

# L'altération des pigments au plomb

## Étude du minium et de sa possible reconversion

Sébastien Aze, Vincent Detalle, Jean-Marc Vallet et Nathalie Pingaud

### Résumé

L'altération des pigments utilisés en peinture murale a été décrite depuis des siècles dans la littérature spécialisée. Cependant, cet aspect reste relativement mal compris, car les mécanismes de transformation sont souvent lents, les conditions d'applications originales mal connues et les vieillissements artificiels ne permettent pas toujours de rendre compte de la réalité. Cet article présente le cas des pigments au plomb et plus spécifiquement celui de l'altération du minium ( $Pb_3O_4$ ). L'évolution chromatique de ce pigment a été suivie après application sur des murs en fonction de différents types de préparation (fresque, badigeon à la chaux, détrempe à la colle animale) qui ont subi un vieillissement naturel depuis une trentaine d'années. Les résultats indiquent de fortes disparités en fonction des techniques d'application de la peinture et permettent de mieux appréhender les mécanismes de transformation. Par ailleurs, des premiers essais de reconversion du minium altéré ainsi formé (c'est-à-dire retransformation de la plattnérite en minium par action thermique par usage d'un laser) permettent d'envisager des solutions de traitement.

### Mots-clés

**Minium, noircissement, plattnérite, peinture murale, restauration par laser.**

### Abstract

**Lead pigment's weathering: study of the red lead and its reversion feasibility**

The weathering of pigments has been described for a long time in literature. However the mechanism of transformation is always under investigation due to the low evolution of the alteration and initial conditions. This study focuses on the lead pigment problematic and more specifically on red lead ( $Pb_3O_4$ ) alteration. Natural ageing of red lead in mural paintings was studied for thirty years following different wall paintings application techniques. The results are widely dependent on the painting applications techniques allowing to obtain a better understanding of transformation mechanism of the red lead pigment. Moreover, the possibility of minium pigment reversion is presented and the first test are evoked.

### Keywords

**Red lead, darkening, plattnerite, mural paintings, restoration by laser.**

La conservation des œuvres peintes, quelle que soit leur époque de réalisation – 25 000-33 000 BP<sup>(1)</sup> dans le cas de la grotte Chauvet [1], 1240 av. J.-C. sur le tombeau de Néfertari, XII<sup>e</sup> siècle à Saint-Savin sur Gartempe (classé au patrimoine mondial de l'UNESCO), XX<sup>e</sup> siècle en la chapelle Sainte-Blaise des Simples à Milly-la-Forêt (peinture murale réalisée par Jean Cocteau afin de sauver l'église de la destruction) –, pose souvent de réels problèmes et le conservateur se retrouve face à de nombreuses altérations du support ou de la couche picturale qui dépendent souvent de la technique de peinture utilisée.

Il est clair que la nature des matériaux employés autant que leur mise en œuvre jouent un rôle dans l'évolution ultérieure de la peinture. Ainsi, des matériaux par nature fragiles se détérioreront plus rapidement, et l'utilisation, lors de l'exécution de l'œuvre, de matériaux composites pourra accentuer les dégradations, du fait de leur possible différence d'évolution. Parmi ces altérations, celle des pigments est particulièrement problématique car si le matériau nous parvient, son aspect chromatique peut avoir changé, ce qui induit une perception de l'œuvre qui peut être tout à fait perturbée, modifiant non seulement son esthétique mais aussi son sens.

Certains pigments sont aujourd'hui bien connus pour leur modification au cours du temps en fonction de la technique de mise en œuvre. Parmi les pigments naturels, certains se révèlent plus stables que d'autres : ainsi, alors que les ocres montrent une bonne durabilité chromatique, la terre verte

noircit et devient pulvérulente, le cinabre se transforme et noircit dans certaines conditions, le smalt (verre au cobalt apparu avant le XVI<sup>e</sup> siècle, souvent employé à fresque\*) brunit lui aussi en présence de certaines huiles et l'azurite peut se transformer en passant du bleu au vert. Les pigments à base de plomb sont nombreux et leur utilisation fut importante dès l'Antiquité. Ils présentent des couleurs différentes suivant le degré d'oxydation du métal et sont eux aussi connus pour leur capacité à évoluer en faisant apparaître des modifications de couleur telles que blanchiments, brunissements, noircissements (*figure 1*) ou passage au gris.

Évidemment, ces altérations sont le fruit de facteurs externes ou internes qui, en se combinant, auront une influence directe ou indirecte sur le vieillissement naturel de la peinture et sur son comportement vis-à-vis de conditions environnementales, comme les variations de température ou d'humidité. Si la nature de certains matériaux permet *a priori* de prévoir une plus ou moins grande stabilité pour la peinture, l'effet de leur mise en œuvre dans différentes combinaisons entre eux ou selon différentes techniques est plus difficile à apprécier.

