

Les ocres de Provence : de l'extraction à la toile

Florence Boulc'h et Virginie Hornebecq

Résumé

Les ocres de Provence offrent une palette de couleurs très riche, du jaune au violet, dues à la présence de pigments minéraux à base de fer. Ce travail s'inscrit dans un projet scientifique pour des étudiants de 1^{ère} année en sciences de la matière qui a pour but de les confronter à la pratique scientifique et à ses exigences. Cet article présente ainsi tout d'abord l'influence de la structure cristallographique/liaison chimique du pigment sur sa couleur en corrélant les résultats expérimentaux et bibliographiques. Le changement de couleur observé (du jaune au rouge) est dû à la transformation de la goethite $\text{FeO}(\text{OH})$ en hématite Fe_2O_3 , comme le montre la diffraction des rayons X. La différence de couleur de ces deux pigments est expliquée en considérant la nature de la liaison chimique ligand/métal pour chacun des composés et mise en évidence par spectroscopie visible. Puis la préparation de peintures à partir de pigments à base de fer est présentée à travers trois techniques parmi les plus utilisées : les techniques à l'eau, à l'huile et à l'œuf.

Mots-clés

Enseignement, JIREC 2008, ocres, pigments, structure, couleur, techniques de peinture.

Abstract

The ochres from Provence: from extraction to painting

Ochres from Provence display a wide range of colours spreading from yellow to violet. These colours are related to the presence of iron-based inorganic pigments. This work is a scientific project intended for first year students in sciences. Its major aim is to confront them to the scientific practice and to its requirements. Regarding these ochres, this paper first focussed on the relation between the colour of the iron-based inorganic pigments (yellow and red) and their crystallographic structure and chemical bonding. For this purpose, both experimental and bibliographic data are used. It results that the observed change of colour from yellow to red is due to the transformation of goethite $\text{FeO}(\text{OH})$ into hematite Fe_2O_3 , as evidenced by X-ray diffraction. The difference of colour between these two pigments is explained considering the chemical ligand/metal bond in the two compounds and this difference is evidenced by visible spectroscopy. In a last step, starting from these iron-based inorganic pigments (yellow, red, black (Fe_3O_4)), the preparation of painting is shown, using three techniques: water, oil and egg techniques.

Keywords

Teaching, JIREC 2008, ochres, pigments, crystallographic structure, colour, painting techniques.

Au cours de sa 1^{ère} année à l'Université de Provence, chaque étudiant inscrit dans son cursus un « projet scientifique » correspondant à une unité d'enseignement complète. Celle-ci est centrée sur un thème relevant d'une ou plusieurs des grandes disciplines scientifiques permettant de mettre en pratique les connaissances acquises dans l'enseignement secondaire. Cette rencontre avec les différentes facettes des disciplines scientifiques doit aider l'étudiant à mieux se situer dans son projet de formation et à préciser son orientation vers l'un des secteurs de la licence.

Dans ce contexte et dans le cadre de la richesse minérale de l'arrière-pays marseillais (*figure 1*), nous avons développé un projet scientifique nommé « les ocres de Provence, de l'extraction à la toile » (les ocres provenant essentiellement en France des carrières du Mont Vaucluse [1]).

L'ocre est une terre colorée par un pigment d'origine minérale à base de fer. Aucune autre famille de pigments minéraux ne conduit à une palette de couleurs aussi variée : selon la température de calcination des pigments, elle va du jaune à l'orange, au rouge et au violet. Dans ce contexte, nous avons étudié l'influence de la température sur la couleur du pigment jaune par diffraction des rayons X, par analyse thermogravimétrique et par spectroscopie visible afin de comprendre la relation liant la structure cristallographique à



Figure 1 - Le village de Roussillon (Vaucluse) et ses carrières d'ocres. Photos Jean Rouquerol.

la couleur des composés minéraux à base de fer. Tout au long de cette première partie, des notions fondamentales de physique et de chimie sont développées : introduction à la cristallographie, spectre de la lumière blanche, interaction matière/rayonnement, liaison chimique, etc., et des résultats bibliographiques portant sur des études similaires sont présentés.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressées à la préparation de peintures à partir des pigments à base de

fer en abordant trois des techniques les plus utilisées : les techniques à l'eau, à l'huile et à l'œuf.

