

Avoir l'art et la matière

Les matériaux d'artistes sont à la fois des mines d'informations, par exemple pour révéler les techniques employées par le peintre, et de formidables sources d'inspiration pour développer de nouvelles méthodes d'analyse.

Aujourd'hui, des études de peintures pariétales, dont les plus anciennes dateraient de 40 000 ans avant notre ère, montrent que la palette du peintre préhistorique, d'apparence extrêmement réduite, serait en réalité d'une diversité physicochimique complexe^[1]. Analysée du micromètre au centimètre, la variété des composés employés (pigments d'origine minérale, biologique ou synthétique, minéraux, liants, vernis, etc.), de leur mode de préparation (cuisson, broyage, séchage, etc.), de leur application et de leur évolution au cours du temps sont à l'origine de l'hétérogénéité des couches colorées. La complexité de cette physicochimie peut être aussi révélatrice du geste créateur, de la chaîne opératoire utilisée pour l'élaboration des œuvres et de l'évolution au cours du temps de ces matériaux.

Décrypter l'information cachée à l'intérieur de la couche externe visible de l'œuvre nécessite l'étude d'« observables » adaptés. Au fil de ces trois dernières décennies, et grâce à l'éventail de techniques d'analyse disponibles sur synchrotron, c'est devenu chose possible. En retour, les contraintes imposées par la complexité de ces matériaux ont favorisé l'émergence de nouvelles approches analytiques.

En 2002, est publiée l'une des premières études portant sur l'identification des procédés de fabrication de pigments verts à base de cuivre, utilisés par Jaume Huguet, maître catalan de l'époque gothique.

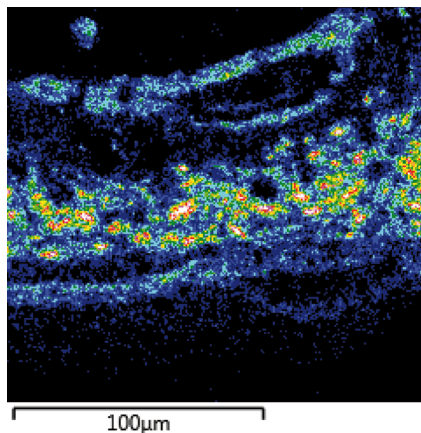
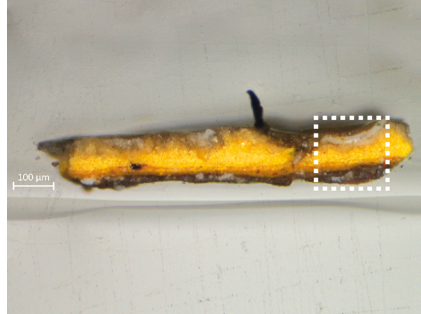
Un faisceau de rayons X de 100 micromètres de diamètre est utilisé pour enregistrer des données de diffraction sur plusieurs zones des couches de peinture d'un microéchantillon^[2]. Les résultats, comparés à ceux obtenus pour des échantillons de référence de pigments verts de cuivre, ont permis de déterminer les phases minérales dans l'échantillon et d'en déduire la procédure d'obtention du pigment, confirmant ainsi celle décrite par Théophile, un moine médiéval.

Ces travaux sont les prémices d'études utilisant des faisceaux de plus en plus focalisés (de 0,1 à 1 µm) qui donnent accès à la composition en chaque point analysé et permettent d'obtenir la cartographie chimique de l'échantillon. Localiser spatialement l'information physicochimique obtenue est un élément-clé pour mieux caractériser ces matériaux hétérogènes, et ce à de multiples échelles !

L A S C I E N C E
 Œ U V R E

Mieux connaître l'évolution des techniques de préparation des matériaux de l'artiste est un des aspects de l'histoire de l'art. Les marqueurs physicochimiques des procédés de fabrication peuvent être de différentes natures. Par exemple, la présence de composés ou de micro-inclusions, la morphologie de cristaux, la stœchiométrie (proportions relatives) des composés à l'échelle du grain de pigment, sont autant d'indices informant sur la chaîne opératoire utilisée par l'artiste. Détecter de très faibles quantités de matière et leurs variations en fonction de leur localisation dans les couches sondées requiert une haute sensibilité de détection.

Les techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X permettent d'identifier des phases minérales, cristallines ou amorphes, en choisissant



À gauche : *Festoon of Fruits and Flowers* [1660-1670], Jan Davidsz. de Heem.