Il est cependant nécessaire de bien connaître ces mécanismes d'altération, à la fois pour identifier correctement les pigments utilisés, mais aussi pour tenter d'en assurer une meilleure conservation. Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés principalement au cas des pigments au plomb, et plus spécifiquement aux aspects de vieillissement du minium et à sa possible reconversion par laser.



Figure 1 - L'ange à la colonne de feu (abbaye de Saint-Savin sur Gartempe, XII<sup>e</sup> s. France). Altération du minium (rouge,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) des flammes en plattnérite (noir,  $\beta\text{-PbO}_2$ ).

## Cas du minium

### Les altérations

#### Blanchiment

Le blanchiment du minium dans les œuvres picturales n'a pas fait l'objet d'études approfondies, vraisemblablement du fait que ce phénomène se distingue difficilement car il est souvent associé au ternissement (usure mécanique, transformation) des couleurs avec le temps. Il peut être lié à l'accumulation de poussières ou à la cristallisation de sels à la surface de la couche picturale. Quelques travaux récents ont cependant mis en évidence la transformation du minium en espèces incolores telles que carbonates (cérusite, hydrocérusite) ou sulfates (anglésite) [2-3]. Ces transformations pourraient expliquer le blanchiment du minium observé dans de rares cas en peinture murale [4].

#### Noircissement

Le phénomène de noircissement du minium a été évoqué dès le Moyen-Âge, notamment par Cennino Cennini qui en déconseille l'utilisation pour les peintures à fresque\* [5]. Malgré ces recommandations, le minium a été largement utilisé sur tous supports, tels que des peintures murales [6-7], des enluminures de manuscrits [8] ou des peintures sur toile [9]. De multiples cas de noircissement ont été constatés, et attribués à la transformation du minium en phases secondaires [9]. Dans certains cas, des analyses ont mis en évidence la présence de plattnérite ( $\beta\text{-PbO}_2$ ) dans les zones noircies [7]. D'autre part, il faut noter la possibilité de réaction du plomb avec le soufre qui peut conduire à la formation de la galène ( $\text{PbS}$ ) de couleur noire.

Le mécanisme de transformation du minium en plattnérite est généralement décrit comme un processus oxydatif [10], influencé par un grand nombre de paramètres. Parmi les facteurs intrinsèques à l'œuvre pouvant influencer sur cette transformation, on peut citer le mode de préparation du

## Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**Badigeon** : technique dérivée de la fresque, consistant à appliquer sur enduit sec le pigment mélangé à un lait de chaux.

**Détrempe** : les pigments sont mélangés avant application avec un liant organique (colle de peau, jaune d'œuf...).

**Fluence** : densité surfacique d'énergie ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) apportée par

$$\text{l'irradiation laser} : F = \int \frac{P}{S} . dt.$$

**Fresque** : technique de peinture basée sur l'application directe des pigments délayés à l'eau à même l'enduit à base de chaux. La carbonatation de la chaux par interaction avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique produit des cristaux de calcite, qui piègent les grains de pigment dans une couche solide et résistante.

**Rehaut** : retouche d'un ton clair pour faire ressortir un élément pictural.

pigment [11] et la technique picturale [12]. La nature et la cinétique d'apparition des phases d'altération dépendent également de facteurs environnementaux, tels que l'humidité, la lumière ou la présence de polluants atmosphériques. La contamination des peintures par des micro-organismes (bactéries, champignons) pourrait également jouer un rôle dans le processus de dégradation [13].

## Les composés inorganiques du plomb

Les composés inorganiques du plomb présentent une grande variété de colorations, fonctions de l'état de valence (+ 2 ou + 4) et de l'environnement chimique local du plomb qui varie avec la technique de peinture, ainsi que de la structure cristalline du composé. Le plomb forme avec l'oxygène de nombreux composés cristallisés, depuis les monoxydes  $\alpha$ - et  $\beta$ - $\text{PbO}$  (respectivement litharge et massicot), jusqu'aux dioxydes  $\alpha$ - et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  (respectivement scrutinyte et plattnérite). Entre ces extrêmes, on compte différents oxydes à valence mixte, tels que  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , et des composés non stœchiométriques dont la composition Pb/O peut varier entre 1,33 et 1,57 (figure 2). En fonction de la stœchiométrie Pb/O, les différents oxydes ont une couleur allant du jaune pâle (massicot) au noir (plattnérite). Avec le soufre, le plomb forme par exemple la galène (sulfure  $\text{PbS}$ , de couleur noire) et l'anglésite (sulfate  $\text{PbSO}_4$ , incolore). Les carbonates plus ou moins hydratés (hydrocérusite  $2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$ ; cérusite  $\text{PbCO}_3$ ) sont généralement incolores.

