

Paris, le 9 avril 2004

CENTRE DE  
RECHERCHE  
ET DE  
RESTAURATION  
DES MUSÉES  
DE FRANCE

COMPTE-RENDU D'ETUDE C2RMF N° Z3259

**Centre de Recherche et de  
Restauration  
des musées de France - C2RMF  
UMR 171 du CNRS**

14, quai François Mitterrand  
75001 PARIS

☎ 01 40 20 56 52

☎ 01 47 03 32 46

**Analyses des pigments de rouleaux protecteurs éthiopiens  
XVIII-XIX ème siècle**

N° inventaire	N° laboratoire
73.1995.2.6	FZ 35277
73.1995.2.17	FZ 35275
73.1995.2.18	FZ 35282
73.1995.2.21	FZ 35276
73.1995.2.22	FZ 35273
73.1995.2.25	FZ 35283
73.1995.2.34	FZ 35284
73.1995.2.44	FZ 35278
73.1995.2.62	FZ 35279
73.1995.2.64	FZ 35280

**Examens pratiqués au C2RMF**

Photographie sous lumière directe, IR et  
fluorescence UV

Daniel VIGEARS, Sébastien JOUANNY

Micro-fluorescence-X

Pascale RICHARDIN, Eric LAVAL

Diffraction des rayons-X

Michel DUBUS, Pascale RICHARDIN

**Etude demandée le :** 26 janvier 2004

**par :**

Hélène JOUBERT

Responsable des Collections Afrique

Musée du quai Branly

Hôtel Industriel Berlier

15, rue Jean-Baptiste Berlier

75013 Paris

Téléphone : 01 56 61 71 66

e-mail : [hjo@quaibranly.fr](mailto:hjo@quaibranly.fr)

**Rédacteur du rapport**

Pascale RICHARDIN (01 40 20 24 65)

[pascale.richardin@culture.gouv.fr](mailto:pascale.richardin@culture.gouv.fr)

## **Problématique**

Madame Hélène JOUBERT, responsable des collections Afrique du Musée du Quai Branly, nous a demandé l'analyse de quelques pigments de onze rouleaux protecteurs éthiopiens en parchemin.

Ces rouleaux proviennent des anciennes collections du MNAAO, qui les avait acquis par donation sous réserve d'usufruit de Jacques MERCIER, orientaliste et ethnologue au CNRS, membre du Laboratoire d'ethnologie et de sociologie comparative de l'Université de Paris X Nanterre. Ce dernier les avait achetés pour la plupart lors de ses nombreux séjours en Ethiopie.

Les rouleaux protecteurs, que l'on voit parfois appelés "magiques", sont commandés par un guérisseur et utilisés par une personne souffrant de troubles graves et récurrents. En pays de culture tigréenne, on les appelle talismans et, bien qu'ils tendent à disparaître totalement, ils font partie de la médecine éthiopienne traditionnelle.

Préparés selon un rite particulier par un clerc (ou *dabtara*), les rouleaux protecteurs sont constitués de trois longues bandes de parchemin d'égale largeur, cousues entre elles, et dont la longueur totale correspond à celle du malade. Ils sont illustrés de trois à cinq talismans ou illustrations figuratives riches en couleur, le reste du parchemin contenant des prières en *guèze* (langue liturgique de l'Eglise éthiopienne), écrites à l'encre noire à l'exception du nom de baptême du destinataire et de formules liminaires, qui sont écrits en rouge. Placés dans un étui de cuir rouge, les rouleaux sont portés en bandoulière par la personne quand elle se sent menacée ou malade.

Nous avons photographié toutes les images des 11 rouleaux en lumière directe, en réflexion infrarouge, puis sous fluorescence UV. Nous avons réalisé des analyses élémentaires par microfluorescence X des encres et pigments utilisés pour la réalisation des images. Nous en avons déduit par corrélation couleur/composition élémentaire la nature de la majorité des pigments, que nous avons pu, dans quelques cas, confirmer par diffraction des rayons X, directement sur les parchemins.

## **Photographies sous lumière directe, IR et fluorescence UV**

Toutes les prises de vue ont été réalisées avec un appareil numérique Hasselblad H1, muni d'un capteur Imacon 4 x 5 (4000 x 5000 pixels), avec un filtre TG1 (antiinfrarouge) pour les prises de vue en lumière directe, sans filtre TG1 mais avec un filtre Kodak 87 pour les prises de vue en infrarouge et enfin avec un filtre TG1 et un filtre Kodak 2E pour la fluorescence UV.

Les photographies en infrarouge permettent de visualiser les dessins sous-jacents (généralement tracés à l'encre noire), qui ne sont pas toujours visibles en lumière directe (figure 1). Nous avons remarqué également, que certains pigments absorbaient dans l'IR, comme le *brun* ou le *vert* du rouleau **2.6** (figure 2).

La fluorescence UV permet de bien matérialiser la présence de matières colorantes et d'évaluer leur épaisseur ; de plus, cette méthode permet de localiser les zones de dégradation du parchemin (figure 1).

L'absence de fluorescence marquée indique une faible quantité de liant organique dans l'ensemble des images.