Enfin, ce travail se termine par une réalisation artistique personnelle sur toile et par la visite de l'ancienne usine Mathieu à Roussillon afin de comprendre les mécanismes d'extraction des ocres.

Contextes historique et géologique du projet

Contexte historique



Figure 2 - Main négative et ponctuations en ocre rouge (Grotte de Pech-Merle, Lot) [1].

L'utilisation de l'ocre remonte au Paléolithique. Elle était alors broyée, probablement avec des galets plats, et délayée dans de l'eau ou dans certains corps gras. L'ocre pouvait ainsi être appliquée directement sur la peau, servir de peinture pour différents objets ou encore être associée à des rites funéraires. Elle était employée dans de nombreuses peintures pariétales comme en témoignent les grottes de Pech-Merle (figure 2). À l'Antiquité, les Égyptiens, les Mésopotamiens, les Grecs puis les Romains incorporaient l'ocre dans leurs peintures et maîtrisaient parfaitement les techniques de chauffage qui permettaient de modifier sa couleur. Au Moyen Âge, elle était employée au nord de la Loire pour réaliser des fresques murales dans de nombreux édifices religieux. Son utilisation apparaît de façon plus fréquente dans les édifices civils et religieux à partir du XVI^e siècle. À partir du XIX^e, l'ocre connaît de nouvelles utilisations en entrant dans la fabrication de peintures, badigeons et autres enduits. Cependant, de par sa nature argileuse, elle sert alors surtout dans l'industrie comme épaississant ou charge. Aujourd'hui, elle intervient uniquement dans les badigeons intérieurs et les enduits extérieurs des bâtiments en tant que colorant. La toxicité des pigments n'a pas été mise en évidence et leur stabilité chimique est remarquable. Ils sont inaltérables au cours du temps.

Contexte géologique

L'histoire géologique de l'ocre est complexe et comporte deux phases [2]. Tout d'abord, il faut imaginer qu'aux temps crétacés, la Provence était recouverte par la mer, sur le fond de laquelle s'accumulaient des matériaux venus du continent voisin, essentiellement des grains de quartz. Après cette phase de sédimentation, est apparue au fond des mers par contact avec l'eau, la glauconie, minéral vert à base de fer. Dans un second temps, à la suite des mouvements tectoniques, les dépôts marins du Crétacé inférieur ont été soulevés et sont parvenus à l'émergence. Un nouveau continent était né. Il a aussitôt subi de sévères conditions climatiques de type tropical équatorial qui ont provoqué

d'intenses altérations aboutissant à la dissolution de la plupart des minéraux des roches marines originelles, dont la glauconie. Cette dernière en se dissolvant a entraîné l'apparition de la goethite. Parallèlement, les altérations avaient entraîné la cristallisation de la kaolinite. Ainsi, les divers faciès des carrières d'ocres sont hiérarchisés suivant une suite verticale précise :

- à la base du profil, se trouvent les roches mères vertes glauconieuses ;
- ensuite, se superposent les divers faciès colorés des sables ocreux ;
- ces derniers sont surmontés par les sables blancs siliceux kaoliniques ;
- au sommet, se profilent les cuirasses : lentilles quartzitiques blanches.

Étude des relations entre la structure/liaison chimique et la couleur de pigments à base de fer

Partie expérimentale

Traitement thermique du pigment jaune à base de fer

Le pigment est chauffé sous air à 300 °C pendant 2 h, la montée et la descente en température étant de 10 K.min⁻¹. Les masses ont été mesurées avant et après chauffage du pigment.

Analyse structurale par diffraction des rayons X

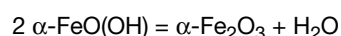
Pour chacun des composés, soit brut, soit traité thermiquement, le mode $\theta - 2\theta$ est utilisé avec un pas angulaire de 0,1° et un temps de comptage de 1 s. L'enregistrement est effectué sur un domaine angulaire de 15 à 70°. La structure et la composition chimique des pigments sont déterminées à l'aide des bases de données⁽¹⁾, notamment pour la goethite FeO(OH), l'hématite Fe₂O₃ et la maghémite Fe₂O₃.

