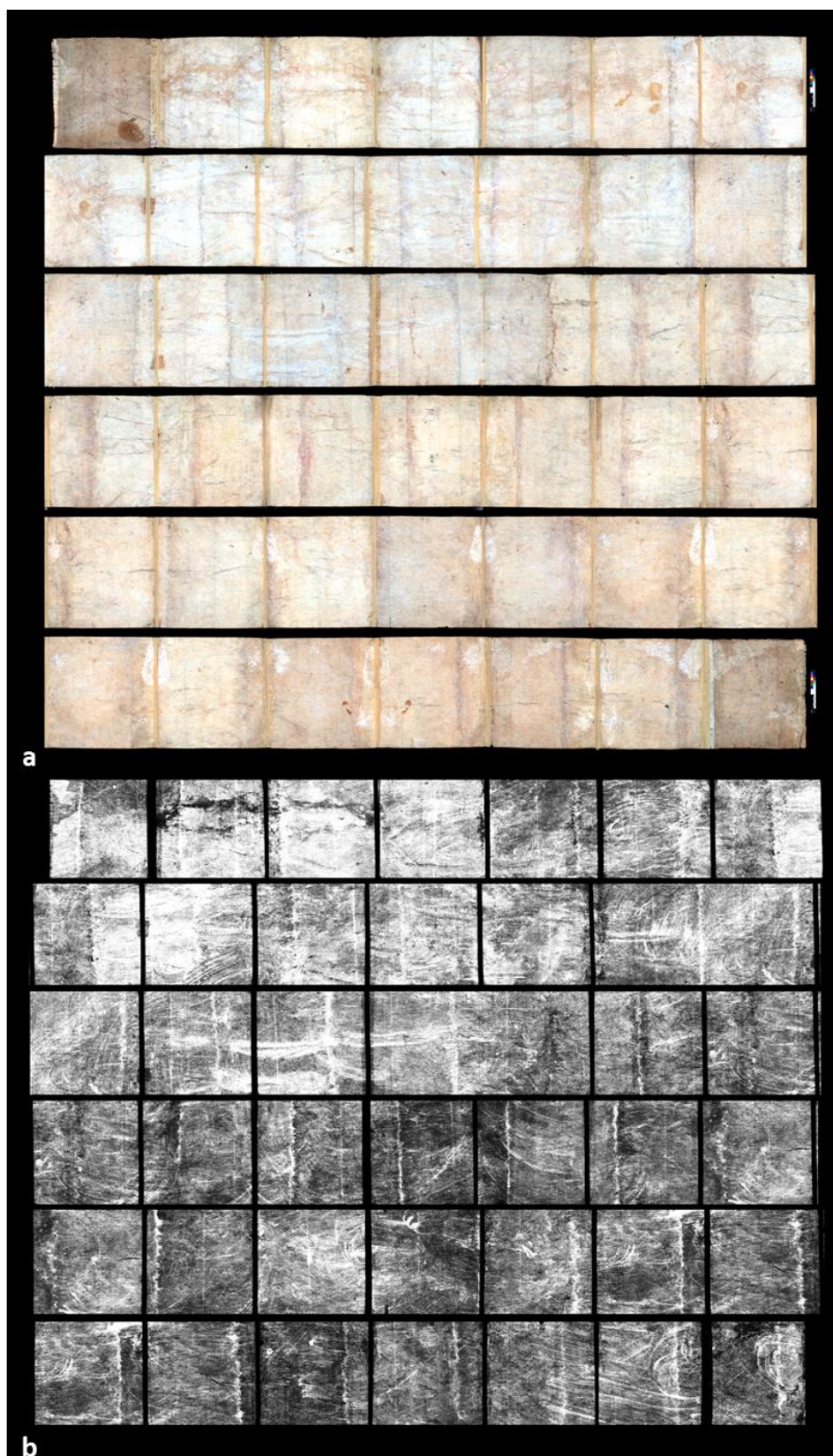


Figure 150. Rendu RVB (non calibré)(a) et cartographie en niveaux de gris du rapport des facteurs d'intensité  $I_{\text{Gypse}}/I_{\text{cellulose}}$ (b) du verso du Codex Borbonicus (les pages en bout de lignes sont représentées une seconde fois au début de la ligne suivante pour rappeler la structure linéaire du manuscrit).

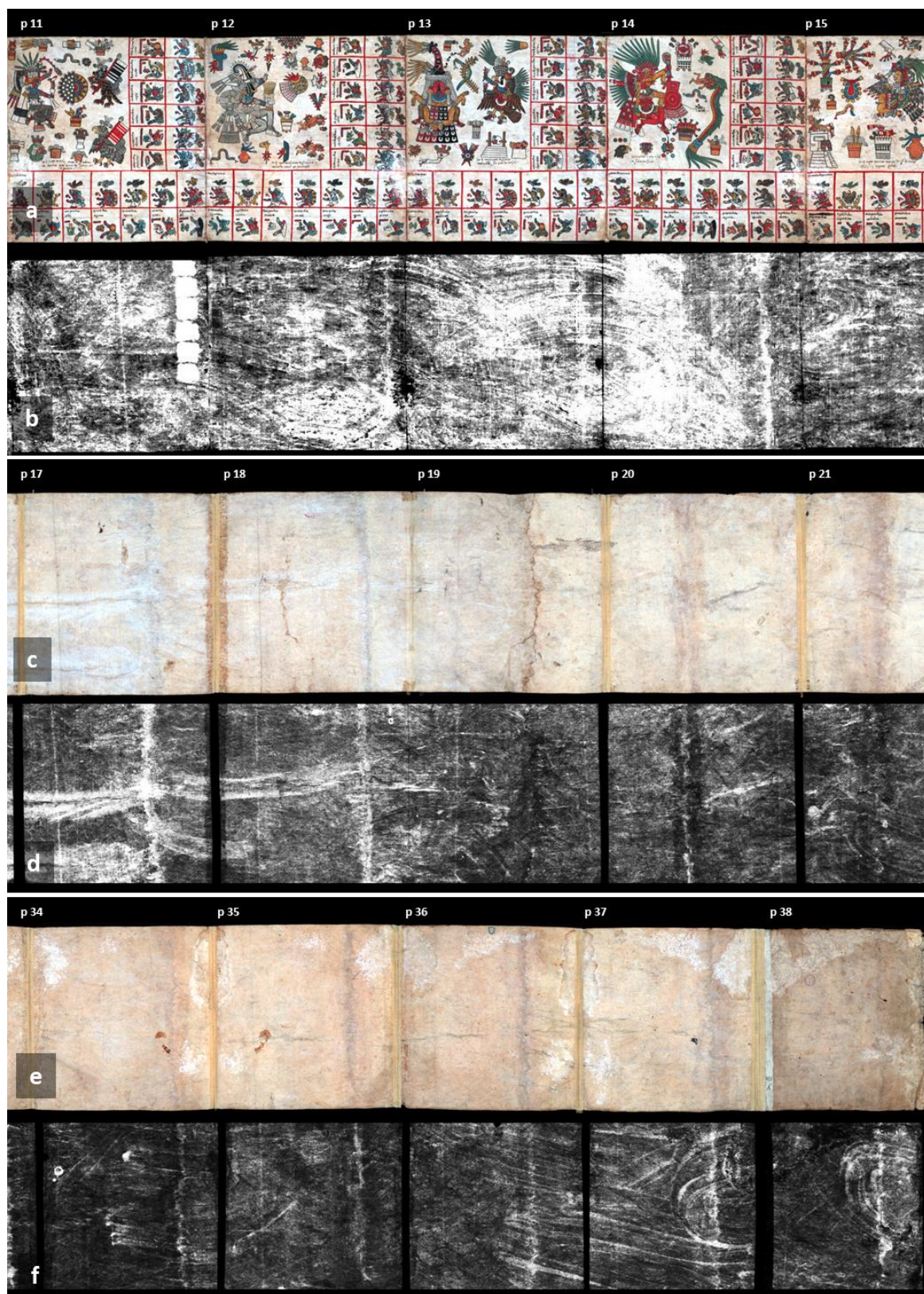


Figure 151. Rendu RVB (non calibré)(a, c et e) et cartographie en niveaux de gris du rapport des facteurs d'intensité  $I_{\text{Gypse}}/I_{\text{Cellulose}}$ (b, d et f) de détails du recto (a et b) et du verso (c, d, e et f) du Codex Borbonicus.

Il est important de noter qu'aucune de ces ruptures dans la quantité de couche préparatoire n'est corrélée au changement de style et de contenu du document (partie I et II). Ainsi, au recto comme au verso, les pages 22 (partie I) et 23 (partie II) présentent une continuité matérielle qui semble prouver qu'un support unique a servi à la production des deux parties.

#### 5.6.3.4.b. Utilisation de la palygorskite dans le Codex Borbonicus

La cartographie de la palygorskite sur la totalité du document (par l'application des techniques statistiques et par la décomposition spectrale présentée) a quant à elle permis de valider les conclusions tirées des mesures ponctuelles ainsi que des données spatiales dans le domaine visible. En effet, toutes les zones colorées en bleu (à l'exception du bleu-gris) dans le Codex Borbonicus sont marquées par la présence de l'argile dans la cartographie correspondante. C'est également le cas de la totalité des nuances vertes qui sont donc aussi constituées d'une préparation de bleu Maya. Par ailleurs, aucune autre couleur ne présente de palygorskite dans des quantités détectables par la technique employée. A titre d'illustration, les exemples des pages 6 et 30 (enregistrées avec une meilleure résolution spatiale) sont proposés. Les cartographies montrent bien la présence de l'argile dans les peintures bleues et vertes et son absence dans toutes les autres nuances (Figure 152c et d).

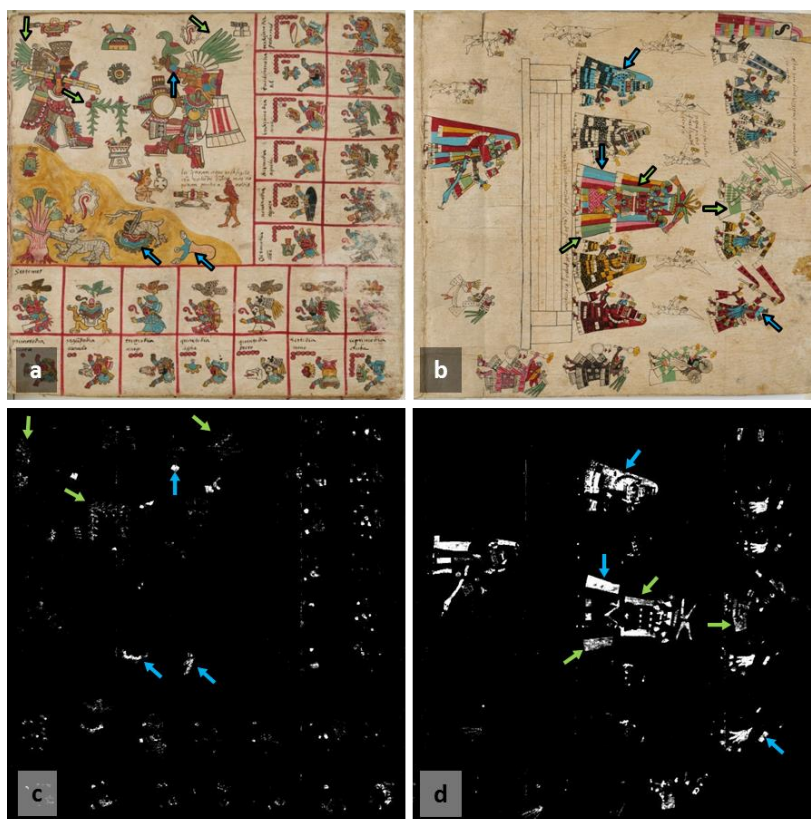


Figure 152. Photographie numérique des pages 6 (a) et 30 (b) du Codex Borbonicus (©Bibliothèque de l'Assemblée Nationale)(a). Cartographies en niveaux de gris (c et d) du rapport des facteurs d'intensités  $I_{\text{palygorskite}}/I_{\text{cellulose}}$ . Les flèches indiquent des zones peintes en bleu et en vert.

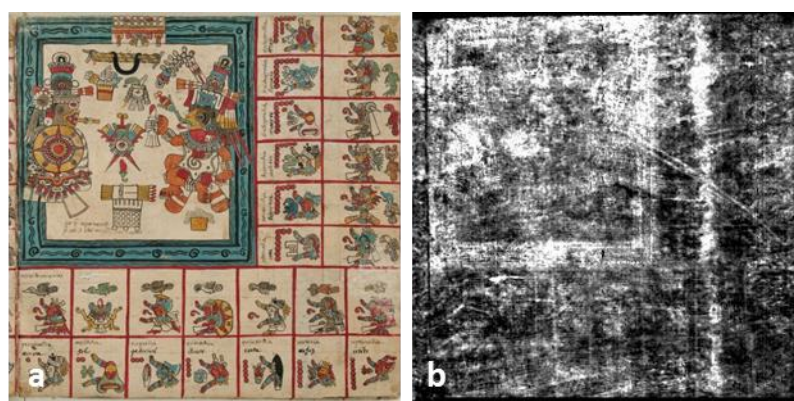
Les variations de valeurs des facteurs d'intensité illustrées par les différences de niveaux de gris, sont également intéressantes. Les zones peintes en vert sont en général plus foncées que celles peintes en bleu. Des quantités moindres d'argile sont donc détectées dans cette nuance, ce qui corrobore également les données issues des mesures ponctuelles. L'hypothèse d'une préparation de bleu Maya diluée par un mélange avec une peinture jaune est donc plausible. Il faut noter que la quantité de peinture utilisée (l'épaisseur de la couche) joue également sur l'abondance apparente de palygorskite détectée. Certains détails peints en bleu peuvent alors présenter la même quantité apparente d'argile que les grands aplats de peintures vertes.

#### 5.6.3.5. Limites

##### 5.6.3.4.a. Interférences

Il a été mentionné dans l'exemple de la page 30, que malgré une forte atténuation de l'interférence de la palygorskite, certaines zones peintes à l'aide d'une grande quantité de l'argile étaient toujours discernables dans la cartographie finale du gypse (Figure 147b).

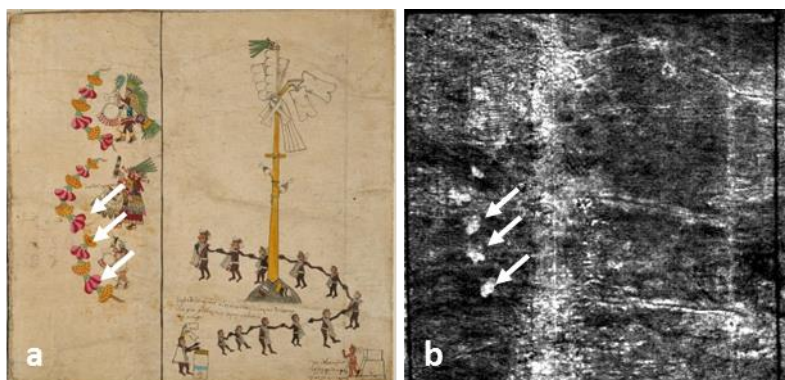
Cela est probablement dû à une décomposition spectrale imparfaite qui se traduit par une surestimation du facteur d'intensité associé au gypse. Un autre exemple est donné (celui de la page 16), dans laquelle le cadre peint en bleu est distinguable dans la cartographie du gypse (Figure 153). D'une manière générale, ce sont les grands aplats de peinture bleue et verte qui génèrent cet effet, l'argile y étant présente en plus grande quantité que dans les détails.



**Figure 153. Photographie numérique de la page 16 du Codex Borbonicus (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale)(a). Cartographie en niveaux de gris du rapport des facteurs d'intensité  $I_{\text{Gypse}}/I_{\text{Cellulose}}$  (b).**

Un deuxième type d'interférence est observé, il s'agit des zones peintes en rose dans la partie II du document. Bien que de la calcite y ait été caractérisée (voir chapitre 2), ces zones sont cartographiées comme des concentrations de gypse (Figure 154a et b).

Cette influence d'un quatrième matériau (en plus du gypse, des fibres végétales et de l'argile) est logique puisqu'elle n'est pas prise en compte dans le modèle de décomposition spectrale. Dans ces quantités, la calcite ne présente pas de bande d'absorption différentiable de celle du gypse dans la gamme spectrale étudiée et ne peut donc être prise en compte dans le modèle.



**Figure 154.** Photographie numérique de la page 28 du Codex Borbonicus (© Bibliothèque de l'Assemblée Nationale)(a). Cartographie en niveaux de gris du rapport des facteurs d'intensité  $I_{\text{Gypse}}/I_{\text{Cellulose}}$  (b). Les flèches indiquent la position de surestimation locale de la quantité de gypse liée à la présence de calcite.

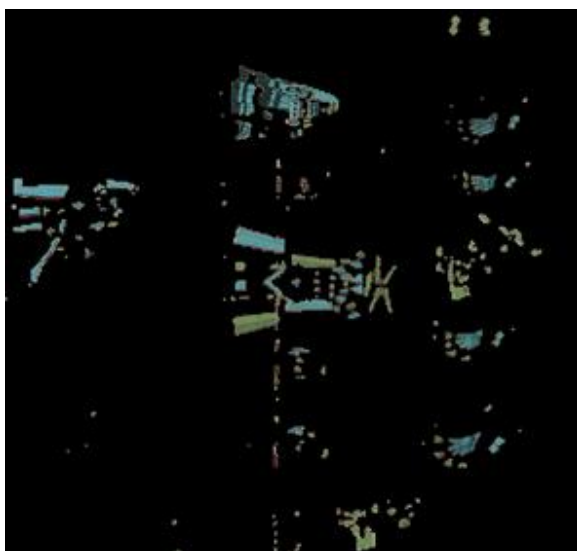
Une solution à ces problèmes pourrait être de rendre plus robuste la décomposition des spectres d'absorbance en étendant la gamme spectrale considérée. Cela permettrait éventuellement d'obtenir une cartographie finale du gypse réellement indépendante des autres constituants. Il faut également mentionner la possibilité qu'une certaine quantité de gypse soit réellement présente dans les préparations colorées roses et bleues (en plus de la calcite ou de l'argile).

#### 5.6.3.4.b. Représentation colorée

Les données spectrales des domaines visible et proche infrarouge étant séparées entre deux cubes de données différents (avec des résolutions différentes), il n'est pas possible d'obtenir directement un rendu coloré des zones dans lesquels la palygorskite a été détectée.

Cette représentation qui a précédemment permis de visualiser les couleurs des peintures réalisées avec de la laque de cochenille (voir section 5.5.3) aurait été intéressante pour l'étude des nuances préparées à l'aide de palygorskite. Elle permettrait de s'assurer que la totalité des nuances vertes et bleues du Codex Borbonicus sont effectivement préparées à l'aide de l'argile, ou de détecter facilement d'éventuelles préparations d'autres couleurs à base de ce matériau.

A défaut, il est tout de même possible de superposer un masque binaire montrant la présence de palygorskite sur une photographie de la même page du Codex Borbonicus. L'exemple proposé est celui de la page 30, dans laquelle les peintures préparées à l'aide de palygorskite sont bien les nuances bleues et vertes (Figure 155).



*Figure 155. Rendu RVB (photographie numérique non calibrée) des pixels dans lesquels la palygorskite a été détecté par décomposition spectrale.*

## 5.7. Conclusion

### 5.7.1. Généralités

L'intérêt des outils statistiques pour l'étude des images hyperspectrales n'est plus à démontrer (Dooley et al. 2013; Delaney et al. 2010; Daniel et al. 2015). Leur application permet une exploration et une classification rapide des données en fonction de proximité d'allures spectrales globales. Dans le cas du Codex Borbonicus, elles ont notamment permis de confirmer à l'échelle du document les conclusions tirées des analyses localisées.

Les approches alternatives présentées, se concentrant sur des caractéristiques spectrales spécifiques leur est complémentaire. Elle permet l'établissement de cartographies chimiques indépendantes des allures globales des spectres de réflexion visible et proche infrarouge.

Elle présente donc l'avantage de ne pas être influencée par la teinte ou la clarté résultant de l'association des matériaux colorant étudiés. Le succès de la cartographie du gypse en faisant abstraction des peintures qui lui sont superposée en est une bonne illustration. Elle autorise également l'étude de caractéristiques colorimétriques associées à la détection d'un motif spectral dans le domaine visible.

La seconde qualité des images proposées est la compréhension du sens donné à la variable dont l'étendue spatiale est finalement visualisée. Une approche semi-quantitative semble même parfois être autorisée, permettant par exemple la comparaison de quantités de palygorskite détectées. Enfin, les trois cartographies proposées (cochenille, gypse et palygorskite) sont

indépendantes les unes des autres. La détection d'un composé dans un pixel spatial n'exclue donc pas celle des deux autres.

Toutefois, il faut rappeler qu'une telle approche est largement dépendante du contenu de l'image étudiée. Plus précisément, la présence d'autres constituants partageant ou non des caractéristiques spectrales avec le matériau cible complique la tâche et rend nécessaire des ajustements supplémentaires (dérivée, décomposition spectrale). Il est donc probable que de nouvelles étapes de traitements soient nécessaires lors de l'utilisation de ces protocoles pour l'étude de documents présentant une composition matérielle différente.

Finalement, il est également important de mentionner que la technique développée ne constitue pas une méthode exploratoire globale. Lorsque le contenu matériel d'une image est inconnu, les méthodes statistiques offrent une rapidité d'exécution et des performances plus intéressantes. Les trois qualités mentionnées en font tout de même une méthode complémentaire permettant l'étude de la distribution spatiale de composés dont la présence est soupçonnée dans le document étudié.

### **5.7.2. Développements**

Les limites des différents traitements proposés ont été abordées dans chaque section. De nombreuses directions de travail pour l'amélioration des données obtenues sont alors envisageables, quelques-unes sont proposées ici.

Les résultats des procédures statistiques de classification permettant l'analyse du contenu d'images hyperspectrales sont très dépendants du mode de calcul des distances spectrales. En fonction de la distance choisie, l'accent est mis sur certaines propriétés spectrales. Par exemple, la distance SAM utilisée est sensible à des variations de distribution spectrale (donc de teinte, dans le domaine visible), mais pas à des différences d'intensité de réflexion globale (donc de clarté). Elle n'est pas non plus sensible à des motifs spectraux (tels que ceux associés à la laque de cochenille) s'ils sont minoritaires dans la forme spectrale globale. Le développement de distances spectrales sensibles à ce type de détails pourrait ici être intéressant.

En ce qui concerne le protocole d'extraction proposé, le succès de la cartographie du motif spectral associé à la laque de cochenille s'est fait au détriment de la résolution spatiale des images finales. Une amélioration de la qualité des spectres contenus dans les images initiales (à la meilleure résolution) devrait donc être explorée, par l'optimisation des paramètres d'éclairage (intensité et profil spectral) et/ou d'acquisition (binning spectral, temps d'intégration).

Dans le domaine proche infrarouge, une optimisation du protocole de décomposition spectrale des trois constituants pourra être testée par un élargissement de la gamme spectrale considérée et/ou l'utilisation de modèles plus complexes que des combinaisons de deux gaussiennes par matériau. La nouvelle routine de décomposition devra également prendre en compte la présence d'un quatrième matériau, la calcite.

A propos de l'argile utilisée pour produire le(s) bleu(s) Maya(s) du Codex Borbonicus, il a été mentionné dans le chapitre précédent que la palygorskite et la sépiolite (voir Annexe II.3), bien que différenciables, partageaient certaines caractéristiques spectrales. En fait, la bande d'absorption utilisée pour la cartographie de la palygorskite ne lui est pas exclusive et est commune aux deux argiles. Il serait donc intéressant de proposer une méthode pour différencier les deux argiles en se concentrant sur des motifs plus spécifiques.

On rappelle également qu'en l'état actuel des données, les coordonnées colorimétriques des peintures dans lesquelles l'argile (palygorskite ou sépiolite) a été détectée ne peuvent être étudiées. Un protocole de recalage des deux domaines spectraux associés aux deux imageurs (VNIR et SWIR) devra être développé pour créer un cube de données unique comportant les deux gammes spectrales (Conover et al. 2015). Il permettra alors de connaître les caractéristiques de réflexion visible associées aux bandes d'absorption proche infrarouge.

Plus généralement enfin, et indépendamment du domaine spectral étudié, il serait pertinent d'élargir le corpus de matériaux considérés dans ces cartographies. Il semble par exemple important de considérer également les constituants qui ont été détectés dans d'autres manuscrits mésoaméricains, précolombiens et coloniaux en plus de ceux caractérisés dans le Codex Borbonicus.



## **Discussion générale et conclusion**



## Discussion générale

La méthodologie analytique présentée dans cette étude a permis de caractériser la plupart des constituants des deux parties du Codex Borbonicus à l'aide de spectroscopies localisées, portables et non-invasives. Les données spatiales collectées grâce aux imageurs hyperspectraux autorisent de plus à généraliser ces conclusions à l'ensemble du document. Ces résultats peuvent maintenant être confrontés aux données issues des sources historiques et de l'étude d'autres manuscrits mésoaméricains.

La totalité des matières picturales utilisées dans le manuscrit ont été identifiées comme des préparations d'extraits colorants organiques animaux ou végétaux. Des préparations de noir de carbone d'origine végétal, ainsi que de cochenille (*Dactylopius coccus*) et d'indigo (*Indigofera suffruticosa*), sous forme de laques et de bleu Maya, sont ainsi utilisées tout au long du document. Des extraits de *Commelina coelestis* et de *Justicia spicigera* ont de plus été caractérisés dans la seconde partie. Toutes ces sources de colorants sont mentionnées dans la littérature historique comme étant des préparations traditionnelles précolombiennes. Il faut de plus noter qu'aucun pigment exclusivement inorganique n'a été détecté, au contraire de la majorité des manuscrits coloniaux étudiés à ce jour dans lesquels la présence Européenne se manifeste par exemple par l'utilisation de minium ou de cinabre.

Considéré dans son ensemble, le Codex Borbonicus présente donc les caractéristiques techniques qui correspondent à ce que nous savons des traditions précolombiennes. Cette préférence pour les matières colorantes d'origine organique est d'ailleurs soulignée par Dupey-Garcia, citant l'*Historia antigua de México*, une compilation de données rassemblées au XVIII<sup>ème</sup> siècle par Clavijero : « les couleurs qu'ils utilisent dans leurs peintures, qui sont nombreuses et vraiment belles, ils les extraient du bois et des feuilles de différentes plantes, des fleurs, des fruits et des terres » (traduit de l'anglais de (Dupey-Garcia)).

L'hypothèse d'une influence Européenne lors de la création du manuscrit ne peut donc s'appuyer sur la nature de ses constituants. En ce sens notre travail conforte l'analyse stylistique de Batalla qui conclut à un document de tradition précolombienne (Batalla Rosado 1994a).