À droite : Microprélèvement et son analyse.

Source : Rijksmuseum, Pays-Bas

ARSENIC, POISON DES COULEURS

Qu'est devenu le jaune éclatant de *Festoon of Fruits and Flowers* ? Les scientifiques se sont demandé pourquoi cette couleur s'était ternie, notamment le jaune du citron que l'on voit au centre. En analysant un échantillon (image en haut à droite), ils ont révélé, grâce à un balayage en spectroscopie de fluorescence [voir définition p. 17] de rayons X synchrotron [en bas à droite], la présence de composés d'altération comportant l'élément arsenic. En effet, pour obtenir du jaune, le peintre a utilisé un pigment d'origine minérale : l'orpiment. Or ce dernier est composé principalement de trisulfure d'arsenic, qui réagit à une exposition longue à la lumière en s'altérant en anhydride sulfureux et trioxyde d'arsenic, deux composés rendant la peinture cassante et blanchâtre.

l'énergie du faisceau appropriée selon l'élément chimique d'intérêt. Ces approches ont par exemple été employées sur des peintures pariétales produites de 40 000 à 10 000 ans avant notre ère. Un grand nombre de microéchantillons prélevés sur des sites majeurs (grottes de Lascaux, de Niaux, ou grotte d'Ekain en Espagne) ont été analysés par spectroscopie d'absorption X effectuée au seuil K du manganèse. Ainsi, les phases cristallographiques de pigments noirs, composés d'oxydes de manganèse et préparés à partir de charbon de bois ou de suie, ont pu être déterminées, révélant la diversité des préparations qui constituaient la palette des artistes préhistoriques.

COULEURS SOUS UV

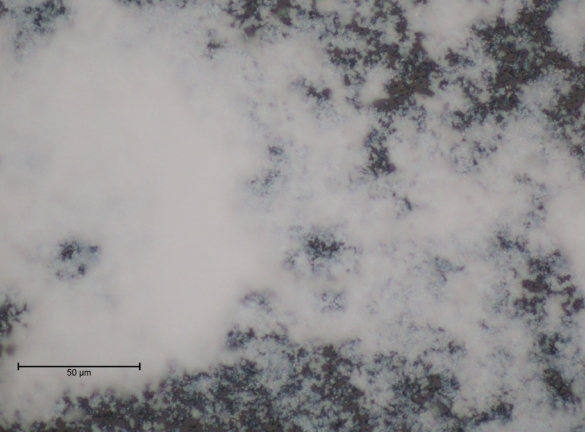
Caractériser l'hétérogénéité de composés, à priori « purs », comme des pigments d'artistes, peut également révéler des informations intéressantes sur les procédés de fabrication. C'est l'approche utilisée dans la gamme UV-visible pour sonder les propriétés de photoluminescence (voir définition p. 17) de pigments de types semiconducteurs, comme l'oxyde de zinc^[3]. Utilisé en pharmacie depuis l'Antiquité, introduit comme pigment à la fin du XVIII^e siècle, il faut attendre le milieu du XIX^e siècle pour que la production et la commercialisation du blanc de zinc (ZnO) se développe. Son processus de fabrication s'est complexifié en raison de son potentiel commercial. Ainsi, les paramètres physicochimiques d'un pigment, tels sa taille ou le taux d'impuretés, sont des témoins importants de son mode de fabrication et peuvent être exploités pour le caractériser et le dater plus finement. Ces questionnements ont motivé le développement d'une technique d'imagerie permettant de sonder la présence d'anomalies dans la structure cristalline des atomes composant l'oxyde de zinc, pour, sous irradiation de la gamme UV-visible, collecter des images d'émission de luminescence sur des zones de taille millimétrique et à une résolution spatiale de la taille d'un grain isolé de pigment (100 nm). Ainsi, ces données ont révélé la présence de « défauts cristallins » très localisés, pouvant être la signature de procédés de broyage, de chauffage ou des gisements de minerais utilisés dans la fabrication des pigments utilisés (voir ci-contre, image du bas).

En restauration et en conservation préventive, comprendre les processus d'altération des couches picturales afin de les inhiber ou les stabiliser est un enjeu majeur. Les modalités d'analyse disponibles au synchrotron permettent de sonder différentes caractéristiques de ces mélanges, dans toute leur complexité physicochimique. La haute sensibilité d'analyse et la possibilité de caractériser des zones de la taille d'un grain de pigment, grâce aux techniques synchrotron, permettent d'avoir accès à chacun des composants de ces mélanges complexes, dévoilant ainsi toute leur richesse.