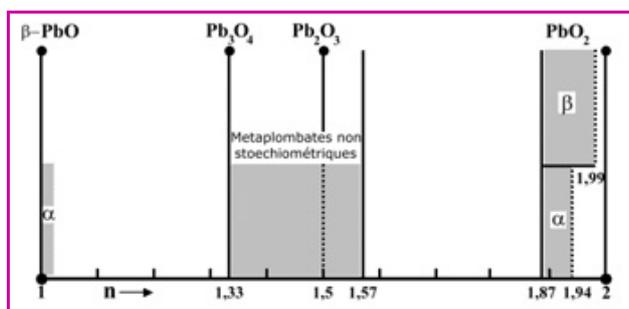


Figure 2 - Diagramme de composition du système Pb-O illustrant les domaines d'existence des oxydes  $\text{PbO}_n$  ( $1 \leq n < 2$ ), d'après [17].

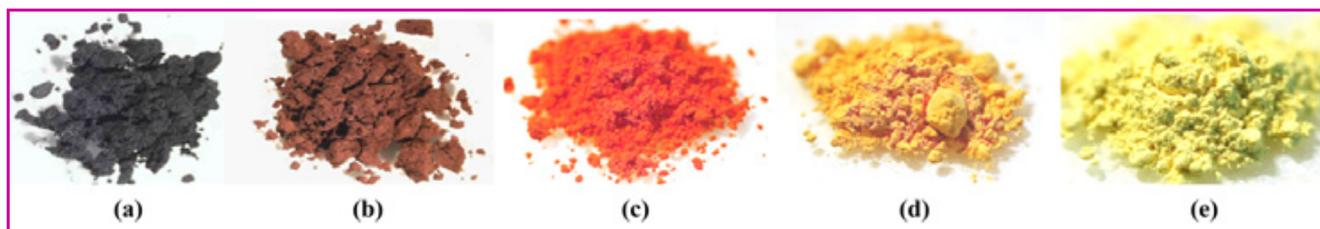


Figure 3 - Les principaux oxydes de plomb obtenus par traitement thermique de la plattnérite  $\beta\text{-PbO}_2$ .  
(a) : sesquioxyde  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  (b,  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ) ; minium  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (c,  $T = 375\text{ }^\circ\text{C}$ ) ; litharge  $\alpha\text{-PbO}$  (d,  $T < 589\text{ }^\circ\text{C}$ ) ; massicot  $\beta\text{-PbO}$  (e,  $T > 589\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Les différents oxydes peuvent être obtenus par un traitement thermique de la plattnérite ( $\beta\text{-PbO}_2$ ), se manifestant par des pertes successives d'oxygène à des températures bien définies (figure 3). L'éventail d'espèces au plomb permet d'entrevoir la variété des réactions de transformation possibles en fonction de l'environnement chimique.

Par ailleurs, le minium est obtenu par cuisson du blanc de plomb ou de la litharge. Des conditions de cuisson mal maîtrisées se traduisent par la présence dans le produit final de résidus de litharge ( $\alpha\text{-PbO}$ ) ou, en cas de cuisson à température excessive, de massicot ( $\beta\text{-PbO}$ ). La composition réelle du minium doit donc être prise en considération pour des études visant à comprendre les mécanismes de transformation de celui-ci.



Figure 4 - Vue générale des murs expérimentaux (CSTB-LRMH).

## Étude du vieillissement naturel par modélisation expérimentale

En 1977, le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) a entrepris l'étude des différentes altérations susceptibles d'affecter les peintures murales. Des peintures expérimentales ont été réalisées selon différentes techniques picturales (fresque\*, badigeon\* à la chaux, détrempe\* à la colle animale...) sur des supports muraux préalablement enduits, conformément aux méthodes traditionnelles. Les murs ont été réalisés en milieu extérieur sous abri dans le parc du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) à Champs-sur-Marne (figure 4), avec pour certains la contrainte supplémentaire liée à des remontées capillaires provoquées, grâce à la présence d'une réserve d'eau au bas des murs. Les pigments (ocre jaune, ocre rouge, terre verte, minium) ont été choisis pour leur usage fréquent dans les œuvres du patrimoine. Le but de cette mise en œuvre était de suivre aussi longtemps que

possible l'évolution de ces murs en vieillissement naturel de façon à observer les évolutions et transformations.

Les surfaces peintes au minium ont rapidement montré des altérations chromatiques (brunissement, puis noircissement). Des échantillons de matière picturale, prélevés en juin 2005 dans des zones caractéristiques, ont été étudiés à l'aide de techniques complémentaires d'observation et d'analyse (tableau I). L'étude des altérations a plus particulièrement porté sur le mur 24 et les zones « à fresque », sur lait de chaux et à la détrempe. Des prélèvements ont été effectués dans les parties hautes et centrales des bandes, puis analysés.