Par ailleurs, les deux parties du Codex Borbonicus présentent quelques différences notables, comme la façon de préparer les bruns (préparation de cochenille ou extrait de *Justicia spicigera*), les roses (utilisation d'une charge dans la seconde partie et simple dilution dans la première), le bleu Maya (traitement thermique probablement différent entre les deux parties), et l'utilisation de *Commelina coelestis* dans la deuxième partie uniquement. Cette rupture technique associée au

changement stylistique atteste la réalisation des deux parties par des personnes - voire des ateliers, et/ou à des époques - différentes. En revanche, l'étude de la préparation du support du manuscrit par la cartographie du gypse n'a montré aucune discontinuité évidente à la jonction de ces deux parties. Il ne s'agit donc pas de deux documents indépendants à l'origine. Cette observation n'interdit pas que les séquences de réalisation des illustrations des deux parties aient pu être réalisées à des époques très différentes.

Le Codex Borbonicus se distingue du corpus de manuscrits précolombiens par la présence des extraits de *Justicia spicigera* et de *Commelina coelestis*, dont l'identification dans un manuscrit n'a jamais été mentionnée dans la littérature scientifique. Il semble toutefois que des peintures bleu-gris présentant les mêmes caractéristiques spectrales que celles du Borbonicus aient été récemment mises en évidence sur des documents (précolombiens) en cours d'études (Sgamellotti and Miliani 2016). L'utilisation d'extraits de *Commelina coelestis* est donc peut-être plus répandue que ne le laisse penser les données actuelles. En revanche, l'utilisation de *Justicia spicigera* reste à ce jour spécifique au Codex Borbonicus. Il est alors important de relever que pour une utilisation symbolique identique (le brun des carnations de certains personnages), une autre préparation est utilisée dans la première partie du document (voir paragraphes suivants).

L'utilisation d'extraits de *Justicia spicigera* pourrait donc être spécifique de la culture technique du/des artisan/s ayant produit la deuxième partie du manuscrit. Il faut alors noter que cette plante n'est pas mentionnée explicitement dans le Codex de Florence, et qu'elle n'est jamais décrite dans les documents historiques comme la source d'une peinture brune mais plutôt comme une teinture produisant des nuances bleue à violette (Baquero-Peña and Guerrero-Beltrán 2014). Il a été montré qu'il était possible d'obtenir facilement des couches picturales brunes avec un extrait aqueux de cette plante. Faut-il alors interpréter l'absence de mention de cette technique dans les documents coloniaux comme une preuve de sa rareté/spécificité ? Ou au contraire comme une absence d'intérêt des chroniqueurs sur une façon banale d'obtenir cette nuance peu saturée ? Le cas du bleu Maya, également absent des sources historiques malgré son usage très répandu, nous rappelle que les lacunes des sources historiques ne sont pas forcément associées à une absence d'intérêt pour le pigment. Dupey-Garcia analyse cette lacune comme une preuve de la méconnaissance de la technique de production du pigment hybride par les civilisations de la vallée de Mexico, qui importaient probablement le bleu Maya de la péninsule du Yucatan (en zone Maya), où se situent les dépôts de palygorskite les plus importants (Dupey-Garcia). Par analogie, il est peut-être possible d'associer l'utilisation d'extraits de *Justicia spicigera* à une particularité géographique. Il resterait alors à étudier la répartition géographique de cette plante au XVI<sup>ème</sup> siècle. Son utilisation

très courante dans la partie II du Codex Borbonicus ne semble en tout cas pas révéler une mise en valeur de cette couleur ou une éventuelle rareté (au contraire par exemple des extraits de *Commelina coelestis* qui ne sont utilisés que sur deux pages et pour colorer des personnages centraux des scènes peintes).

Finalement, il faut souligner que la caractérisation de *Justicia Spicigera* dans le Codex Borbonicus a été réalisée à l'aide d'un signal très faible en spectroscopie Raman. Cette technique analytique n'ayant pas été systématiquement appliquée (ou pas avec les mêmes instruments) aux autres manuscrits, sa présence éventuelle peut ne pas y avoir été décelée.

Les autres matériaux colorants du Codex Borbonicus ont été caractérisés à plusieurs reprises dans d'autres manuscrits précolombiens. La confrontation des données analytiques aux sources historiques est présentée afin d'affiner la compréhension de leur mode de préparation.

**Rouge et violet.** Nos expérimentations ont montré que les caractéristiques spectrales associées à la cochenille ne pouvaient être générées par un simple extrait de l'insecte, mais nécessite une préparation impliquant une complexation de l'acide carminique avec l'aluminium. Il a également été montré que la présence d'un second chromophore jaune était apparemment nécessaire pour produire une nuance vraiment rouge (par opposition à la couleur du complexe qui est violette). Il est intéressant de comparer ces résultats avec les informations données dans le Codex de Florence (voir chapitre 1) (toutes les citations sont tirées de (Dupey-Garcia 2010)).

A l'entrée « cochenille » (*Nocheztli* en Nahuatl), il est mentionné un colorant « rouge-chili » utilisé pour peindre et pour teindre. Cette définition exclut que la laque d'aluminium (de couleur violette) ait été utilisée pure. L'entrée « *Tezuatl* » apporte une précision intéressante :

« C'est un buisson [...], il est converti en couleur. La cochenille est broyée; elle est ajoutée au *tezuatl*. C'est fourni avec de l'alun et la couperose [sulfate de fer] [...]. De ça provient la couleur sèche [...] J'utilise la couleur *tezuatl*, Je teins quelque chose avec la couleur sèche ».

Le terme « couleur sèche » fait probablement référence à une matière colorante sous forme solide, tandis que le végétal appelé *tezuatl* semble correspondre à différentes espèces d'arbres et arbustes (*Miconia sp.* ou *Conostegia xalapensis* (Falcón 2014)). Il est aujourd'hui toujours utilisé en mélange avec la cochenille par les teinturiers traditionnels de différentes régions du Mexique (Oaxaca, Puebla) (Falcón). Il a été proposé que l'extrait de cette plante, riche en aluminium (et de couleur jaune), serve de mordant végétal dans les préparations de cochenille (Roquero 2006; Falcón 2014).

Etant donné l'apport d'aluminium par l'ajout d'alun décrit dans le Codex de Florence, nous proposons que l'extrait de *Tezuatl* soit utilisé également pour modifier la tonalité, apportant la composante jaune nécessaire à l'obtention d'une nuance vraiment rouge (en plus de représenter une éventuelle source d'aluminium supplémentaire). Cette hypothèse est corroborée par une autre entrée du Codex de Florence, *Camopalli*, qui décrit comment obtenir une peinture violette par le mélange d'un extrait de cochenille et d'alun uniquement (la laque d'aluminium pure). La connaissance précolombienne de cette laque de cochenille violette souligne la nécessité d'une préparation différente pour l'obtention de nuances vraiment rouges telles que celles qui sont utilisées dans le Codex Borbonicus. Par ailleurs, l'ajout de sulfate de fer en plus de l'alun à la préparation rouge de cochenille et de *tezuatl* est plus difficile à comprendre puisque selon nos essais, la présence de ce métal tend à désaturer et foncer la couleur de la laque d'aluminium. Peut-être servait-il à foncer les nuances de rouges obtenues, ou encore était-il impliqué dans une réaction particulière avec l'extrait de *tezuatl* ? De nouvelles expérimentations seraient ici intéressantes à entreprendre.

**Rose.** La mention d'un mélange de cochenille et de craie (entrée *Tlapalnextli*) pour produire un pigment « non coloré, pas comme le sang, mais de la couleur de la cendre, blanchâtre, grisâtre » correspond par ailleurs bien à la technique de production du rose de la seconde partie du Codex Borbonicus (laque de cochenille mélangée à de la calcite (craie)).

**Brun.** Les nuances brunes de la première partie du manuscrit ont été caractérisées comme une préparation spécifique d'extrait de cochenille associé à une argile. Il a été montré que la présence de palygorskite modifiait l'état électronique de l'acide carminique et conduisait à une coloration brune différente de celle obtenue par la préparation d'une laque d'aluminium. De plus, dans les autres manuscrits précolombiens présentant cette couleur (le Codex Féjervéry-Mayer et le Codex Zouch-Nuttall), les données publiées montrent l'utilisation d'un colorant organique également associé à une argile (Buti 2012). Bien que la cochenille n'y ait pas été clairement identifiée sa présence est suspectée, et le même type de matière picturale que dans le Borbonicus est probablement en jeu.

Aucune préparation de cochenille à base d'argile n'est explicitement mentionnée dans le Codex de Florence. La caractérisation de cette association dans plusieurs manuscrits précolombiens, n'est toutefois probablement pas due au hasard. Un savoir-faire précis pour la préparation de cette couleur à base de cochenille existait donc en Mésoamérique avant la conquête Espagnole.

**Jaune.** La détection des éléments aluminium et potassium dans les peintures jaunes du Codex Borbonicus, dénote l'utilisation de minéraux pour précipiter le colorant organique sous forme solide. La présence de ces deux cations est cohérente avec le mode de préparation de l'extrait de la plante *Cuscuta tinctoria* (*zacatlaxcalli*) décrit par Hernandez au XVI<sup>ème</sup> siècle « quand la plante est mature, elle est broyée [...] trempée dans l'eau à laquelle l'alun et le salpêtre [nitrate de potassium] sont ajoutés [...]. [cela] est utilisé par les peintres pour colorer en jaune » (traduit de l'anglais de (Dupey-Garcia)). La détection du potassium dans les peintures jaunes du Codex Colombino pourrait également être révélatrice de ce mode de préparation (ou de l'usage de salpêtre uniquement).

Au contraire, les colorants jaunes des codices Cospi (recto) et Zouch-Nuttall semblent être préparés avec de l'argile, technique non mentionnée dans les sources. Il serait important de confirmer ces résultats, qui semblent montrer une variété de techniques de préparation des colorants jaunes.

Par ailleurs, il faut souligner qu'à ce jour, aucune caractérisation des sources botaniques des colorants jaunes n'a été possible. Celle-ci représentant un défi analytique certain pour les méthodes non-invasives, le recours à des techniques séparatives sur micro-prélèvements semble plus prometteur.

**Bleu.** Les essais de préparations de bleu Maya au laboratoire ont montré une grande variabilité des propriétés d'absorption des échantillons. Certaines caractéristiques spectrales pourraient-être révélatrices du mode de production du pigment, bien que ces résultats soient préliminaires. Cette approche serait intéressante à approfondir, par la mise en commun et la comparaison des caractéristiques des bleus Maya des différents manuscrits étudiés, et par la réalisation d'autres expérimentations. L'absence de mention du bleu Maya et de son mode de préparation dans les sources historiques pourrait alors être en partie comblée par de nouvelles données.

**Associations de couleurs.** L'obtention d'une teinte verte par une association de matériaux colorants jaunes et bleus est mentionnée dans les sources historiques et a été caractérisée dans de nombreux manuscrits précolombiens et coloniaux. Par ailleurs, l'association de rouge et de jaune pour créer les nuances orange a été identifiée dans les codices Colombino et Zouch-Nuttall (Dupey-Garcia). La pratique de ces associations de couleurs (également mise en évidence dans le Codex Borbonicus lors de ce travail) ne semble donc pas révéler d'interdits culturels particuliers.

En revanche, les deux modalités de préparation de cette association, mélange et superposition, semblent exister. Dupey-Garcia distingue ainsi le mélange orange du Codex Zouch-

Nuttall de la superposition du Codex Colombino (Dupey-Garcia). Les deux techniques existent au sein du Codex Borbonicus, pour lequel le orange et le vert sont vraisemblablement issus d'un mélange, tandis que les bleu et vert foncés semblent obtenus par superposition. Ces choix techniques spécifiques (ainsi que le moyen de les mettre en évidence par l'utilisation de simulations) représentent assurément un axe de recherche intéressant à développer.

Les études en cours sur d'autres manuscrits précolombiens apporteront dans les années à venir de nouvelles données qui viendront enrichir ces connaissances. Il serait également pertinent d'étudier à nouveau certains manuscrits avec des instruments récents plus performants techniquement (meilleures résolutions spectrales et limites de détection). La comparaison des données d'un manuscrit à l'autre (notamment les spectres de réflexion diffuse) serait plus aisée et permettrait peut-être de mettre en évidence pour des constituants communs des spécificités de mode opératoire en fonction de l'origine des manuscrits (le traitement thermique et la voie de synthèse du bleu Maya par exemple).

## Conclusion

Indépendamment de ces résultats qui ont apportés de nouvelles connaissances sur les pratiques et les techniques picturales mésoaméricaines en général et sur le Codex Borbonicus en particulier, toute étude codicologique pourra bénéficier des apports de la méthodologie analytique développée dans cette étude.

Chacune des techniques d'analyse utilisées, les spectroscopies de fluorescence de rayons X, de réflexion (du visible au moyen infrarouge) et Raman, génère des informations pertinentes et complémentaires pour la caractérisation de constituants organiques et inorganiques. De plus, la multiplication et la comparaison des mesures réalisées sur les couches picturales étudiées et sur le support sous-jacent révèlent des nuances de composition subtiles permettant d'affiner l'interprétation des données (telles que des différences d'abondances élémentaires, ou d'intensités de bandes d'absorption minoritaires en spectroscopie de réflexion). Lorsqu'un colorant organique est caractérisé, il est pertinent de caractériser les phases minérales qui lui sont associées pour mettre en évidence son mode de préparation.

Une approche théorique des données expérimentales permet par ailleurs d'évaluer certaines hypothèses et de mieux interpréter les résultats des analyses. L'acquisition simultanée des caractéristiques de fluorescence et de réflexion sur les mêmes points de mesures se révèle ainsi importante pour prendre en compte le phénomène d'auto-absorption. De plus, le calcul présenté permet de différencier les propriétés d'émission de fluorescence réellement associées aux couches picturales de celles provenant éventuellement du substrat sous-jacent, transmises par les couches transparentes. Cette étape est primordiale avant toute interprétation du contenu d'un spectre d'émission visant à caractériser un colorant.

Par ailleurs, il a été montré que des modèles simples de combinaisons spectrales d'associations de matières colorantes permettent de confronter des hypothèses à des calculs théoriques, et donner une nouvelle lecture des spectres expérimentaux.

L'interprétation des données de réflexion diffuse bénéficie également grandement de la réalisation d'expérimentations au laboratoire, sur des échantillons de composition bien maîtrisée et en contrôlant les différents paramètres impliqués dans leur préparation (nature et concentration des ingrédients, température et durée de cuisson par exemple). Celles-ci permettent d'associer certaines caractéristiques spectrales à la nature –voire au mode de préparation- de certains constituants, ou au contraire d'en établir la variabilité. Cette phase d'expérimentation est primordiale dans la compréhension des données expérimentales, et permet d'en avoir une interprétation plus précise.

Enfin, l'approche spatiale des données spectrales, qui n'avait jamais été réalisée sur un manuscrit mésoaméricain, apporte une vision exhaustive de la complexité matérielle du document et permet en outre de s'assurer de la pertinence et de la représentativité des zones analysées par les mesures ponctuelles.

Différents traitements de données hyperspectrales permettent d'étudier la distribution spatiale des constituants d'un manuscrit selon plusieurs approches (Figure 156). Une première exploration des données ainsi qu'une segmentation de l'image en différentes classes en fonction des allures spectrales globales des matériaux composant la surface étudiée peut être réalisée (Figure 156b, chaque couleur est associée à une classe spectrale). L'image obtenue est une synthèse du contenu spectral de la surface étudiée et permet notamment de mettre en évidence des zones spectralement spécifiques, même si elles représentent une faible surface relative du document.

Plus subtilement, la carte de distances associée à un spectre de référence permet d'évaluer le degré de similarité spectrale entre différents constituants (Figure 156c, le spectre référence est celui d'une peinture verte), et peut mettre en évidence certaines proximités de composition. Enfin, selon une approche beaucoup plus ciblée, l'étude de motifs d'absorption spécifiques aboutit aux cartographies de certains constituants indépendamment de leurs propriétés d'absorption globales (Figure 156d, e et f). Celles-ci permettent l'étude technique des matières colorantes et du support du manuscrit sans être affectées par leurs couleurs.

Ces deux approches représentent un outil robuste et efficace, complémentaires entre elles et avec les analyses ponctuelles (plus performantes du point de vue qualitatif) et permettent d'étudier la complexité des matériaux composant la totalité de la surface du document étudié.

Plusieurs directions de développement spécifiques aux différents axes de la méthodologie présentée ont déjà été mentionnées dans chaque chapitre. Les points suivants synthétisent les plus importants :

- Les calculs d'associations de matériaux colorants (en mélange ou par superposition) doivent encore bénéficier d'une meilleure prise en compte du caractère diffusant des couches picturales. L'utilisation de modèles théoriques plus complexes pourra être envisagée en s'appuyant notamment sur les données expérimentales de mélanges picturaux de composition connue.

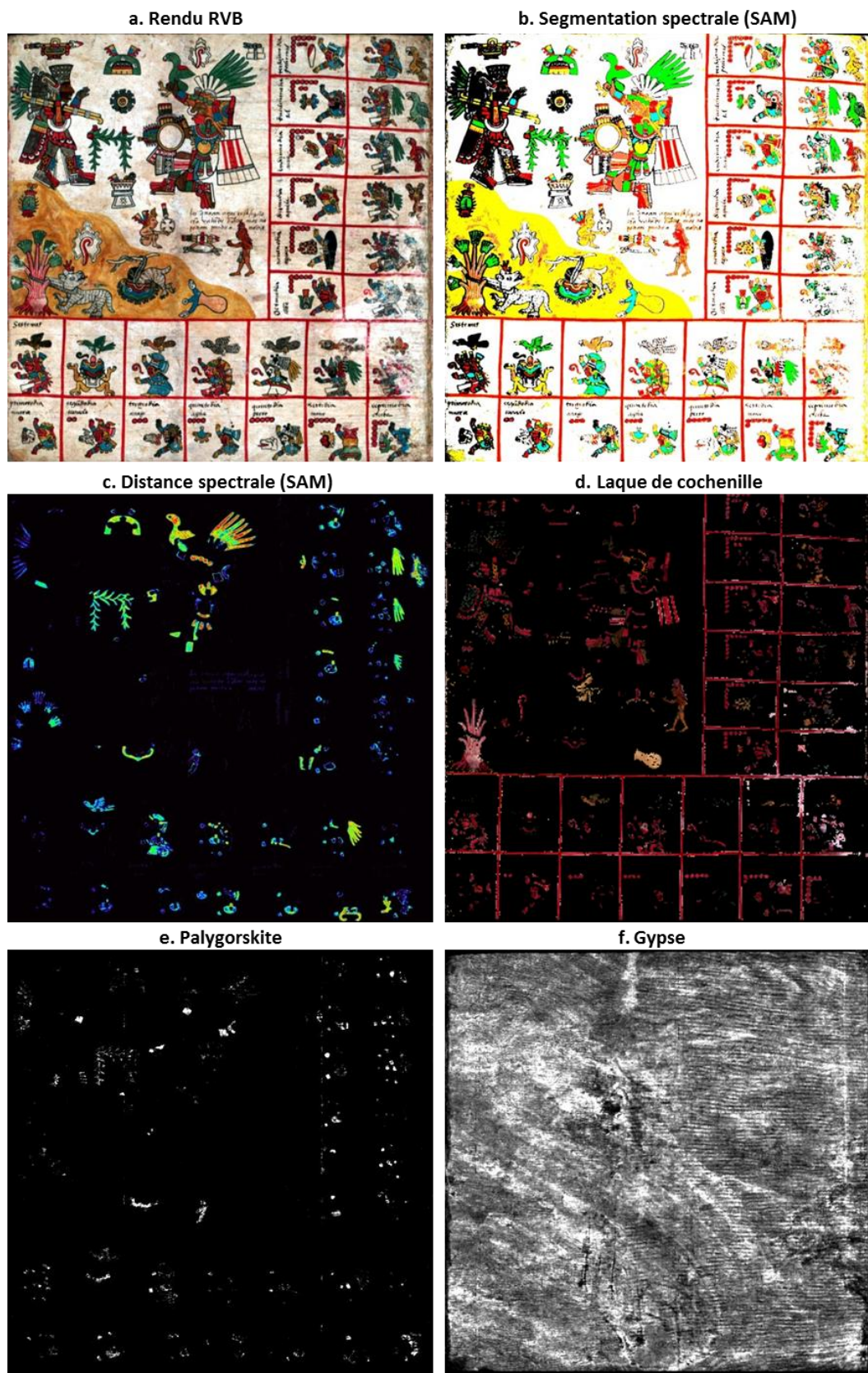


Figure 156. Page 6 du Codex Borbonicus : Rendu RVB (a), segmentation spectrale (b), carte de distance au spectre de la peinture verte (c), cartographies des motifs spectraux associés à la laque de cochenille (d), la palygorskite (e) et au gypse (f).

- Pour approfondir la caractérisation des colorants jaunes et aborder celle du liant, le développement d'une technique plus spécifique que les spectroscopies dans le domaine visible est nécessaire. La spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS), ou encore la chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS ou GC-MS), bien qu'elles nécessitent le prélèvement de micro-échantillons, sont des solutions potentielles à examiner (Casanova-González et al. 2012; Stathopoulou et al. 2013; Doménech-Carbó et al. 2014).
- En imagerie hyperspectrale, l'étape d'exploration statistique des données peut être encore améliorée par la mise au point d'un calcul de proximité spectral plus spécifique que la distance SAM, permettant la mise en évidence de motifs spectraux minoritaires tels que ceux de la laque de cochenille. Le développement de protocoles de cartographies ciblant d'autres matériaux précolombien et coloniaux (ocres, vermillon, cinabre, orpiment,...), ou permettant la distinction des argiles sépiolite et palygorskite, est également important à entreprendre pour une étude spatiale exhaustive de matériaux mésoaméricains. Enfin, l'enregistrement d'images en émission de fluorescence (à l'aide d'une source UV et de filtres appropriés) reste à développer. Comme pour les analyses localisées, seule l'acquisition des mêmes surfaces en réflexion diffuse et l'application d'un traitement correctif permettra la visualisation et la caractérisation de fluorescences réellement émises par les couches picturales.

Par ailleurs, un aspect important de la matérialité du Codex Borbonicus n'a pas été abordé jusqu'ici. Maintenant que la plupart des constituants originaux du document ont été caractérisés, il faut en effet considérer que la composition matérielle du manuscrit évolue au gré d'interventions physiques volontaires ou accidentelles, ainsi que de processus de vieillissements à différentes échelles (craquelures macro et microscopiques, transformations moléculaires catalysées par des facteurs environnementaux, etc).

La compréhension de ces différentes sources d'altération est un enjeu majeur pour la conservation de l'état exceptionnel dans lequel le Codex Borbonicus nous est parvenu. Cette question a fait l'objet de plusieurs études préliminaires relatives aux interventions auxquelles le Codex a été soumis par le passé ainsi qu'à l'évaluation des facteurs de risques auxquels il est/sera éventuellement exposé aujourd'hui et dans le futur. Les détails sont donnés en annexe (Annexe III).

La chronologie de différentes opérations de renforcement a été premièrement abordée pour comprendre l'état actuel du document, et la nature de l'adhésif utilisé lors de la dernière

intervention a été caractérisée. Toutefois, les tensions mécaniques et les altérations chimiques induites par la présence de ce matériau au verso du document restent encore à étudier.

Le Codex Borbonicus est conservé à l'obscurité dans un environnement thermo-hygrométrique bien stabilisé ( $19 \pm 1^\circ\text{C}$  et  $55 \pm 5\%$  sur un an) dans la chambre forte de la bibliothèque de l'Assemblée Nationale. Une éventuelle exposition future du Codex Borbonicus pose la question de la fragilité à la lumière de ses différents constituants. Celle-ci a été approchée par une première série d'essais de micro-décoloration. Les résultats indiquent, pour les constituants les plus fragiles, une stabilité à la lumière similaire à la laine bleue n°2. Pour ce type d'objet sensible, les recommandations internationales indiquent une limite d'un éclairage de 50 lux pendant 200 heures tous les ans. Dans ces conditions, le Codex Borbonicus pourra être exposé plus de 150 ans sans qu'une modification de couleurs ne soit perceptible.

Les différences de vitesse de décoloration observées en fonction des couches picturales considérées posent également des questions plus théoriques sur les processus de dégradation mis en jeu. Cela ouvre un champ expérimental très large puisque chaque matière colorante est chimiquement spécifique, ce qui implique une réactivité moléculaire particulière. Les mesures de micro-décoloration des bleus Mayas du Codex Borbonicus ont par exemple mis en évidence un phénomène d'augmentation de la saturation de leur couleur, là où tous les autres matériaux du manuscrit présentent au contraire une perte de saturation immédiate. Ces phénomènes pourront être suivis et expliqués à l'aide de vieillissements artificiels d'échantillons modèles sous l'influence de paramètres environnementaux contrôlés (lumière, température, humidité, oxygène,...).

Il faut ici rappeler que les propriétés spectrales dans le domaine visible sont utilisées en caractérisation. De tels essais de vieillissement sont donc nécessaires pour s'assurer de la permanence des motifs spectraux d'intérêt lors de l'altération des matériaux. La validité de leur utilisation comme caractéristique d'une source botanique ou d'un mode de préparation reste donc à confirmer.

Pour conclure, la spectroscopie de réflexion diffuse dans le domaine visible, a tenu une place prépondérante dans cette étude du Codex Borbonicus. Sa rapidité et sa simplicité de mise en œuvre en analyse localisée, ainsi que l'existence de logiciels de traitement de données très performants en imagerie, en font une technique de choix pour l'étude de manuscrits fragiles et/ou non déplaçables. Cette simplicité apparente peut toutefois cacher certaines difficultés d'interprétation des données générées. La démarche analytique bénéficie alors grandement de l'évaluation de la spécificité et/ou

de la variabilité des profils spectraux associés aux matériaux étudiés, par l'expérimentation ainsi que par le calcul.

## Bibliographie

Aceto, Maurizio, Ambra Idone, Angelo Agostino, Gaia Fenoglio, Monica Gulmini, Pietro Baraldi, and Fabrizio Crivello 2014 Non-invasive investigation on a VI century purple codex from Brescia, Italy. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 117: 34–41.

Alam, Mohammad Jane, and Shabbir Ahmad 2015 FTIR, FT-Raman, UV-Visible spectra and quantum chemical calculations of allantoin molecule and its hydrogen bonded dimers. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136(PB): 961–978.

Albro, Sylvia Rodgers, and Thomas c. Albro 1990 The examination and conservation treatment of the Library of Congress Harkness 1531 Huejotzingo Codex. *Journal of the American Institute for Conservation* 29(2): 97–115.

Arenas Alatorre, Jesus, Carolusa Tirado Gonzalez, and José Luis Ruvalcaba Sil 2011 Study by Analytical Electron Microscopy Techniques of Pigments in the “ Colombino ” Codex. In *11th Interamerican Congress on Electron Microscopy (CIASEM 2011)*, Mérida, Yucatan, México.

Arnold, Dean E., Jason R. Branden, Patrick Ryan Williams, Gary M. Feinman, and J. P. Brown 2008 The first direct evidence for the production of Maya Blue: rediscovery of a technology. *ANTIQUITY* 82(April 2007): 151–164.

Arnold, Dean E., Bruce F. Bohor, Hector Neff, Gary M. Feinman, Patrick Ryan Williams, Laure Dussubieux, and Ronald Bishop 2012 The first direct evidence of pre-columbian sources of palygorskite for Maya Blue. *Journal of Archaeological Science* 39(7): 2252–2260.