Analyse colorimétrique par spectroscopie visible en réflexion diffuse

Les spectres d'absorption des pigments ont été enregistrés dans le domaine 400-800 nm.

Résultats et discussion

Le diffractogramme du pigment jaune révèle la présence de l'oxy-hydroxyde de formule α -FeO(OH) appelé goethite (figure 3). La goethite cristallise dans une maille orthorhombique de paramètres de maille $a = 9,95 \text{ \AA}$, $b = 3,0 \text{ \AA}$ et $c = 4,62 \text{ \AA}$. Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact hc (ABA) et la structure tridimensionnelle est construite à partir d'octaèdres selon la formule FeO₃(OH)₃ reliés entre eux par une arête OH-OH [3]. Chaque entité ainsi définie est reliée à quatre autres entités par quatre atomes d'oxygène. L'ion Fe³⁺ est alors le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent trois ions O²⁻ et trois groupements OH⁻ (figure 4a) [4]. Après recuit à 300 °C, le pigment présente une couleur rouge due à la seule présence du composé α -Fe₂O₃ comme le met en évidence le diffractogramme (figure 3b). La transformation chimique mise en jeu dans ce cas peut ainsi être écrite selon l'équation suivante :



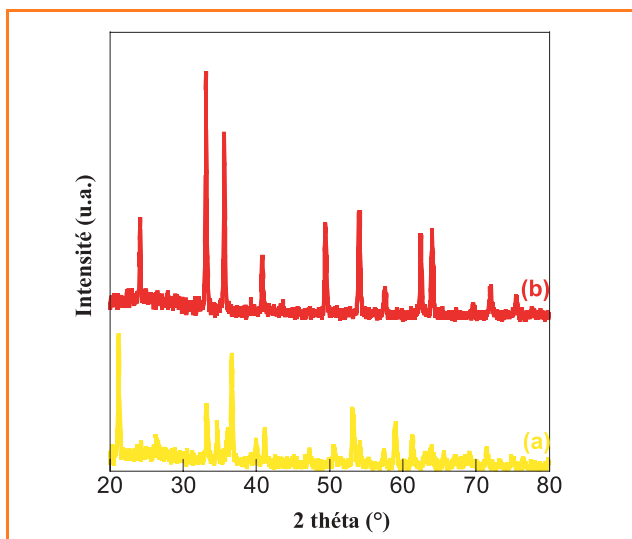


Figure 3 - Analyse structurale des pigments à base de fer : (a) pigment jaune initial, (b) pigment jaune après recuit à 300 °C.

L'hématite est caractérisée par la structure corindon définie par une disposition rhomboédrique des ions O^{2-} avec occupation par les ions Fe^{3+} des deux tiers des sites octaédriques [5]. Les paramètres de maille sont $a = 5,03 \text{ \AA}$ et $c = 13,75 \text{ \AA}$ [6]. Dans ce composé, l'ion Fe^{3+} est toujours le centre d'un octaèdre entouré de six ligands, mais ce sont ici six ligands d'ions O^{2-} (figure 4b).

Cette partie du travail portant sur l'analyse structurale des pigments permet d'aborder avec les étudiants les premières notions de la structure des cristaux : symétrie, maille élémentaire...

Comme nous l'avons vu précédemment, l'un des objectifs de ce projet est de proposer aux étudiants une approche de la pratique scientifique et de ses exigences. Aussi, il est primordial de situer le travail réalisé ici par rapport à d'autres travaux scientifiques menés sur le même sujet ou sur des sujets très proches. Nous avons abordé ainsi les travaux de différents chercheurs portant sur l'étude de la transformation de la goéthite en hématite.