La figure 5 présente les photographies des bandes de minium appliquées « à fresque » et sur lait de chaux frais, isolées du reste du mur afin de permettre une comparaison plus aisée des évolutions relatives des bandes à différentes périodes. Les clichés ont été réalisés en 1981, 1984, 1998 et 2005 pour le mur 21 et en 1981, 1984 et 2005 pour le mur 24. Ne sont présentées ici que les bandes de minium préparées

Tableau I - Méthodes d'observation et d'analyse employées pour caractériser les microprélèvements de matière picturale.

Méthode	Système employé	Type d'information	Résolution d'analyse
Microscopie photonique	Olympus BX60	Visuelle	$\approx 0,5\ \mu\text{m}$
Diffraction de rayons X/mode focalisé	Philips X'Pert Pro	Cristallographique	$\approx 150\ \mu\text{m}$
Microspectrométrie Raman	Jobin Yvon T64000 Renishaw InVia	Cristallographique/Moléculaire	3-80 $\mu\text{m}$
Microscopie électronique à balayage/ Spectroscopie EDS	Jeol 6320F	Texture/Densité atomique/ Analyse élémentaire	15 Å
Microsonde électronique à dispersion de longueur d'onde	Cameca SX100	Analyse élémentaire	5 $\mu\text{m}$
Microscopie électronique à transmission	Jeol 2000FX	Texture/Cristallographique	3 Å

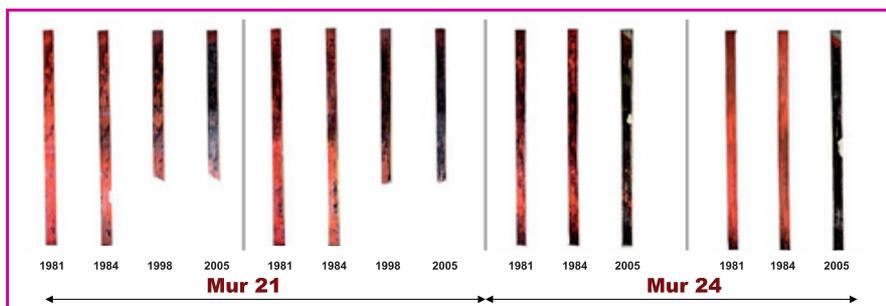


Figure 5 - Évolution du noircissement du minium au cours du temps (1977-2005) sur les murs 21 et 24 supports de la technique « à fresque » et par application du pigment à l'eau sur enduit frais.

selon la méthode « à fresque » et par application à l'eau sur enduit frais. Les bandes réalisées à la détrempe et sur enduit sec remouillé, du fait soit de l'absence de différence visible à l'œil nu, soit de la répartition erratique des altérations observées, ne montrent pas d'évolutions significatives.

D'après les observations initiales, l'altération chromatique démarre, quelle que soit la technique, par la formation de taches brunes sur la surface. Ce brunissement passe à un noircissement et ceci très rapidement après l'application, car les taches sont observables moins de quatre ans après la réalisation des peintures murales. Le développement de l'altération se développe de façon centrifuge par rapport à des zones initiales ponctuelles noircies très rapidement.

Par ailleurs, l'évolution des bandes sur vingt-quatre ans montre que les zones centrales et la partie haute de chaque bande restent le plus longtemps claires ainsi que les zones basses, à l'exception des dix premiers centimètres. Cette zone centrale est plus importante en taille pour la fresque que pour la technique sur lait de chaux frais. Enfin, on observe que le noircissement se développe plus rapidement sur la bande réalisée au lait de chaux frais (surface noire importante dès 1981) que sur celle réalisée « à fresque » (qui subira ensuite une accélération du processus entre 1998 et 2005).

Il est à noter que les observations faites aujourd'hui montrent que de faibles restes de peinture rouge sont encore visibles à la surface de la bande préparée au lait de chaux, alors que celle « à fresque » en présente peu ou pas, et qu'elles apparaissent plutôt roses (mélange de minium et de plattnérite).

Ces observations conduisent à émettre des hypothèses sur le processus de noircissement lié à l'environnement. Les parties hautes sont protégées par le toit de la structure. Par ailleurs, se trouvant à l'extrémité des bandes, elles ont pu être plus ventilées et donc sécher plus rapidement après leur réalisation. De plus, les parties basses des murs, sujettes à une humidité plus importante et plus constante, ont sans doute séché plus

lentement, induisant un ralentissement de la réaction de carbonatation de la chaux du support, et présentent *a contrario* une altération plus importante dès 1981.

De plus, lorsque le pigment est enrobé par un liant (liant protéique dans la technique à la détrempe), il montre peu d'altération chromatique. Cette observation avait déjà été faite sur des décors du patrimoine marocain utilisant un liant à l'huile [14]. L'utilisation de ces techniques (liant huileux ou protéique) joue donc un rôle de « protection » de ce pigment,

l'isolant très certainement des espèces chimiques susceptibles de le faire évoluer. Ce résultat tend à favoriser l'hypothèse suivante : l'humidité et le temps de séchage sont des facteurs prépondérants dans l'initiation du ou des mécanismes de transformation du minium.