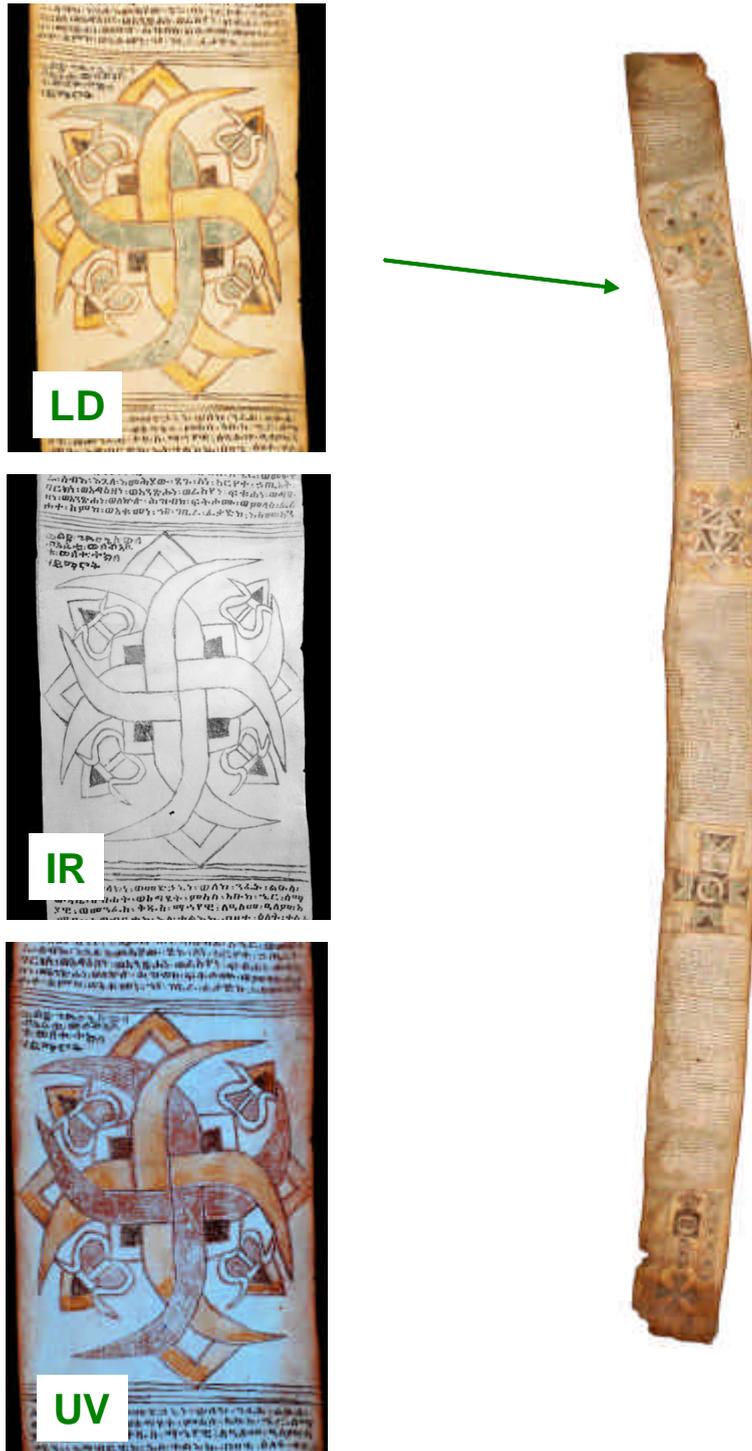


Figure 1 – Photographies IR, en lumière directe et fluorescence UV de l'image 1 du rouleau 2.17 (FZ 35275)  
(Les photographies des rouleaux totalement déroulés nous ont été fournies par Aurélien GABORIT, du chantier des collections du musée du quai Branly)

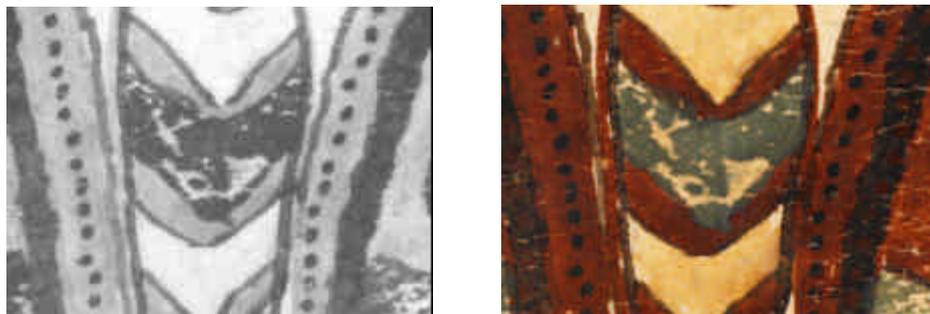


Figure 2 – Photographies IR et en lumière directe d'un détail de l'image 3 du rouleau 2.6 (FZ 35277)

### Analyses élémentaires et structurales des pigments

L'appareil de fluorescence X que nous avons utilisé est un appareil portable miniaturisé, d'un poids total d'environ 10 kg, conçu au C2RMF et placé sur un pied photo classique. Il est équipé d'une anode en argent (30 kV et 100µA), couvrant un domaine d'énergie permettant l'analyse de Al aux éléments les plus lourds. Le positionnement se fait grâce à un faisceau laser, et la zone d'analyse est proche de 1 mm de diamètre. La calibration a été réalisée sur le plomb et le cuivre. Les spectres ont été enregistrés avec un temps d'acquisition de 600 secondes.

Sur chaque image d'un rouleau, nous avons réalisé plusieurs mesures sur chaque pigment, donc *in situ* et sans aucun prélèvement. Nous avons remarqué que sur un même rouleau, les pigments d'une même couleur étaient identiques. Nous avons également réalisé une mesure sur les parchemin bruts, afin d'en évaluer la contribution dans les spectres.

#### **- Analyse des peaux brutes**

Sur l'ensemble des onze manuscrits, nous avons pu observer que trois des parchemins contenaient des quantités très importantes de calcium (**lot 1 : 2.17, 2.22 et 2.25**) contrairement au deuxième lot (**lot 2 : 2.6, 2.18, 2.21, 2.25, 2.34, 2.44, 2.62, 2.64, 2.66**) (figure 3).

Les parchemins du lot1 pourraient par conséquent avoir été traités « chimiquement » avec de la poudre de marbre, comme on peut le lire dans la littérature.

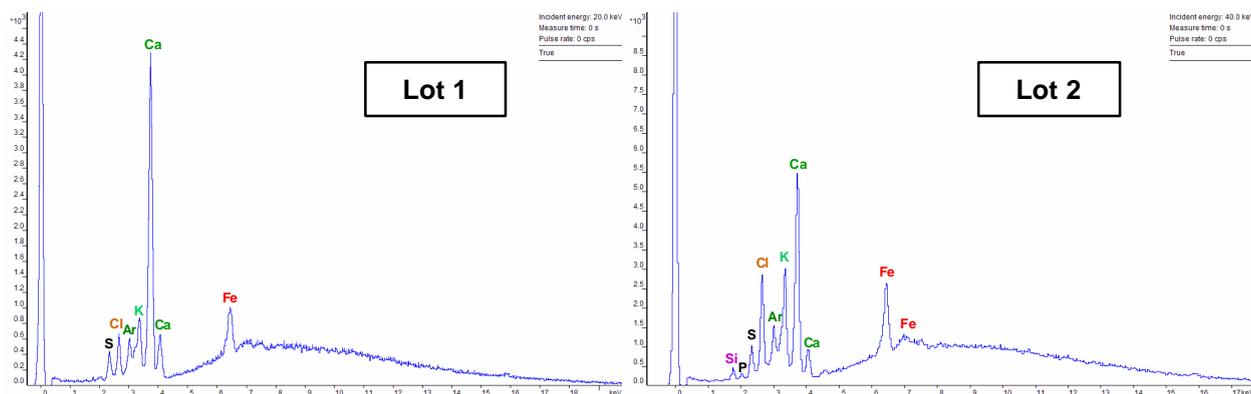


Figure 3 - Spectre de fluorescence X des parchemins bruts des deux lots (**lot 1 et lot 2**)

Dans les parchemins (**2.44 et 2.25**) du lot 2, nous avons détecté également de l'arsenic, du cuivre et des traces de nickel pour le premier, et du plomb et du cuivre pour le second (figure 4). Nous n'avons pas pour l'instant d'explications plausibles quant à la présence de ces métaux.