Attas, Michael, Edward Cloutis, Catherine Collins, Douglas Goltz, Claudine Majzels, James R. Mansfield, and Henry H. Mantsch 2003 Near-infrared spectroscopic imaging in art conservation: Investigation of drawing constituents. *Journal of Cultural Heritage* 4(2): 127–136.

Baglioni, Piero, Rodorico Giorgi, Marcia Carolina Arroyo, David Chelazzi, Francesca Ridi, and Diana Magaloni Kerpel 2012 On the nature of The pigments of the General History of the Things of New Spain: The Florentine Codex. In *Colors between two worlds: the Florentine Codex of Bernardino de Sahagun*, edited by Gerhard Wolf, Joseph Connors, and Louis A. Waldman, pp. 78–105. Milan.

Baqueiro-Peña, Itzamná, and José A. Guerrero-Beltrán 2014 Uses of *Justicia spicigera* in medicine and as a source of pigments. *Functional Foods in Health and Disease* 4(9): 401–414.

Batalla Rosado, JJ 1994a Datación del Códice Borbónico a partir del análisis iconográfico de la representación de la sangre. *Revista española de antropología americana* 288.

Batalla Rosado, Juan José 1994b Los tlacuiloque del Códice Borbónico : una aproximación a su número y estilo. *Journal de la Société des Américanistes* 80(1): 47–72.

Berns, Roy S., and Mahnaz Mohammadi 2007 Evaluating single- and two-constant Kubelka-Munk turbid media theory for instrumental-based inpainting. *Studies in conservation* 52(4): 299–314.

Bisulca, Christina, Marcello Picollo, Mauro Bacci, and Diane Kunzelman 2008 UV-VIS-NIR REFLECTANCE SPECTROSCOPY OF RED LAKES IN PAINTINGS. In *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008*.

Bonneau, Adeline., D.G. Pearce, and A.M. Pollard 2012 A multi-technique characterization and provenance study of the pigments used in San rock art, South Africa. *Journal of Archaeological Science* 39(2): 287–294.

Breithaupt, Dietmar E. 2004 Simultaneous HPLC determination of carotenoids used as food coloring additives: Applicability of accelerated solvent extraction. *Food Chemistry* 86(3): 449–456.

Buti, D. 2012 Multi-technique approach for the in situ study of ancient manuscripts. Università degli Studi di Firenze.

Buti, D., D. Domenici, C. Miliani, C. García Sáiz, T. Gómez Espinoza, F. Jiménez Villalba, a. Verde Casanova, a. Sabía de la Mata, a. Romani, F. Presciutti, B. Doherty, B.G. Brunetti, and a. Sgamellotti 2014 Non-invasive investigation of a pre-Hispanic Maya screenfold book: the Madrid Codex. *Journal of Archaeological Science* 42: 166–178.

Calvo del Castillo, Helena, José Luis Ruvalcaba Sil, Tomas Caldéron, Marie Van der Meeren, and Laura Sotelo 2007 The Grolier Codex: A PIXE & RBS Study of the Possible Maya Document. In *Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its analytical Applications*, pp. 1–5.

Cardon, Dominique 2003a Mohuitli ou sacatinta. In *Le monde des teintures naturelles*, pp. 306–307. Belin, Paris.

2003b Cochenille domestique. In *Le monde des teintures naturelles*, pp. 484–493. Belin, Paris.

2003c Kermès des teinturiers. In *Le monde des teintures naturelles*, pp. 476–483. Belin, Paris.

2003d Les plantes à indigo. In *Le monde des teintures naturelles*, pp. 257–310. Belin, Paris.

Casanova-González, Edgar, Angélica García-Bucio, José Luis Ruvalcaba Sil, Víctor Santos-Vasquez, Baldomero Esquivel, Tatiana Falcón, Elsa Arroyo, Sandra Zetina, María Lorena Roldán, and Concepción Domingo 2012 Surface-enhanced Raman spectroscopy spectra of Mexican dyestuffs. *Journal of Raman Spectroscopy* 43(11): 1551–1559.

Caso, Alfonso 1967 *Los Calendarios Prehispanicos*. U.N.A.M. Instituto de Investigaciones Historicas, Mexico City.

Chiari, G., R. Giustetto, J. Druzik, E. Doehne, and G. Ricciardi 2007 Pre-columbian nanotechnology: reconciling the mysteries of the maya blue pigment. *Applied Physics A* 90(1): 3–7.

CIE 1998 Colorimetry. In *CIE Technical Report*, 3rd Editio:

Claro, Ana, Maria J Melo, Stephan Schäfer, J Sérgio Seixas de Melo, Fernando Pina, Klaas Jan van den Berg, and Aviva Burnstock 2008 The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments. In *Talanta*, 74:pp. 922–9. January 15.

Clementi, Catia, Brenda Doherty, Pier Luigi Gentili, Costanza Miliani, Aldo Romani, Brunetto Giovanni Brunetti, and Antonio Sgamellotti 2008 Vibrational and electronic properties of painting lakes. *Applied Physics A* 92(1): 25–33.

Clementi, Catia, Costanza Miliani, Giovanni Verri, Sophia Sotiropoulou, Aldo Romani, Brunetto G Brunetti, and a Sgamellotti 2009 Application of the Kubelka-Munk correction for self-absorption

of fluorescence emission in carmine lake paint layers. *Applied spectroscopy* 63(12): 1323–30.

Comelli, Daniela, Austin Nevin, Davide Gulotta, and Lucia Toniolo 2008 INTEGRATED HYPERSPECTRAL AND TIME RESOLVED FLUORESCENCE IMAGING COMBINED WITH STATISTICAL DATA ANALYSIS: DIAGNOSTIC INVESTIGATIONS. *ndt.net*(May): 25–30.

Connors, Sandra A., Paul M. Whitmore, Roer S. Keyes, and Elizabeth I. Coombs 2005 The Identification and Light Sensitivity of Japanese Woodblock Print Colorants: The Impact on Art History and Preservation. In *Scientific Research on the Pictorial Art of Asia. Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art.*, pp. 35–47.

Conover, Damon M., John K. Delaney, and Murray H. Loew 2015 Automatic registration and mosaicking of technical images of Old Master paintings. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*: 1567–1575.

Creagh, D.C., Maria Elizabeth Kubik, and M. Sterns 2007 On the feasibility of establishing the provenance of Australian Aboriginal artefacts using synchrotron radiation X-ray diffraction and proton-induced X-ray emission. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 580(1): 721–724.

Cséfalvayová, Linda, Matija Strlič, and Harri Karjalainen 2011 Quantitative NIR chemical imaging in heritage science. *Analytical chemistry* 83(13): 5101–6.

Daniel, Floréal, Aurélie Mounier, J. Pérez-Arantequi, C. Pardos, N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, and K. Castro 2015 Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza (Spain). *Microchemical Journal* 126: 113–120.

Dapson, R W 2007 The history, chemistry and modes of action of carmine and related dyes. *Biotechnic & histochemistry : official publication of the Biological Stain Commission* 82(4–5): 173–87.

Dark, Philip, and Joyce Plesters 1958 The Palimpsests of Codex Selden; Recent Attempts to Reveal the Covered Pictographs. In *33d Annual International Congress of Americanists*, pp. 530–539.

Delaney, John K., Paola Ricciardi, Lisha Deming Glinsman, Michelle Facini, Mathieu Thoury, Michael Palmer, and E. René de la Rie 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, John K., Jason G Zeibel, Mathieu Thoury, R O Y Littleton, Michael Palmer, Kathryn M Morales, E Rene, and A N N Hoenigswald 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.

Deveoglu, O., E. Torgan, and Karadag R. 2010 Identification of Dyestuffs in the Natural Pigments Cochineal ( *Dactylopius coccus* Costa ) and Walloon oak ( *Quercus ithaburensis* Decaisne ) by HPLC-DAD. *Asian Journal of Chemistry* 22(9): 7021–7030.

Doménech-Carbó, María Teresa, Laura Osete-Cortina, Antonio Doménech, María Luisa Vázquez de Agredos-Pascual, and Cristina Vidal-Lorenzo 2014 Identification of indigoid compounds present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography–mass spectrometry. *Journal*

*of Analytical and Applied Pyrolysis* 105: 355–362.

Doménech, Antonio, María Teresa Doménech-Carbó, and María Luisa Vázquez De Agredos Pascual  
2006 Dehydroindigo: A new piece into the Maya Blue puzzle from the voltammetry of microparticles approach. *Journal of Physical Chemistry B* 110(12): 6027–6039.

Doménech, Antonio, María Teresa Doménech-Carbó, Laura Osete-Cortina, Francisco M. Valle-Algarra, and David Buti 2014 Isomerization and redox tuning in “Maya yellow” hybrids from flavonoid dyes plus palygorskite and kaolinite clays. *Microporous and Mesoporous Materials* 194: 135–145.

Doménech, Antonio, María Teresa Doménech-Carbó, Manuel Sánchez del Río, María Luisa Vázquez de Agredos Pascual, and Enrique Lima 2009 Maya Blue as a nanostructured polyfunctional hybrid organic–inorganic material: the need to change paradigms. *New Journal of Chemistry* 33(12): 2371.

Doménech, Antonio, María Teresa Doménech-Carbó, and María Luisa Vázquez De Agredos-Pascual  
2011 From maya blue to “maya Yellow”: A connection between ancient nanostructured materials from the voltammetry of microparticles. *Angewandte Chemie - International Edition* 50(25): 5741–5744.

Doménech, Antonio, María Teresa Doménech-Carbó, and María Luisa Vázquez De Agredos Pascual  
2007 Chemometric study of Maya Blue from the voltammetry of microparticles approach. *Analytical Chemistry* 79(7): 2812–2821.

Domenici, Davide, David Buti, Costanza Miliani, Brunetto Giovanni Brunetti, and Antonio Sgamellotti  
2014 The Colours of Indigenous Memory: Non-invasive Analyses of Pre-Hispanic Mesoamerican Codices. In *Science and Art, The Painted Surface*, edited by Antonio Sgamellotti, Brunetto Giovanni Brunetti, and Costanza Miliani, pp. 94–119. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Domenici, Davide, Costanza Miliani, David Buti, Brunetto Giovanni Brunetti, and Antonio Sgamellotti  
Coloring Materials, Technological Practices and Painting Traditions. Cultural and Historical Implications of non-Destructive Chemical Analyses of pre-Hispanic Mesoamerican Codices. In *Colors on the Skin*, edited by Elodie Dupey-Garcia and Marisa Vazquez de Agredos, pp. in process. The University of Arizona Press, Tucson.

Dooley, Kathryn a, Suzanne Lomax, Jason G Zeibel, Costanza Miliani, Paola Ricciardi, Ann Hoenigswald, Murray Loew, and John K Delaney 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): 4838–48.

Duncan, D. 1949 The colour of pigment mixtures. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association* 32: 296–321.

Dupey-Garcia, Elodie The Materiality of Color in Pre-Columbian Codices - Insights from Cultural History. *Ancient Mesoamerica*.

2010 LES COULEURS DANS LES PRATIQUES ET LES REPRESENTATIONS DES NAHUAS DU MEXIQUE CENTRAL (XIVE-XVII SIECLES). Ecole Pratique des Hautes Etudes.

2014 Pre-columbian Codices and the Materiality of Color in Central Mexico: 1–41.

Duran, a., M. C. Jimenez De Haro, J. L. Perez-Rodriguez, M. L. Franquelo, L. K. Herrera, and a. Justo  
2010 Determination of Pigments and Binders in Pompeian Wall Paintings Using Synchrotron Radiation - High-Resolution X-Ray Powder Diffraction and Conventional Spectroscopy - Chromatography. *Archaeometry* 52(2): 286–307.

Durand-Forest, Jacqueline (de) 1974 Codex Borbonicus, description codicologique. In *Codex Borbonicus, Bibliothèque de l'Assemblée nationale, Paris (Y 120) : vollständige Faksimile-Ausgabe des Codex im Originalformat / Kommentar Karl Anton Nowotny, Herkunft und Inhalt des Codex Borbonicus ; Jacqueline de Durand-Forest, Codex Borbonicu*, edited by Karl Anton Nowotny, pp. 27–32. Akademisch. Graz.

Falcón, Tatiana THE STUDY OF COLOR IN THE COLOMBINO CODEX : AN EXPERIMENTAL APPROACH. In *Colors on the Skin*, edited by Elodie Dupey-Garcia and Marisa Vazquez de Agredos, pp. in process. The University of Arizona Press, Tucson.

2014 Tintes de otono. Experimentacion con plantas tintoreas para la reinterpretacion de los saberes, tradiciones y usos el color en manuscritos indigenas. UNAM.

Favaro, Gianna, Costanza Miliani, Aldo Romani, and Manuela Vagnini 2002 Role of protolytic interactions in photo-aging processes of carminic acid and carminic lake in solution and painted layers. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2(1): 192–197.

Foldi, Imre 2003 Les Cochenilles II / Insectes n° 130 2003(3): 27–30.

France, Fenella G, Michael B Toth, R B Toth Associates, and Eric F Hansen 2010 Advanced spectral imaging for interdisciplinary cultural heritage preservation. In *ICOM-CC 16th triennial conference Lisbon*, pp. 1–9.

Frost, R. L., O. B. Locos, H. Ruan, and J. T. Klopogge 2001 Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vibrational Spectroscopy* 27(1): 1–13.

Gabriela Lagorio, M., Marta I. Litter, Lelia E. Dicelio, and Enrique San Román 1998 Modeling of fluorescence quantum yields of supported dyes Aluminium carboxyphthalocyanine on cellulose. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94(3): 419–425.

Gettens, Rutherford J. 1962 Maya Blue: an unsolved problem in ancient pigments. *American Antiquity* 27(4): 557–564.

Giorgi, Rodorico, David Chelazzi, and Diana Magaloni Kerpel 2014 Unveiling the Artistic Technique of the Florentine Codex: When the Old World and the New World met. In *Science and Art, The Painted Surface*, edited by Antonio Sgamellotti, Brunetto Giovanni Brunetti, and Costanza Miliani, pp. 147–169. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Giustetto, R 2010 Spectroscopic characterization of a sepiolite-based Maya Blue pigment. *Periodico di Mineralogia*: 21–37.

Giustetto, R., O. Wahyudi, I. Corazzari, and F. Turci 2011 Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment. *Applied Clay Science* 52(1–2): 41–50.

Goto, T, and T Kondo 1991 Structure and molecular stacking of anthocyanins—flower color variation. *Angewandte Chemie International Edition in english*: 17–33.

Goto, Toshio, Tsutomu Hoshino, and Shigehiro Takase 1979 A proposed structure of commelinin, a sky-blue anthocyanin complex obtained from the flower petals of commelina. *Tetrahedron letters* 31: 2905–2908.

Goto, Toshio, Tadao Kondo, Hirotohi Tamura, and Shigehiro Takase 1983 Structure of Malonylawobanin, the real anthocyanin present in blue-colored flower petals of commelina communis. *Tetrahedron letters* 24(44): 4863–4866.

Haigler, Candace H. 1985 The functions and biogenesis of native cellulose. In *Cellulose Chemistry and its applications*, edited by T. P. Nevell and S. H. Zeronian, pp. 30–83. Ellis Horwood Limited, Chichester.

Hamy, Ernest Théodore 1899 *CODEX BORBONICUS Manuscrit Mexicain de la Bibliothèque du Palais Bourbon (Livre Divinatoire et Rituel figuré) Publié en fac-similé avec un commentaire explicatif*.

Haude, ME 1998 Identification of colorants on maps from the early colonial period of New Spain (Mexico). *Journal of the American Institute for Conservation* 37(3): 240–270.

Higgitt, Catherine, and Costanza Miliani 2008 *Materials and techniques of the Pre-Colombian Mixtec manuscript, the Codex Zouche- Nuttall*.

Hocquet, François-Philippe 2015 Development of mobile analytical methods for Cultural Heritage objects. Université de Liège.

Hoskins, L. C., A. X. Pham, and G. C. Rutt 1990 Comparison of transform and sum-over-states methods in the resonance Raman excitation profile of cryptoxanthin. *Journal of Raman Spectroscopy* 21(9): 543–548.

del Hoyo-Meléndez, Julio M., and Marion F. Mecklenburg 2012 Micro-fading spectrometry: A tool for real-time assessment of the light-fastness of dye/textile systems. *Fibers and Polymers* 13(8): 1079–1085.

Janssens, Koen, Matthias Alfeld, Geert Van der Snickt, Wout De Nolf, Frederik Vanmert, Letizia Monico, Stijn Legrand, Joris Dik, Marine Cotte, Gerald Falkenberg, Luuk Vand Der Loeff, Margje Lefeuweistain, and Ella Hendriks 2014 Examination of Vincent van Gogh's Paintings and Pigments by Means of State-of-the-art Analytical Methodes. In *Science and Art, The Painted Surface*, edited by Antonio Sgamellotti, Brunetto Giovanni Brunetti, and Costanza Miliani, pp. 373–403. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Joo Kim, Seon, Fanbo Deng, and Michael S. Brown 2011 Visual enhancement of old documents with hyperspectral imaging. *Pattern Recognition* 44(7): 1461–1469.

Kirby, Jo 1977 A spectrophotometric method for the identification of lake pigment dyestuffs. *The National Gallery Technical Bulletin*(September): 35–45.

Kirby, Jo, Maarten Von Bommel, and André Verhecken 2014 *Natural colorants for dyeing and lake pigments*. Archetype Publications, London.

Kirby, Jo, Marika Spring, and Catherine Higgitt 2005 The technology of red lake pigment

manufacture: study of the dyestuff substrate. *The National Gallery Technical Bulletin* 26: 71–87.

Klein, M E, Bernard J Aalderink, R Padoan, and G De Bruin 2007 Quantitative hyperspectral reflectance imaging. *Sensors* 6: 1–42.

Kubelka, Paul, and Franz Munk 1931 Ein Beitrag zur Optik des Farbanstriche. *Zeitschrift für Technische Physik* 12: 593–601.

Kunkely, Horst, and Arnd Vogler 2011 Absorption and luminescence spectra of cochineal. *Inorganic Chemistry Communications* 14(7): 1153–1155.

Laurencich Minelli, Laura, Giorgio Gasparotto, and Giovanni Valdrè 1993 Notes about the painting techniques and the morphological, chemical and structural characterization of the writing surface of the prehispanic mexican codex cospi. *Journal de la Société des Américanistes* 79(1): 203–207.

Lee, Alana S., Peter J. Mahon, and Dudley C. Creagh 2006 Raman analysis of iron gall inks on parchment. *Vibrational Spectroscopy* 41(2): 170–175.

Léon-Portilla, Miguel 1992 *Literaturas Indígenas de México*. Editorial. Madrid.

Leona, Marco, and Francesca Casadio 2004 Identification of the Pre-Columbian Pigment Maya blue on Works of Art by Noninvasive UV-Vis and Raman Spectroscopic Techniques. *Journal of the American Institute for Conservation* 43(1).

Lindberg, J D, and M S Smith 1973 Reflectance spectra of gypsum sand from the White Sands National Monument and basalt from a nearby lava flow. *American Mineralogist* 58: 1062.

Lloyd, A. G. 1980 Extraction and chemistry of cochineal. *Food Chemistry*: 91–107.

Magaloni Kerpel, Diana 2012 The Traces of the Creative Process: Pictorial Materials and Techniques in the Beinecke Map. In *Painting a Map of Sixteenth-Century Mexico City*, edited by Mary E. Miller and E. Mundy, Barbara, pp. 75–90. Yale University Press, New Haven and London.

Mansfield, James R., Michael Attas, Claudine Majzels, Edward Cloutis, Cathy Collins, and Henry H. Mantsch 2002 Near infrared spectroscopic reflectance imaging: a new tool in art conservation. *Vibrational Spectroscopy* 28(1): 59–66.

Miliani, C., F. Rosi, A. Daveri, and B. G. Brunetti 2012 Reflection infrared spectroscopy for the non-invasive in situ study of artists' pigments. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 106(2): 295–307.

Miliani, C, D Domenici, C Clementi, F Presciutti, F Rosi, D Buti, A Romani, L Laurencich Minelli, and A. Sgamellotti 2012 Colouring materials of pre-Columbian codices: non-invasive in situ spectroscopic analysis of the Codex Cospi. *Journal of Archaeological Science* 39(3): 672–679.

Miranda, J., M. L. Gallardo, D. M. Grimaldi, J. A. Román-Berrelleza, J. L. Ruvalcaba-Sil, M. A. Ontalba Salamanca, and J. G. Morales 1999 Pollution effects on stone benches of the Eagle Warriors Precinct at the Major Temple, Mexico City. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*,

Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 150(1–4): 611–615.

Morales, Kathryn M, and Barbara H Berrie 2015 A Note on Characterization of the Cochineal Dyestuff on Wool Using Microspectrophotometry. *e-Preservation science* 12: 8–14.

Mounier, Aurélie, Gwénaëlle Le Bourdon, Christian Aupetit, Colette Belin, Laurent Servant, Sylvain Lazare, Yannick Lefrais, and Floréal Daniel 2014 Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials. *Heritage Science* 2(1): 24.

Mounier, Aurélie, Sylvain Lazare, Gwénaëlle Le Bourdon, Christian Aupetit, Servant Laurent, and Floréal Daniel 2016 LED $\mu$ SF: A new portable device for fragile artworks analyses. Application on medieval pigments. *Microchemical Journal* 126: 480–487.

Nalawade, Pravin B., and Anuradha K. Gajjar 2016 Microencapsulation of lutein extracted from marigold flowers (*Tagetes erecta* L.) using full factorial design. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* 33: 75–87.

Newman, Richard, and Michele Derrick 2012 Analytical Report of the Pigments and Binding Materials Used on the Beinecke Map. In *Painting a Map of Sixteenth-Century Mexico City*, edited by Mary E. Miller and Barbara E. Mundy, pp. 91–100. Yale University Press, New Haven and London.

Nicholson, H.B. 1974 Some remarks on the Provenience of the Codex Borbonicus. *Adeva Mitteilungen* 40: 14–18.

Von Olphen, H. 1966 Maya blue: a clay-organic pigment ? *Science* 154(3749): 645–646.

Padoan, Roberto, Marvin E Klein, Bernard J Aalderink, G De Bruin, and T E D A G Steemers 2004 The Hyperspectral Imaging Project at the Nationaal Archief of the Netherlands.

Paso y Troncoso, Francisco 1898 Descripción, Historia y Exposición del Códice Pictórico de los Antiguos Nauas que se conserva en la Biblioteca de la Cámara de Diputaos de Paris (antiguo Palais Bourbon). In *Códice Borbonico*, pp. 1–368.

Pastoureau, Michel 2007 Une couleur en mutation : le vert à la fin du Moyen Âge. *Comptes-rendus des séances de l'année - Académie des inscriptions et belles-lettres* 151(2): 705–731.

Pavón-García, Leopoldo Marco Antonio, César Pérez-Alonso, Juan Orozco-Villafuerte, Diana Jaqueline Pimentel-González, María Eva Rodríguez-Huezo, and Eduardo Jaime Vernon-Carter 2011 Storage stability of the natural colourant from *Justicia spicigera* microencapsulated in protective colloids blends by spray-drying. *International Journal of Food Science and Technology* 46(7): 1428–1437.

Perego, François 2005 Carmin et Laque de cochenille. *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Belin.

Piantanida, Giovanna, Eva Menart, Marina Bicchieri, and Matija Strlič 2013 Classification of iron-based inks by means of micro-Raman spectroscopy and multivariate data analysis. *Journal of Raman Spectroscopy* 44(August): 1299–1305.

Pugh, Samantha L, and James T Guthrie 2001 The development of light fastness testing and light fastness standards. *Review of Progress in Coloration and Related Topics* 32: 42–56.

Reinen, D., P. Köhl, and C. Müller 2004 The Nature of the Colour Centres in “Maya Blue” - The Incorporation of Organic Pigment Molecules into the Palygorskite Lattice. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 630(1): 97–103.

Ricciardi, Paola, John K. Delaney, Michelle Facini, Jason G Zeibel, Marcello Picollo, Suzanne Lomax, and Murray Loew 2012 Near infrared reflectance imaging spectroscopy to map paint binders in situ on illuminated manuscripts. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 51(23): 5607–10.

Ricciardi, Paola, John K. Delaney, Lisha Glinsman, Mathieu Thoury, Michelle Facini, and E. René de la Rie 2009 Use of visible and infrared reflectance and luminescence imaging spectroscopy to study illuminated manuscripts: pigment identification and visualization of underdrawings. Ed. Luca Pezzati and Renzo Salimbeni. *Proceedings of SPIE* 7391.

Ricciardi, Paola, Stijn Legrand, Giulia Bertolotti, and Koen Janssens 2016 Macro X-ray fluorescence ( MA-XRF ) scanning of illuminated manuscript fragments : potentialities and challenges ☆. *Microchemical Journal* 124: 785–791.

Rinnan, Åsmund, Frans van den Berg, and Søren Balling Engelsen 2009 Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28(10): 1201–1222.

Del Río, M. Sánchez, P. Martinetto, a. Somogyi, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, N. Peltier, L. Alianelli, B. Moignard, L. Pichon, T. Calligaro, and J. C. Dran 2004 Microanalysis study of archaeological mural samples containing Maya blue pigment. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 59(10–11): 1619–1625.

Robertson, Donald 1959 *Mexican Manuscript Painting of the Early Colonial Period: The Metropolitan Schools*. Yale Unive. New Haven.

Romani, Aldo, Catia Clementi, Costanza Miliani, and Gianna Favaro 2010 Fluorescence spectroscopy: a powerful technique for the noninvasive characterization of artwork. *Accounts of chemical research* 43(6): 837–46.

Rondão, Raquel, J. De Sérgio Seixas Melo, Vasco D B Bonifácio, and Maria J. Melo 2010 Dehydroindigo, the forgotten indigo and its contribution to the color of Maya Blue. *Journal of Physical Chemistry A* 114(4): 1699–1708.

Ropret, Polonca, Costanza Miliani, and Silvia A Centeno 2012 *Raman Imaging*. Ed. Arnaud Zoubir. *Raman Imaging - Techniques and Applications*. Vol. 168. Springer Series in Optical Sciences. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Roquero, Ana 2006 *Tintes y tintoreros de América : catalogo de materias primas y registro etnografico de Mexico, Centro América, Andes Centrales y Selva Amazonica*. Instituto. Instituto del Patrimonio Historico Espanol, Madrid.

Rosi, Francesca, Roland Harig, Costanza Miliani, René Brau, Diego Sali, Alessia Daveri, Brunetto G.