Une question très intéressante que se sont posés les chercheurs et qui nous ramène au cadre historique des pigments est de savoir si les hommes préhistoriques du Paléolithique utilisaient directement de l'hématite ou de la goéthite chauffée comme source de couleur rouge [7-9]. Pour répondre à cette question, ils ont mis en place un protocole d'étude pour établir l'origine de l'hématite soit naturelle, soit artificielle (chauffée), et ils ont étudié des

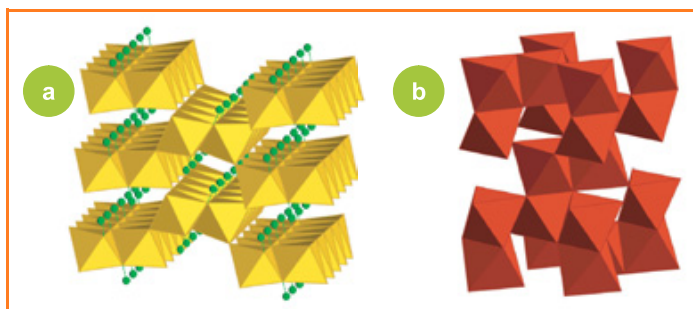


Figure 4 - Structure tridimensionnelle des octaèdres (a) $FeO_3(OH)_3$ présents dans le pigment jaune (les atomes d'hydrogène sont représentés par les sphères vertes) ; (b) FeO_6 présents dans le pigment rouge [4].

échantillons provenant du site archéologique de Troubat (Hautes-Pyrénées) et des échantillons synthétiques par le biais de deux techniques de caractérisation. La première technique utilisée est la diffraction des rayons X ; la seconde est la microscopie électronique en transmission (MET) dont nous développons en cours avec les étudiants les caractéristiques techniques et les principales informations accessibles. Lors de cette étude, les chercheurs ont montré que lorsque l'hématite est obtenue par chauffage à basse température ($< 400 \text{ °C}$), le diffractogramme présente un élargissement non uniforme des raies et les images obtenues par microscopie mettent en évidence une structure poreuse. Si la température de recuit est plus élevée (entre 600 et 1 000 °C), des raies fines sont obtenues sur le diffractogramme ainsi qu'une morphologie de grain exempte de porosité. En utilisant ces deux techniques de caractérisation sur une sélection représentative d'échantillons provenant du site archéologique de Troubat, deux groupes de pigments ont ainsi été mis en évidence : un premier groupe dont les caractéristiques montrent qu'ils correspondent à des échantillons d'hématite obtenus par chauffage de la goéthite et un second correspondant à de l'hématite naturelle. Nous pouvons donc conclure que les hommes préhistoriques avaient déjà découvert que le chauffage de la goéthite jaune permettait d'obtenir un pigment rouge, l'hématite.

La seconde question abordée est la suivante : quels moyens expérimentaux peuvent-ils mettre en place pour mettre en évidence la réaction chimique de déshydratation de la goéthite : $2 \alpha\text{-FeO(OH)} = \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$? Une des expériences les plus simples est l'analyse thermogravimétrique (ATG) : en partant d'une masse connue (de quantité de matière) de $\alpha\text{-FeO(OH)}$, la variation de la masse du produit au cours du traitement thermique à 300 °C permet de calculer la perte de masse et vérifier si elle correspond bien à la perte de l'eau en proportions stœchiométriques. Les étudiants réalisent cette expérience dans un four traditionnel et travaillent également sur des résultats obtenus par ATG. L'objectif de cette partie est de développer chez les élèves le sens pratique du raisonnement scientifique en comparant les résultats obtenus, dans les mêmes conditions expérimentales, au sein du four traditionnel et par ATG. De plus, les mesures thermogravimétriques permettent d'analyser les gammes de température caractéristiques de la déshydratation de la goéthite. Enfin, nous leur parlons également d'études récentes qui ont montré que la déshydratation de la goéthite a lieu dans un premier temps à la surface des particules puis, dans un second temps, à l'intérieur de ces particules où des micropores sont observés par MET [10-11].

