

ÉTUDE GEMMOLOGIQUE DE LA CROIX-RELIQUAIRE À DOUBLE TRAVERSE DU TRÉSOR DE LA CATHÉDRALE DE LIÈGE

Merry DEMAUDE, Yannick BRUNI, Frédéric HATERT, David STRIVAY (Université de Liège)

La croix-reliquaire à double traverse du Trésor de la Cathédrale de Liège est une pièce d'orfèvrerie mosane, réalisée entre 1200 et 1220. Comme son nom l'indique, elle contenait des reliques et peut-être des fragments de la Sainte Croix. Aujourd'hui, il ne reste qu'une âme de bois vide, recouverte sur l'avant d'une plaque et de filigranes en cuivre doré, et sur le revers et la tranche, de lames d'argent estampées. Elle est sertie de 50 cabochons avec pierres et de 6 perles et mesure 33,5 cm de long (fig. 1). On ignore l'histoire de cet objet entre la date de sa réalisation au ^{xiii} siècle et 1914, date à laquelle il a été retrouvé dans le coffre-fort du Trésor. Les réparations au cours des siècles n'ont pas été consignées. La seule restauration connue est celle de 1993, au cours de laquelle la perle n° 31 et la turquoise n° 9 ont été ajoutées par Louis-Pierre Baert par souci d'esthétique et de symétrie.

Nous avons consacré notre travail de fin d'études à identifier, à l'aide des spectrométries Raman et de fluorescence X, les gemmes (perles comprises) et les alliages métalliques. Il fallait déterminer la composition chimique des verres et la nature des pigments utilisés pour les colorer, et mieux cerner les origines géographiques des minéraux et métaux¹.

Méthodes d'analyse

La spectrométrie Raman et la spectrométrie de fluorescence X (XRF) présentent plusieurs



Figure 1. Croix-reliquaire du Trésor de la Cathédrale de Liège. Photo de F. Hatert, 2016.

¹ M. DEMAUDE, *Étude gemmologique de pièces d'orfèvrerie du Trésor de la Cathédrale Saint-Paul de Liège*. Mémoire de master, université de Liège, 2016, inédit.

avantages considérables pour les analyses gemmologiques et archéométriques. Elles sont non-destructives, ne nécessitent ni contact ni préparation de l'échantillon, permettent des mesures in situ (appareils portables), et délivrent les résultats rapidement. C'est la raison pour laquelle nous les avons choisies pour réaliser ce travail.

La spectrométrie Raman se base sur les vibrations des molécules (dans le domaine de l'infra-rouge) en réponse à l'excitation générée par un faisceau laser (dans le domaine du visible), et fournit des informations sur la nature des groupements moléculaires présents. Ceci permet en particulier de déterminer la nature minérale des échantillons examinés (type de structure cristalline), et de différencier les minéraux des matériaux amorphes (verre). L'appareil utilisé est le spectromètre Raman portable du Centre Européen d'Archéométrie (ULg), de marque Enwave optronics ezraman-i. Il est notamment équipé de deux sources laser, dont les longueurs d'ondes sont de 532 et 785 nm, ainsi que d'un ordinateur. Le diamètre des faisceaux est de l'ordre du millimètre et les mesures ont été prises à une distance d'environ 8 mm, par rapport aux échantillons.

La spectrométrie de fluorescence X repose sur la réaction d'un atome au bombardement par des rayons X de haute énergie, à savoir, l'émission de rayons X de moindre énergie. La XRF révèle ainsi la nature des atomes constitutifs de l'échantillon. Ces analyses ont été réalisées ici de manière qualitative, car aucun standard de référence n'a pu être utilisé pour calibrer l'instrument. Les 11 premiers éléments du tableau périodique (H à Na) n'ont pas été détectés² car trop légers³. C'est avec le spectromètre XRF portable développé par le Centre Européen d'Archéométrie que nous avons réalisé l'analyse ponctuelle de la croix. Le faisceau avait un diamètre de 2 mm et la distance séparant la sortie des rayons du point bombardé était maintenue à 9 mm constam-

² F.-P. HOCQUET, *Development of mobile analytical methods for cultural heritage objects*. Thèse de doctorat, Liège, Université de Liège, 2015, inédit.