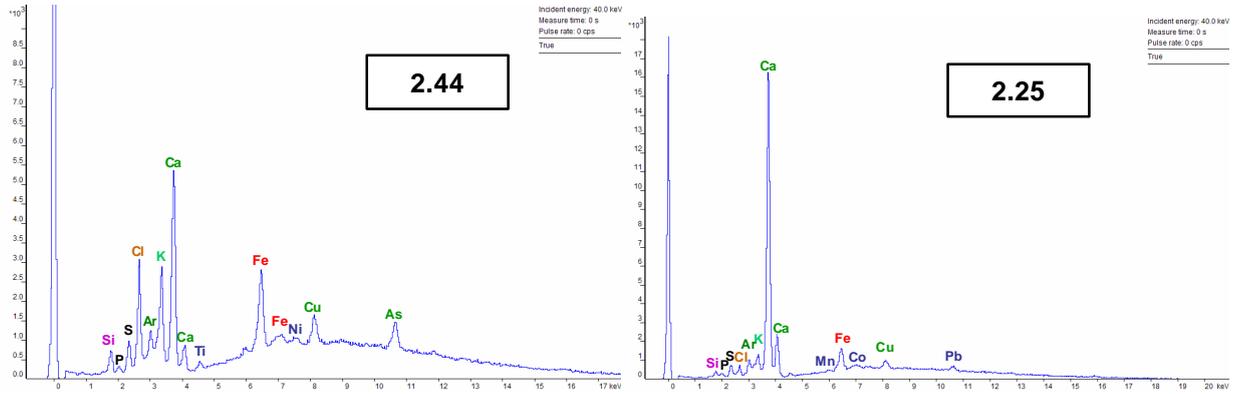


Figure 4 - Spectre de fluorescence X du parchemin brut **2.44** (FZ 35278)

Nous allons maintenant passer en revue les différents pigments en fonction de leur couleur. Pour les pigments organiques ou végétaux, les techniques utilisées (microfluorescence X et diffraction des rayons X) ne permettent pas leur caractérisation. La spectrométrie Raman (dont l'appareil était non disponible pendant la période de ces analyses) devrait être la technique adaptée pour la caractérisation *in situ* de tels matériaux.

- **Analyse des pigments rouges et orange**

La couleur rouge a été obtenue à partir de pigments minéraux. Du **vermillon** (ou cinabre), un sulfure de mercure (HgS), pouvant donner une couleur très vive et connu depuis l'antiquité, a été identifié sur cinq rouleaux (**2.18**, **2.21**, **2.22**, **2.44** et **2.66**) par la présence de mercure Hg et de soufre S (figure 5). Nous avons confirmé ce résultat par diffraction des rayons X sur le rouleau **2.44** (figure 6).

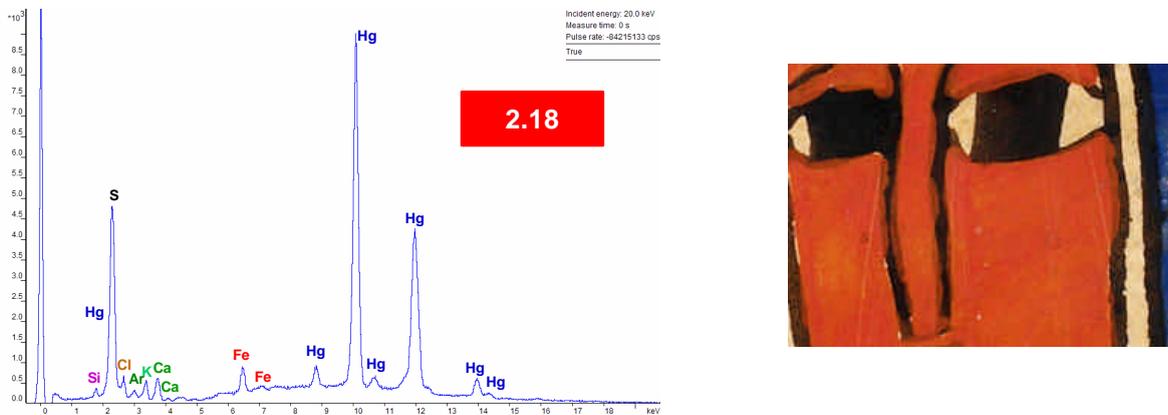


Figure 5 - Spectre de fluorescence X du pigment rouge du rouleau **2.18** = **vermillon** HgS

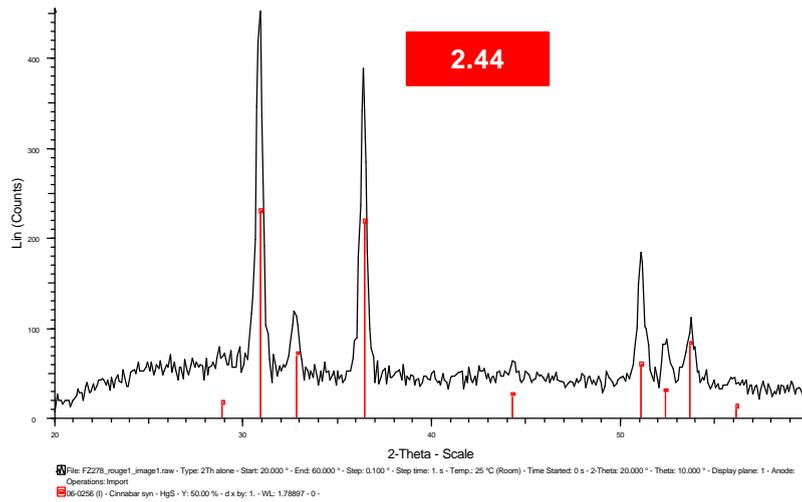


Figure 6 - Diffractogramme du pigment rouge du rouleau 2.44 – Identification du cinabre (HgS)

Sur les parchemins 2.64 et 2.25, nous avons trouvé en plus du **vermillon** un composé jaune à base de plomb **Pb**. Il pourrait s'agir (à confirmer par une autre méthode) de **massicot**, un oxyde de plomb PbO (figure 7 et 8).

Le parchemin 2.64 contient une plus forte quantité de vermillon que le 2.25, qui s'accompagne d'une tonalité rouge vif plus intense. Il semblerait pour ce parchemin que la couleur obtenue ait été réalisée par superposition de deux couches.

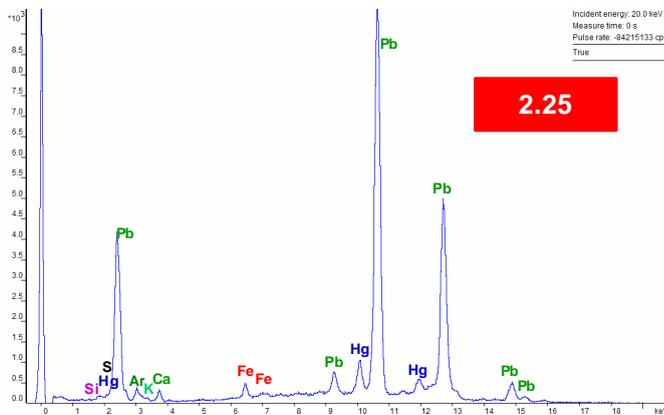


Figure 7 - Spectre de fluorescence X du pigment rouge du rouleau 2.25 = mélange **vermillon** HgS + jaune au plomb PbO