Ces observations confirment donc que le mécanisme d'altération du minium, déjà observé par Cennini lorsque le minium est appliqué « à fresque » et prêt à subir la carbonatation, se produit assez tôt après l'application. Cependant, la cinétique des phénomènes observés est relativement lente et il est probable que les pigments continuent d'évoluer plus de vingt-neuf ans après leur application.

L'analyse de surface des couches brunes et noires des échantillons montre la présence de plattnérite (confirmée par les spectres de diffraction X), majoritaire, et de quantités plus faibles de gypse. Des cristaux d'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ), incolores sous loupe binoculaire, sont aussi présents en surface des échantillons.

L'observation et l'analyse des coupes stratigraphiques permettent d'étudier le développement de l'altération en profondeur. La figure 6 présente un tableau récapitulatif où apparaissent pour chaque coupe : la photographie de l'échelle avant inclusion obtenue sous loupe binoculaire, la

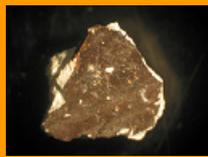
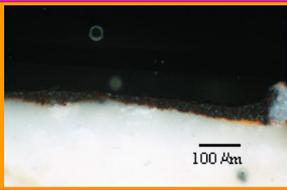
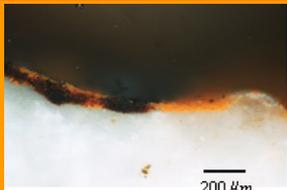
Échantillon	Description	Coupe stratigraphique	Observation optique et analyse DRX
	Lait de chaux – zone altérée <b>Mur 24, bande 2, noir</b>		Plattnérite composé majoritaire Minium (tous les pics présents) Présence de calcite et quartz
	Lait de chaux – zone altérée et non altérée sur même échantillon <b>Mur 24, bande 2, rouge et noir</b>		Plattnérite et minium composés majoritaires Présence de calcite et quartz
	Colle protéique Pas d'altération observée <b>Mur 24, bande 4, rouge</b>		Minium composé majoritaire Présence de quartz Absence des pics de plattnérite et de calcite

Figure 6 - Synthèse des descriptions des échantillons, coupes stratigraphiques et analyses par DRX, obtenues sur les échantillons provenant des zones non altérées et altérées des bandes « à fresque », sur lait de chaux frais du mur 24.

coupe stratigraphique observée sous microscope optique et les informations déduites des diffractogrammes des surfaces correspondantes.

Si l'on étudie le haut de la bande de la zone préparée à fresque qui est restée non altérée tout au moins visuellement, les coupes stratigraphiques réalisées mettent en évidence les grains de minium qui pénètrent dans la masse de l'enduit, ce qui est caractéristique de cette mise en œuvre. Le spectre de diffraction X obtenu laisse apparaître, outre l'ensemble des pics de diffraction du minium et du support (calcite et quartz), les pics principaux de la plattnérite. Étant donné que la plattnérite apparaît en limite de détection, on peut estimer que sa concentration est de l'ordre de 1 % en masse. Malgré une teinte qui ne semble pas altérée, une partie du minium est donc tout de même transformée car les pics principaux de diffraction X de la plattnérite sont présents. On note également quelques pics de diffraction correspondant à l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ), minéral blanc présent en surface. Dans les zones noircies qui paraissent visuellement homogènes, le minium semble avoir totalement disparu, au vu de la présence quasi exclusive de plattnérite (de faibles traces de quartz et de calcite sont aussi présentes).

Dans le cas de l'étude des échantillons issus de la préparation au lait de chaux du mur 24, les zones non altérées et altérées présentent des caractéristiques proches, en termes de composition, de celles de la préparation « à fresque ». Visuellement, les couches semblent elles aussi relativement homogènes. La coupe présentant la zone noire montre des restes importants de coloration orange caractéristiques du minium à l'interface enduit/pigment, ce qui est confirmé par l'analyse DRX. Par contre, on ne trouve plus de trace d'anglésite.

La coupe, à l'interface zone altérée/zone non altérée, présente en fait une succession de zones rouges et noires : on peut supposer que ces îlots de plattnérite vont continuer de s'étendre dans le matériau.

Finalement, l'étude des coupes montre que la transformation du minium en plattnérite observée en surface se développe aussi dans la masse du matériau.

Enfin, l'observation microscopique de l'échantillon issu du mur préparé à la détrempe confirme l'effet de protection observé lors de l'analyse visuelle des bandes : le minium n'est pas altéré, ce qui est confirmé par analyse DRX (absence totale de calcite, de plattnérite et d'anglésite).