³ S. SHACKLEY, *X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology*, New-York, 2011.

ment grâce à un détecteur laser. Les spectres ont été interprétés à l'aide du logiciel gratuit PyMca version 5.1.1 (<http://pymca.sourceforge.net/>).

Description des gemmes et verroteries

Les turquoises

La turquoise est un minéral de couleur bleu-vert et de composition chimique $\text{CuAl}^{16}(\text{PO}_4)^4(\text{OH})_{8.4}\text{H}_2\text{O}$. Sur le schéma simplifié de la croix-reliquaire (fig. 2), ces gemmes ont été observées aux positions nos 2, 3, 8, 9, 18, 19, 20, 21, 2, 27, 28, 33, 34, 35, 37, 39, 46, 47, 50, 51, 52, 54, 55 et 56. Les turquoises sont taillées en cabochon, c'est-à-dire en polissant leur face supérieure en forme de dôme. Les spectres XRF mettent en évidence les éléments chimiques Cu, Al et P, avec Fe, Zn et Ca en plus faibles quantités, confirmant ainsi l'identification (fig. 3).

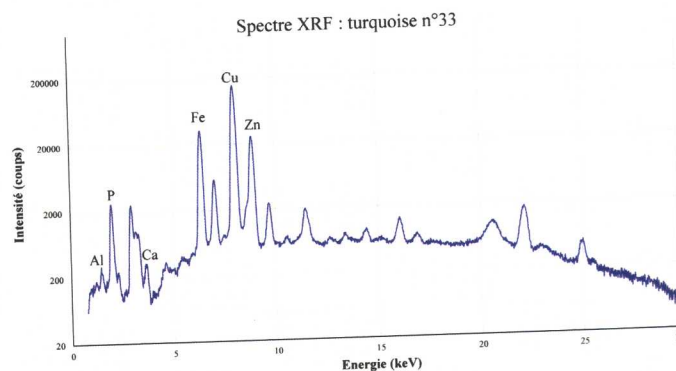


Figure 3. Spectre XRF de la turquoise n° 33. Les éléments principaux sont libellés.

Les verres

Le verre est un matériau amorphe constitué de tétraèdres de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ polymérisés et dépolymérisés. Sa structure désordonnée rappelle l'état liquide bien qu'il s'agisse d'un solide. Il est fabriqué par fusion de la silice. D'autres éléments chimiques peuvent participer à sa composition, tels que les alcalins, qui jouent le rôle de fondant, et le plomb qui apporte éclat et stabilité à la matière⁵.

Parmi les verres, sont compris les cabochons verts n^{os} 1, 14, 15, 32, 45, 49 et 53, le grand cabochon bleu (n^o 7), la petite croix bleue (n^o 41), deux faux grenats (n^o 11 et 12), une fausse perle (n^o 24), la fausse ambre (n^o 16), et trois fausses turquoises (n^{os} 4, 38 et 48) (fig. 2). Les analyses XRF ont mis en évidence la forte présence de plomb et de silicium, indiquant l'utilisation de verre au plomb pour la réalisation de ces cabochons (sauf pour le n^o 1). Les autres éléments retrouvés, comme le fer, le calcium, le titane, le manganèse, le cuivre etc., constituent les agents colorants, les fondants, les impuretés et les contaminants (fig. 4).