- Brunetti, and Antonio Sgamellotti 2013 Mid-infrared hyperspectral imaging of painting materials. *Optics for Arts, Architecture, and Archaeology IV* 8790(December 2015): 87900Q–1–10.
- Rosi, Francesca, Costanza Miliani, René Braun, Roland Harig, Diego Sali, Brunetto G. Brunetti, and Antonio Sgamellotti 2013 Noninvasive analysis of paintings by mid-infrared hyperspectral imaging. *Angewandte Chemie - International Edition* 52(20): 5258–5261.
- Rouessac, Francis, Annick Rouessac, Daniel Cruché, Claire Duverger-Arfuso, and Arnaud Martel 2009 *Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales*. Dunod, Paris.
- Ruvalcaba Sil, J. L., D. Ramírez Miranda, V. Aguilar Melo, and F. Picazo 2010 SANDRA: a portable XRF system for the study of Mexican cultural heritage. *X-Ray Spectrometry* 39(5): 338–345.
- Ruvalcaba Sil, J. L., Sandra Zetina, Helena Calvo del Castillo, Elsa Arroyo, Eumelia Hernández, Marie Van der Meeren, and Laura Sotelo 2007 The Grolier Codex: A Non Destructive Study of a Possible Maya Document using Imaging and Ion Beam Techniques. *Materials Research society Symposium Proceedings* 1047.
- Sánchez del Río, M., a. Gutiérrez-León, G.R. Castro, J. Rubio-Zuazo, C. Solís, R. Sánchez-Hernández, J. Robles-Camacho, and J. Rojas-Gaytán 2007 Synchrotron powder diffraction on Aztec blue pigments. *Applied Physics A* 90(1): 55–60.
- Sanchez del Rio, Manuel, P. Martinetto, C. Reyes-Valerio, E. Dooryhée, and M. Suarez 2006 SYNTHESIS AND ACID RESISTANCE OF MAYA BLUE PIGMENT\*. *Archaeometry* 1(May 2005): 115–130.
- Sanchez del Rio, Manuel, Michel Picquart, Emmanuel Haro-poniatowski, Elsa van Elslande, and Victor Hugo Uc 2006 On the Raman spectrum of Maya blue. *Journal of Raman Spectroscopy*: 1046–1053.
- Sanchez del Rio, Manuel, and Luis Alejandrino Torres Montes 2007 Errata and comments on “Thermal and Raman-spectroscopic analysis of Maya blue carrying artefacts, especially fragment IV of the Codex Huamantla” [Thermochim. Acta 456 (2007) 56–63]. *Thermochimica Acta* 466(1–2): 75–76.
- Saunders, David, and Jo Kirby 1994 Light-induced colour changes in red and yellow lake pigments. *The National Gallery Technical Bulletin*.
- Sciutto, Giorgia, Paolo Oliveri, Silvia Prati, Marta Quaranta, Silvia Bersani, and Rocco Mazzeo 2012 An advanced multivariate approach for processing X-ray fluorescence spectral and hyperspectral data from non-invasive in situ analyses on painted surfaces. *Analytica Chimica Acta* 752: 30–38.
- Sgamellotti, Antonio, and Costanza Miliani 2016 MOLAB non-invasive investigations of Mesoamerican codices in the Bodleian Library. *Mesoamerican Manuscripts: new scientific approaches and interpretations, Bodleian Library, Oxford, May 31st June 2nd*.
- Shepard, Anna O. 1962 Maya Blue: alternative hypotheses. *American Antiquity* 27(4): 565–566.
- Shiono, Masaaki, Naohiro Matsugaki, and Kosaku Takeda 2008 Structure of commelinin, a

blue complex pigment from the blue flowers of *Commelina communis*. *Proceedings of the Japan Academy. Series B, Physical and biological sciences* 84: 452–456.

Snijders, Ludo, Tim Zaman, and David Howell 2016 Using hyperspectral imaging to reveal a hidden precolonial Mesoamerican codex. *Journal of Archaeological Science: Reports* 9: 143–149.

Stathopoulou, Konstantina, Lemonia Valianou, Alexios-Leandros Skaltsounis, Ioannis Karapanagiotis, and Prokopios Magiatis 2013 Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects. *Analytica chimica acta* 804: 264–72.

Steen, Daniel, Daniel Dupont, and Jean-Francis Bloch 2006a Reproduction et contrôle de la couleur. In *La couleur - Lumière, vision et matériaux*, edited by M. Elias and Jacques Lafait, pp. 324–338. Belin, Paris.

2006b Formulation des colorants. In *La couleur - Lumière, vision et matériaux*, edited by M. Elias and Jacques Lafait, pp. 339–343. Belin, Paris.

Terada, Takako 2008 HPLC analysis of colorant from sacatinta (*Justicia spicigera* Schlecht). *The Kwassui review* 51: 93–95.

Thomas, M 1866 Sur le Sericographis Mohitli et sur la matière colorante fournie par cette plante. *Journal de pharmacie et de chimie* 4(3).

Thoury, Mathieu, John K. Delaney, E René De La Rie, Michael Palmer, Kathryn Morales, and Jay Krueger 2011 Near-infrared luminescence of cadmium pigments: in situ identification and mapping in paintings. *Applied spectroscopy* 65(8): 939–51.

Tirado Gonzalez, Carolusa 2006 The Tzauhtli Glue. In *Nuevo Mundo Mundos Nuevos*.

Tomasini, E., G. Siracusano, and M. S. Maier 2012 Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment. *Microchemical Journal* 102: 28–37.

Torres Montes, Luis Alejandrino 2001 Pigments and Dyes. *The oxford encyclopedia of mesoamerican cultures*.

Ushida, Satoshi, Takako Terada, Tomoko Fukumoto, and Yuki Kohama 2005 Properties of the Colorant Obtained from Sacatinta and Its Behavior to Dying. *Journal of Home Economics of Japan* 56(12): 899–902.

Vandenabeele, P., S. Bodé, a. Alonso, and L. Moens 2005 Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek'Balam, Mexico. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61(10): 2349–2356.

Verri, Giovanni, Catia Clementi, Daniela Comelli, Sharon Cather, and Francesca Piqué 2008 Correction of ultraviolet-induced fluorescence spectra for the examination of polychromy. *Applied spectroscopy* 62(12): 1295–302.

Vitorino, Tatiana, Andrea Casini, Costanza Cucci, Maria João Melo, Marcello Picollo, and Lorenzo

Stefani 2014 Hyper-spectral Acquisition on Historically Accurate Reconstructions of Red Organic Lakes. In *Proceedings of Image and Signal Processing. 6th International Conference, ICISP 2014. Cherbourg, France, 30 June - 2 July 2014.*, edited by Abderrahim Elmoataz, Olivier Lezoray, Fathallah Nouboud, and Driss Mammass, pp. 257–264. Springer International Publishing.

Wallert, Arie 1995 On some natural organic yellow colorants in Aztec codices: The Florentine Codex. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, pp. 653–662.

Whitmore, Paul M, and Catherine Bailie 1997 Further Studies on Transparent Glaze Fading: Chemical and Appearance Kinetics. *Journal of the American Institute for Conservation* 36(3): 207–230.

Whitmore, PM, X Pan, and C Bailie 1999 Predicting the fading of objects: Identification of fugitive colorants through direct nondestructive lightfastness measurements. *Journal of the American Institute for ....*

Wiedemann, Hans G., Klaus-Werner Brzezinka, Klaus Witke, and Ingolf Lamprecht 2007 Thermal and Raman-spectroscopic analysis of Maya Blue carrying artefacts, especially fragment IV of the Codex Huamantla. *Thermochimica Acta* 456(1): 56–63.

Wiedemann, HG, and A Boller 1996 Thermal analysis of Codex Huamantla and other Mexican papers. *Journal of Thermal Analysis* 46: 1033–1045.

Workman, Jerry, and Lois Weyer 2007 *Practical Guide to Interpretative Near-Infrared Spectroscopy*. CRC Press.

Zetina, Sandra, Tatiana Falcón, Elsa Arroyo, and José Luis Ruvalcaba Sil 2012 The Encoded Language of Herbs: Material Insights into the De la Cruz - Badiano Codex. In *Colors between two worlds: the Florentine Codex of Bernardino de Sahagun*, edited by Gerhard Wolf, Joseph Connors, and Louis A. Waldman, pp. 220–255. Officina L. Milan.

Zetina, Sandra, J. L. Ruvalcaba Sil, T. Lopez Caceres, Tatiana Falcón, E. Hernandez, Carolusa González, and Elsa Arroyo 2011 Non Destructive In Situ Study of Mexican Codices: Methodology and First Results of Materials Analysis for the Colombino and Azoyu Codices. In *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry, 13th - 16th May 2008, Siena, Italy*, edited by Isabella Turbanti-Memmi, pp. 349–354. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

Zetina, Sandra, José Luis Ruvalcaba Sil, Tatiana Falcón, Jesus Arenas Alatorre, Saeko Yanagisawa, Marisa Alvarez Icaza Longoria, and Eumelia Hernandez 2014 Material Study of the Codex Colombino. In *Science and Art, The Painted Surface*, edited by Antonio Sgamellotti, Brunetto Giovanni Brunetti, and Costanza Miliani, pp. 120–146. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Zetina, Sandra, José Luis Ruvalcaba Sil, Tatiana Falcón, Eumelia Hernández, Carolusa González, Elsa Arroyo, and Marimin López Cáceres 2008 PAINTING SYNCRETISM: A NON-DESTRUCTIVE ANALYSIS OF THE BADIANO CODEX. In *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel, 25-30 May 2008*, pp. 25–30.



## **Annexes**



## **Annexe I : Cochenille**

### 1. Complexes Acide carminique – Fe et Acide carminique -Ca

On l'a déjà mentionné, il est connu que l'acide carminique peut complexer avec d'autres métaux que l'aluminium, générant des couleurs différentes (Perego 2005). Cette caractéristique est notamment largement utilisée en teinture, pour laquelle le choix du mordant est un paramètre influant grandement sur le spectre et la couleur finale de la fibre teinte (Morales and Berrie 2015).

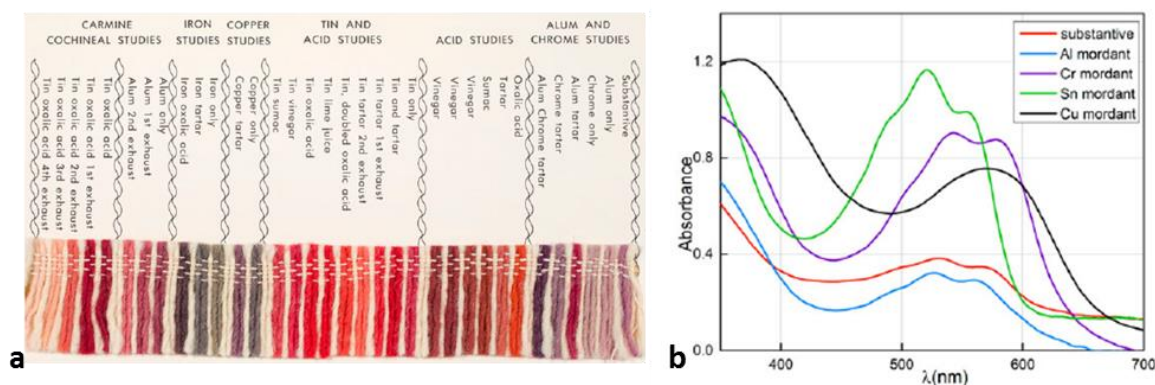


Figure 157. Echantillons de laines teintés à la cochenille selon différentes recettes (a), spectres d'absorbance de certaines de ces fibres en fonction du métal mordant (b) (copiés de Morales and Berrie, 2015)

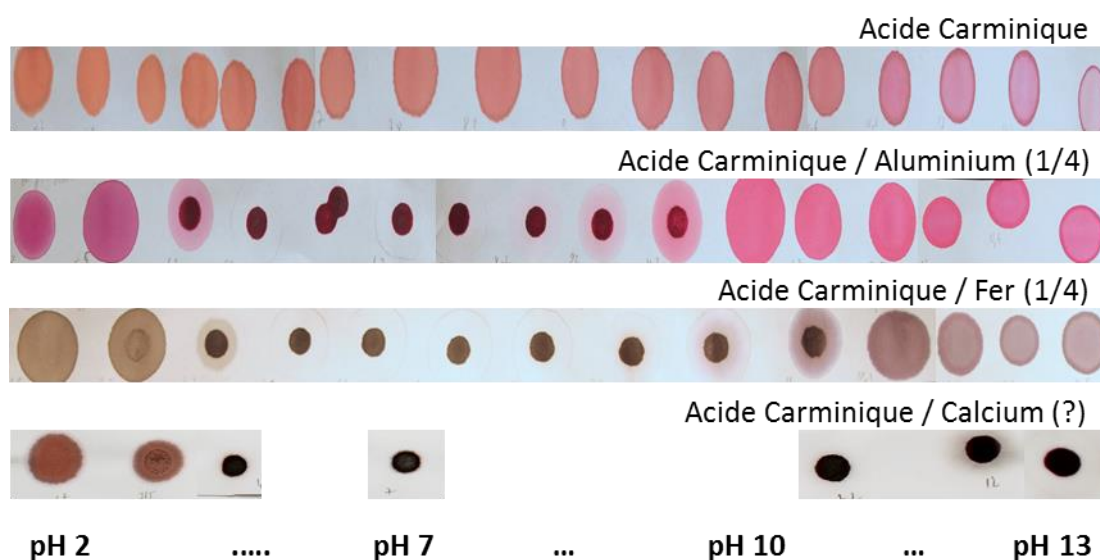
Il est intéressant de constater que lorsque de l'étain (Sn, *tin* en anglais) est utilisé, des tons rouges sont obtenus, plus vifs que pour les laines teintées avec de l'aluminium. Il faut noter aussi l'intéressante couleur verte/bleue foncée prise par les laines teintées avec du fer et du cuivre (Figure 157 a). Enfin, des phénomènes de décalage de la position des bandes d'absorption en fonction du métal utilisé sont également visibles (voir le décalage spectral entre les mordants à base d'étain (Sn) et à base de chrome (Cr)) (Figure 157 b).

Afin de restreindre le nombre de métaux à explorer pour notre étude des laques de cochenille, un retour aux analyses élémentaires réalisées sur le Codex doit être fait (voir chapitre 2). En ce qui concerne les peintures rouges, la seule différence avec le substrat est une plus grande quantité d'aluminium. Pour la nuance bleu-gris, aucune tendance élémentaire n'y a été détectée.

Le seul métal associé à ces peintures avec certitude (l'aluminium, dans le cas des rouges) vient d'être étudié. On peut aussi considérer deux éléments largement caractérisés dans le substrat, le calcium et le fer, et proposer que leur présence éventuelle dans les peintures serait alors plus difficile à détecter (relativement plus faible par rapport au substrat sous-jacent). De plus, le calcium est souvent mentionné comme associé à la laque de cochenille dans la littérature, tandis que le fer (également mentionné dans les sources historiques comme mordant courant en Mésopotamie, sous forme de couperose (sulfate de fer hydraté)) semble produire des couleurs intéressantes lorsqu'il est associé à la cochenille (Figure 157 a).

D'autres métaux (tels que le cuivre, l'étain et le chrome) bien que donnant des teintures de cochenille de couleurs intéressantes ne seront pas considérés ici, rien ne laissant suspecter leur présence dans les peintures du Codex.

Les premiers tests qualitatifs réalisés mettent en évidence la possibilité de produire des laques de cochenille avec les deux métaux autres que l'aluminium, le fer et le calcium (voir Figure 158). En effet, l'ajout de sulfate de fer à une solution d'acide carminique résulte en un complexe acide carminique – fer qui précipite dans la même gamme de pH qu'avec l'aluminium. Lorsqu'il est soluble (aux pH acide et alcalins), ce complexe donne une couleur grise (de tonalité différente à chaque extrême de la gamme de pH) à la solution. Par analogie avec ce dernier, on peut proposer que la laque ainsi obtenue soit un oxyde de fer coloré par le complexe.



**Figure 158.** Dépôts de solutions d'acide carminique ( $10^{-2}M$ ) en présence de différents métaux sur papier Whatman 1, à différents pH.

De la même façon, une solution d'acide carminique précipite lorsqu'elle est mélangée avec une solution saturée en sulfate de calcium. Le mode de préparation de cette solution n'a pas permis de connaître exactement son titre en calcium, empêchant de connaître le rapport acide carminique/calcium du solide obtenu. De plus, les brusques changements et l'instabilité des pH ont rendus difficile d'obtenir la gamme complète des valeurs. On remarque tout de même que l'acide carminique est présent en solution seulement aux pH acides, et qu'alors il est de sa couleur non complexée. L'équilibre acide-base mis en jeu dans le cas d'une solution de sulfate de calcium semble ainsi différent des cas de l'aluminium et du fer.

Selon le même protocole que pour l'aluminium, des laques de cochenille à base de fer et de calcium ont été synthétisées, par filtration du solide obtenu à pH 7. On note que les volumes de

solides générés par ces réactions avec les sulfates de fer et de calcium sont plus faibles que pour la laque d'aluminium, bien que les quantités de matières mises en jeu initialement soient semblables. On peut proposer que la structure amorphe de l'alumine hydratée soit plus poreuse, moins dense, que les solides générés par précipitation du calcium ou du fer.

D'un point de vue spectral (Figure 159 a et b) les trois « laques », déposées selon le même protocole sous forme de couche de peinture (avec de la gomme arabique comme liant) sur papier Whatman 1, possèdent des qualités très différentes. On note toutefois qu'aucune d'entre elles ne possèdent d'absorptions spécifiques dans le proche IR (au-delà de 1000 nm). Dans la gamme visible, les trois maxima d'absorbance précédemment associés au complexe acide carminique - aluminium (mais potentiellement aussi à d'autres complexes acide carminique – métal, voir Figure 157 et (Morales and Berrie 2015)) sont visiblement absents des peintures produites avec les précipités des solutions de fer et de calcium. On peut toutefois différencier ces deux couches picturales par la position de leur bord d'absorption. La laque à base de fer absorbe jusqu'au début de la gamme proche IR (allant jusqu'à se superposer et masquer des absorptions spécifiques de la cellulose sous-jacente), tandis que l'absorption de celle à base de calcium ne démarre qu'à l'approche de la gamme visible (780 nm).

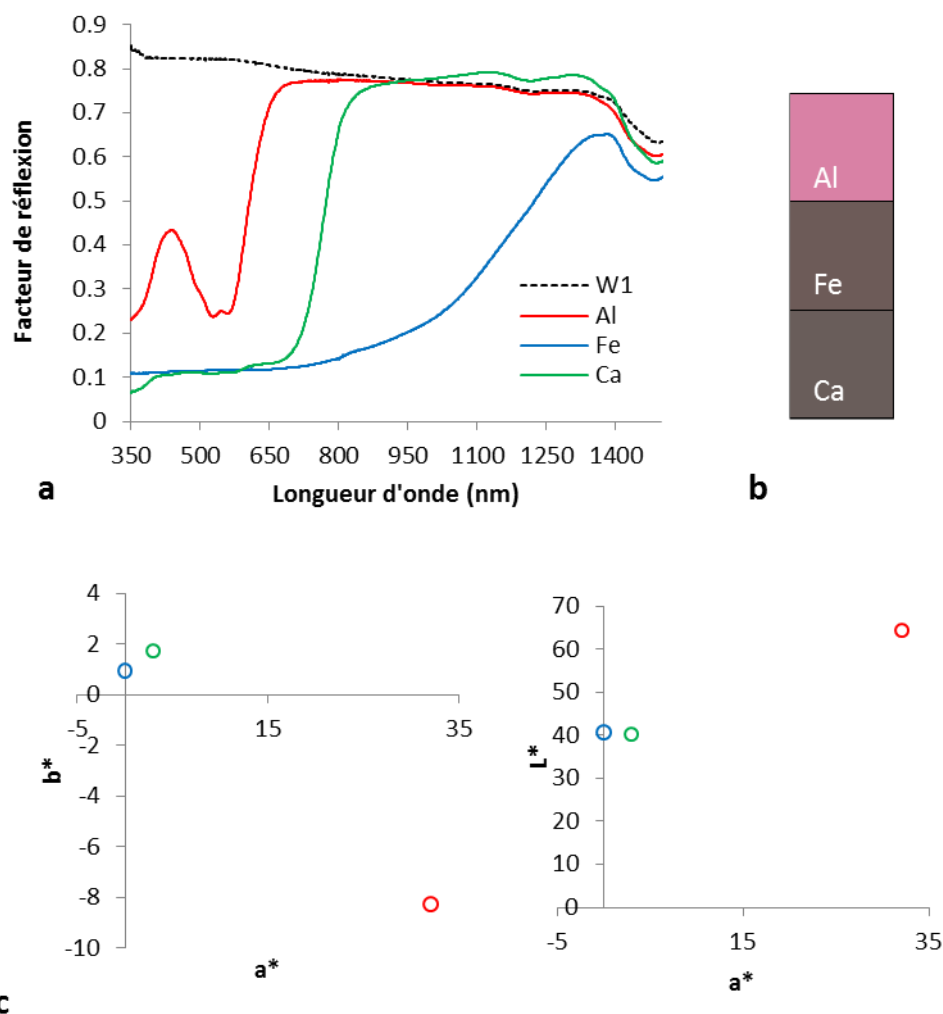
De plus, ces solides (« laques » de cochenille Fe et Ca) présentent un intérêt limité du point de vue des couleurs sombres et peu saturées obtenues (Figure 159 c et d), d'ailleurs assez semblables l'une à l'autre (ce qui est logique étant donné leurs profils spectraux similaires dans le visible (Figure 159 b)).

Rien n'indiquant une tendance à l'obtention d'une laque rouge ou bleu-gris (présentant des motifs spectraux décalés), et devant la faible quantité et les médiocres qualités chromatiques de ces préparations à base de calcium et de fer, ces essais préliminaires ont conduit à l'abandon de la piste d'une utilisation d'une laque de cochenille à base exclusive d'un autre métal que l'aluminium.

Toutefois, selon une approche différente du problème, on peut aussi imaginer une influence potentielle de la présence de fer dans des laques à base d'aluminium. La production d'une laque hybride acide carminique – Al/Fe a donc finalement été considérée. Ce sont donc 5 laques de proportions différentes Al/Fe, mais en maintenant quasiment constant le rapport acide carminique / Métal qui ont été synthétisées puis appliquées sous forme de couche picturale par un mélange avec de la gomme arabique sur papier Whatman 1.

Les données spectrales révèlent simplement des spectres aux caractéristiques intermédiaires entre les deux laques extrêmes composées exclusivement d'aluminium et de fer (Figure 160 a). Les

produits obtenus lors d'une préparation simultanée ne semblent donc pas différer de ce qui serait attendu d'un simple mélange mécanique des deux laques d'aluminium et de fer après leurs synthèses séparées.



**Figure 159.** Spectres de réflexion diffuse du papier Whatman 1 et de laques de cochenille préparées à l'aide de solutions d'alun (Al), de sulfate de fer (Fe) et de gypse (Ca) déposées sur papier Whatman 1 (a) et (b). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (c). Rendu RVB qualitatif de la gamme de couleur correspondant à ces mesures colorimétriques (d).

Du point de vue des couleurs, les mélanges aux caractéristiques spectrales hybrides ne dénotent aucun « rougissement » réel du spectre en fonction de la quantité de fer. Il semble bien que le maximum de réflexion centré à 435 nm soit atténué progressivement par la présence du fer, mais cela s'accompagne d'une réduction de la pente du bord d'absorption, faisant perdre la saturation à la couleur résultante (on perçoit d'ailleurs également une perte de la lisibilité des motifs spectraux à 495, 525 et 560 nm avec l'augmentation de la quantité de fer). Cette altération des caractéristiques spectrales de la laque de cochenille ne semble donc pas non plus être à l'origine de la couleur rouge ou bleu-gris des peintures du Codex Borbonicus.

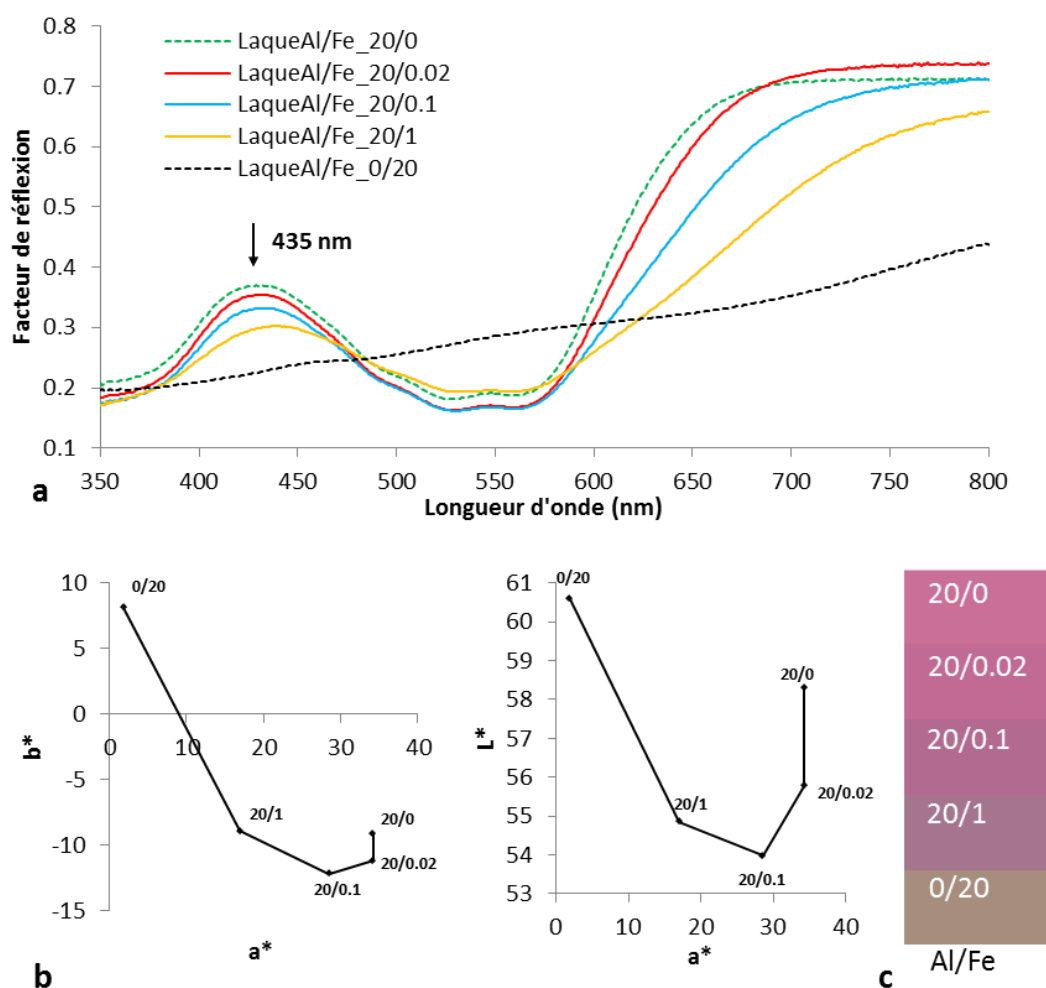
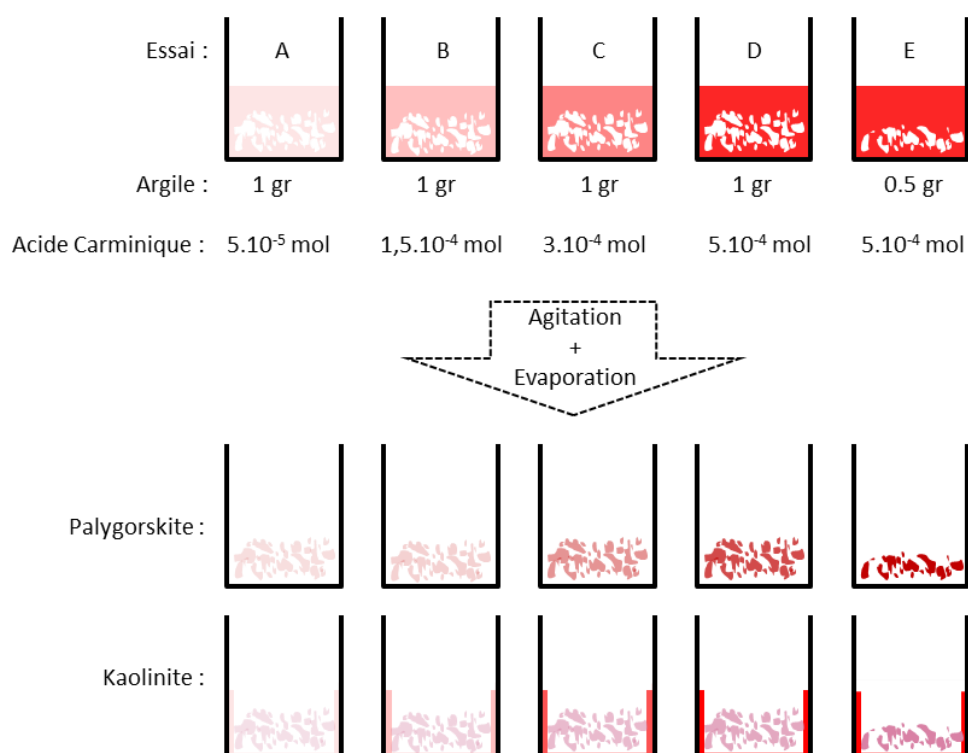


Figure 160. Spectres de réflexion diffuse du papier Whatman 1 et de laques de cochenille préparées à l'aide de solutions mélangées d'alun (Al) et de sulfate de fer (Fe) en différentes proportions molaires déposées sur papier Whatman 1 (a). Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (b). Rendu RVB qualitatif de la gamme de couleur correspondant à ces mesures colorimétriques (c).