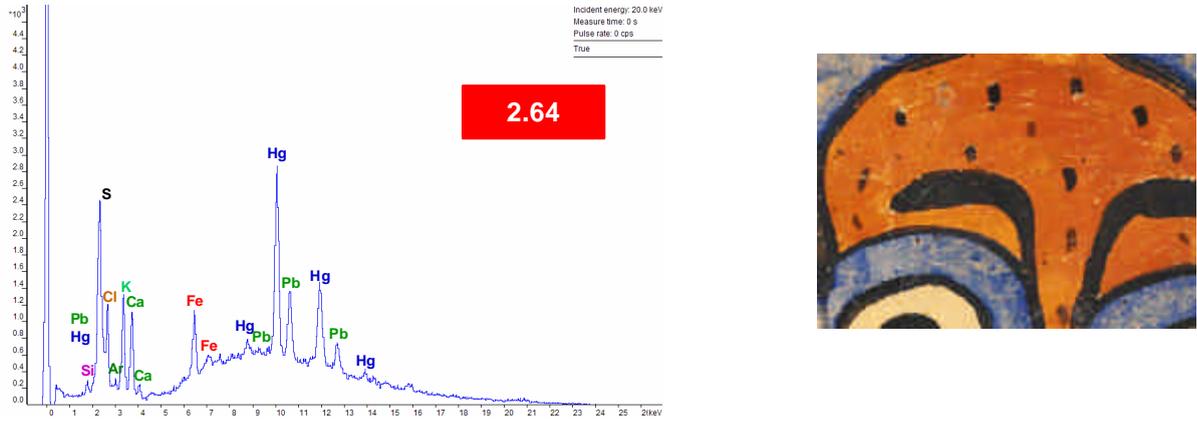


Figure 8 - Spectre de fluorescence X du pigment rouge du rouleau 2.64 = mélange **vermillon** HgS + **jaune au plomb** PbO

La présence de chrome Cr et de plomb Pb sur le parchemin 2.62, peut être associée à des pigments de type chromate de plomb (figure 9). En diffraction des rayons X, nous avons pu caractériser avec certitude le pigment : il s'agit du chromate basique de plomb ou **orange de chrome**, de formule  $PbCrO_4$ ,  $PbO$ , dont la synthèse a été décrite au début du XIX<sup>ème</sup> siècle par Vauquelin (figure 10).



Figure 9 - Spectre de fluorescence X du pigment orange du rouleau 2.62 = **orange de chrome**  $PbCrO_4$ ,  $PbO$

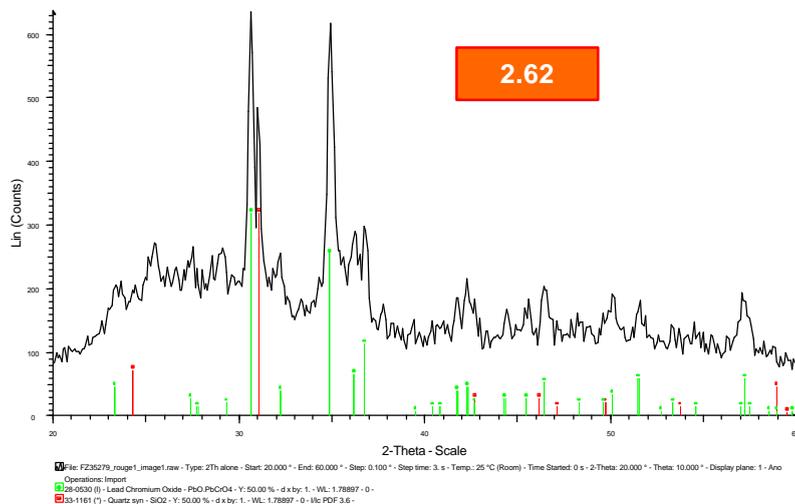


Figure 10 - Diffractogramme du pigment orange du rouleau 2.62 et identification de quartz ( $SiO_2$ ) et du chromate de plomb ( $PbCrO_4$ ,  $PbO$ )

Enfin, de l'**hématite** ou trioxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a été trouvé dans le parchemin **2.34** (figure 11), pigment très largement utilisé depuis l'antiquité.

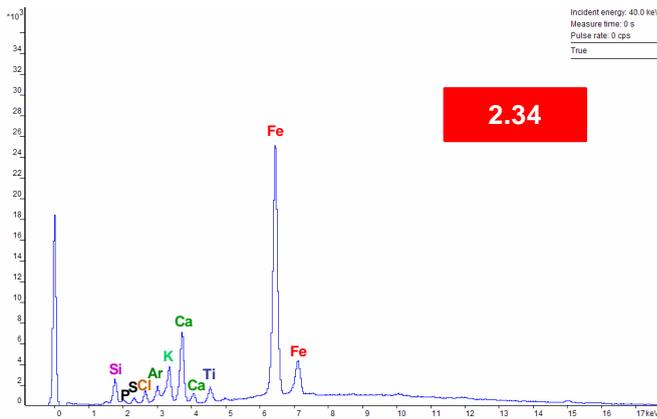


Figure 11 - Spectre de fluorescence X du pigment rouge du rouleau **2.34** = **hématite**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### - Analyse des pigments jaunes

Les pigments jaunes de la majorité des parchemins sont d'origine organique (aucune trace d'élément minéral) et vraisemblablement d'origine végétale. Dans quelques recettes trouvées dans la littérature, est décrite l'utilisation d'extrait de pétales de tournesol ou d'aloès, par exemple.

Sur deux parchemins **2.44** et **2.25**, nous avons trouvé de l'**orpiment**, un sulfure d'arsenic ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) connu depuis l'antiquité et dont la couleur vive l'a fait nommé parfois "jaune royal" (figure 12 et 13). La quantité déposée sur les parchemins peut être estimée par l'intensité du spectre de fluorescence.

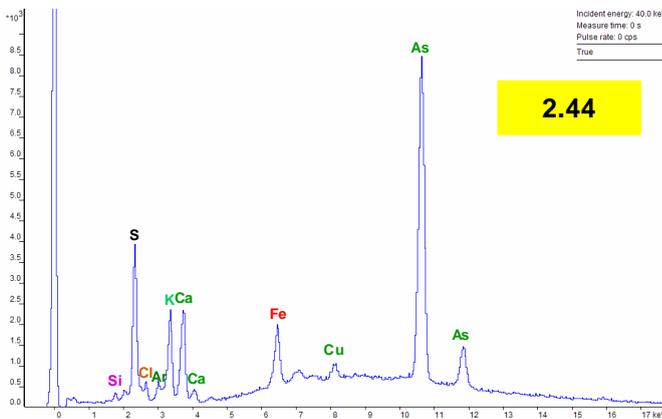


Figure 12 - Spectre de fluorescence X du pigment jaune du rouleau **2.44** = **orpiment**  $\text{As}_2\text{S}_3$

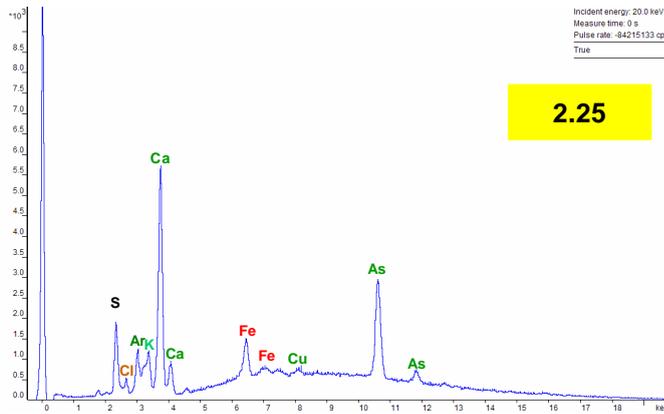


Figure 13 - Spectre de fluorescence X du pigment jaune du rouleau 2.25 = **orpiment**  $As_2S_3$

Les illustrations du parchemin 2.64 présentent une couleur jaune très vive et nous avons trouvé de du plomb, du chrome et du soufre (figure 14).