Les informations recueillies sur les murs montrent donc qu'une évolution importante du minium en plattnérite se produit, vraisemblablement par un mécanisme de disproportionnement<sup>(2)</sup>, selon certaines conditions d'application.

Ces investigations ont mis en évidence la complexité des processus physico-chimiques se produisant lors de l'altération de la couche picturale. Hormis la transformation du pigment en plattnérite, à l'origine du noircissement, les analyses ont montré la présence de phases secondaires incolores (cérusite, anglésite) responsable d'un blanchiment initial de la couche picturale.

La caractérisation chimique et microstructurale des phases d'altération a démontré l'influence du mode de préparation du minium sur le processus de transformation du pigment. Comme nous l'avons vu, des composés résiduels de litharge ( $\alpha\text{-PbO}$ ) ou de massicot ( $\beta\text{-PbO}$ ) peuvent être présents dans le pigment s'il est mal purifié. Ces composés sont notablement plus réactifs que le minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), notamment en milieu acide dilué ou en milieu alcalin. Leur

présence dans les conditions initiales pourrait contribuer à l'évolution ultérieure du minium.

## Vers la reconversion du minium noirci

La grande majorité des travaux mentionnant le noircissement du minium a mis en évidence la transformation du pigment en plattnérite. Si des méthodes de restauration par des procédés chimiques sont parfois utilisées pour traiter le blanc de plomb noirci (voir encadré 1), aucune technique spécifique n'a été proposée pour restaurer les peintures présentant un noircissement du minium. De fait, la définition d'un protocole de restauration se heurte d'une part à la méconnaissance des mécanismes d'altération, et d'autre part à la complexité de la chimie des composés du plomb susceptibles de se former sous l'effet de traitements conventionnels.

Cependant, la transformation  $\beta\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4$ , initiée vers 375 °C, peut être réalisée par une irradiation laser [15]. Les paramètres d'irradiation, tels que la longueur d'onde et de la densité surfacique d'énergie du laser (fluence\*), sont les

### Encadré 1

#### La restauration du blanc de plomb noirci

Le blanc de plomb est un mélange de carbonates de plomb (cérusite :  $\text{PbCO}_3$  ; hydrocérusite :  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) utilisé comme pigment depuis l'Antiquité. Déconseillé par les traités anciens (Cennini), mais cependant utilisé en peinture murale, il a aussi été largement employé dans les arts graphiques, notamment pour la réalisation de rehauts\*. La sulfuration du blanc de plomb en présence de  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  entraîne souvent la formation de galène ( $\text{PbS}$ ), de couleur grise à noire. Des méthodes de restauration ont été employées pour restituer la couleur d'origine, grâce à l'application de solutions ou de gels à base de peroxyde d'hydrogène [18]. L'oxydation de la galène produit alors l'anglésite ( $\text{PbSO}_4$ ), de couleur blanche (voir figure). Cette méthode, principalement employée dans le domaine des arts graphiques, pose le problème de la fragilisation du support (réaction entre la calcite et le peroxyde), et exclut notamment son application au traitement des peintures murales [19].



Femme debout drapée, dessin sur papier (encre noire, rehauts au blanc de plomb) attribué à Girolamo da Carpi, ~ 1550, avant et après restauration du blanc de plomb par un traitement au gel de peroxyde d'hydrogène. © McFarland 1997.

## Encadré 2

### La reconversion du minium par irradiation laser continue

L'étude de prélèvements de matière picturale provenant des murs expérimentaux du LRMH a été menée notamment par microspectrométrie Raman, qui utilise une source laser focalisée à travers l'objectif d'un microscope. Cette technique a été détournée de sa fonction pour évaluer les effets de l'irradiation laser sur la plattnérite.

Après des tests sur poudre, les essais ont été menés pour étudier les possibilités de reconversion en minium de la couche de plattnérite présente sur les échantillons. Avec les paramètres d'irradiation choisis (longueur d'onde : 785 nm, puissance du laser : 120 mW, temps d'irradiation : 40 s), la surface irradiée présente une coloration hétérogène (figure a). Les analyses locales par microspectrométrie Raman (figure b) montrent que les zones rouge-orangé, majoritaires, sont effectivement composées de minium ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ), tandis que les zones noires sont toujours constituées de plattnérite ( $\beta\text{-PbO}_2$ ) et les zones jaunes de litharge ( $\alpha\text{-PbO}$ ). Cette hétérogénéité du traitement est due à un problème de focalisation du faisceau, fixée par le microscope, qui ne tient pas compte des variations de planéité (présence de « trous », surface non parfaitement horizontale).