La conclusion des essais précédemment décrits est que ces modes de préparation simple, mettant en jeu uniquement des métaux détectés dans les peintures du Codex Borbonicus, et un nombre limité d'étapes et d'ingrédients, ne permettent pas d'obtenir des laques de cochenille rouge ou bleu-gris présentant les spécificités spectrales à 495, 525 et 560 ou 540, 585 et 640 nm, respectivement.

## 2. Cochenille et argiles

Le protocole mis en place (voir Figure 161) été conçu pour maîtriser l'influence de différents rapports acide carminique / argile, de manière analogue à l'étude des laques. Trois argiles ont été choisies. La première, la kaolinite, a été choisie de par sa grande disponibilité sous forme minérale (le kaolin) ainsi que ses caractéristiques différentes des deux autres : la palygorskite et la sépiolite, utilisées pour produire le bleu Maya.



**Figure 161. Préparation des mélanges acide carminique-argiles et aspect des béciers après évaporation. Les différentes couleurs du schéma ne sont pas relatives à une mesure mais servent à illustrer l'apparence visuelle des essais.**

Une masse précise de chacune de ces argiles a donc été mélangée à divers quantités maîtrisées d'acide carminique solubilisé en solution aqueuse. La suspension ainsi obtenue a été agitée pendant 1 heure 30. Enfin, les mélanges ont été laissés sous hotte aspirante jusqu'à évaporation totale de l'eau présente. Par analogie avec le bleu Maya, une étape de cuisson de la poudre aurait également été possible (et serait donc à prendre en compte dans une poursuite éventuelle de cet axe de recherche). Toutefois, étant donné le caractère préliminaire de ces expérimentations, et afin de limiter le nombre de paramètres à prendre en compte, il a été décidé d'utiliser directement ces poudres argiles/acide carminique. Les solides obtenus ont ensuite été broyés dans un mortier en agate puis déposés sous forme de couche de peintures selon le protocole standard, sur papier Whatman 1. Des peintures préparées d'argiles pures et de gomme arabique, et déposées sur papier Whatman 1 de la même façon sont utilisées comme références sans colorant.

On peut d'ores et déjà mentionner des différences notables lors de la préparation de ces 3 séries tests (3 argiles, différents rapports acide carminique/argile pour chacune). En effet, après évaporation de l'eau, au moment de la récupération du solide final, les béciers présentent un aspect différent. Dans le cas de la palygorskite, le résidu solide (le mélange argile-acide carminique) est un unique dépôt au fond du bécier, et ce quel que soit la quantité d'acide carminique présent. Pour la kaolinite en revanche, en plus du dépôt argileux au fond du bécier, les parois sont colorées d'un

rouge de plus en plus intense en fonction de la concentration initiale en acide carminique (Figure 161). Pour les essais avec de la sépiolite, un comportement intermédiaire a été observé, la coloration rouge des parois du bécher n'apparaissant qu'à partir d'une certaine concentration en acide carminique initiale.

Au vu de ces observations, on peut proposer que l'acide carminique en solution s'associe entièrement à la palygorskite, à toutes les concentrations utilisées. Il en résulte un solide argileux coloré par l'acide carminique, d'apparence homogène. Pour la kaolinite au contraire, il semble que la majorité de l'acide carminique reste en solution et ne se fixe pas avec l'argile lors du mélange. Il en résulte un dépôt argileux légèrement coloré au fond du bécher et une coloration des parois par l'acide carminique (certainement sous forme de sel soluble). Enfin, un phénomène intermédiaire semble être mis en jeu avec la sépiolite : une certaine quantité d'acide carminique peut se lier à l'argile, mais elle sature lorsque la concentration en argile augmente. Il en résulte de l'acide carminique restant en solution (et se retrouvant sur les parois du bécher) lorsque de fortes concentrations sont utilisées.

Il faut noter ici que les formules structurales et les masses molaires associées des argiles utilisées sont assez différentes :  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  pour la kaolinite (Doménech et al. 2014),  $[(\text{OH}_2)_4(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_5(\text{OH}).2\text{Si}_8\text{O}_{20}).4\text{H}_2\text{O}]$  pour la palygorskite (Frost et al. 2001) et  $[(\text{OH}_2)\text{Mg}_8(\text{OH}).4\text{Si}_{12}\text{O}_{30}).8\text{H}_2\text{O}]$  pour la sépiolite. On voit donc que la même masse (1 gr) d'argile ne résulte pas dans la même quantité de silicium par exemple. De plus, ces formules idéales ne reflètent pas la complexité réelle de ces matériaux naturels qui présente des variations de composition en fonction de leur lieu d'extraction, ce qui empêche le calcul d'une quantité de matière maîtrisée. Enfin, les distributions de taille et de forme des particules ne sont pas maîtrisées non plus, il est par exemple possible que la palygorskite utilisée pour ces essais soit broyée beaucoup plus finement que les deux autres argiles. La comparaison de ces essais entre argile est donc qualitative et préliminaire.

Afin de comparer des poudres présentant autant que possible une quantité d'acide carminique maîtrisée, il a été décidé, lorsque les parois du bécher étaient colorées d'acide, de récupérer au mieux ce solide et de le broyer avec le dépôt d'argile du fond du bécher. En fonction des cas, les solides finaux utilisés pour les couches de peinture sont donc soit de l'argile liée à l'acide carminique chimiquement (cas de la palygorskite), soit de l'argile (éventuellement liée à de l'acide carminique) mélangé à des particules solide de sels d'acide carminique (cas de la kaolinite).

La première observation est que les échantillons de contrôle fait d'argiles seules (mélanges « 0 ») sont globalement incolores, mêmes si ils présentent tous les trois une légère absorbance dans

les courtes longueurs d'onde du domaine visible, leurs donnant une apparence jaune/beige. Dans le domaine proche IR, aucune des bandes d'absorptions détectées dans les peintures ne leurs sont attribuables (Figure 82 a). Au contraire, tous les motifs spectraux de cette gamme d'énergie correspondent aux absorbances du support papier des peintures. Cela ne veut pas dire que ces argiles ne présentent aucune caractéristique spectrale dans ce domaine, mais plutôt que dans les conditions des mesures réalisées (épaisseur de la couche, taille des particules, état de surface) elles ne sont pas détectables.

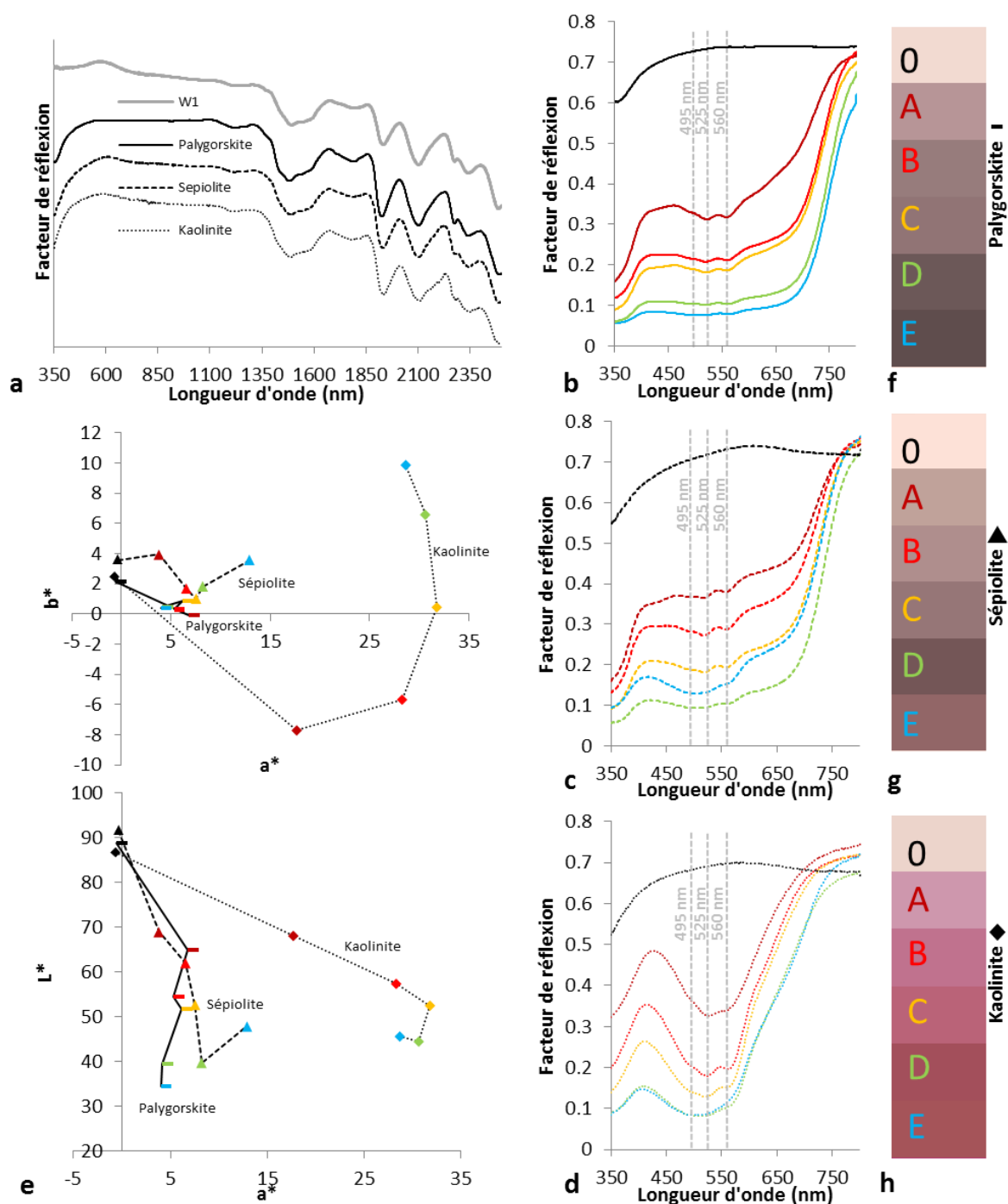
On observe une augmentation progressive de l'absorbance globale de chaque série test avec l'augmentation de la quantité relative d'acide carminique, et ce pour chaque argile (Figure 82 b, c, d). Ce résultat n'est pas étonnant puisque l'argile étant incolore et toujours présent approximativement dans les mêmes quantités dans les couches de peintures, c'est la concentration en colorant qui dirige les caractéristiques spectrales du mélange.

On remarque également que les mélanges à base de palygorskite et de sépiolite présentent un forme spectrale similaire, encore non rencontrée jusqu'ici (voir les sections précédentes). En effet, tous les spectres des couches picturales préparées avec ces deux argiles ont une forme en « S », avec un bord d'absorption situé entre 720 et 740 nm. La position aux longueurs d'onde extrêmes du domaine visible (limite IR) de ce bord d'absorption crée une nuance de rouge difficilement détectable par l'œil humain, et résulte en une apparence brune de plus en plus foncée en augmentant la quantité d'acide carminique (Figure 82 b, c, f, g). On note également qu'au moins pour les concentrations les plus faibles (correspondantes aux essais A, B et C), il est possible de détecter trois maxima d'absorbance à 495, 525 et 560 nm.

La présence de ces motifs spectraux est très intéressante puisqu'elle pourrait souligner une interaction entre l'acide carminique et l'aluminium de l'argile dans ces préparations. De plus, dans le cas de la palygorskite au moins, il semble bien qu'une forme de liaison entre l'argile et le colorant soit impliquée, puisqu'alors l'acide carminique n'est plus directement soluble. L'association forme en « S » et motifs spectraux acide-carminique/aluminium laisse également entrevoir la possibilité d'obtenir des spectres aux caractéristiques d'absorptions différentes du complexe aluminium-acide carminique (sans maximum de réflexion à 435 nm) et présentant pourtant les motifs spectraux à 495, 525 et 560 nm, sans ajout d'un autre composé colorant.

Pour expliquer l'origine de cette forme spectrale, on peut proposer que l'acide carminique se partage entre des complexes avec l'aluminium (générant les motifs spectraux) et avec un autre métal (générant la courbe en « S »), et que le spectre résultant est la somme de ces deux contributions. On

peut également imaginer que ce soit un paramètre physique (la structure nanométrique de ces argiles) qui altère l'environnement électronique de l'acide carminique lié à l'aluminium. Des analyses plus poussées seraient nécessaires pour étudier le phénomène.



**Figure 162.** Spectres de réflexion diffuse du papier Whatman 1 et de dépôt d'argiles mélangés à de la gomme arabique sur papier Whatman 1 (les spectres sont décalés verticalement) (a). Spectres de réflexion diffuse de préparations d'argile/acid carminique en différentes proportions, mélangées à de la gomme arabique, déposés sur papier Whatman 1, avec comme argile la palygorskite (b), la sépiolite (c) et la kaolinite (d) (se référer à la Figure 161 pour le détail des préparations A, B, C, D et E. 0 indique l'utilisation d'argile sans acid carminique). Coordonnées CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (e). Rendu RVB qualitatif correspondant à ces coordonnées colorimétriques (f, g, h).

Il est par ailleurs étonnant de trouver le même comportement spectral de l'acide carminique au contact de la palygorskite et de la sépiolite, puisque la formule idéale de cette dernière ne contient pas d'aluminium. Cela dit, il a été mentionné plus haut que les argiles étant des produits naturels, leur composition réelle ne correspond sûrement pas à cette formule théorique. De l'aluminium peut donc éventuellement être également présent. Alternativement on peut aussi imaginer que ce soit un autre métal présent dans l'argile (par exemple le magnésium, existant également dans la palygorskite) qui interagit avec l'acide carminique pour générer ces caractéristiques spectrales.

Par ailleurs, les mélanges avec la kaolinite (qui ne contient en théorie que de l'aluminium comme complexant potentiel) proposent une forme spectrale plus proche de celle du complexe aluminium-acide carminique, avec un maximum de réflexion à 435 nm, générant la couleur rouge violacée. On voit toutefois que les motifs à 495, 525 et 560 nm ne sont clairement observables que pour les essais C et D (Figure 82 d). L'existence du complexe acide-carminique/aluminium dans ces échantillons peut peut-être être déduite de la présence de ces motifs spectraux. En revanche, les observations faites à propos de l'acide carminique soluble déposé sur les parois du bécher lors de la préparation des échantillons tendent à montrer que le complexe reste certainement soluble, et qu'aucune liaison entre l'acide carminique et l'argile ne se forme. Peut-être l'argile contient-il des sels d'aluminium solubles qui réagissent avec l'acide carminique, conférant au mélange final les caractéristiques spectrales d'intérêt.

D'un point de vue colorimétrique, un rougissement des préparations de kaolinite est observé lorsque la quantité d'acide carminique est plus forte (Figure 82 e et h), produit par l'atténuation du pic de réflexion) 435 nm. Il s'accompagne toutefois également de la disparition des motifs spectraux à 495, 525 et 560 nm aux fortes concentrations (celles qui produisent les teintes les plus rouges). Une explication de ce phénomène est que pour ces échantillons très concentrés, l'acide carminique est alors présent en excès et est majoritairement présent sous sa forme non complexée, qui impose alors ses caractéristiques spectrales non spécifiques. De leur côté, les mélanges à base de palygorskite et de sépiolite présentent des apparences colorées brunes peu saturées (valeurs  $a^*$  et  $b^*$  proches de 0) et relativement peu affectées par ces différences de concentration (à l'exception de l'impact logique sur la valeur  $L^*$  déjà mentionné).

En guise de synthèse de ces expériences sur les caractéristiques spectrales de préparations argile/acide carminique, on peut dire qu'une interaction entre l'acide carminique et différentes

argiles (palygorskite et sépiolite) semble avoir été révélée. Il paraît donc plausible que de tels mélanges, qui génèrent toutefois un matériau aux propriétés colorantes modestes, aient été pratiqués traditionnellement. Les essais réalisés n'ont pas permis de réaliser de mélanges rouges, mais un phénomène intéressant de déformation du spectre du complexe aluminium-acide carminique en « S » semble être possible (bien que le bord d'absorption se situe aux limites IR du domaine visible).

Dans le cas des essais avec la kaolinite au contraire, un spectre très semblable à celui du complexe acide carminique/ aluminium est obtenu. Une nuance rouge semble toutefois être possible à obtenir lorsque l'acide carminique est présent en excès et que ses caractéristiques spectrales se superposent à celles du complexe. Cette observation souligne la possibilité que le second colorant peut-être nécessaire à la « correction » du spectre du complexe acide carminique – aluminium pour rougir l'apparence colorée finale (voir section précédente) pourrait éventuellement être l'acide carminique libre présent en excès.

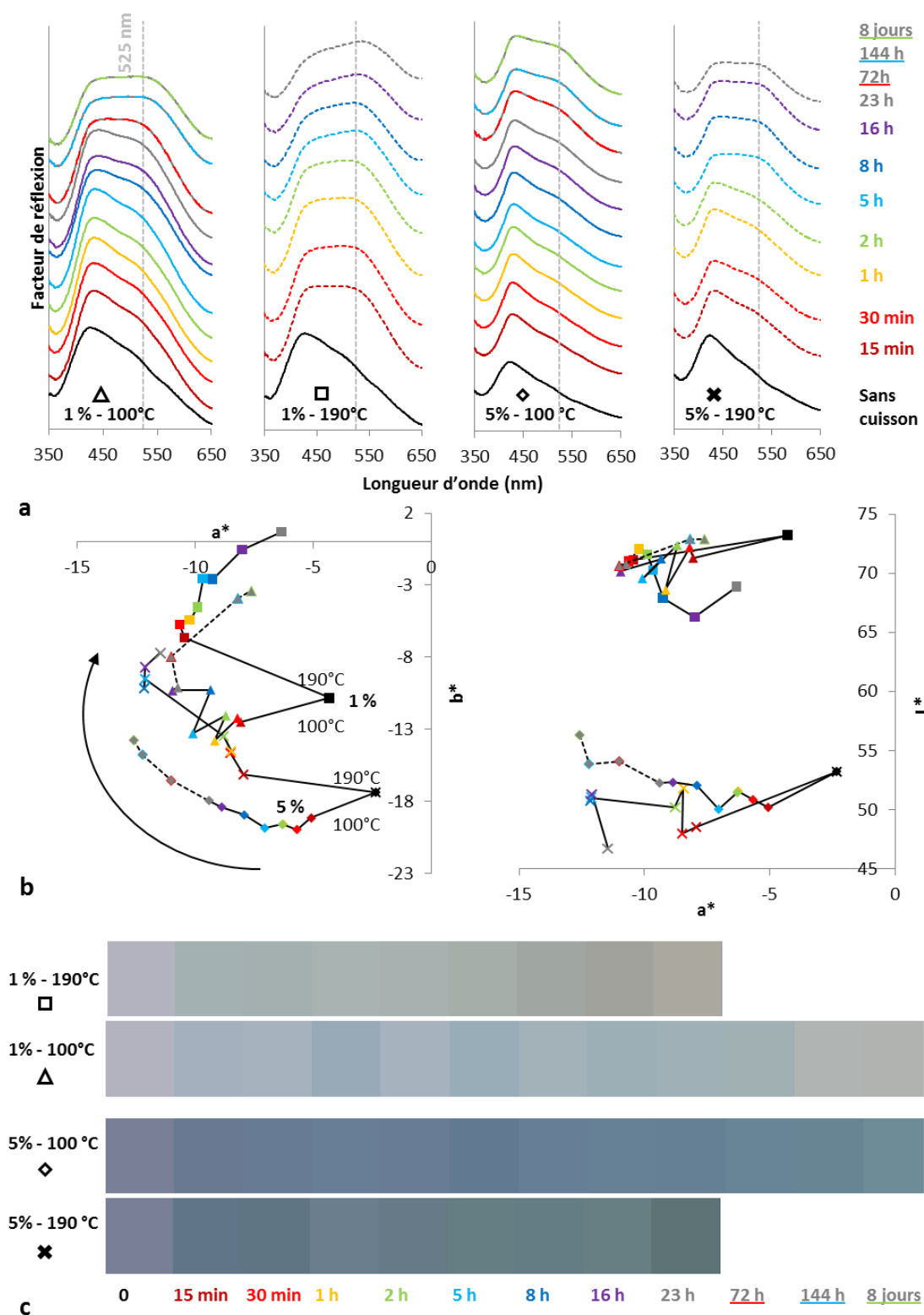
## **Annexe II : Bleu Maya**

## 1. Cuisson à 100°C

La transformation spectrale du bleu Maya lors de sa cuisson a lieu de manière plus lente en modérant la température (Figure 163 a). En effet, pour obtenir une forme spectrale similaire à celle après un quart d'heure à 190 °C, il faut 72 heures à 100 °C, et ce dans les deux concentrations considérées. La température de cuisson a donc un effet important sur la cinétique de la transformation spectrale, bien que la nature de cette transformation ne semble pas altérée : à 100°C et 190°C on observe le même phénomène d'apparition progressive d'un maximum de réflexion apparent à 525 nm. Il semble donc que la même apparition d'une molécule jaune (absorbant dans le bleu) ait lieu aux deux températures.

On retrouve également une tendance commune dans les modifications colorimétriques au long de la cuisson aux deux températures : un verdissement des couleurs (Figure 163 b et c) selon un arc de cercle ayant environ pour centre l'origine du plan  $a^*b^*$ , sans influence sur les valeurs  $L^*$ . On note que la trajectoire apparente de ce changement coloré diffère légèrement d'une température à l'autre : le chauffage modéré (100°C) semble générer des teintes plus saturées (distances à l'origine du plan  $a^*b^*$  légèrement plus grandes), au moins au début de la cuisson.

Il semble en effet (voir Figure 164) qu'une telle différence de transformation colorimétrique ai été détectée à chacune des concentrations testées : la direction du changement de couleur lors du premier quart d'heure de cuisson est toujours vers des valeurs de  $b^*$  plus faibles à 100°C, tandis qu'à 190°C les valeurs  $b^*$  tendent à augmenter. Cette différence peut simplement être révélatrice du manque de points de mesure intermédiaires à 190°C entre 0 et 15 minutes de cuisson. Ainsi, pour les concentrations à 0.5%, 1% et 2%, on peut imaginer que la transformation colorimétrique à 190 °C suive effectivement la même trajectoire que pendant les premières heures de cuisson à 100 °C. En revanche, dans le cas des mélanges à 5% et 10% en indigo, les trajectoires de la transformation colorimétrique semblent bien différentes aux températures et durées étudiées.



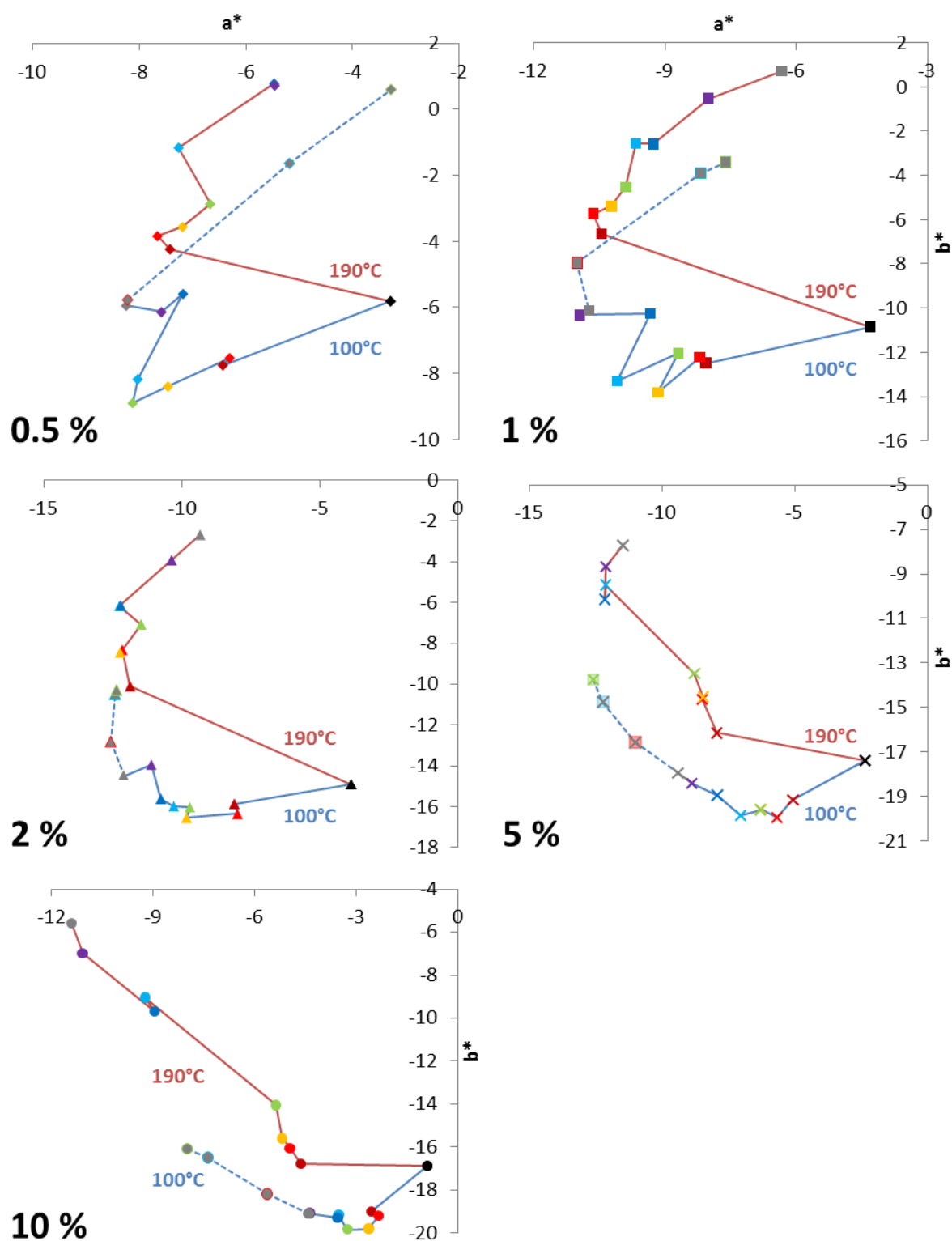


Figure 164. Coordonnées colorimétriques de préparations de palygorskite et d'indigotine (en proportions différentes et pour différentes durées de cuisson à 100°C et 190°C) déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec de la gomme arabique. Les couleurs des différents points correspondent aux différentes durées de cuisson, selon le même code couleur que pour la figure précédente.