Cette composition pourrait être compatible avec celle du **jaune de chrome**  $PbCrO_4$ ,  $PbSO_4$  pigment qui a un pouvoir colorant important, d'où la couleur intense obtenue avec une apparente faible quantité de pigment.

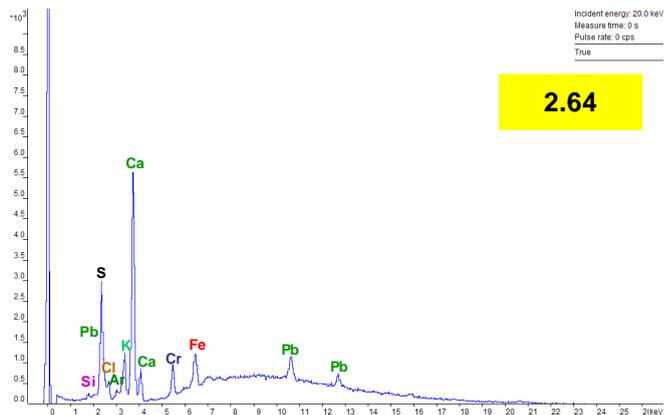


Figure 14 - Spectre de fluorescence X du pigment jaune du rouleau 2.64 = **jaune de chrome**  $PbCrO_4$ ,  $PbSO_4$

### - Analyse des pigments bleus, bleu-vert et violets

Dans la majorité des cas, nous avons observé que la couleur bleue était due à des pigments d'origine végétale, et il nous reste à vérifier qu'il s'agit d'indigo, pigment fréquent sur de tels manuscrits.

Le parchemin 2.62 présente des zones bleues à base de **smalt**, dont la préparation est connue depuis le Moyen Âge. Son identification est révélée par une grande quantité de cobalt, associée à du silicium, de l'aluminium, du potassium et des traces de nickel, d'arsenic, etc. (figure 15). La formule brute du smalt est complexe et mal définie ; elle peut être donnée par  $CoO$ ,  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $As_2O_3$ .

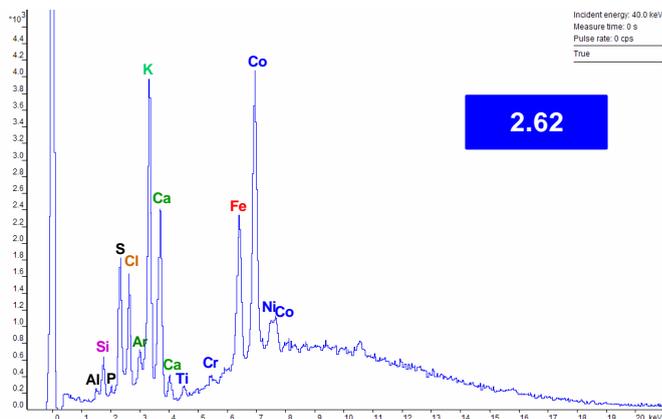


Figure 15 - Spectre de fluorescence X du pigment bleu du rouleau **2.62** = **smalt**  $\text{CoO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  (+  $\epsilon$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ni, Fe, Cu...)

Le parchemin **2.22** présente des zones violettes, où l'on voit nettement la superposition d'un pigment bleu sur un fond rouge. L'analyse élémentaire a montré que le pigment est à base de **vermillon**  $\text{HgS}$  avec un pigment organique.

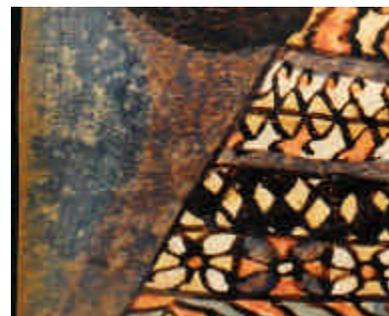
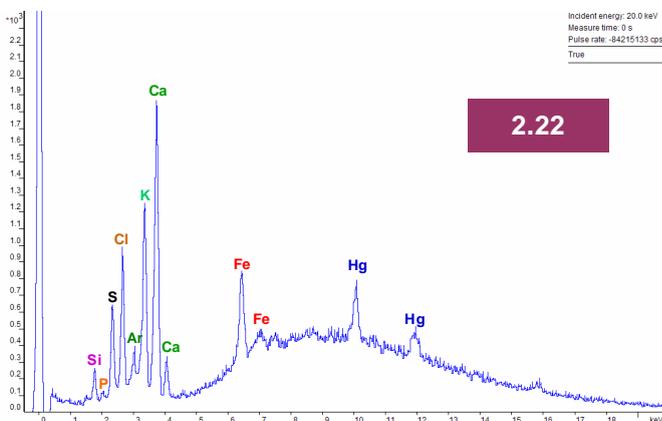


Figure 16 - Spectre de fluorescence X du pigment violet du rouleau **2.22** = **vermillon**  $\text{HgS}$  + bleu organique

### - Analyse des pigments verts

Nous avons trouvé quatre types de pigments dans les onze parchemins. Sur deux parchemins **2.21** et **2.34**, c'est un pigment d'origine organique qui a été utilisé.

Sur les parchemins **2.44** et **2.25**, l'élément principal est du cuivre (figure 17 et 18). Nous ne pouvons parler que de « vert au cuivre » sans donner une structure, car de nombreux pigments verts sont à base de cuivre, bien que dans le parchemin **2.25**, on voit une quantité de soufre plus importante. De plus, la couleur verte ici semble être obtenue par deux couches successives.

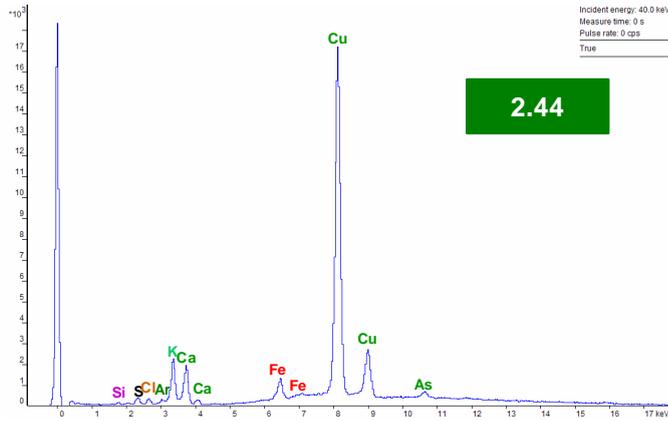


Figure 17 – Spectre de fluorescence X du pigment vert du rouleau 2.44 = vert au cuivre