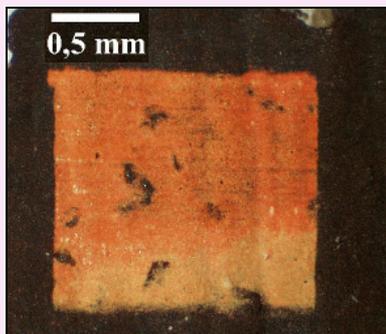


Figure a - Vue à la loupe binoculaire de la couche picturale après irradiation. La présence de massicot (en jaune) est due à la différence de focalisation du faisceau laser, et donc à une plus grande fluence sur certaines zones. Ceci entraîne une plus grande élévation de température.

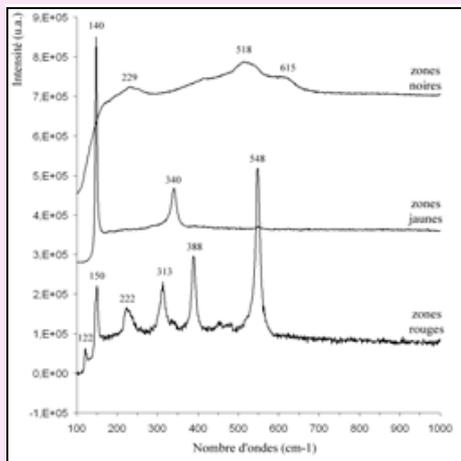


Figure b - Spectres Raman obtenus en surface de l'échantillon après irradiation laser, montrant la reconversion en minium dans les zones rouges, la permanence de la plattnérite dans les zones noires et la formation de litharge dans les zones jaunes.

principaux facteurs déterminant la composition du produit obtenu.

Dans une étude préliminaire [16], les conditions optimales d'irradiation de la couche picturale ont été évaluées à partir d'essais sur poudres et échantillons de peintures murales (voir encadré 2). Ces essais ont montré qu'il était possible de reconvertir en minium les surfaces partiellement ou totalement transformées en plattnérite.

## Conclusion

L'altération des pigments, bien qu'elle soit observée et décrite depuis longtemps, reste encore aujourd'hui mal comprise, en tout cas en ce qui concerne les conditions initiales qui engendrent une transformation ultérieure. Le cas des pigments au plomb représenté par le minium est tout à fait caractéristique. Aujourd'hui, nous devons répondre à des questions de conservation, mais aussi envisager le traitement de ces altérations, qui semble possible à travers la reconversion de la plattnérite en minium. Cependant, même si le traitement laser semble être efficace, il est indispensable de vérifier son innocuité à l'échelle des couches constitutives de la peinture murale, et plus particulièrement de la couche picturale dans toute son épaisseur. En effet, on peut s'interroger sur la tenue dans le temps d'une telle couche retransformée et il faudra s'assurer des conditions de transformation afin de ne pas réduire trop la plattnérite et de la transformer localement en massicot, ce qui modifierait la teinte du minium.

## Notes et références

- [1] BP : « before present », terminologie officielle pour les datations préhistoriques.
- [2] L'orthoplombate de plomb  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  est un composé à valence multiple dont la formule développée peut s'écrire  $(\text{Pb}^{\text{II}}\text{O})_2(\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2)$  (Terpstra H.J., De Groot R.A., Haas C., The electronic structure of the mixed valence compound  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1997**, 58(4), p. 561). La disproportionation de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  consiste en l'extraction du plomb divalent et la réorganisation des ions tétravalents menant à la cristallisation de  $\beta\text{-PbO}_2$ . Le plomb divalent peut être lessivé et/ou recombiné pour former des carbonates (cérusite) ou sulfates (anglésite) [10].
- [3] Valladas H., Clottes J., Geneste J.M., Garcia M.A., Arnold M., Cachier H., Tisnerat-Laborde N., Evolution of prehistoric cave art, *Nature*, **2001**, 413, p. 479.
- [4] Saunders D., Spring M., Higgitt C., Colour change in red lead containing paint films, *Proceedings of the XIII<sup>th</sup> ICOM triennial meeting*, Rio de Janeiro, **2002**, p. 455.
- [5] Aze S., Vallet J.-M., Baronnet A., Grauby O., The fading of red lead pigment in wall paintings: tracking the physico-chemical transformations by means of complementary micro-analysis techniques, *Eur. J. Mineral.*, **2006**, 18(6), p. 835.
- [6] Cather A., Howard H., St Gabriel's Chapel, Canterbury Cathedral - its technique, condition and environment reassessed, *Forschungsprojekt Wandmalerei-Schäden (Arbeitshefte zur Denkmalpflege in Niedersachsen 11)*, Hannover, **1994**, p. 141.
- [7] Thompson D.J. Jr., *The Craftsman's handbook: the Italian "Il libro dell'arte" Cennino d'Andrea Cennini*, traduction anglaise, Dover Publ., New York, **1960**.
- [8] Varone A., Bearat H., Pittori Romani al lavoro. Materiali, strumenti, tecniche: evidenze archeologiche e dati analitici di un recente scavo Pompeiano lungo via dell'Abbondanza (Reg. IX Ins. 12), *Roman wall paintings: Materials, technics, analysis and conservation*, *Proceedings of the International Workshop on Roman Wall Painting*, Fribourg, **1996**, p. 199.
- [9] Piqué F., Scientific examination of the sculptural polychromy of Cave 6, Yungang, China, Conservation of the ancient sites on the silk road, *Proceedings of International Conference on the Conservation of Grotto Sites organized by the Getty Conservation Institute, Dunhuang Academy, and Chinese National Institute of Cultural Property*, Dunhuang, Ed. N. Agnew, Los Angeles, **1993**.
- [10] Clark R.J.H., Gibbs P.J., Analysis of 16<sup>th</sup> century Qazwini manuscripts by Raman microscopy and remote laser Raman microscopy, *Journal of Archaeological Science*, **1998**, 25, p. 621.
- [11] Domenech-Carbó A., Domenech-Carbó M.T., Moya-Moreno M., Gimeno-Adelantado J.V., Bosch-Reig F., Identification of inorganic pigments from paintings and polychromed sculptures immobilized into polymer film