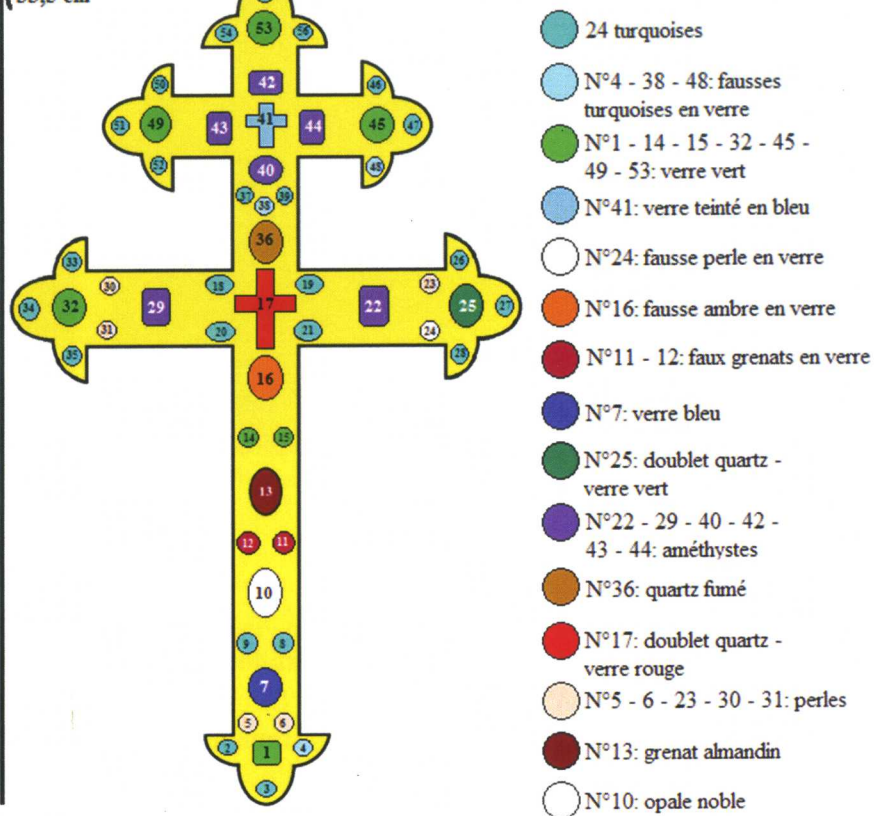


Figure 2. Schéma de la croix-reliquaire, avec les numéros des cabochons et perles, et leur identification.

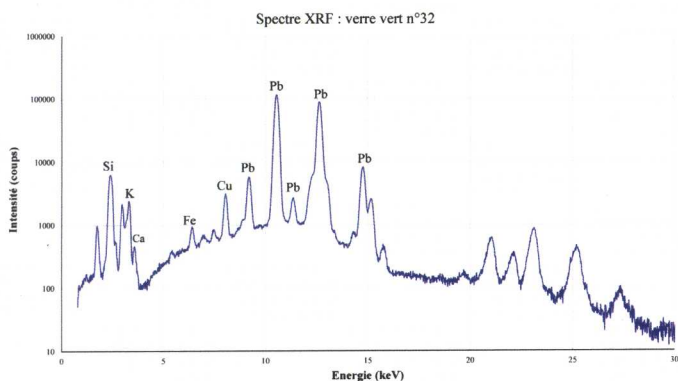


Figure 4. Spectre XRF du cabochon de verre vert n^o 32. Les éléments principaux sont libellés.

Les spectres Raman, quant à eux, varient entre deux tendances. Certains sont typiques du verre, avec de larges pics (conséquence de la structure amorphe et de la dépolymérisation des groupements $(SiO_4)^{4-}$), tandis que d'autres (n^{os} 1, 7, 49, 53) montrent des pics rappelant ceux du quartz, de par leur étroitesse et leur position (fig. 5). Ce phénomène pourrait résulter d'une dévitrification du verre au fil du temps. Les siècles passant, la matière s'est progressivement cristallisée, sans jamais y parvenir totalement. Nous ne pouvons cependant pas expliquer pourquoi certains verres se dévitrifient et d'autres pas. Le cas du cabochon n^o 1 (fig. 6) est plus compliqué. En effet, son spectre XRF ne présente pas de plomb du tout, et son spectre Raman rappelle forte-

ment celui du quartz. D'autre part, sa couleur vert foncé, la présence de nombreuses bulles dans la masse, et l'absence d'un montage en doublet excluent qu'il puisse s'agir de ce minéral. Une explication plausible est qu'il s'agisse d'un verre vert sans plomb fortement dévitrifié.

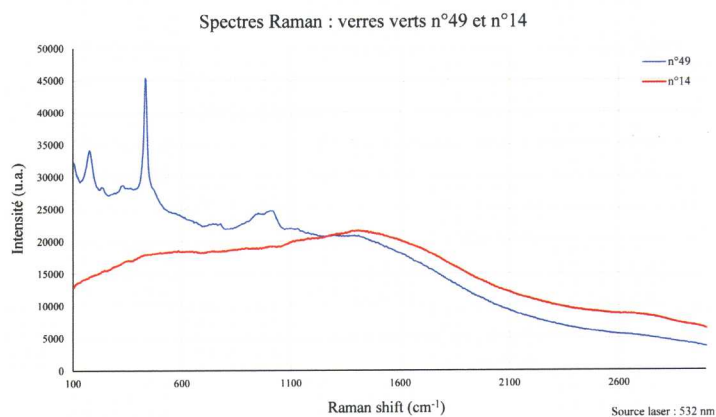


Figure 5. Spectres Raman des cabochons de verre vert n^{os} 49 et 14. Les pics du n^o 49 sont étroits, à l'instar du quartz, tandis que ceux du n^o 14 sont très larges. Ces pics sont dus aux différentes vibrations du groupement $(SiO_4)^{4-}$ dans la structure du verre.