## 2. Voie humide

Pour élargir la perspective du problème de la variabilité spectrale du bleu Maya, une nouvelle série d'échantillons est présentée, qui concerne la voie de préparation du pigment hybride. En effet, tous les essais commentés jusqu'ici ont concerné des échantillons de bleu Maya préparés par voie sèche : l'indigo est ajouté sous forme pure et solide à l'argile avant le traitement thermique de stabilisation. En réalité, même s'il n'est pas impossible que ce mode de production ait été suivi historiquement, il faut également considérer la possibilité que l'ingrédient colorant soit encore sous sa forme végétale en début de synthèse.

Quelques essais ont été réalisés à l'aide de poudre de feuilles séchées d'indigo (de l'espèce européenne *Indigofera tinctoria*, qui possède la même composition en indican (la molécule précurseur de l'indigotine) que l'espèce mésoaméricaine *Indigofera suffruticosa*) (Cardon 2003d). Le mode opératoire, décrit ci-dessous, est celui proposé par Sanchez del Rio (Sanchez del Rio, Martinetto, et al. 2006).

La première étape du protocole est l'ajout de la poudre de feuilles séchées à de l'eau distillée pour solubiliser l'indican qui se transforme en indoxyle sous hydrolyse enzymatique. Cette solution est ensuite filtrée pour être débarrassée des particules biologiques. La palygorskite est alors ajoutée à la solution et le mélange est agité afin de faciliter l'interaction du colorant et de l'argile ainsi que l'oxydation de l'indoxyle en indigotine (Cardon 2003d). Le mélange argileux est finalement récupéré par filtration puis séché et rebroyé avant l'application du traitement thermique de stabilisation (3h à 100°C).

Trois répétitions de synthèse selon ce mode opératoire ont été réalisées, qui ont abouti à la production des échantillons de bleu Maya A, B et C. La seule différence existant entre ces répétitions est que lors de la préparation de l'échantillon B, le mélange de l'extrait aqueux et de l'argile n'a pas été agité pour tester l'influence d'une moins bonne exposition à l'oxygène de l'air. Ces pigments ont ensuite été appliqués sous forme de couche picturale sur papier Whatman 1 selon le même protocole que les échantillons décrits jusqu'ici.

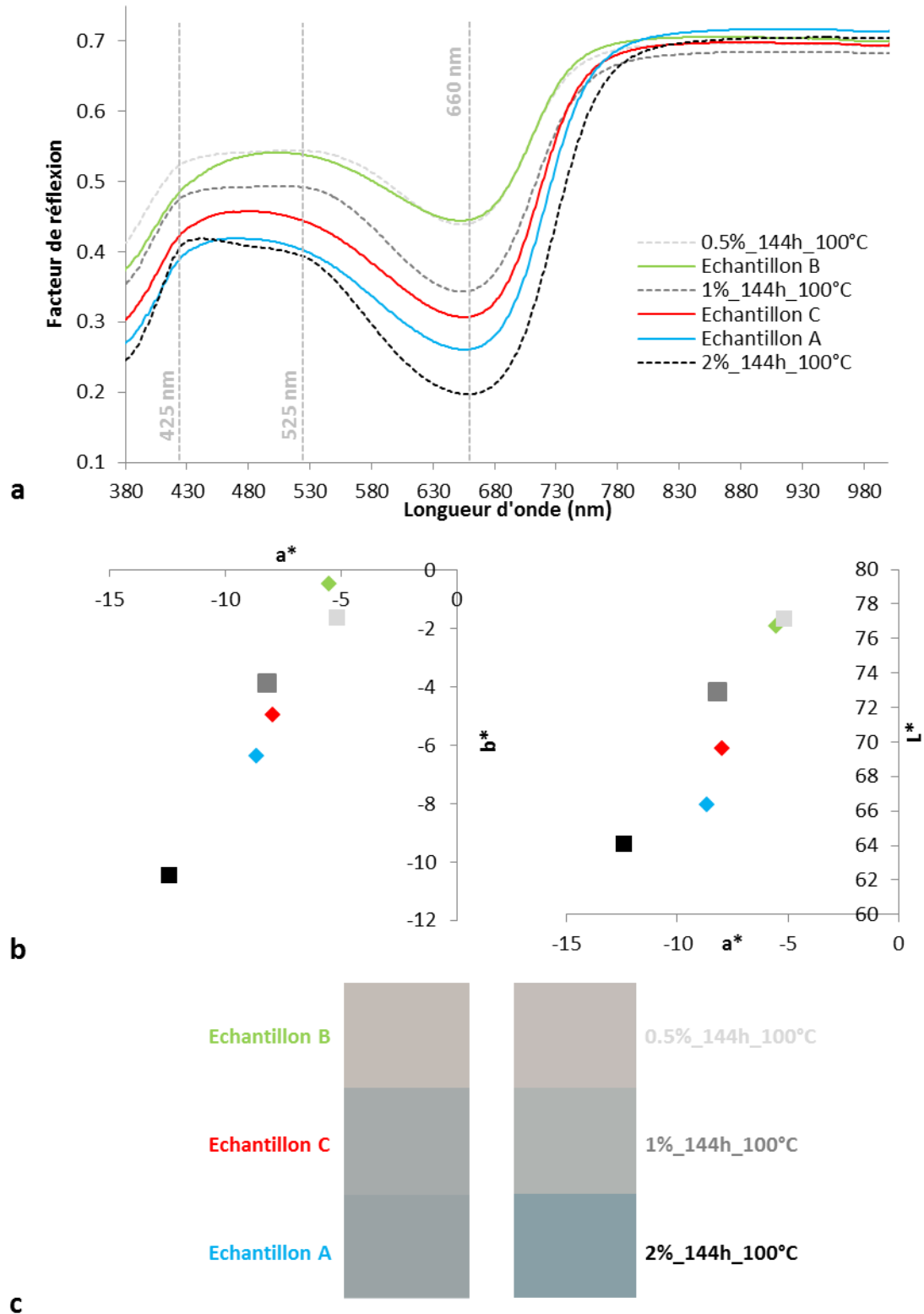


Figure 165. Spectres de réflexion diffuse de préparations de bleus Maya obtenues par voie humide (courbes continues) et par voie sèche (courbes pointillées) déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec de la gomme arabique (a). Les échantillons obtenus par voie sèche, bien que n'ayant pas subi le même traitement thermique, ont été choisis pour présenter les allures spectrales les plus proches de celles obtenues par voie humide pour faciliter la comparaison. Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (b). Rendu RVB qualitatif correspondant à ces coordonnées colorimétriques (c).

Les trois couches picturales réalisées avec les pigments A, B et C possèdent la même allure spectrale (Figure 165a). Toutefois, on note une différence dans l'intensité de l'absorbance globale ( $B < C < A$ ), qui est certainement liée à la quantité d'indigotine associée au support minéral. Cette observation confirme l'importance du phénomène d'oxydation qui a lieu lors de l'agitation de la solution contenant l'argile et le colorant : dans le cas de l'essai B, l'absence d'agitation a mené à la production d'une quantité moindre d'indigotine, qui rend le pigment B moins coloré.

Quoiqu'il en soit, dans les trois cas (A, B et C), on observe le même maximum d'absorbance qu'avec les bleus Mayas produit par voie sèche, positionné à 660 nm. En revanche, aux courtes longueurs d'onde, les deux maxima de réflexion (425 et 525 nm) qui caractérise les échantillons de bleu Maya ayant verdit lors du traitement thermique en voie sèche sont plus difficile à distinguer pour les échantillons obtenus par la voie humide. Au contraire, une large bande de réflexion est visible, avec un léger épaulement vers 425 nm. Ce phénomène vient peut-être d'une distribution différente en molécules dérivées de l'indigo. En effet, il a été rappelé que la production finale d'indigotine nécessitait différentes transformations moléculaires. Il ne serait donc pas étonnant que le mélange moléculaire final soit différent par voie sèche et par voie humide. De plus, il est possible que d'autres bio-composés absorbant dans le visible aient été extrait des feuilles d'indigo et se retrouve dans le pigment final.

Il est d'ailleurs important de noter que les perceptions colorimétriques associées à ces caractéristiques spectrales sont très peu saturée pour les essais en voie humide (Figure 165b et c). En effet, les pigments obtenus possèdent des valeurs  $a^*$  et  $b^*$  assez proches de 0, et les apparences colorées associées sont grisâtres, légèrement vertes. Il est donc clair que du bleu Maya n'a pas été produit ici. Il serait donc important de réitérer ces essais par voie humide pour obtenir des pigments plus saturés et confirmer la persistance ou non des caractéristiques spectrales commentés précédemment.

Il paraît donc difficile de conclure quant aux caractéristiques spectrales du bleu Maya synthétisé par voie humide. Les essais réalisés ont permis de caractériser des couches picturales aux profils spectraux différenciables de ceux des bleus Mayas obtenus par voie sèche, grâce à la forme du/des maxima de réflexion à 425 et 525 nm. En revanche, étant donné les faibles qualités chromatiques des échantillons préparés, on peut se demander s'ils sont vraiment représentatifs d'un bleu ou vert Maya obtenu par voie humide.

### 3. Nature de l'argile

Les données analytiques associées à la présence des argiles dans les peintures bleues des deux parties du Codex Borbonicus ont été interprétées comme la présence de palygorskite (voir chapitre 3). Par ailleurs, les peintures bleues des deux parties semblent difficilement différenciables entre-elles. On peut alors se demander si cette similarité apparente des données associées aux supports minéraux des deux bleus Maya implique une proximité minéralogique des argiles utilisées, ou plus simplement une faible spécificité des signaux détectés.

On a déjà mentionné (chapitre 3) que les deux bases minérales n'étaient pas différenciables d'un point de vue élémentaire (ni les abondances élémentaires, ni les rapports de ces abondances (par exemple Al/Si ou Ti/Fe) n'ont révélé de tendance les différenciant. Cette « similarité » n'en est pas une et est plutôt révélatrice de l'aspect très qualitatif de telles analyses. Étant donné la taille du point mesuré, les hétérogénéités de surface rendent aléatoire et hasardeuse les comparaisons d'abondances élémentaires, spécifiquement dans le cas d'un système stratifié.

En proche IR, 3 bandes détectées dans les peintures bleues du Codex Borbonicus, superposées aux caractéristiques du substrat, sont attribuées à la phase minérale du pigment (voir Figure 166a). On remarque que la même mesure réalisée sur un échantillon de palygorskite pure présente bien ces maxima d'absorption comme motifs spectraux principaux. La sépiolite pure partage les mêmes bandes à 1430 et 1920 nm (attribuées aux vibrations des groupements hydroxyles), en revanche la bande à 2225 nm de la palygorskite est ici décalée à 2310 nm. Frost propose que cette bande, associée à des modes de vibrations des liaisons Mg-OH dans la palygorskite soit plutôt attribuée aux vibrations des liaisons Al-OH dans le cas de la sépiolite (ici encore, l'absence d'aluminium dans la formule idéale de la sépiolite ne doit donc pas être comprise comme une absence totale de l'élément)(Frost et al. 2001). On note également la présence supplémentaire d'un épaulement à 1390 nm pour la sépiolite (voir Figure 166b).

Les deux argiles semblent donc différenciables grâce à la spectroscopie de réflexion diffuse en proche IR. On note par ailleurs que dans le cas d'un mélange en proportions (en masse) équivalentes palygorskite/sépiolite, ce sont les caractéristiques spectrales de la palygorskite qui dominent (Figure 166 b), rendant difficile (voire impossible) la détection des bandes d'absorption spécifiques de la sépiolite.

Ces mesures sur les échantillons de référence permettent de confirmer la détection de palygorskite dans les bleus Maya du Codex Borbonicus. Rien ne laisse supposer la présence éventuelle de sépiolite en mélange, mais cette possibilité ne peut pas être écartée étant donné les

difficultés à détecter cette seconde argile dans le mélange des produits purs. Les données spectrales proche IR semblables qualitativement entre les bleus des deux parties ne sont donc pas forcément révélatrices d'une composition argileuse identique ou de la présence exclusive de palygorskite.

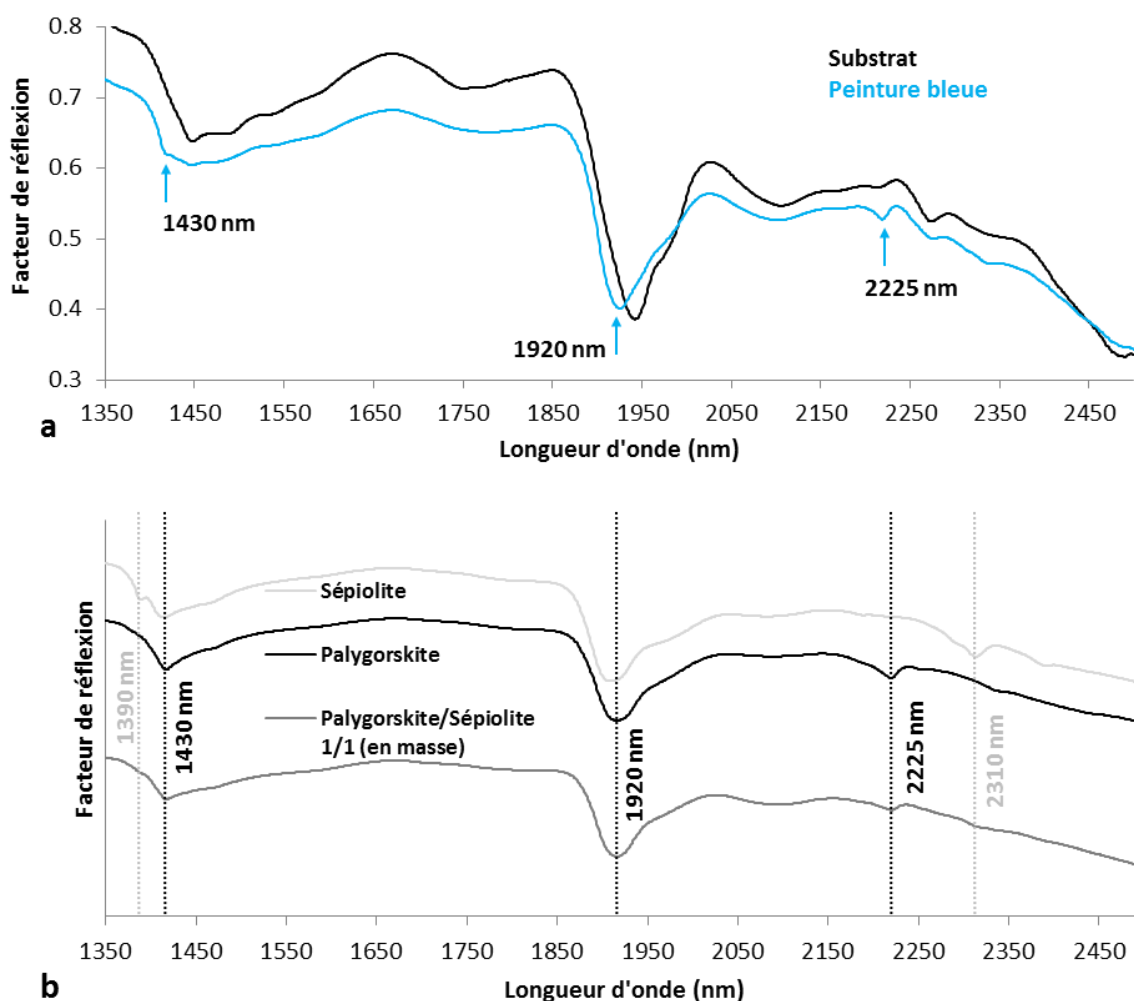


Figure 166. Spectres de réflexion diffuse d'une peinture bleue (courbe bleue) et du substrat (courbe noire) du Codex Borbonicus (a). Spectres de réflexion diffuse de références de pastilles de palygorskite et de sépiolites pures, seules et en mélange (b).

Les mêmes essais réalisés en réflexion spéculaire dans le domaine moyen-IR aboutissent aux mêmes conclusions : les deux argiles pures sont différenciables, mais les signaux attribués à la palygorskite dominent les spectres réalisés sur le mélange des deux argiles.

En conclusion, il semble donc que la phase minérale majoritaire des deux bleus Maya utilisés dans chacune des parties du Codex Borbonicus soit effectivement de la palygorskite. La possibilité de présence de sépiolite n'est pas écartée, étant donnée les limites des techniques transportables utilisées. Enfin, la proximité des données analytiques entre les deux parties semble plutôt à interpréter comme une absence de spécificité des signaux détectés. Il est donc difficile de conclure

quant à une origine similaire ou différente des matériaux argileux utilisés dans les deux parties du Codex.

#### **4. Bleu Maya à base de sépiolite**

Nous proposons maintenant d'aborder l'influence de la nature de l'argile utilisée sur les caractéristiques spectrales du bleu Maya obtenu après cuisson du mélange. Bien que la palygorskite soit probablement l'argile majoritaire dans les bleus Mayas du Codex Borbonicus, on a vu qu'on ne pouvait exclure la possibilité de la présence de sépiolite dans la préparation pigmentaire. Les données présentées ici sont une comparaison de bleus Mayas préparés avec les deux argiles dans les mêmes conditions (Figure 167).

Avant cuisson, les dépôts d'argiles seules et mélangées à l'indigo en différentes proportions présentent globalement des allures spectrales identiques. Les deux argiles possèdent une légère absorption aux courtes longueurs d'ondes (ce qui les fait apparaître de couleur beige), tandis que les mélanges avec l'indigo présentent dans les deux cas un maximum de réflexion dans la zone bleue du spectre visible (centré à 425 nm) et un maximum d'absorbance dans la zone rouge du spectre. On constate toutefois une légère différence dans la position de ce maximum d'absorbance. En effet, on a vu que dans le cas de la palygorskite, il était situé à 660 nm dans la gamme de concentration étudiée. Dans le cas des mélanges à base de sépiolite au contraire, on observe un décalage de 15 nm vers les courtes longueurs d'ondes, situant le maximum d'absorbance à 645 nm (ce phénomène est surtout visible aux faibles concentrations (<5%)).

Le traitement thermique appliqué (1h à 190°C) ne modifie pas les caractéristiques des deux argiles seules, tandis qu'il induit le même phénomène de verdissement progressif aux mélanges à base de sépiolite et de palygorskite. Spectralement, on constate l'apparition d'un second maximum de réflexion mentionné précédemment. Ici encore, on observe un léger décalage de position de ce motif spectral : 525 nm pour la palygorskite et 505 nm pour la sépiolite. De plus, on voit que le processus de verdissement est moins avancé dans le cas des mélanges à base de sépiolite alors qu'ils ont subis le même traitement thermique que les mélanges à base de palygorskite. En effet le maximum de réflexion le plus intense est toujours celui à 425 nm tandis que celui à 505 nm émerge difficilement pour les préparations de sépiolites chauffées. Au contraire, lorsque la palygorskite est utilisée, le maximum à 525 nm présente une intensité finale bien supérieure (au moins aux trois concentrations les plus faibles), résultant en un profil spectral différent pour les deux argiles.

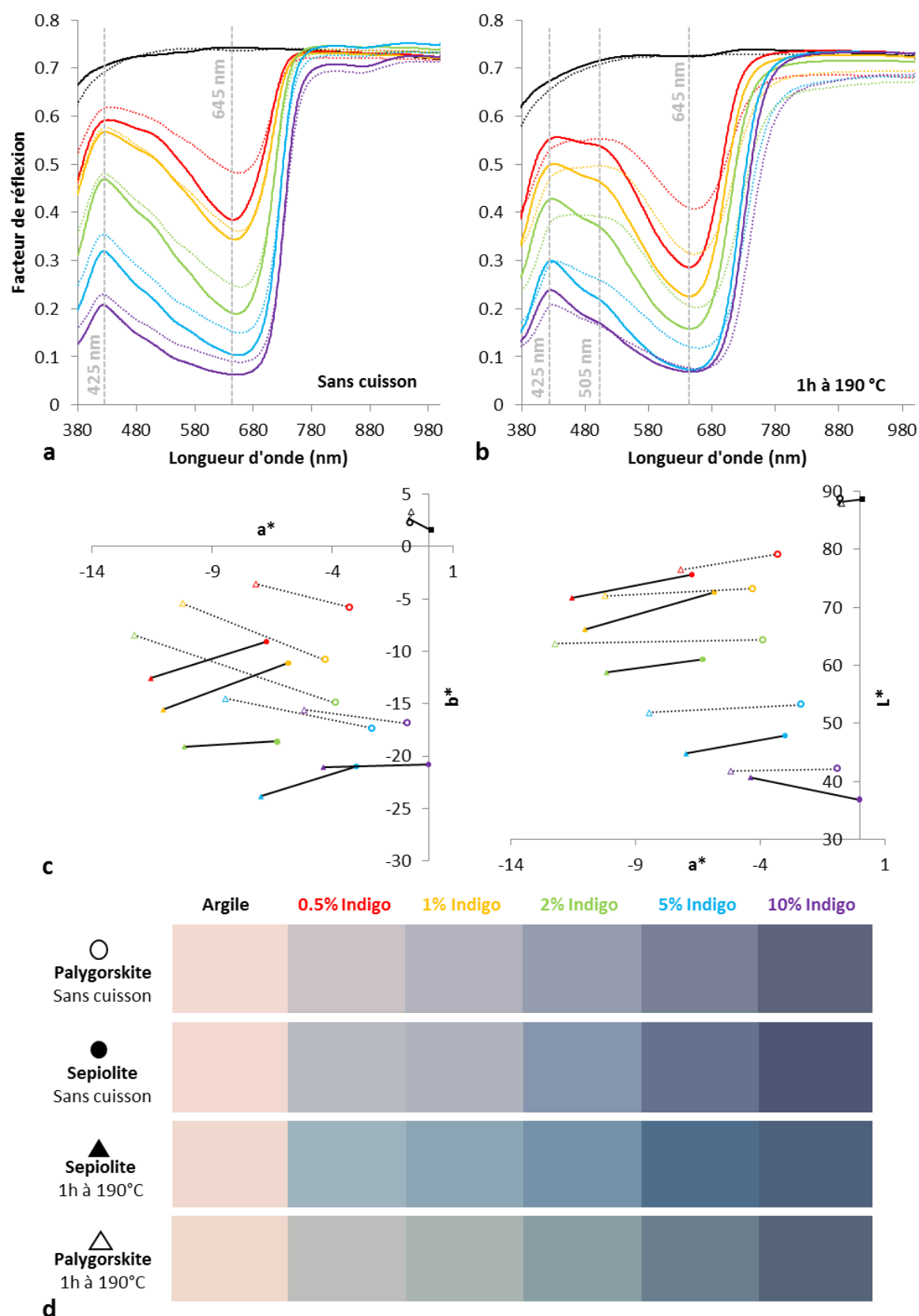


Figure 167. Spectres de réflexion diffuse de préparations de sépiolite (courbes continues) ou de palygorskite (courbes pointillées) et d'indigotine (en proportions différentes) déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec de la gomme arabique, avant (a) et après (b) cuisson à 190°C pendant 1 heure. Coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$  correspondantes (c). Rendu RVB qualitatif correspondant à ces coordonnées colorimétriques (d).

On a vu que ce changement d'allure spectrale était probablement associée à la transformation progressive d'une partie des molécules d'indigotine en déhydroindigo qui absorbe le bleu, et que cette transformation n'était pas instantanée et suivait une cinétique particulière. Il est donc possible que la nature de l'argile ait un impact sur cette cinétique et que le processus soit plus lent dans le cas des mélanges à base de sépiolite. Il semble toutefois que le même phénomène ait lieu dans les deux cas.

On retrouve ces différences d'allures spectrales (et de position des maxima de réflexion) entre les préparations des deux argiles dans les coordonnées colorimétriques associées. Ainsi, les valeurs  $a^*$  et  $b^*$  des mélanges non chauffés de sépiolite sont plus faibles que pour les préparations correspondantes de palygorskite, ce qui leur confère une couleur légèrement différentiable à concentration en indigo identique.

Le verdissement après cuisson est également observé avec les deux argiles. La direction apparente de transformation colorimétrique semble différente entre les deux matériaux. Toutefois, on a vu qu'il fallait se méfier du tracé de ces segments qui ne représentent pas les trajectoires effectivement prises au long du changement de couleur. On vient de voir que la cinétique de verdissement était probablement plus lente dans le cas des mélanges de sépiolite, on peut donc supposer qu'une durée de cuisson plus longue permettrait d'aboutir à une teinte proche de celles obtenues avec la palygorskite.

Quoiqu'il en soit, indépendamment de cette différence de cinétique de verdissement, étant donné les différences de positions des motifs spectraux en fonction de l'argile utilisée pour produire le bleu Maya, des nuances légèrement différentes ont été obtenues avec les deux argiles testées.