- electrodes by stripping differential pulse voltammetry, *Analytica Chimica Acta*, **2000**, 407, p. 275.
- [10] Cam D., Fan J., Antique Chinese paintings studied by LM, SEM and microanalysis, *Euro. Microsc. Anal.*, **2000**, 19-20.
- [11] Aze S., Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les œuvres du Patrimoine : Étude des altérations observées sur les peintures murales, thèse de doctorat de l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille 3, École Doctorale de Géosciences de l'Environnement, **2005**.
- [12] Morineau A., Stefanaggi M., Statistical approach to the problem of frescoes: the French experience, *J. Ital. Stat. Soc.*, **1995**, 4(1), p. 37.
- [13] Petushkova J.P., Lyalikova N.N., Microbiological degradation of lead-containing pigments in mural paintings, *Studies in Conservation*, **1986**, 31, p. 65.
- [14] Aze S., Vallet J.-M., Baronnet A., Grauby O., Bungalow of the Moulay Imlal's Berber favourite (Meknes, Morocco): study of the polychromy on wooden pillars, Rencontre internationale sur le Patrimoine architectural méditerranéen (RIPAM 2005), 26-28/09 2005, Meknès (Maroc), *Minbar Al Jamiaa n° 7, Actes de la RIPAM 2005*, Meknès, Maroc, **2007**, p. 247.
- [15] Burgio L., Clark R.J.H., Firth S., Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite (PbO<sub>2</sub>), of lead pigments and of their degradation products, *Analyst*, **2001**, 126, p. 222.
- [16] Aze S., Vallet J.-M., Detalle V., Pingaud N., Hugon P., Guivarc'h M., Grauby O., Baronnet A., Pomey M., Le noircissement du minium en peinture murale : compréhension des phénomènes d'altération et premiers essais de restauration sous faisceau laser, *Actes du Congrès de la SFILC « Couleur et temps : la couleur en conservation restauration »*, 22-23 juin **2006**, Paris.
- [17] Faivre R., Weiss R., Composés du plomb et de l'oxygène, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, tome VIII, 3<sup>e</sup> fascicule, Masson et Cie, **1963**, p. 469-803.

- [18] McFarland M.R., The whitening effects of peroxide gels on darkened lead white paint, *Proceedings of the 25<sup>th</sup> Annual Meeting of the American Institute for Conservation*, San Diego, CA, E.-U., **1997**.
- [19] Giovannoni S., Matteini M., Moles A., Studies and developments concerning the problems of altered lead pigments in wall paintings, *Studies in Conservation*, **1990**, 35, p. 21.



S. Aze

**Sébastien Aze** est post-doctorant et **Jean-Marc Vallet** est ingénieur de recherche au Centre Interrégional de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP), Marseille\*.



J.-M. Vallet

**Vincent Detalle** est ingénieur de recherche et **Nathalie Pingaud** est assistante ingénieur au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH), Champs-sur-Marne\*\*.

\* CICRP, 21 rue Guibal, 13003 Marseille.

Courriels : sebastien.aze@cicrp.fr, jean-marc.vallet@cicrp.fr

\*\* LRMH, 29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne.

Courriels : nathalie.pingaud@culture.gouv.fr,

vincent.detaille@culture.gouv.fr

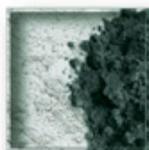


Materis est un des leaders de la chimie de spécialités pour la construction.

### Les 4 métiers de Materis



Adjuvants



Aluminates



Mortiers



Peintures

### Materis en chiffres

1,8 milliard d'euros de chiffre d'affaires / 8 000 collaborateurs dans plus de 50 pays  
85 sites industriels à travers le monde.

[www.materis.com](http://www.materis.com)