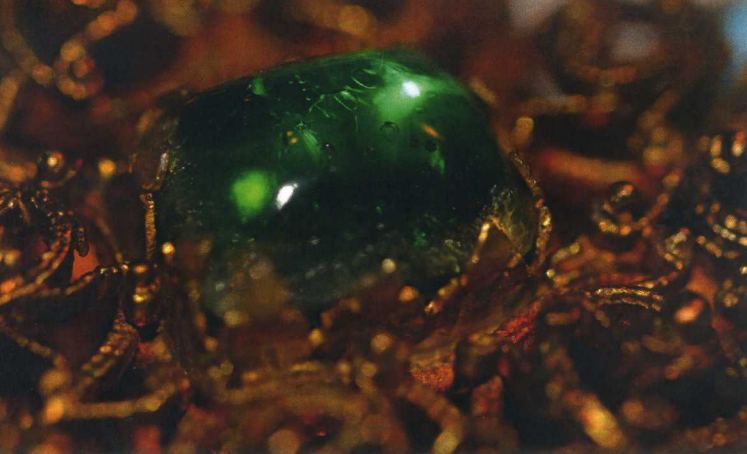


Figure 6. Le cabochon de verre n° 1. Les bulles sont bien visibles dans la masse.

Les quartz

Le quartz est un silicate de formule SiO_2 , constitué d'un réseau de tétraèdres de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ polymérisés et ordonnés (contrairement au verre, il s'agit d'une matière cristalline). Dans ce groupe, nous avons 6 améthystes (n°s 22, 29, 40, 42, 43 et 44), le quartz fumé (n° 36), la croix rouge (n° 17), et un cabochon de verre vert (n° 25) (fig. 2). Les différents éléments détectés par la XRF sont le silicium, le fer, le calcium, l'aluminium, et d'autres éléments mineurs, ce qui est tout à fait normal pour ce minéral (fig. 7). Les spectres Raman, quant à eux, de par la forme, l'intensité, et la position des pics, ont confirmé qu'il s'agissait bien de quartz (fig. 8).

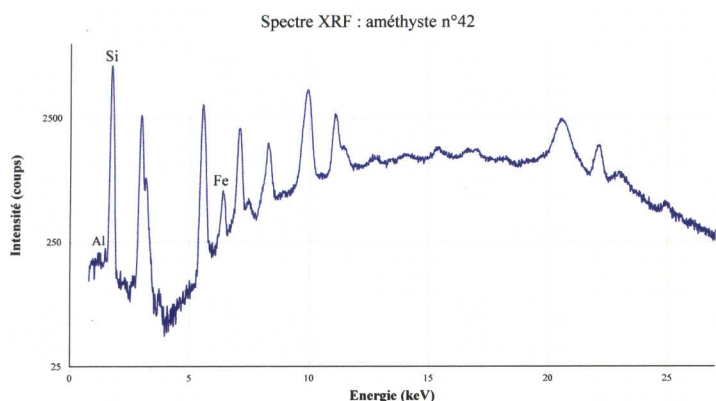


Figure 7. Spectre XRF de l'améthyste n°42. Les éléments principaux sont libellés.

À première vue, le cabochon n° 25 ressemble à un simple morceau de verre vert, mais il n'en est rien. Il s'agit en fait d'un doublet dont la partie inférieure est en verre vert, et la partie supérieure est en cristal de roche (quartz incolore). Par effet optique, l'observateur pense contempler une gemme entièrement verte. La

croix n° 17 doit sa couleur apparente rouge au même phénomène. Elle a été montée en doublet aussi, avec la base en verre rouge et la partie supérieure en cristal de roche (fig. 9).