Relier une observation visuelle de l'altération à la caractérisation du phénomène physicochimique nécessite très souvent une étude à une échelle spatiale inatteignable pour l'œil humain. L'explication de la décoloration du pigment « bleu de smalt » en est un exemple. Très largement utilisé entre le XVI^e et le XVIII^e siècle par des artistes tels que Véronèse et Murillo, ce pigment, composé d'un mélange de cobalt, de silice et de potasse, se décolore avec le temps, entraînant de fortes modifications de l'apparence des œuvres. Des mesures de spectroscopie d'absorption X, effectuées à des énergies correspondant au cobalt sur des zones de quelques micromètres carrés, ont montré que, dans les zones décolorées, le cobalt possède un environnement chimique modifié : il n'est plus entouré des 4 atomes d'oxygène habituels mais de 6. Ceux-ci remplacent des ions potassium, présents initialement dans le pigment mais qui ont migré ; un phénomène connu dans la dégradation des verres^[4].

QUAND L'ESPACE RÉVÈLE LE TEMPS QUI PASSE

Les mécanismes d'altération résultent d'une succession de réactions physicochimiques aux cinétiques variables. Les matériaux étudiés étant dans un état plus ou moins avancé de dégradation, corréler une information chimique ou structurale (ex : cristallinité) à une information de distribution spatiale peut permettre de différencier, par exemple, les composés présents lors de la réalisation de l'œuvre de ceux apparus par dégradation. L'espace devient révélateur du temps.

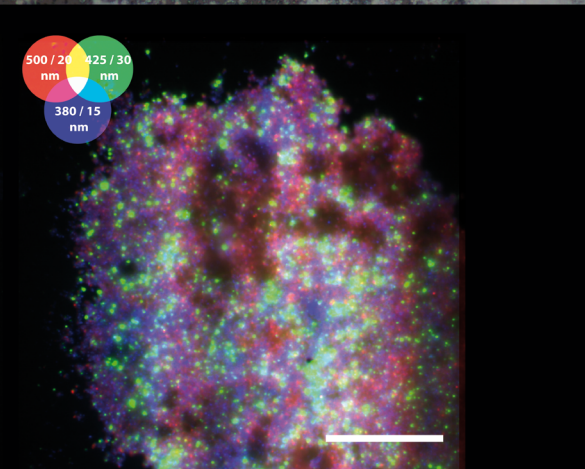


En haut : image en microscopie optique de particules de pigment d'oxyde de zinc.

© Mathieu Thoury

En bas : image en fausses couleurs, associant au rouge/vert/bleu les différentes lumières émises quand le pigment est excité par un rayonnement UV synchrotron. Ces émissions de lumière ont pour longueur d'onde : 380 nm \pm 15 nm [représenté en bleu] ; 425 nm \pm 30 nm [vert] ; 500 nm, \pm 20 nm [rouge].

© Mathieu Thoury et Loïc Bertrand



La réactivité de certains pigments notamment à la lumière pose un véritable problème de conservation. Parmi ces composés, l'orpiment jaune (As_2S_3), le réalgar rouge-orange (As_4S_4) et l'émeraude vert ($\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]_2 \cdot 3\text{Cu}[\text{AsO}_2]_2$) sont trois pigments à base d'arsenic connus pour leur réactivité photochimique. Afin de mieux comprendre leur altération, une étude a été menée pour localiser l'ensemble des espèces chimiques contenant des ions arsenic dans les couches picturales d'œuvres de Van Gogh, Rousseau et De Heem. La caractérisation de l'état d'oxydation des ions a été cartographiée par spectroscopie d'absorption X au seuil K de l'arsenic^[5].

Des composés d'altération contenant de l'arsenic ont été trouvés dans toutes les couches, du vernis jusqu'au support, démontrant leur mobilité et permettant l'élaboration d'une hypothèse quant à leur formation : le trioxyde d'arsenic est d'abord formé au contact de composants du liant, puis se dissout

avec l'humidité pour s'oxyder plus encore et former du penta-oxyde d'arsenic. Celui-ci, à son tour, réagit au contact d'éléments tels que le plomb et le calcium présents dans d'autres pigments, pour former des arseniates (AsO_4^{3-}), insolubles et donc stables (voir p. 7).