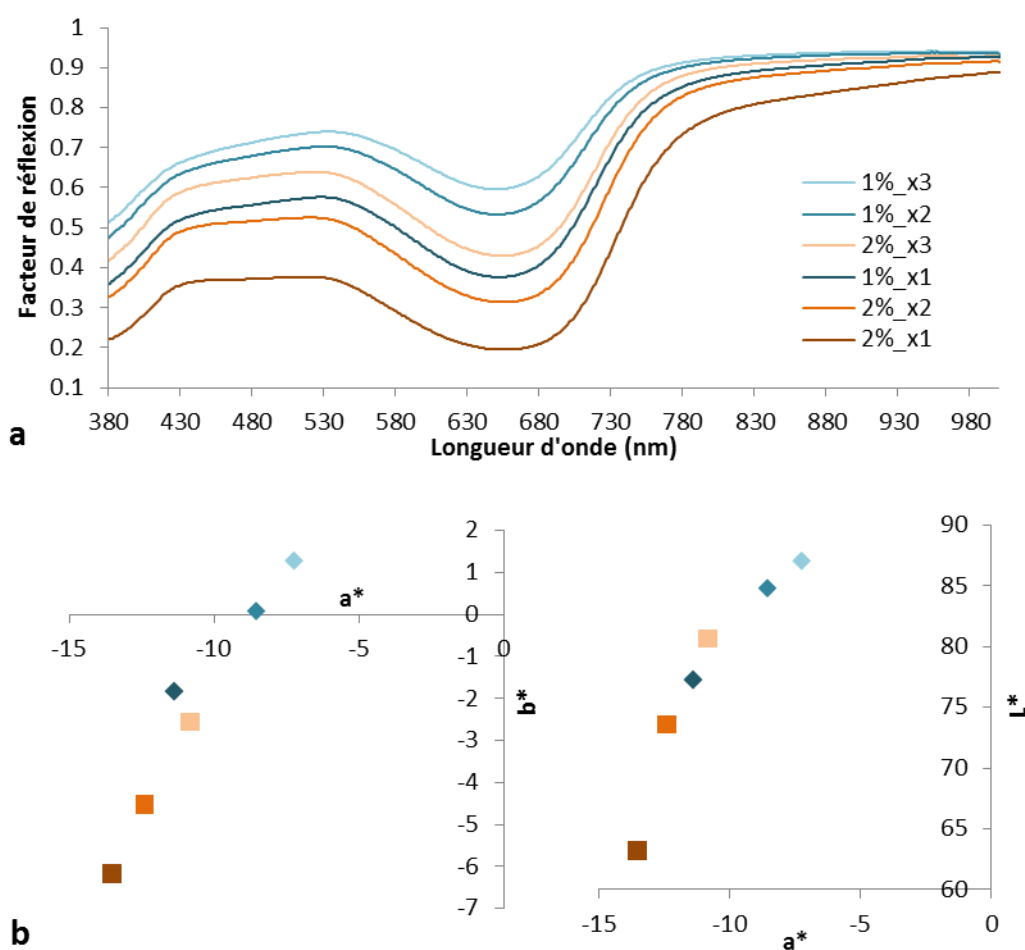
Il est ici important de rappeler que seules deux sources d'argiles (une pour la palygorskite et une pour la sépiolite) ont été testées lors de ces essais. Ces résultats sont préliminaires en ce qu'ils doivent être confirmés par une étude systématique de bleu Mayas préparés à l'aide d'argiles de mêmes natures provenant de sources géologiques différentes. De plus, une exploration des paramètres physiques des poudres utilisées (distribution de tailles et forme des particules par exemple) sera à réaliser. Alors seulement cette différence spectrale (si elle persiste au long des différentes séries de tests) pourra être associée à la nature de l'argile utilisée pour produire le bleu Maya.

## 5. Dilution du pigment dans le liant

Une autre variable qui apparaît indépendante des paramètres de chauffe est la concentration en indigo, qui est reflétée par la luminance de la couleur étudiée. Cette observation est assez triviale puisqu'elle revient à dire que plus il y a d'indigo dans le bleu Maya, plus la couleur de la peinture étudiée est perceptuellement intense. Cette information serait toutefois intéressante d'un point de vue technique puisqu'elle permettrait de comparer des modes de production du bleu Maya par les proportions relatives d'indigo et d'argile utilisées.

Malheureusement, bien que la corrélation  $L^*$  - concentration en indigo semble avérée et indépendante de la nature du traitement thermique dans le cas des essais en laboratoire, il faut considérer que lors de la production des échantillons, les dépôts de pigments ont été réalisés de manière contrôlée pour en maximiser la répétabilité. Nous savons donc que la même masse de matière solide a été mélangée à la gomme arabique dans chacun des essais et appliquée sur une même surface. Si on évalue l'influence de cette variable de dilution dans le liant lors de l'application de la couche de peinture, on réalise alors qu'elle modifie également la luminance des couches de peintures obtenues.

Ainsi, (voir Figure 168) à concentration en indigo équivalente, l'intensité de l'absorption globale de la gamme visible -et donc la luminance  $L^*$  de la couche colorée- est logiquement affectée par la quantité de liant utilisée pour préparer la couche de peinture. Il faut en conclure qu'il est impossible de connaître le dosage initial en indigo/argile d'une couche colorée de bleu Maya puisque les conditions d'applications sont inconnues. On note également que la dilution dans le liant a aussi un impact sur les coordonnées colorimétriques  $a^*b^*$ , et donc sur la forme du spectre de réflexion, ce qui peut s'expliquer par une apparition progressive des caractéristiques spectrales du liant et/ou du substrat sous-jacent aux fortes dilutions. Ce phénomène souligne la difficulté d'attribuer des caractéristiques spectrales (et *a fortiori* colorimétriques) au pigment de la couche picturale indépendamment des variables d'application de cette couche (nature et quantité de liant, épaisseur de la couche, nature du substrat,...).



**Figure 168.** Spectres de réflexion diffuse de préparations de palygorskite et d'indigotine (à 1% (bleu) et 2% (orange) en indigotine) déposés sur papier Whatman 1 en mélange avec différentes quantités de gomme arabique (x1, x2 et x3, du plus foncé au plus clair) (a). Coordonnées colorimétriques CIEL\*a\*b\* correspondantes (b).

Une façon de se débarrasser de cette variable de dilution serait de produire des couches picturales opaques, si denses en pigments qu'elles seraient virtuellement infinies d'un point de vue optique. Les caractéristiques spectrales des pigments étudiés seraient alors indépendantes de celles du substrat (mais pas de celles du liant choisi). Malheureusement, on rappelle que l'objectif final est de comparer les allures spectrales des échantillons références produits au laboratoire avec celles de couches picturales historiques. Si des conditions de préparation trop précises sont mises en œuvre, les tendances mises en évidence ne seront pas applicables à l'étude d'échantillons historiques au mode d'application inconnu et non calibré. Il faut donc faire émerger des caractéristiques spectrales indépendantes des conditions d'application de la couche picturale.

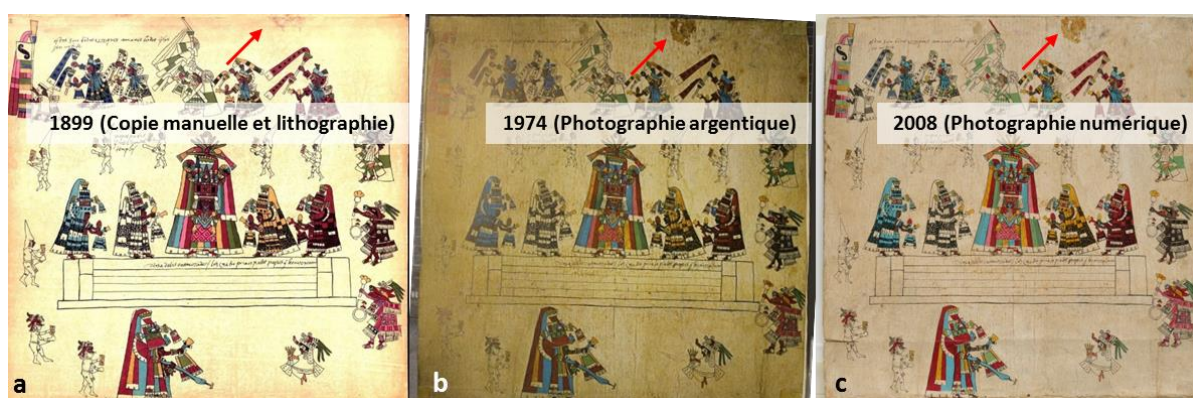
## **Annexe III : Conservation**

## 1. Interventions passées

### 1.1. Consultation des fac-similés

Des fac-similés du codex ont été publiés en 1899 et en 1974. Le premier est une lithographie en couleur d'une copie réalisée manuellement (Hamy 1899) tandis que le second est une reproduction d'origine photographique (Durand-Forest 1974). Une incertitude quant à la date de la prise de vue subsiste, mais la date de publication des fac-similés en constitue une borne supérieure assurée.

L'auteur de la copie publiée en 1899 ayant pris soin de reproduire certaines altérations (telles que la tache jaune en haut à droite de la page 30), il est intéressant de comparer ces deux fac-similés entre eux et avec l'état actuel du document (par comparaison de photographies numériques réalisées en 2008 à la demande de la Bibliothèque de l'Assemblée Nationale (Figure 169)).



**Figure 169.** Comparaison du contenu des fac-similés du Codex Borbonicus (page 30) réalisés en 1899 (a) et 1974 (b) avec son état actuel (photographie numérique réalisée en 2008 (Bibliothèque de l'Assemblée Nationale) (c)). La flèche rouge indique la position d'une tache relevée en 1899 et toujours existante aujourd'hui.

Dans le commentaire de Durand-Forest accompagnant l'édition du fac-similé de 1974, il est mentionné de « petits coins en papier parcheminés [...] facilitant la manipulation du manuscrit » (Durand-Forest 1974). La comparaison des fac-similés permet d'établir que ces coins étaient déjà présents en 1899 puisque la personne ayant reproduit le document a pris en compte leur présence dans son dessin (Figure 170a). On note en revanche que ces coins n'existent plus aujourd'hui (et au moins depuis 2008), et que les traces d'écritures aujourd'hui présentes dans les coins de certaines pages du document proviennent probablement d'un transfert de ce matériau (Figure 170c).

Ces indices liés aux interventions de renforcement permettent de proposer une chronologie des opérations de restauration/dé-restauration. Ainsi, une bande appliquée sur certaines pliures au recto du document existant en 1974 a probablement été enlevée au même moment puisqu'il n'en reste aujourd'hui que la trace (Figure 170d). On constate également que l'adhésif de renforcement

aujourd'hui présent sur les pliures au verso du manuscrit n'existait pas lors de l'enregistrement de la photographie publiée en 1974 (Figure 170b).

Il est probable que les deux interventions (l'extraction des coins de renforcement et de l'adhésif au recto, et l'application du nouvel adhésif au verso) ont eu lieu au même moment (entre 1974 et 2008)(Figure 171).



**Figure 170.** Comparaison du contenu des fac-similés du Codex Borbonicus réalisés en 1899, 1974 avec son état actuel. Détails du recto de la page 6 (a), du verso de la page 3 (b), du recto de la page 21 (c) et du recto de la page 37 (d).

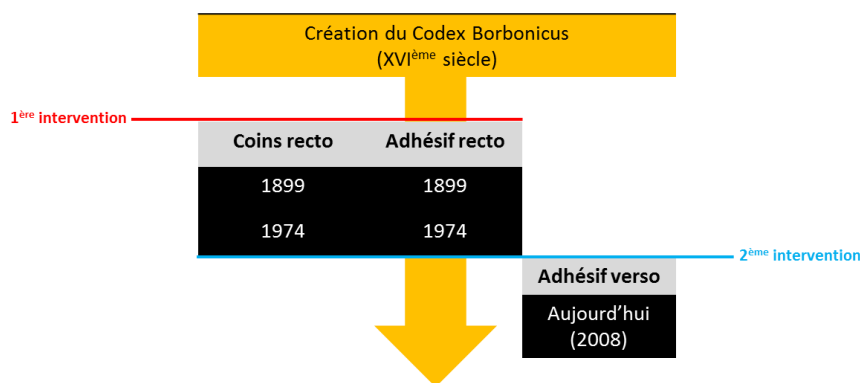


Figure 171. Chronologie des interventions sur le Codex Borbonicus

## 1.2. Caractérisation de l'adhésif moderne

L'unique prélèvement autorisé sur le Codex l'a été sur un ajout moderne dans le but d'identifier l'adhésif du ruban de renforcement présent au verso de chacune des pliures. Ce ruban générant des tensions sur certaines pages du document, il est important de connaître la nature de l'adhésif utilisé, si l'on souhaite l'éliminer.

Trois micro-prélèvements ont été effectués aux coins intérieurs des pages 29-30 (deux échantillons) et 19-20 (un échantillon). Observés au microscope, on distingue dans ces échantillons le support en tissu et l'adhésif. Une séparation mécanique grossière de ces deux matériaux a été effectuée pour en faciliter la caractérisation. Les différents fragments ainsi préparés, composés majoritairement de fibres d'une part et d'adhésif d'autre part, ont été analysés en moyen infrarouge à l'aide d'un dispositif de réflexion totale atténuée (ATR-FTIR en anglais) (Figure 172).

Les spectres des fibres présentent une correspondance (imparfaite) avec le spectre de référence de la cellulose, qui permet de conclure à un (ou des) polymère(s) de ce type constituant le ruban. Les spectres réalisés sur l'adhésif contiennent quant à eux des bandes de vibrations plus intenses et mieux définies, ayant une très bonne concordance avec le spectre de référence de l'acétate de polyvinyle (ou poly(acétate de vinyle), PVAc).

La nature de l'adhésif ne semble pas, pour l'instant, présenter de risque pour l'intégrité du Codex Borbonicus. Si les tensions infligées au document se révélaient excessives ou si l'adhésif faisait défaut, un travail de restauration s'imposerait avec des matériaux plus compatibles physiquement et chimiquement avec le document.

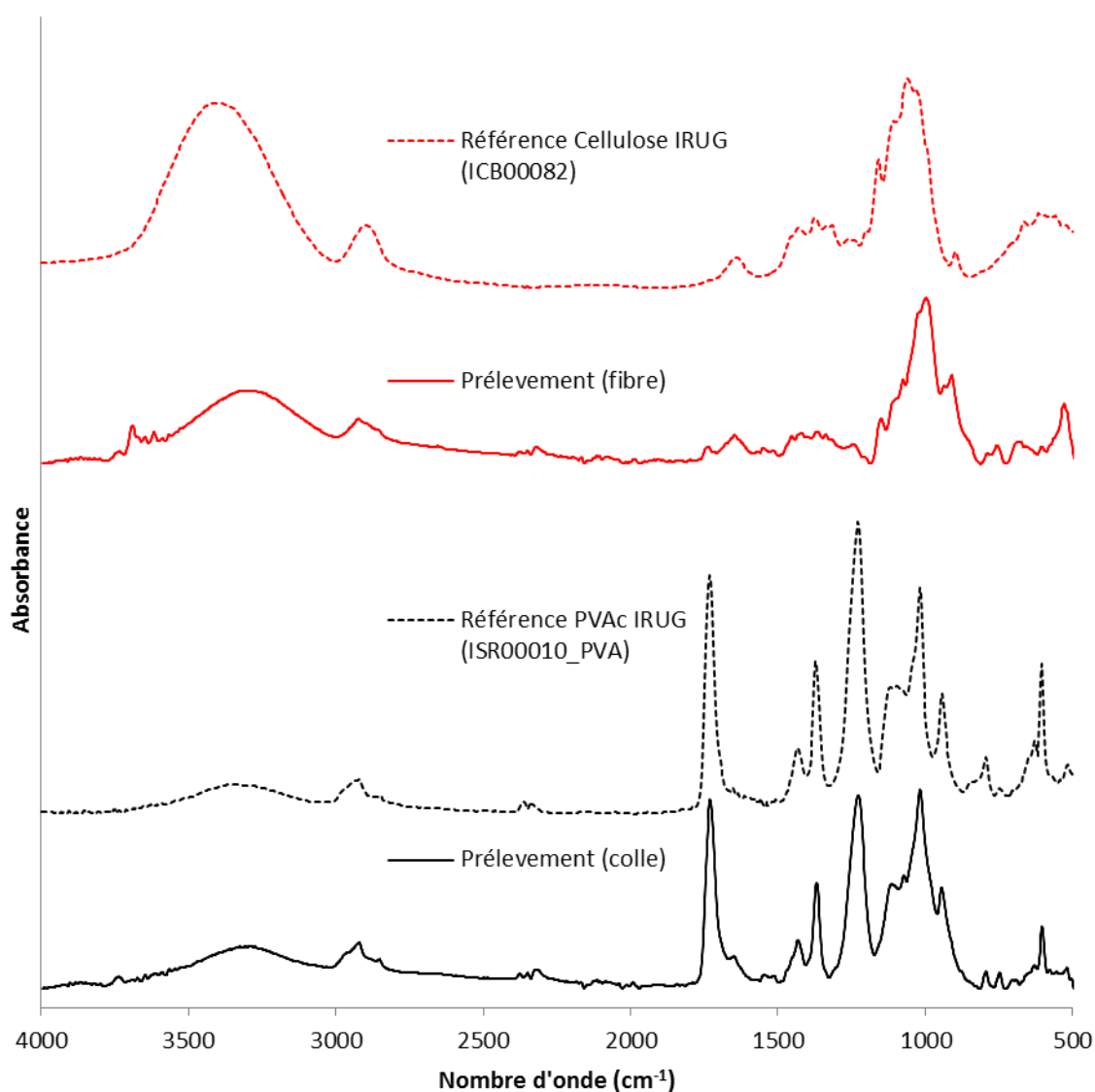


Figure 172. Spectres ATR-FTIR des micro-prélèvements d'adhésif de renforcement prélevé sur le Codex Borbonicus (ligne continue) et spectres de référence (lignes pointillées) de la cellulose (ICB00082)(gris) et de l'acétate de polyvinyle (ISR00010\_PVA) (noir) (base IRUG [www.irug.org](http://www.irug.org)). Une routine de compensation des bandes de vibrations de l'eau et du CO<sub>2</sub> et une soustraction de ligne de base ont été appliquées aux spectres expérimentaux.

## 2. Evaluation des risques

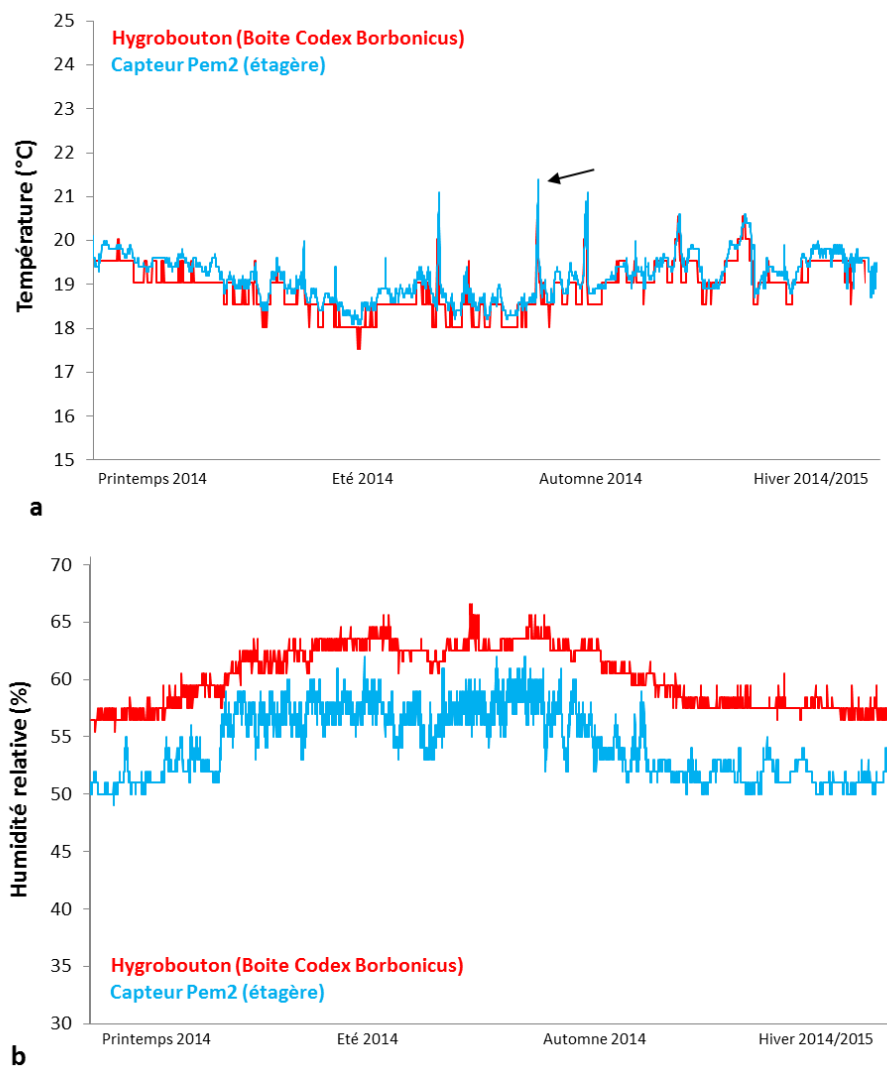
Trois paramètres principaux seront pris en compte: la température, l'humidité relative et la lumière. Les variations thermohygrométriques suivies sur une année sont d'abord présentées. Les risques liés à une exposition à la lumière seront abordés ensuite.

### 2.1. Environnement thermo-hygrométrique

Deux capteurs permettant de suivre la température et de l'humidité ont été placés dans sa boîte (hygrobouton) et sur l'étagère sur laquelle il est déposé (capteur Pem2) pendant un an.

Une très bonne concordance de la mesure de température entre les deux capteurs est observée (Figure 173a). La climatisation de la pièce est efficace puisque l'écart annuel de température dépasse rarement 2°C (de 18 à 20°C en fonction des saisons). Les quelques maxima de température correspondent à des présences prolongées de personnes dans la chambre forte. Ainsi, un de ces maxima (flèche noire) correspond à la semaine (8 au 12 septembre 2014) pendant laquelle les images hyperspectrales du document ont été enregistrées.

Du point de vue de l'humidité relative (Figure 173b), les deux capteurs ont enregistré des variations saisonnières similaires (10% d'amplitude maximum sur un an). La correspondance des valeurs est moins bonne que pour la température, cet écart est probablement à attribuer à une différence de calibration des capteurs. Quoiqu'il en soit, l'humidité relative et la température sont bien stabilisées par la climatisation.



**Figure 173.** Variations de température (a) et d'humidité relative (b) pendant une année dans la chambre forte de la bibliothèque de l'Assemblée Nationale (courbes bleues) et dans la boîte de stockage du Codex Borbonicus (courbes rouges). La flèche indique une augmentation de 3°C liée à notre présence dans la pièce pendant une semaine en septembre 2014.

## **2.2. Fragilité à la lumière: mesures de micro-décoloration**

Les consultations actuelles (visites officielles et examen de chercheurs) du Codex Borbonicus étant exceptionnelles, les doses de lumière auxquelles il est exposé sont très limitées. Les conditions environnementales auxquelles le manuscrit est soumis aujourd'hui sont donc optimales du point de vue de sa conservation.

En revanche, il est utile de déterminer l'impact d'une présentation prolongée en particulier dans le cadre d'une exposition publique, et plus particulièrement la vitesse de décoloration de certains colorants en fonction de l'irradiation. Les paragraphes suivants détaillent l'instrumentation utilisée et la mise en œuvre suivie, avant le commentaire des résultats.

### **2.2.1. Instrumentation**

Les mesures de fragilité à la lumière bénéficient d'un instrument de microdécoloration (microfading en anglais) mis au point par Paul Whitmore dans les années 1990 autorisant les mesures *in situ* et perceptuellement non-invasives (on précisera cette notion) (Whitmore et al. 1999).

Il permet de quantifier la dose de lumière pouvant générer la décoloration perceptible d'un objet. La technique met en jeu une source de lumière très intense concentrée sur une zone de diamètre restreint (inférieur au millimètre). Le suivi de la décoloration de la surface étudiée induite par l'exposition lumineuse intense est effectué en temps réel à l'aide d'un spectrophotomètre. Le rayonnement incident est orienté à la normale de l'échantillon à l'aide d'une fibre optique, et focalisé à un centimètre de la sortie de la fibre. La lumière rétrodiffusée par l'échantillon est collectée par une seconde fibre optique menant au capteur, disposée à 45°. Deux lasers en forme de croix ont été ajoutés au montage conçu par Whitmore, dont l'alignement permet un réglage répétable de la distance de mesure sur une surface inégale telle que celle du Codex Borbonicus (Figure 174).

La mesure de microdécoloration s'effectue en enregistrant la courbe de changement de couleur en fonction de la durée d'exposition à la source lumineuse. Après l'allumage de la source, un spectre de réflexion diffuse normalisé est mesuré à chaque instant et converti en coordonnées colorimétriques CIE  $L^*a^*b^*$ . Le calcul de l'écart chromatique ( $\Delta E_{1976}$ ) entre la mesure à chaque instant  $t$  et celle au début de la mesure ( $t_0$ ) permet de suivre l'évolution du changement de couleur.

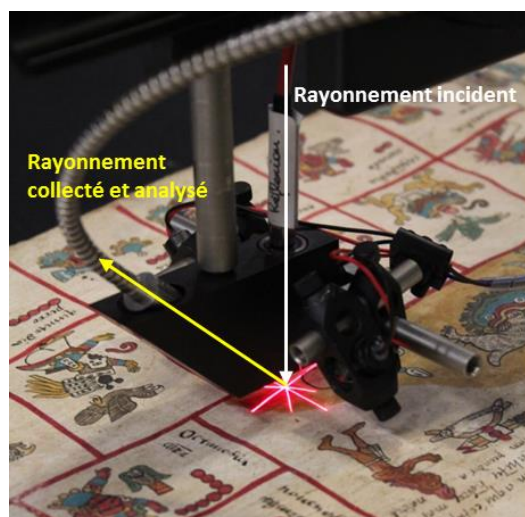


Figure 174. Montage de microdécoloration

Cette représentation graphique permettant le suivi de l'intensité du changement de couleur en fonction du temps (donc de la dose de lumière reçue) est en général utilisée comme résultat de l'expérimentation (Figure 175a). Il peut être également pertinent d'étudier l'évolution de cette décoloration dans l'espace des couleurs  $L^*a^*b^*$  (Figure 175b), et également aux modifications spectrales induites par cette exposition à la lumière (Figure 175c).

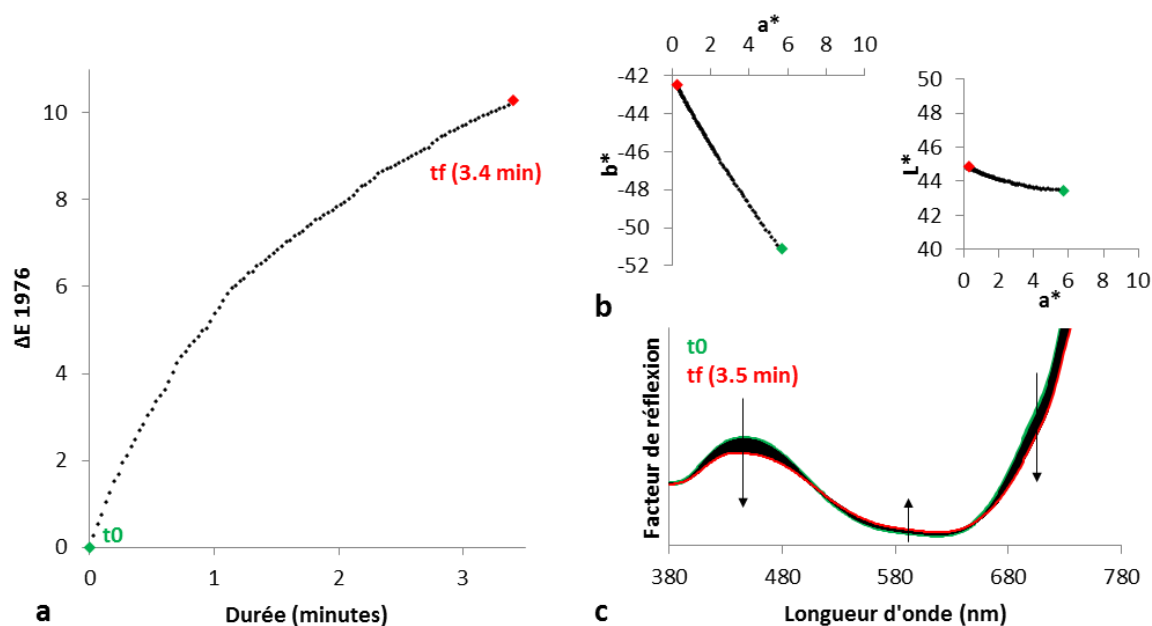


Figure 175. Suivi de décoloration d'un échantillon de laine bleue 1(a). Coordonnées colorimétriques (b) et spectres de réflexion diffuse (c) associés.