La couleur d'un matériau semble être l'une de ses caractéristiques les plus évidentes. Cependant, elle n'est pas une propriété intrinsèque contrairement à la composition chimique par exemple. Ainsi, un matériau n'apparaît coloré que s'il est éclairé et si un récepteur tels nos yeux capte la lumière qu'il renvoie.

D'un point de vue macroscopique, la couleur des pigments minéraux est due au phénomène d'absorption de la lumière qui les éclaire. Cette absorption est sélective en longueur d'onde et la lumière diffusée par le matériau déterminera sa couleur.

Afin d'appréhender l'origine de la couleur de la majorité des pigments usuels, trois facteurs caractéristiques sont à prendre en compte : (i) la configuration géométrique des ligands autour du cation métallique, (ii) la configuration électronique des ions (principalement celle du cation métallique), (iii) le degré de covalence des liaisons ligand-

métal. Comme nous l'avons vu précédemment, dans le cas des pigments $\text{FeO}(\text{OH})$ et Fe_2O_3 , le polyèdre de coordination formé est un octaèdre et les configurations électroniques des cations Fe^{2+} et Fe^{3+} sont $[\text{Ar}]3d^64s^0$ et $[\text{Ar}]3d^54s^0$, respectivement. Les ligands (OH et O) exercent sur les électrons de valence du cation métallique des répulsions électrostatiques qui constituent le champ cristallin. Ce dernier conduit à une augmentation du niveau énergétique des orbitales d par rapport à celui de l'ion isolé ainsi qu'à une levée de dégénérescence. Deux principaux mécanismes sont à l'origine de la couleur des pigments minéraux : les transitions électroniques d-d et par transfert de charge.

Dans le cas des ions des métaux de transition (comme Fe^{2+} et Fe^{3+}), les transitions électroniques d-d sont interdites par les règles de sélection de la mécanique quantique. Néanmoins, ces dernières sont en partie brisées du fait des vibrations des atomes dans le complexe, conduisant à l'existence d'une faible absorption de la lumière. Toutefois, l'intensité de la couleur produite par une transition électronique d-d pour un environnement octaédrique est relativement faible pour les ions des métaux de transition, et c'est un second mécanisme qui est responsable de la couleur des pigments à base de fer : le transfert de charge ligand/métal.

De manière très simplifiée, les orbitales moléculaires d'un composé minéral (formé de cations et d'anions) sont obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques et la paire anion-cation peut se représenter comme une série de niveaux d'énergie au sein desquels sont placés les électrons mis en commun. Ainsi, des transitions électroniques peuvent se produire entre ces différents niveaux par absorption de certaines longueurs d'onde du rayonnement incident. Une transition électronique survenant entre un anion et un cation d'un composé minéral est désignée par le terme « transition électronique par transfert de charge » et les bandes d'absorption associées sont très intenses car ces transitions sont permises.

Pour simplifier, une transition électronique par transfert de charge peut être décrite par le processus suivant :

- un quantum d'énergie lumineuse est absorbé par un électron d'un atome ou d'un ion ;
- ce dernier est excité non pas vers un niveau d'énergie supérieur du même atome ou ion, mais vers un niveau d'énergie vacant d'un ion voisin.

Le cas le plus fréquent correspond à un transfert de charge ligand/métal. En effet, les ligands tels que les ions oxyde, sulfure, chlorure et iodure possèdent des électrons de valence non engagés dans une liaison et le métal a des orbitales vides, disponibles pour accepter des électrons du ligand. Le transfert de charge ligand/métal est un processus très énergétique. Les bandes d'absorption par transfert de charge sont ainsi généralement centrées dans le domaine ultraviolet. Cependant, elles peuvent également recouvrir les courtes longueurs d'onde du domaine visible (violet, bleu, vert). Les pigments correspondant sont donc généralement intensément jaune, orangé ou rouge.