En mettant en évidence la forte mobilité des composés As et le rôle de l'eau dans la dégradation des pigments, cette étude permet d'alerter sur le risque des protocoles de restauration utilisant des solvants à base d'eau.

Les matériaux choisis pour obtenir un rendu esthétique particulier sont parfois peu compatibles avec une stabilité de l'œuvre à long terme. Ainsi, certaines œuvres de Vincent Van Gogh et d'Henri Matisse ont aujourd'hui une apparence bien différente de celle voulue par l'artiste, comme c'est le cas pour *Le Bonheur de*

vivre de Matisse, tableau de la période fauviste. De premières analyses menées *in situ*, avec une instrumentation portable utilisant des rayons X, ont montré que les zones du tableau dont les couleurs ont été altérées étaient composées initialement de jaune de cadmium. Puis, par spectroscopie d'absorption au seuil du cadmium réalisée avec des microfaisceaux X, l'obtention de cartographies a permis de visualiser des composés d'altération sur toute l'épaisseur de la couche du pigment^[6]. La présence de carbonate, d'oxalate et de sulfate de cadmium, concentrés dans la fine couche d'altération de couleur beige à la surface de l'œuvre, témoigne de manière certaine que ces composés n'étaient pas originellement contenus dans le jaune de cadmium. Le pigment a été modifié sous l'action de la lumière.

Les chercheurs ont alors pu proposer une reconstruction virtuelle de l'œuvre avec ses couleurs d'origine à partir de l'identification de la palette originale de l'artiste.

LES ŒUVRES INVISIBLES

La visualisation de l'interaction entre les photons et la matière à l'échelle centimétrique fournit également des résultats surprenants. En exploitant la capacité des photons X à pénétrer la matière (faisceau d'analyse irradiant l'œuvre) ou à en sortir (photons émis par les éléments des couches picturales réagissant au faisceau d'analyse), de nouvelles méthodes d'imagerie ont été développées pour sonder la présence d'œuvres cachées sous les couches superficielles de tableaux. L'optimisation de la technique vise cette fois à permettre de balayer, avec un faisceau X très intense, des zones de plusieurs dizaines de centimètres. Le temps d'enregistrement des données est bien plus court qu'avec un appareil de laboratoire. Ainsi, il devient possible d'enregistrer la distribution spatiale du rayonnement X émis par les constituants des différentes couches picturales et de recouvrer des motifs cachés.

Les premières analyses ont été effectuées sur un tableau de Van Gogh sur lequel des analyses en radiographie X avaient permis de distinguer un portrait sous-jacent^[7]. 90 000 mesures de fluorescence

ont été faites avec un faisceau X de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ de section. En sélectionnant les photons émis, entre autres, par les éléments Zn, Pb et Hg, des zones sous-jacentes composées de blanc de plomb (PbCO_3), de blanc de zinc (ZnO) et de vermillon (HgS) ont été révélées, permettant une reconstitution virtuelle en couleur de l'œuvre cachée.

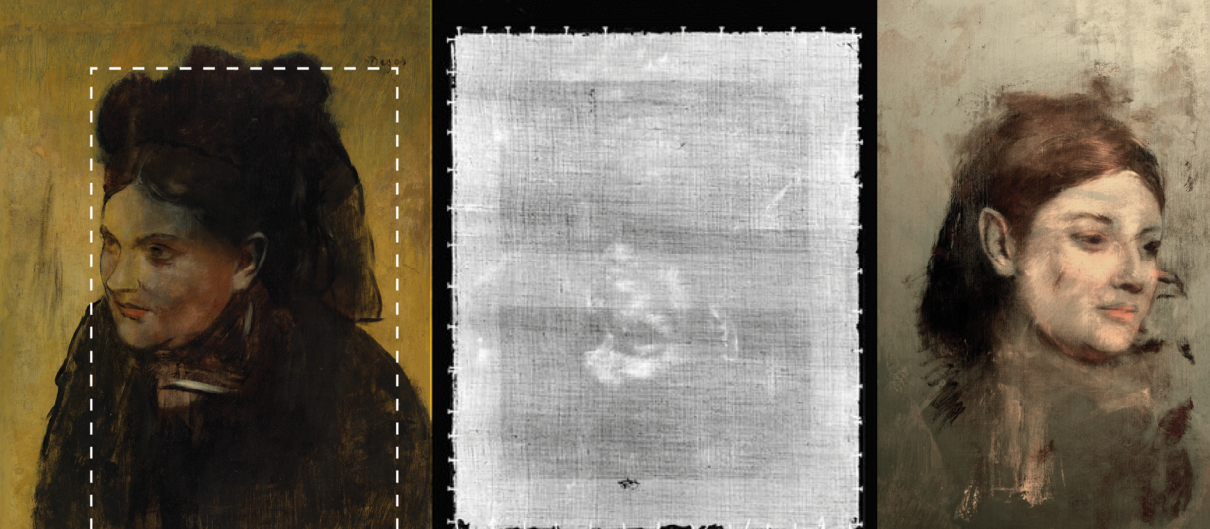
Le développement récent de méthodes à balayage rapide a considérablement augmenté les taux de collecte des données, permettant d'analyser une zone significative d'une peinture à des résolutions de quelques dizaines de micromètres. Ainsi, l'analyse d'une œuvre d'Edgar Degas (voir images ci-contre) par balayage (spectroscopie de fluorescence X) avec un faisceau de $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ a permis d'enregistrer une image de 31,6 mégapixels de l'œuvre sous-jacente [zone scannée de $42 \times 27 \text{cm}^2$]^[8].