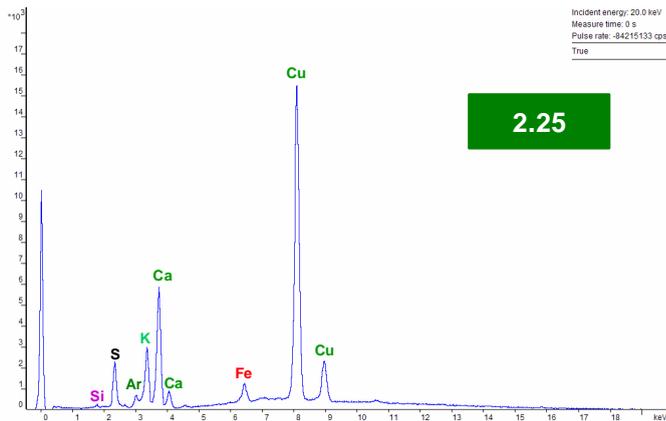


Figure 18 – Spectre de fluorescence X du pigment vert du rouleau 2.25 = vert au cuivre

Le parchemin **2.17** est particulier, car le pigment vert a été obtenu par un mélange d'**orpiment** et de bleu organique. Il est connu que le *vergaut* est un pigment à base d'orpiment et d'indigo, déjà rencontré dans quelques icônes éthiopiennes. Enfin, le dernier pigment vert identifié avec certitude est celui du parchemin **2.6**, où nous avons trouvé une **terre verte** (figure 20) et dont la structure a été confirmée par diffraction des rayons X : il s'agit de **glauconite** (figure 21).

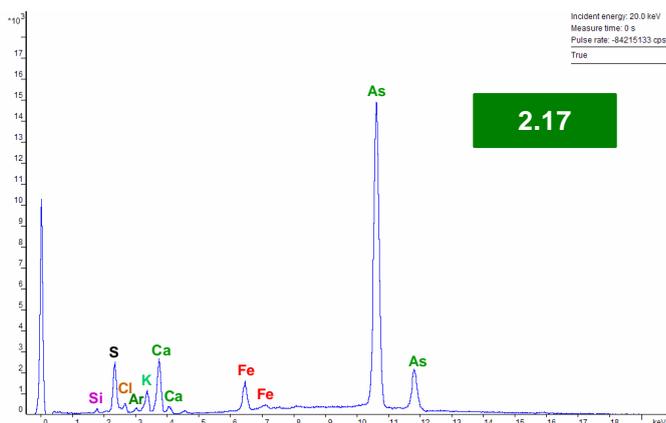


Figure 19 - Spectre de fluorescence X du pigment vert du rouleau 2.25 = orpiment  $As_2S_3$  + bleu organique

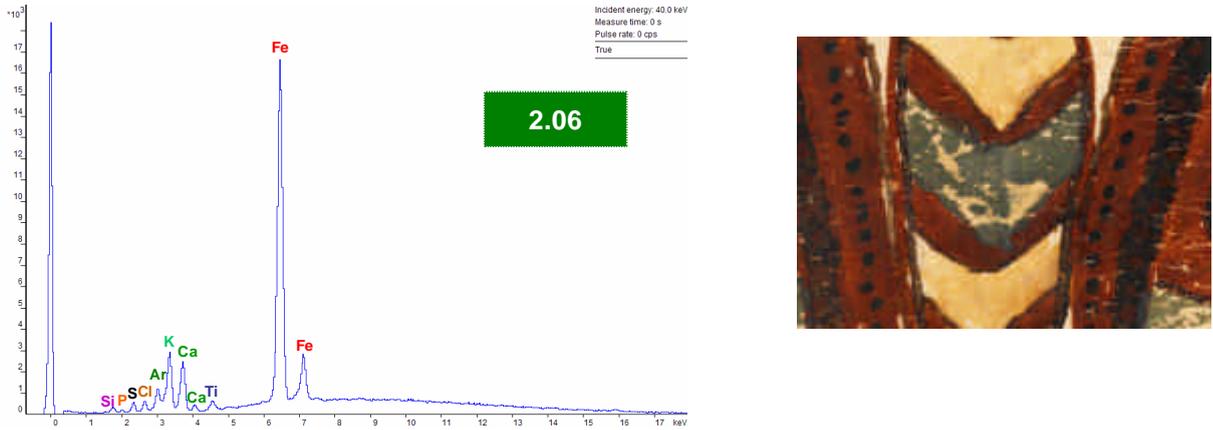


Figure 20 - Spectre de fluorescence X du pigment vert du rouleau **2.06 = terre verte FZ35277\_Vert3**

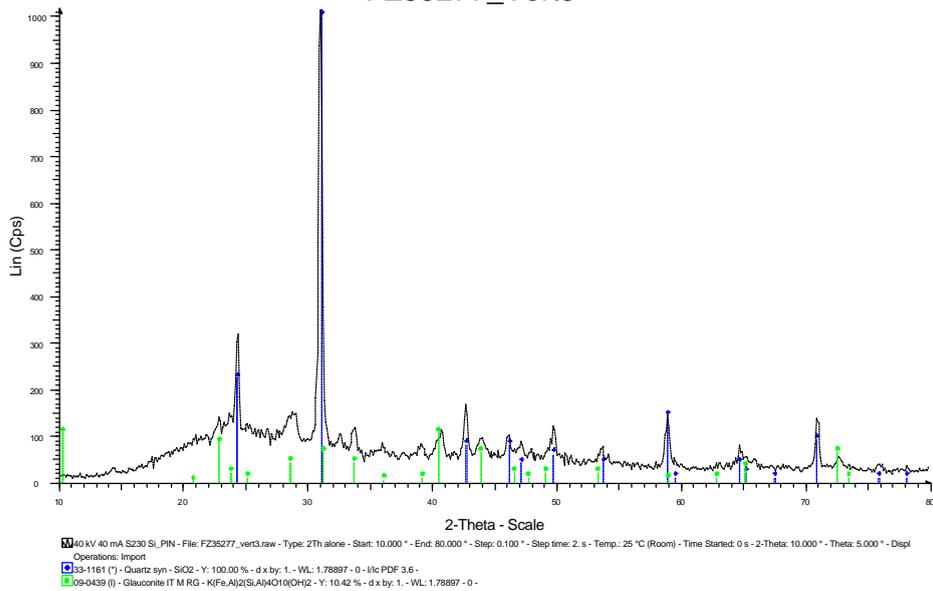


Figure 21 - Diffractogramme du pigment vert du rouleau **2.06 = glauconite**  $K(Fe, Al)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$

- **Analyse des pigments bruns**

Enfin, le dernier type de pigment que nous avons analysé (figure 22) est le brun du rouleau 2.06, qui est une **hématite**  $Fe_2O_3$ , structure confirmée par diffraction des rayons X (figure 23).