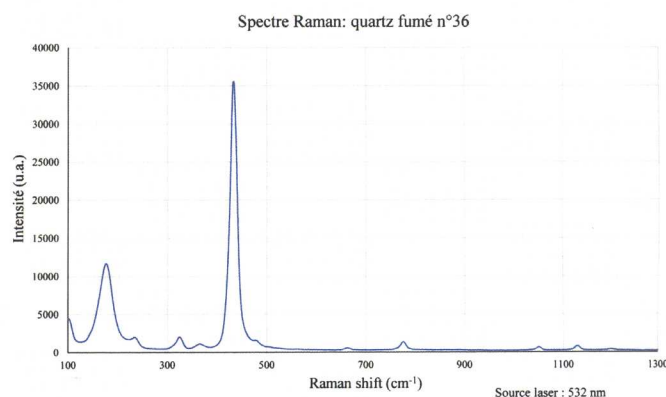


Figure 8. Spectre Raman du quartz fumé n° 36. Les pics sont dus aux différentes vibrations du groupement $(\text{SiO}_4)^{4-}$ dans la structure cristalline du quartz.

Les perles

Les perles sont constituées de nacre, une substance bio-minérale faite d'aragonite (CaCO_3), de molécules organiques et d'eau. Sur les six perles, cinq sont authentiques (n° 5, 6, 23, 30, 31), et une est fautive (n° 24) (fig. 2). Les spectres XRF mettent en évidence le calcium, le soufre, le strontium, et parfois le phosphore, ainsi que quelques éléments présents en impureté ou contamination (fig. 10). La spectrométrie Raman a confirmé qu'il s'agissait bien de vraies perles avec 5 spectres typiques de l'aragonite (fig. 11). Sans analyses plus précises, il est difficile de déterminer si elles sont naturelles, d'eau de mer ou d'eau douce, ou de culture. Dans le dernier cas, elles ne seraient alors pas médiévales, la culture des perles n'ayant été mise au point qu'au début du xx^e siècle. En revanche, si elles datent bien du Moyen Âge, il est fort probable qu'elles aient été importées d'Orient, comme c'était le cas pour beaucoup de perles à cette époque.

Le grenat

Les grenats sont des silicates de formule générale $(\text{Fe,MN,MG})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)^3$, de couleur généralement rougeâtre. Sur la croix, seul le cabochon n° 13 est un vrai grenat, les deux



Figure 9. Croix doublée, avec partie supérieure en cristal de roche (incolore) et partie inférieure en verre rouge. Vue du dessus (à gauche), elle semble entièrement rouge, mais vue en lumière rasante (à droite), l'effet d'optique est révélé. Photo de F. Hatert, 2016.

autres cabochons rouges foncés (n^{os} 11 et 12) sont des contrefaçons en verre (fig. 2). Les éléments majeurs détectés par la XRF sont le fer, le manganèse, le calcium, le silicium, l'aluminium et le magnésium, ce qui est tout à fait normal pour un grenat. Sur base de l'intensité relative des pics XRF et de la forme du spectre Raman, nous avons conclu que malgré sa composition très intermédiaire, cette gemme était un grenat de type almandin.

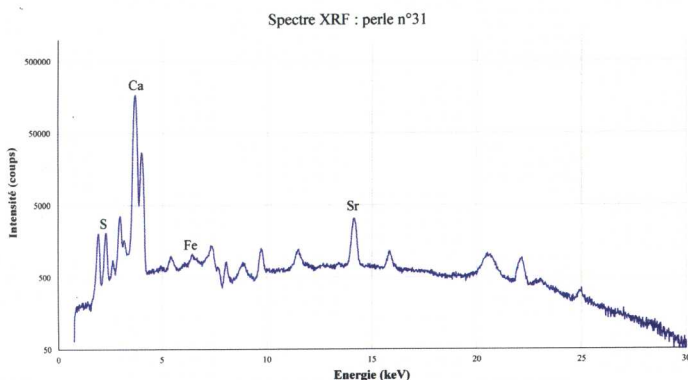


Figure 10. Spectre XRF de la perle n° 31. Les éléments principaux sont libellés.