Il s'agit donc de techniques de pointe pour recenser des œuvres « disparues » ou l'évolution stylistique des peintres et leur propension, par choix ou par nécessité, à peindre de nouvelles œuvres sur des anciennes.

La connaissance des techniques picturales et des processus d'altération des matériaux d'artiste a beaucoup progressé grâce aux possibilités analytiques offertes par les synchrotrons. À l'inverse, dans le contexte de travaux de recherche en conservation, restauration ou étude des techniques artistiques, utiliser l'hétérogénéité des matériaux anciens pour en apprendre davantage sur leur histoire est un véritable moteur pour développer de nouvelles modalités d'analyse adaptées. Celles-ci pourront ensuite être appliquées à bien d'autres domaines de recherche que celui des matériaux anciens.

Mathieu Thoury,
scientifique au laboratoire IPANEMA
[CNRS, ministère de la Culture, UVSQ]

- [1] N. Salvado *et al.*, *J. Synchrotron Rad.*, 2002.
- [2] I. Reiche & E. Chalmin, *Chimie et Archéométrie*, 2014.
- [3] L. Bertrand *et al.*, *Analyst*, 2013.
- [4] L. Robinet *et al.*, *Anal. Chem.*, 2011.
- [5] K. Keune *et al.*, *Her. Sci.*, 2016.
- [6] E. Pouyet, *App Phys A Sci Mat Proc*, 2016.
- [7] J. Dik *et al.*, *An. Chem.*, 2008.
- [8] N. Thurirowgood *et al.*, *Sci. Reports*, 2016.



À gauche : *Portrait de femme*
[1876-1880], Edgar Degas,
huile sur toile, 46,3 x 38,2 cm.

Au milieu : radiographie
du tableau.

© National Gallery of Victoria, Melbourne.

À droite : reconstitution
du portrait caché.

© David Thurrowgood
and Saul Thurrowgood

LA TOILE AUX DEUX VISAGES

En 2016, une équipe de chercheurs a rendu publiques l'étude et la reconstitution d'un portrait caché sur une toile d'Edgard Degas (1834-1917). C'est « sous » *Portrait de femme*, une huile sur toile peinte vers 1876-1880 par Edgar Degas lui-même, qu'a été révélé un autre visage. Depuis le début du siècle, on supposait qu'un autre dessin figurait sous la toile connue. En effet, les pigments s'altérant avec le temps, des traces sombres apparaissaient, comme on le voit sur l'image du tableau ci-dessus à gauche. La zone en pointillés blancs a été analysée en spectroscopie de fluorescence de rayons X synchrotron, par balayage, donnant la radiographie de rayons X [image du milieu]. Le portrait sous-jacent est orienté de 180 degrés par rapport au portrait visible. Enfin, à partir de la distribution spatiale des éléments chimiques, une représentation du portrait caché a été proposée. Pour ce faire, les scientifiques ont tout d'abord identifié les pigments utilisés par l'artiste, en se basant sur la présence ou l'association d'éléments chimiques qui leur sont propres. L'interprétation des couleurs découle ensuite de la présence des différents pigments.