Dans notre cas, excité par l'énergie d'un photon, un électron de valence du ligand (ion O^{2-} ou groupement OH) peut occuper temporairement une orbitale vide du cation Fe^{3+} selon :

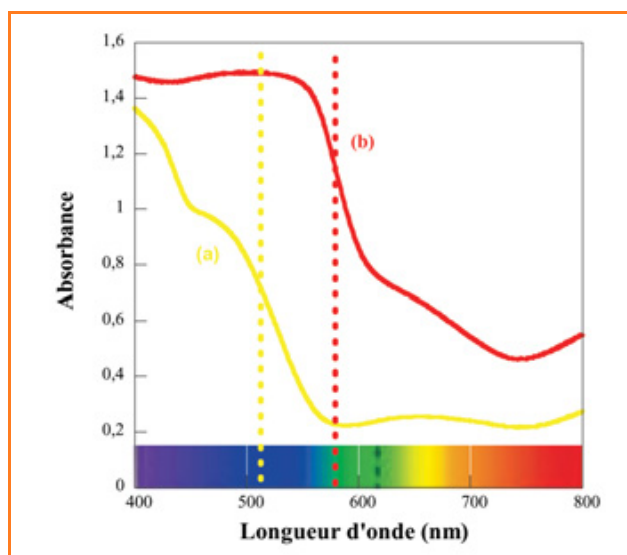
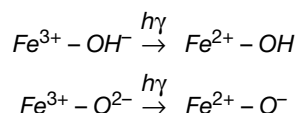


Figure 5 - Caractérisation colorimétrique par spectroscopie visible des pigments à base de fer : (a) pigment initial jaune, (b) pigment jaune après recuit à 300 °C.

Comme nous l'avons vu précédemment, un dernier aspect à prendre en compte afin d'appréhender l'origine de la couleur est le degré de covalence de la liaison ligand-métal. D.M. Sherman a calculé les diagrammes des orbitales moléculaires des clusters $(\text{FeO}_4(\text{OH})_2)^{-}$ et $(\text{FeO}_6)^{9-}$ [12] et il a ainsi montré que la liaison $\text{Fe}^{3+}-\text{OH}^-$ présente un aspect ionique plus notable que la liaison $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$; l'énergie de transfert de charge mise en jeu entre le fer et les ligands est donc plus importante pour l'échantillon $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ que pour le composé $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ainsi, la bande d'absorption se déplace vers les faibles longueurs d'onde dans le cas de la goethite. Ce résultat est montré sur la figure 5 : le front d'absorption de la goethite se situe à une longueur d'onde plus petite que celui de l'hématite. La goethite apparaît jaune et l'hématite rouge. Les résultats obtenus par spectroscopie UV-visible sur les pigments sont en accord avec ceux publiés par Elias *et al.* sur des ocres dans lesquelles ils ont montré que la position du front d'absorption permet de caractériser et de quantifier leur couleur [13].

Enfin, lorsque la gamme de température varie de 300 à 1 000 °C, la palette de couleurs de l'hématite s'étend du rouge au violet.

Cette partie du travail portant sur l'analyse colorimétrique des pigments permet d'aborder, d'un point de vue fondamental et pratique, des notions essentielles en physique et en chimie :

- la décomposition de la lumière blanche (expérience du prisme) ;
 - les phénomènes liés à l'interaction de la lumière avec la matière (absorption, diffusion, transmission, réflexion...).
- Des expériences de spectroscopie UV-visible sur des solutions colorées sont ainsi réalisées ;
- la configuration électronique des atomes et des ions ;
 - la liaison chimique.

Préparation d'une peinture

La dernière étape de ce projet consiste à préparer une peinture à partir des pigments minéraux à base de fer. Dans cet objectif, est abordée rapidement la préparation de la magnétite, composé minéral de couleur noire. Les élèves ont

ainsi à leur disposition un pigment jaune, un rouge, un noir et un marron (mélange de goethite et d'hématite).

Lorsque l'hématite est traitée à 800 °C sous atmosphère réductrice, on obtient la magnétite Fe_3O_4 noire. Ce composé est un oxyde mixte de Fe(II) et de Fe(III) de structure spinelle (aluminat de magnésium $\text{Mg(II)[Al(III)}_2\text{O}_4$), le cation divalent Mg(II) se trouvant en sites tétraédriques et le cation trivalent Al(III) en sites octaédriques. Dans le cas de la magnétite $\text{Fe(III)[Fe(III)Fe(II)O}_4$, le spinelle est inverse car les sites tétraédriques sont occupés par un cation trivalent.