La valeur de  $\Delta E$  est suivie par l'expérimentateur pendant la mesure et on met fin à l'expérience avant que le changement de couleur ne soit perceptible visuellement ( $\Delta E < 5$ ). La mesure n'altère donc pas l'intégrité visuelle de l'objet étudié.

La source lumineuse utilisée est lampe à arc au xénon de 75 Watts avec des filtres UV et infrarouge disposés en sortie de faisceau qui aboutissent une distribution spectrale relativement homogène (Figure 176). L'intensité de rayonnement auquel est soumis l'échantillon est réglée à 1.5 million de lux (mesurée à l'aide du spectroradiomètre JETI). Le capteur utilisé est le FORS déjà présenté dans le chapitre 2. Les signaux sont normalisés par une mesure préalable sur un blanc de référence (spectralon®).

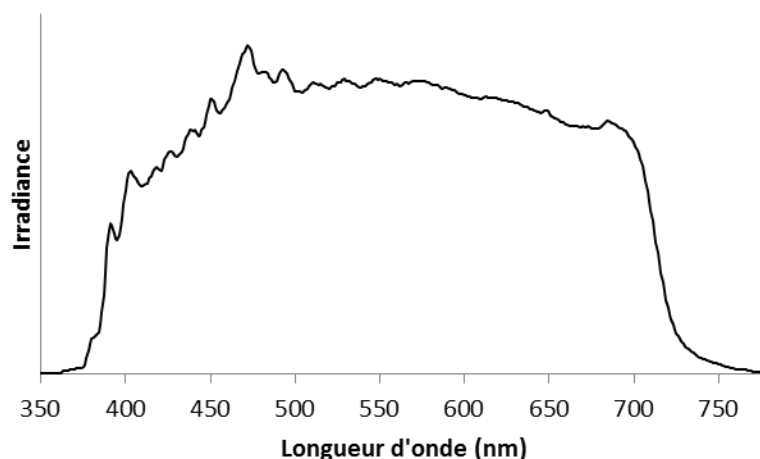


Figure 176. Distribution spectrale de la source Xénon utilisée pour les mesures de micro-décoloration

### 2.2.2. Références de laines bleues (Blue Wool Standard)

L'échelle des laines bleues est une référence adoptée internationalement pour le suivi et la classification de la décoloration (Pugh and Guthrie 2001; del Hoyo-Meléndez and Mecklenburg 2012). Elle est constituée de 8 laines teintées à l'aide de colorants plus ou moins sensibles à la lumière, classées selon une sensibilité décroissante (la laine bleue 1 (LB1) étant la plus sensible) (del Hoyo-Meléndez and Mecklenburg 2012).

Lorsqu'une mesure de décoloration est réalisée sur un échantillon dont la sensibilité à la lumière est inconnue, elle est comparée aux mêmes essais réalisés sur les échantillons de laines bleues. La valeur finale du changement de couleur ( $\Delta E_f$ ) permet de positionner l'échantillon dans une gamme de sensibilités (voir Tableau 19)(del Hoyo-Meléndez and Mecklenburg 2012).

|                                                        |                     |
|--------------------------------------------------------|---------------------|
| $\Delta E_f \geq \Delta E_{fLB1}$                      | Très sensible       |
| $\Delta E_{fLB1} \geq \Delta E_f \geq \Delta E_{fLB2}$ | Sensible            |
| $\Delta E_{fLB2} \geq \Delta E_f \geq \Delta E_{fLB3}$ | Modérément sensible |
| $\Delta E_{fLB3} \geq \Delta E_f$                      | Peu sensible        |

Tableau 19. Système de classification des sensibilités à la lumière d'échantillons inconnus par rapport aux laines bleues (del Hoyo-Meléndez and Mecklenburg 2012)

Avant les mesures sur le Codex Borbonicus, les mesures de microdécoloration sont réalisées sur l'échelle des laines bleues (puis contrôlées régulièrement par la suite) (Figure 177).

Une durée sept minutes de mesure est nécessaire pour atteindre le seuil de changement de couleur  $\Delta E=5$ . La même dose de lumière aboutit à un changement de couleur de  $\Delta E=1.7$  pour la LB2 et  $\Delta E=0.3$  pour la LB3.

Ces valeurs sont cohérentes avec celles publiées par del Hoyo-Meléndez et Mecklenburg : dans leurs conditions, un éclairage de 6 Mlux décolore la laine bleue 1 (LB1,  $\Delta E=5$ ) en un peu moins de 2 minutes (del Hoyo-Meléndez and Mecklenburg 2012). L'intensité utilisée ici étant quatre fois moins intense, la durée d'exposition nécessaire pour une transformation identique est multipliée par quatre (7 minutes).

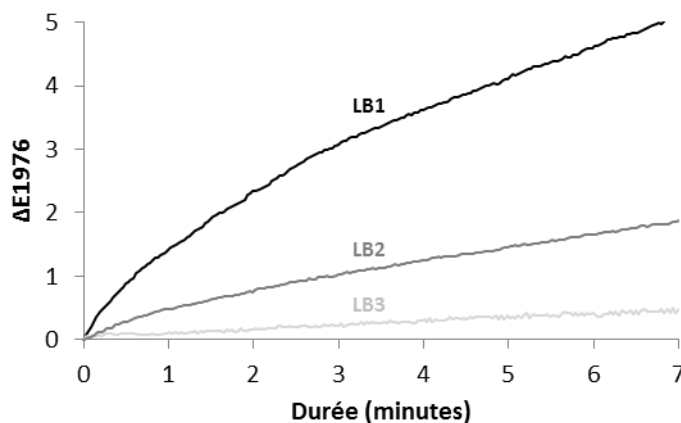


Figure 177. Décoloration des laines bleues 1 (LB1), 2 (LB2) et 3 (LB3) dans les conditions expérimentales appliquées au Codex Borbonicus.

### 2.2.3. Résultats

La fragilité à la lumière des zones colorées du codex, trois mesures ont été réalisées pour le substrat et chaque peinture (bleus, vert, rouge, jaune et brun) des pages 6 et 30. Le suivi des écarts chromatiques ( $\Delta E_{1976}$ ) en fonction du temps est présenté en Figure 178.

Quelle que soit la couleur analysée, les résultats indiquent une fragilité équivalente à celle de la laine bleue no2 (LB2). Dans leur ensemble, les couleurs du manuscrit sont donc sensibles/modérément sensibles à la lumière.

Les vitesses de décoloration sont en général différentes entre les deux parties. Ainsi, Les peintures rouges, bleues et vertes de la partie II sont plus sensibles à la lumière que celles de la partie I alors que les mêmes matières colorantes y ont été caractérisées (voir chapitres 2 et 4). Le

brun est la seule couleur pour laquelle les peintures de la partie I sont les plus sensibles. Dans ce cas en revanche, cette différence peut s'expliquer par leurs différences de composition (préparation de cochenille dans la partie I, extrait de *Justicia spicigera* dans la partie II).

Pour certains constituants (substrat, peintures jaune, rouge et verte) la faible reproductibilité de la vitesse de décoloration est révélatrice de l'hétérogénéité des zones étudiées. La valeur retenue sera celle qui correspond à la décoloration la plus rapide.

Il est également intéressant d'étudier la direction de transformation chromatique dans l'espace  $L^*a^*b^*$ . D'une manière générale, la valeur  $L^*$  est assez peu affectée par ces transformations et l'écart  $\Delta L^*$  final dépasse rarement 0.5. Ce sont donc les variations dans le plan  $a^*b^*$  qui sont les plus pertinentes à visualiser, en d'autres termes ce n'est pas la clarté qui change mais la tonalité. La Figure 179 synthétise toutes les mesures de décoloration réalisées sur les diverses zones colorées du manuscrit. Chaque segment représente une mesure, les flèches associées aux segments indiquent la direction de la transformation colorimétrique ayant lieu lors de l'exposition à la lumière. La longueur du segment est proportionnelle à l'intensité de la transformation colorimétrique. Les tendances distinguant les deux parties observées lors de l'étude colorimétrique des images hyperspectrales (chapitre 5) sont bien visibles ici, les couleurs de la partie II étant systématiquement plus saturées (plus éloignées de l'origine), à l'exception des bruns et des rouges (Figure 179b).

Les segments associés aux constituants de la partie II sont plus longs que ceux de la partie I. On visualise ici le résultat mis en évidence par l'étude des  $\Delta E$  (paragraphe 6.3.2.3.a). Il est intéressant de noter que les peintures rouges, bien que présentant des valeurs  $a^*b^*$  semblables ne sont pas aussi sensibles dans la partie I que dans la partie II. Le lien entre la saturation de la couleur et sensibilité à la lumière n'est pas confirmé pour cette peinture uniquement (Whitmore and Bailie 1997; Connors et al. 2005). Les peintures vertes, jaunes, rouges, rose et brunes ainsi que le substrat subissent bien une désaturation puisque les coordonnées colorimétriques correspondantes révèlent une diminution des valeurs  $a^*$  et  $b^*$ . Au contraire, les peintures bleues gagnent en saturation (valeur  $b^*$ ) lors de l'exposition à la lumière (on y reviendra dans le point suivant).

Par ailleurs, l'évolution du spectre correspondant à la décoloration la plus intense de chaque constituant est présentée en Figure 180. Les zones spectrales de forte absorption ne sont pas modifiées par l'exposition à la lumière dans les conditions testées. En général, ce sont plutôt dans les zones du spectre où les peintures sont les moins absorbantes (les plus réfléchissantes) que la transformation la plus forte a lieu. Il s'agit donc alors d'une augmentation relative des propriétés d'absorption des matériaux. La peinture bleue se comporte différemment, avec une augmentation

de l'intensité de son maximum de réflexion lors de l'irradiation. Ceci peut s'expliquer par l'altération du composant jaune apparu lors de la préparation par cuisson du bleu Maya (voir chapitre 4), le pigment à base d'indigo retrouve alors une partie de sa teinte initiale (avant cuisson).

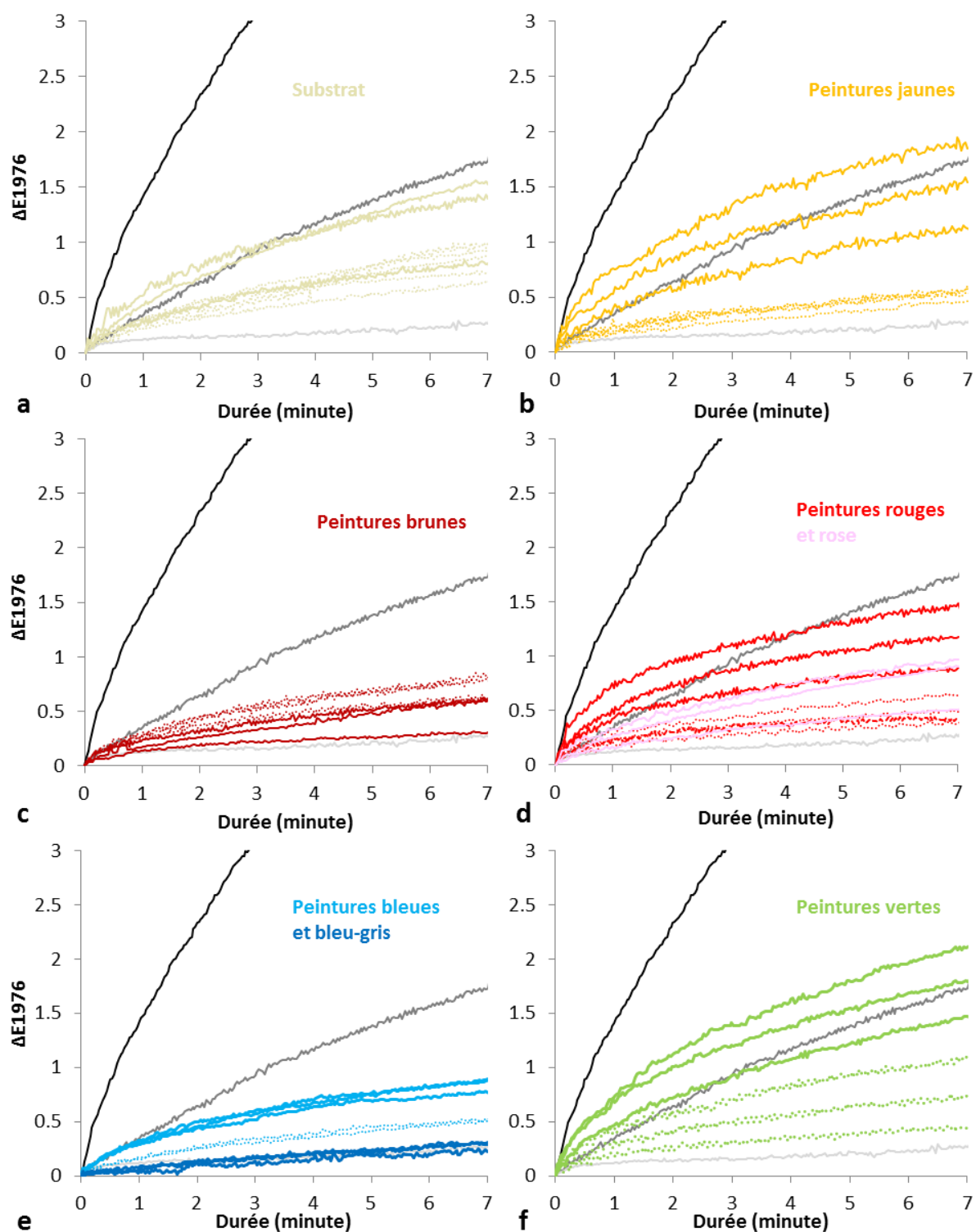


Figure 178. Décolorations du substrat (a), des peintures jaunes (b), brunes (c), rouges et roses (d), bleues (e) et vertes (f) du Codex Borbonicus comparés aux standards LB1, LB2 et LB3. Les décolorations des peintures de la partie I sont figurées en pointillés.

## 2.2.4. Synthèse et conclusion

Nos essais révèlent qu'une exposition de 175 Klux.heures (7 minutes à 1.5 MLux) induit une perte de couleur inférieure à  $\Delta E=2.5$ . Si l'on ramène cela à l'éclairage de 50 lux, la même perte de couleurs sera obtenue après 3500 heures (soit plus d'une année).

Du point de vue des recommandations internationales, pour des documents présentant cette fragilité, il est conseillé de ne pas dépasser 10 Klux.heures soit 200 heures (une vingtaine de jours) sous 50 lux tous les ans. Dans ces conditions on pourra présenter le codex plus de cent ans sans qu'une modification des couleurs ne soit visuellement perceptible.

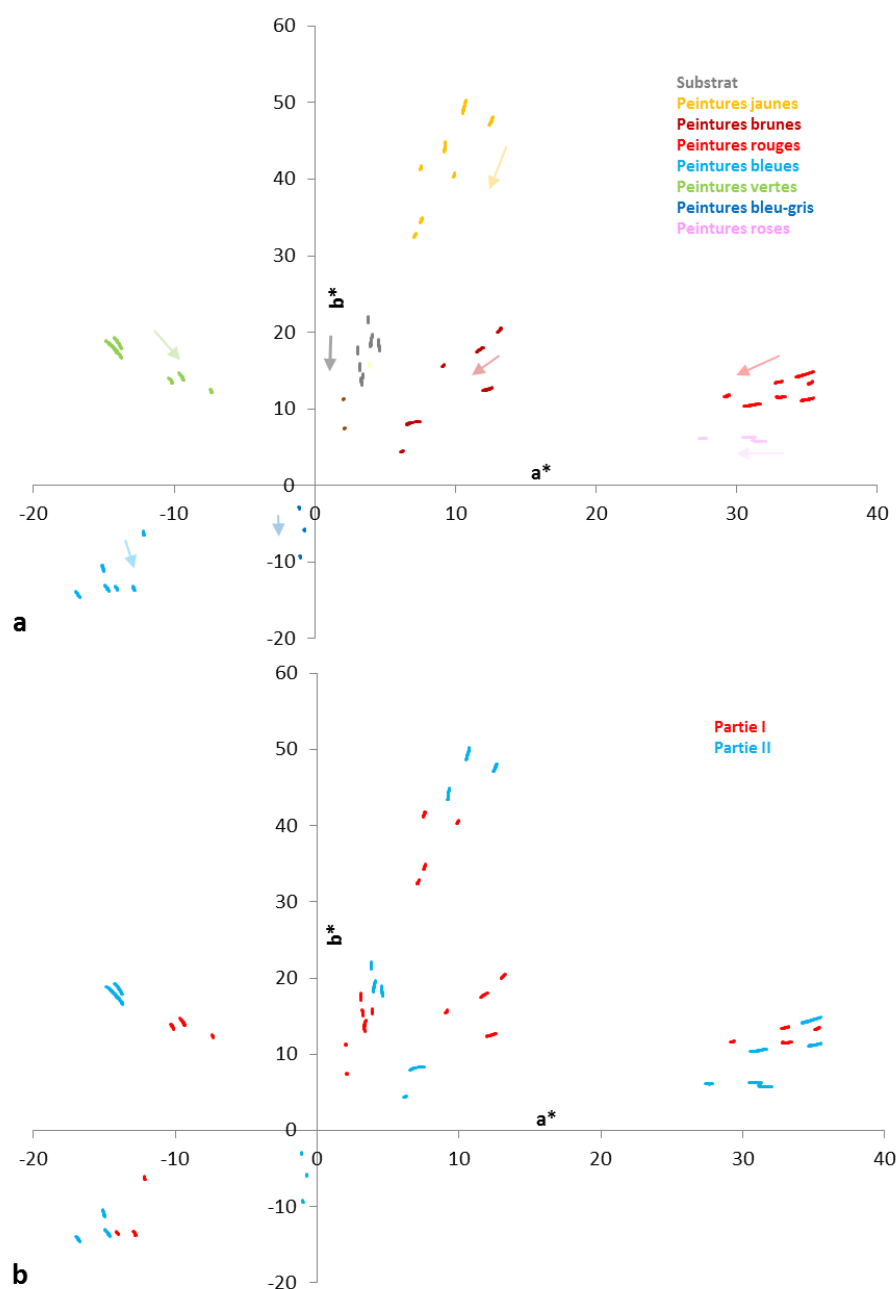


Figure 179. Dérive colorimétrique (dans le plan  $a^*b^*$ ) lors d'un vieillissement à la lumière des constituants du Codex Borbonicus, en fonction de leur couleur (a) ou de leur appartenance à la partie I ou II (b).

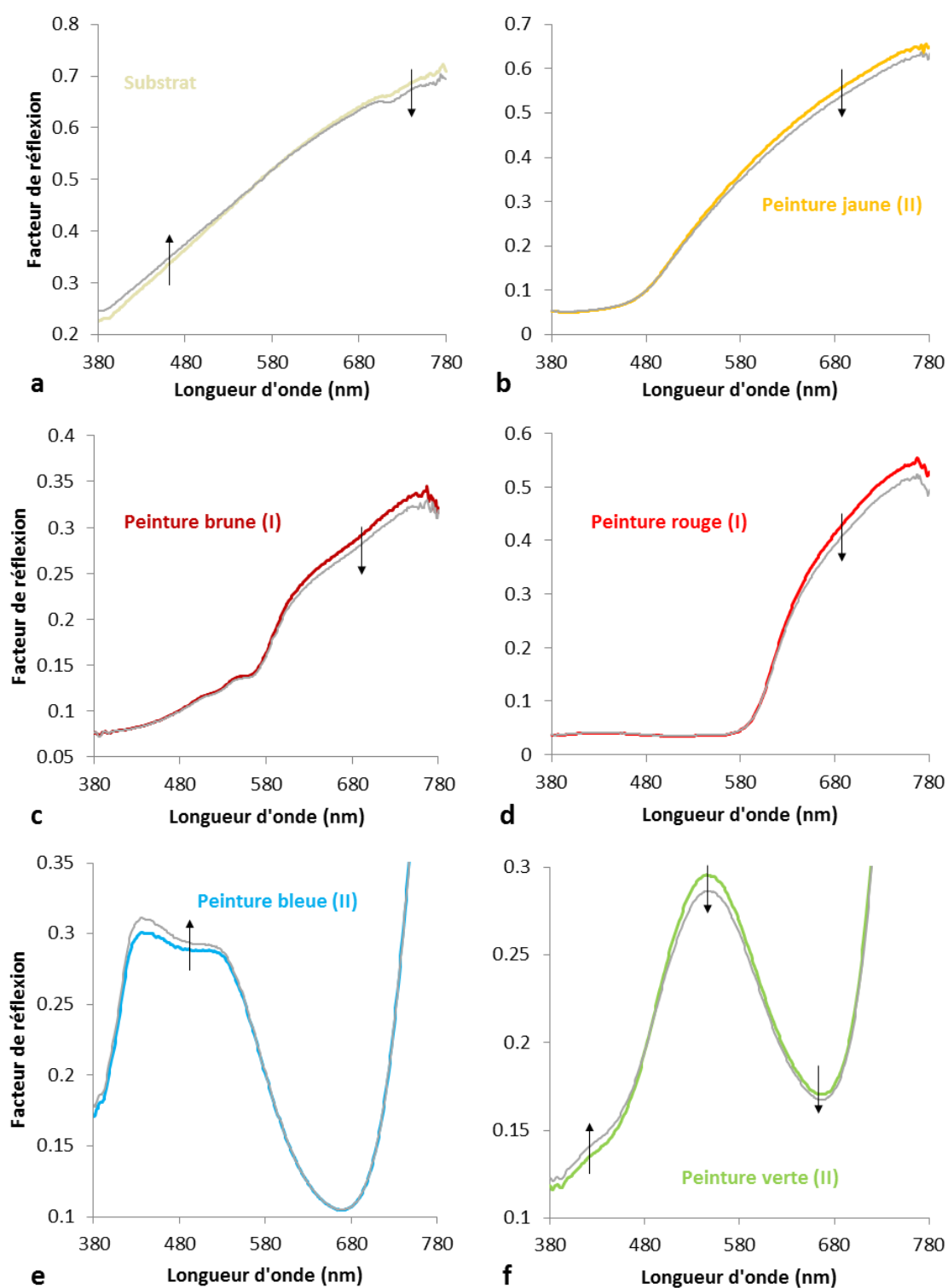


Figure 180. Suivi spectral de la décolorations la plus intense du substrat (a), des peintures jaune (b), brune (c), rouge (d), bleue (e) et verte (f) du Codex Borbonicus. Les spectres de réflexion diffuse en couleurs sont enregistrés à  $t_0$ , ceux en gris à  $t_f$ .







### **Etude des matières picturales du Codex Borbonicus**

Apport des spectroscopies non-invasives à la codicologie

Le contenu et l'état de conservation exceptionnel du Codex Borbonicus en font un témoin précieux de la culture du bassin de Mexico-Tenochtitlan à l'époque de l'arrivée des conquistadors. Pour certains historiens il s'agit d'un document assurément précolombien, tandis que pour d'autres, une partie de son contenu graphique dénote une influence culturelle Européenne. Afin d'explorer les savoir-faire mis en œuvre lors de sa production et d'apporter de nouvelles données à ce débat, la nature et le mode de préparation des constituants du manuscrit sont étudiés, dans les limites offertes par les instrumentations transportables et non-invasives (spectroscopies de fluorescence de rayons X, de réflexion, d'émission et Raman). Une première interprétation des données analytiques enregistrées sur le manuscrit se base sur les connaissances issues des sources historiques et du corpus de manuscrits mésoaméricains déjà étudiés. Une analyse plus fine des données est apportée par des calculs de combinaisons spectrales et par l'étude expérimentale de certains colorants, qui permettent une compréhension plus avancée des techniques de production picturale employées. Afin de généraliser les conclusions tirées des mesures localisées, la distribution des constituants sur la totalité du document est également abordée. L'imagerie hyperspectrale, par l'application d'outils statistiques et le développement de cartographies de motifs spectraux spécifiques, apporte ainsi une nouvelle perspective aux résultats des analyses. L'utilisation exclusive de colorants organiques d'origine animale (*Dactylopius coccus*) ou végétale (*Indigofera suffruticosa*, *Comellina coelestis*, *Justicia spicigera*) dans le Codex Borbonicus, seuls ou en mélanges, correspond aux traditions précolombiennes. L'hypothèse d'une influence européenne ne peut donc s'appuyer sur la nature des constituants du document. Les données présentées viennent par ailleurs enrichir les connaissances sur les techniques de production de manuscrits Mésoaméricains.

*Mots-clés : Codex Borbonicus, colorants mésoaméricains, spectroscopies non-invasives, réflexion diffuse, imagerie hyperspectrale visible et proche infrarouge*

### **A study of the Codex Borbonicus coloring materials**

Non-invasive spectroscopies applied to codicology

The Codex Borbonicus is a great source of knowledge regarding different aspects of the culture of the basin of Mexico-Tenochtitlan at the time of the Spanish conquest. For some historians, the manuscript is definitely Precolumbian while for others, parts of its graphical contents reveal a European cultural influence. In order to investigate the technological knowledge that was involved for its creation, and to bring fresh data to the debate, the manuscript material constituents are studied with transportable, non-invasive analytical techniques (X-Ray fluorescence, reflexion, emission and Raman spectroscopies). A first interpretation of the analytical data recorded on the document is based on the historical records and the corpus of Mesoamerican manuscripts that have already been studied. A finer analysis of the data is done through the calculation of spectral combinations as well as the experimental studies of certain coloring materials, that allow a better understanding of the paint preparation techniques. In order to generalize the conclusion based on localized analyses, the spatial distribution of the constituent on the whole document is also explored. Hyperspectral imaging, with the aid of statistical tools and the mapping of specific spectral features, brings new insights to the first results. The exclusive use of organic colorants extracted from animal (*Dactylopius coccus*) or vegetable sources (*Indigofera suffruticosa*, *Comellina coelestis*, *Justicia spicigera*) in the Codex Borbonicus, alone or in mixtures, fits what is known of Precolumbian traditions. Therefore, the hypothesis of a European influence can't be supported by the nature of the manuscript constituents. Moreover, these new data enrich the current knowledge on Mesoamerican manuscript production techniques.

*Keywords : Codex Borbonicus, mesoamerican colorants, non-invasive spectroscopies, diffuse reflection, visible and near infrared hyperspectral imaging*