L'opale

L'opale est un minéral amorphe ou semi-cristallin constitué de microsphères de silice hydratée ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). On distingue l'opale noble, qui possède un jeu de couleur typique (taches dont la couleur change avec l'angle d'observation), de l'opale commune qui en est dépourvue. Ici, il s'agit d'une opale noble blanche. Le spectre XRF a mis en évidence certains éléments comme le silicium (pic le plus intense), le fer et le calcium, et des éléments mineurs dont l'utilité sera discutée

ci-dessous. Le spectre Raman, quant à lui, affiche de larges pics dont la forme et la position sont bien celles de l'opale.

Les métaux

Pour les métaux, seuls les spectres XRF sont pertinents. Concernant le cuivre doré de l'avvers, les pics de l'or et de l'argent sont dominants, suivis par ceux du mercure, du cuivre, du fer et d'autres éléments mineurs. La faible intensité du pic du cuivre, par rapport aux pics de l'or et de l'argent, s'explique par la forte absorption des rayons X en surface par les métaux lourds. La présence du mercure, quant à elle, renseigne sur l'utilisation de l'amalgame (mélange d'or et de mercure⁴) pour réaliser la dorure. Enfin, le spectre des lames d'argent estampées nous apprend qu'elles sont en fait constituées d'un alliage d'argent et de cuivre.

Composition chimique et coloration des verres

Au Moyen Âge, les artisans pouvaient imiter les pierres précieuses de différentes façons. Ils pouvaient notamment se servir de verre au plomb, coloré avec différents pigments et opacifié au besoin, et réaliser des doublets (fig. 12). Tous ces processus chimiques, substances colorantes et opacifiants sont décrits dans la thèse d'Anne Françoise Cannella⁵.

⁴ A. Fr. CANNELLA, *Gemmes, verre coloré, fausses pierres précieuses au Moyen Âge. Le quatrième livre du « Trésor de Philosophie naturelle des pierres précieuses » de Jean d'Outremeuse*, Genève, 2006.

Ici, mis à part le cabochon n° 1, tous ont été façonnés avec du verre au plomb, et parfois doublés. Les trois fausses turquoises et la fausse perle ont, en plus, été opacifiées à l'aide de tartre (CaCO_3) et d'antimoniate de calcium ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), respectivement. Concernant les couleurs, les pigments qui auraient été utilisés ici sont le cuivre calciné (CuO), le safran de Mars (Fe_2O_3), le bleu de cuivre ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{I}_{2+}$) ou l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), et le dioxyde de titane (TiO_2). Le Cu^{2+} colore en bleu ou bleu-vert, le Fe^{2+} , en vert, le Fe^{3+} en rouge ou orange, et le Ti^{4+} en blanc.

La croix bleue (n° 41) au centre de l'œuvre doit également sa couleur à Cu^{2+} , mais elle n'a pas été colorée dans la masse, comme les autres cabochons. Elle a subi un bain tinctorial à base de bleu de cuivre ou d'azurite (technique typique du Moyen Âge aussi). Enfin, concernant la fausse perle, elle aurait été blanchie par l'adjonction de dioxyde de titane (TiO_2). Cet élément chimique a été découvert au XVIII^e siècle et n'est utilisé comme agent blanchissant que depuis le XX^e siècle⁵. Cette contrefaçon n'est donc pas médiévale.

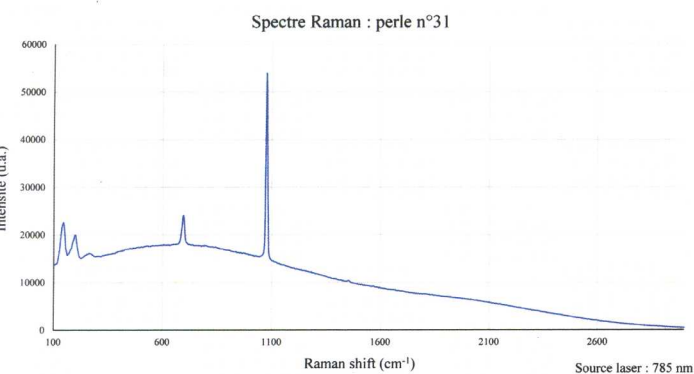


Figure 11. Spectre Raman de la perle n° 31. Les différents pics sont dus aux vibrations du groupement carbonate ($(\text{CO}_3)^{2-}$).

L'origine des gemmes et des métaux

Les analyses semi-quantitatives que nous avons réalisées ne nous ont pas permis de déterminer l'origine géographique des gemmes avec certitude. Nous avons cependant pu émettre certaines hypothèses, en supposant que ces gemmes soient bien d'époque.