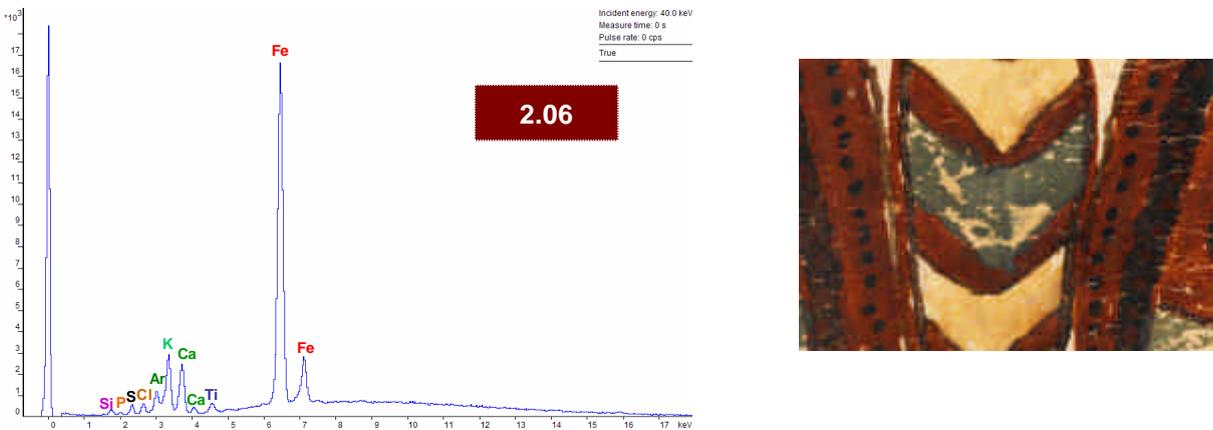


Figure 22 - Spectre de fluorescence X du pigment brun du rouleau **2.06 = hématite**  $Fe_2O_3$

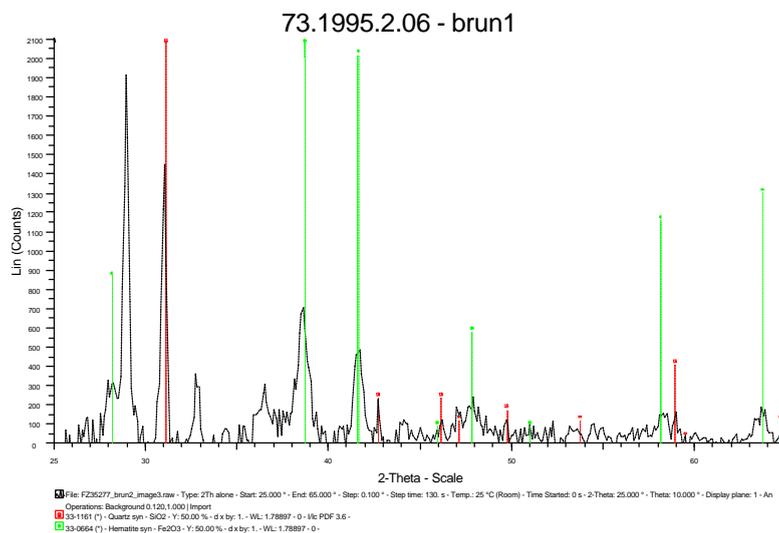


Figure 23 - Diffractogramme du pigment brun du rouleau **2.06** = **hématite** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Conclusion

Nous avons analysé la plupart des pigments minéraux de onze rouleaux protecteurs en parchemin, après avoir réalisé un dossier photographique complet de chaque image. Les analyses élémentaires par microfluorescence X des pigments minéraux permettent leur identification et nous avons pu, dans quelques cas, confirmer leur structure par diffraction des rayons X, directement sur les parchemins. Nous avons pu observer une assez grande diversité de la nature de ces pigments sur cet échantillonnage restreint.

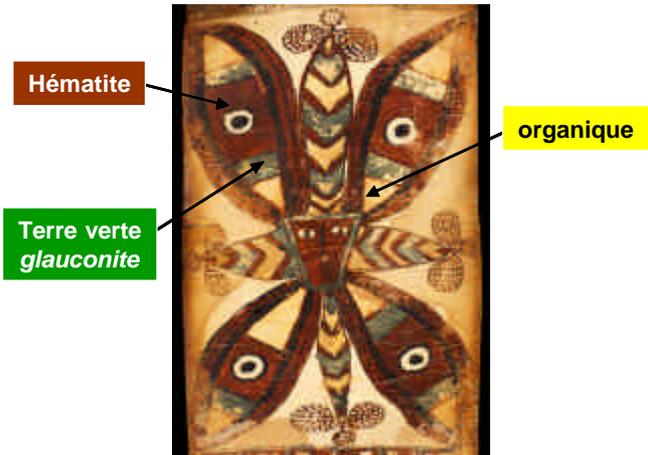
Les pigments végétaux n'ont pu être identifiés. La spectrométrie Raman (dont l'appareil était non disponible pendant la période de ces analyses) devrait être la technique adaptée pour la caractérisation *in situ* de tels matériaux. Il pourrait être intéressant également d'essayer de reconstituer les recettes d'extraction de végétaux décrites dans la littérature et de tenter les analyses des extraits obtenus.

		Formule	2.06	2.17	2.18	2.21	2.22	2.25	2.34	2.44	2.62	2.64	2.66
Brun	Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	X										
	Organique	?									X		
Rouge	Vermillon	HgS			X	X	X			X*			X
	Vermillon + oxyde de plomb	HgS+PbO						X				X	
	Hématite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							X				
Orange	Orange de chrome	PbCrO <sub>4</sub> , PbO									X		
Jaune	Orpiment	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						X		X			
	Jaune de chrome	PbCrO <sub>4</sub> , PbSO <sub>4</sub>										X	
	Organique	?	X	X**		X			X		X		X
Vert	Terre verte (glauconite)	K(Fe, Al) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	X							X			
	Orpiment + organique	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ?		X									X
	Organique	?				X			X				
	Vert de Cuivre	?						X		X			
Bleu-vert	Organique	?					X						
Bleu	Smalt	CoO, SiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>									X		
	Organique	?			X		X					X	
Violet	Vermillon + Organique	HgS + ?					X						

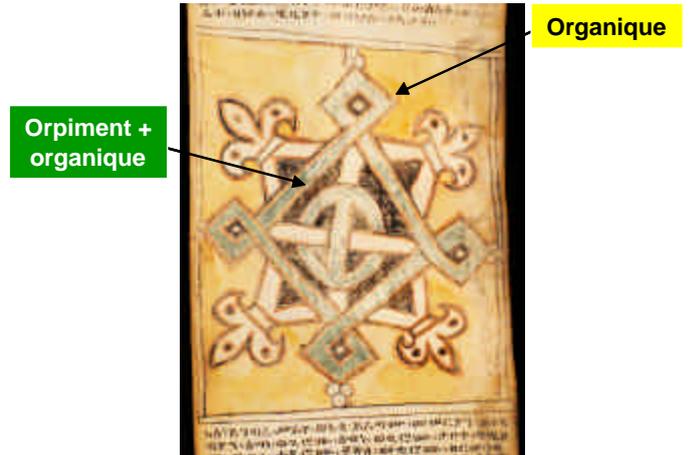
X\* = les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pour ces pigments

X\*\* = pigment organique (de type végétal)