⁵ L. SÉRAPHIN, L. TITANE, dans *Encyclopaedia Universalis* (en ligne) : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/titane/>

En ce qui concerne les turquoises, elles auraient pu provenir d'Iran, d'Afghanistan, d'Inde, de Chine, de Grèce...^{7, 8} Pour les quartz, il est possible que le cristal de roche des doublets et le quartz fumé viennent des gisements alpins qui ont offert pendant des siècles des cristaux de haute qualité et de grandes dimensions. Les améthystes quant à elles, auraient pu être importées d'Inde, principal fournisseur médiéval de cette gemme⁶. L'almandin, lui, pourrait provenir d'Inde ou du Sri Lanka, comme beaucoup de grenats depuis l'Antiquité.^{7, 8}

Le principal gisement d'opales nobles blanches jusqu'au XIX^e siècle était les laves andésitiques de Slovaquie⁹, mais les résultats de la XRF semblent exclure cette origine. Par contre, l'absence de baryum indique qu'il pourrait s'agir d'une opale volcanogénique¹⁰. Enfin, il est fort probable que les minerais de cuivre et d'argent aient été extraits d'un quelconque gisement d'Europe occidentale, comme en Allemagne par exemple, ou en France.

L'absence d'information sur l'histoire de ce reliquaire ne permet pas de certifier que ces gemmes et verroteries datent du XIII^e siècle. En revanche, la taille en cabochon, les traces de polissage très apparentes, l'assemblage grossier des doublets, la présence de bulles de gaz dans le verre, et la nature des pigments semblent indiquer qu'ils soient relativement anciens. Rien ne nous empêche donc de penser qu'ils soient d'époque (sauf les

⁶ P. BARIAND & J.-P. POIROT, *Larousse des pierres précieuses, fines, ornementales, organiques*, Paris, 2^e éd., 1998.

⁷ T. CALLIGARO, S. COLINART, J.-P. POIROT & C. SUDRES, *Combined external-beam PIXE and μ -Raman characterisation of garnets used in Merovingian jewellery*, dans *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189 (1-4), 2002, p. 320-327.

⁸ F. MATHIS, O. VRIELYNCK, K. LACLAVETINE, G. CHÈNE & D. STRIVAY, *Study of the provenance of Belgian Merovingian garnets by PIXE at IPNAS cyclotron*, dans *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (10), 2008, p. 2348-2352.

⁹ W. SCHUMANN, *Guide des pierres précieuses, fines et ornementales*. 3^e éd. Paris, Guide Delachaux, 2014.

¹⁰ E. GAILLOU, A. DELAUNAY, B. RONDEAU, M. BOUHNKLE-COZ, E. FRITSCH, G. CORNEN, & C. MONNIER, *The geochemistry of gem opals as evidence of their origin* dans *Ore Geology Reviews* 34, 2008, p. 113-126.

gemmes remplacées lors de la rénovation, et la fausse perle).

Conclusion

La croix-reliquaire du Trésor de la Cathédrale est sertie de vingt-quatre vraies turquoises, seize verroteries (dont la plupart sont doublées), six améthystes, un quartz fumé, deux doublets dont la partie supérieure est en cristal de roche, cinq perles, un grenat almandin, et une opale noble. A priori, tous ces éléments seraient d'époque, sauf la turquoise et la perle remplacées lors de la restauration,

et la fausse perle. Les principaux agents colorants responsables de la couleur des verres sont le cuivre oxydé, le fer ferreux et le fer ferrique. Concernant les métaux, le cuivre de l'avvers a été doré à l'amalgame, et les lames estampées de la tranche et du revers ont été réalisées avec un alliage d'argent et de cuivre. Enfin, il n'a pas été possible de déterminer la provenance des gemmes et des métaux. Il est cependant probable que les turquoises, le grenat, les perles et les améthystes aient été importés d'Orient, que le quartz fumé et le cristal de roche soient venus des Alpes, et que le cuivre et l'argent proviennent d'un gisement d'Europe occidentale.



Figure 12. Le cabochon n°32 illustre bien le montage en doublet, avec la partie supérieure en dôme, et la partie inférieure plate et mince. Ici, c'est la partie supérieure qui est responsable de la couleur verte de la pièce.