2.06



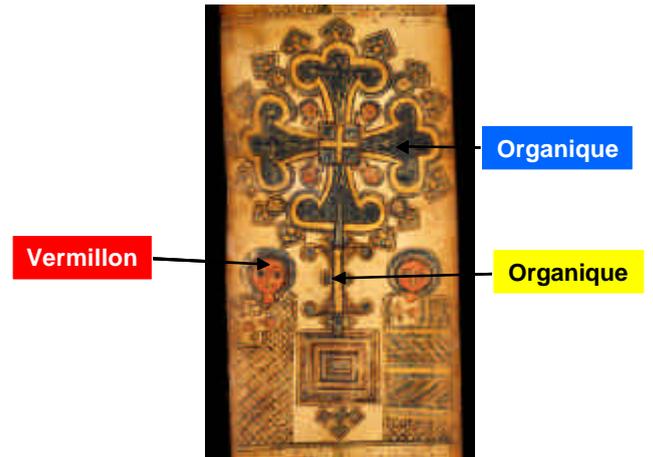
2.17



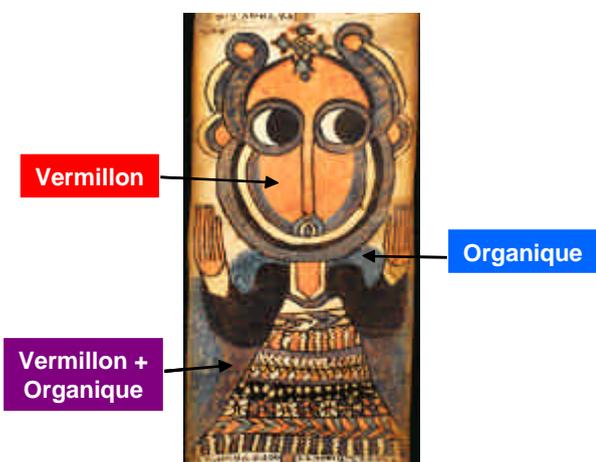
2.18



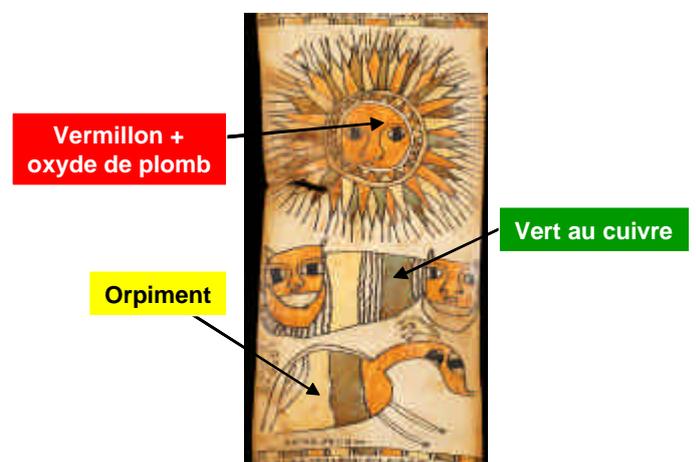
2.21



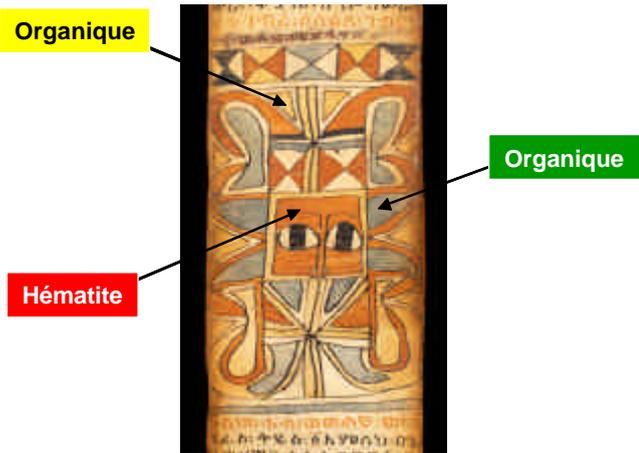
2.22



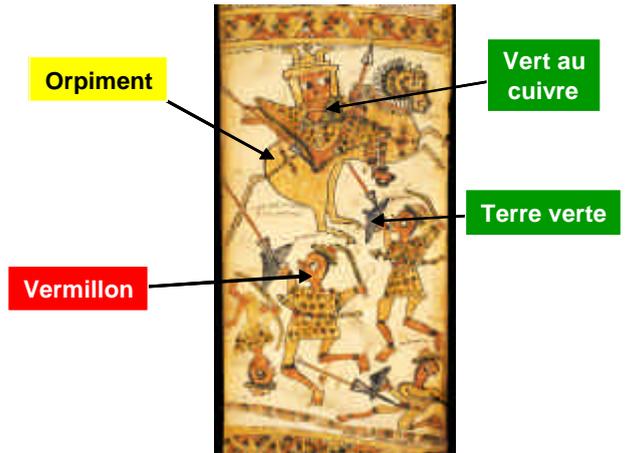
2.25



2.34



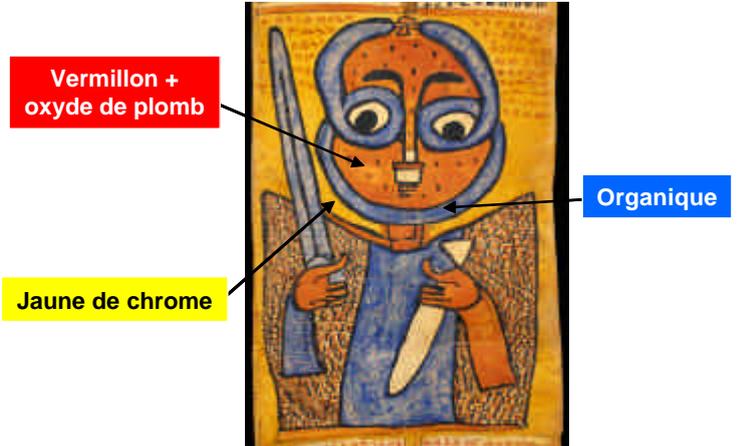
2.34



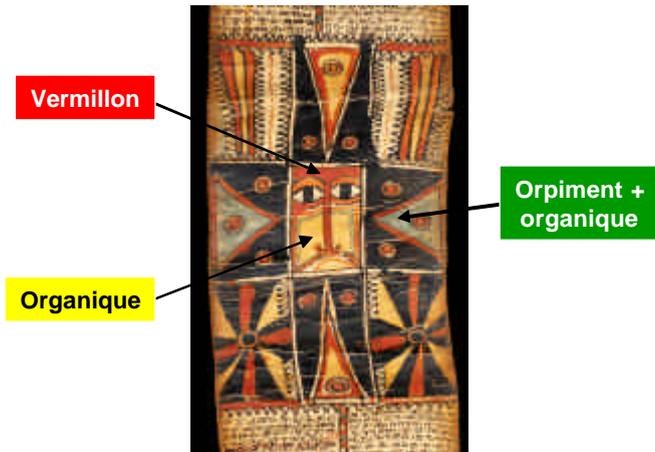
2.62



2.64



2.66



2.6



2.17



2.18



2.21



2.22



2.25



2.34



2.44



2.62



2.64



2.66