Une couche picturale est un milieu hétérogène comportant un médium (le liant) dans lequel sont dispersées des particules absorbantes et diffusantes (les pigments). Le liant permet de constituer une substance plastique, malléable, pouvant être posée sur une surface, moulée, projetée ou placée dans un récipient et manipulée par la suite avec toutes sortes d'outils. Cependant, il ne permet une adhérence que par l'intervention d'un facteur extérieur comme l'oxygène ou la température. Les premières peintures rupestres connues (Arnhem, Lascaux, Chauvet, Altamira...) étaient souvent réalisées sans liant. La plupart n'ont donc pas résisté à une exposition même brève à l'air libre. Parmi les tout premiers liants de grande efficacité, nous citerons surtout la gomme arabique et le jaune d'œuf. La technique à l'huile fut développée dès la fin du Moyen Âge et prit son essor lors de la création des tubes en étain permettant sa longue conservation. Au sein du projet, trois techniques de peinture ont été préparées et utilisées sur toile afin d'appréhender leurs propriétés en fonction du liant choisi : les techniques à l'eau, à l'huile et à l'œuf [14].

Les techniques à l'eau

Ces techniques sont souvent désignées par le terme détrempe ou de tempera (de *temperare*, lier en latin). Elles sont caractérisées par l'utilisation de l'eau en tant que diluant et de gommes ou de colles en tant que liants (médium). Parmi ces liants, nous nous sommes plus particulièrement intéressées à la gomme arabique qui est une sécrétion végétale solide, soluble dans l'eau, issue d'arbres de la famille des acacias. La gomme arabique a servi dès l'Égypte ancienne pour la réalisation de détrempe. Cette technique est utilisée actuellement pour l'aquarelle et la gouache. Dans le cas de l'aquarelle, elle s'applique généralement sur du papier épais et absorbant à cause de l'état très liquide de la peinture. L'aquarelle est une technique définie par la blancheur du support et par la transparence des couleurs. Les pigments sont très finement broyés et encollés avec une gomme additionnée de glycérine. La gouache est une technique similaire d'un point de vue médium. Toutefois, les gouaches étant des peintures opaques, les pigments ne sont pas nécessairement transparents ou broyés finement.

Les techniques à l'huile

Alors que dans les techniques à l'eau, l'eau constitue le diluant, dans les techniques à l'huile, l'huile constitue le médium. Ce sont les acides gras contenant 16, 18 ou 20 atomes de carbone présents dans les huiles qui sont à l'origine de leurs propriétés. Les huiles présentent ainsi une viscosité importante due à l'enchevêtrement des chaînes moléculaires et également une sensibilité à l'oxygène due à la présence de doubles liaisons C=C. C'est cette dernière caractéristique qui détermine la capacité des huiles à former

un film solide. En effet, les huiles très insaturées, c'est-à-dire contenant beaucoup de doubles liaisons C=C, évoluent vers la formation d'un film solide. Ces huiles sont dites siccatives et sont utilisées pour la peinture ; elles permettent d'obtenir une pâte plus ou moins consistante. Les huiles utilisées sont généralement l'huile de lin ou l'huile d'œillette.

La peinture à l'huile sèche lentement. Au cours du séchage, l'huile durcit par oxydation sans changer l'aspect de l'œuvre, emprisonnant ainsi les pigments et permettant donc la conservation de la peinture. Il est également possible d'obtenir des effets de matière ou de reliefs avec une pâte assez consistante. Toutefois, l'oxydation de l'huile ne s'arrête pas après la formation du film pictural. À terme, celui-ci perd sa cohésion et se transforme en poudre (au bout d'environ une centaine d'années). Ainsi, la peinture à l'huile est vraisemblablement utilisée depuis la haute Antiquité mais il ne reste aucun exemplaire de peintures conservées. Afin de maintenir la structure de la matière picturale au cours du temps, l'huile est combinée, par exemple avec des résines. Cette technique a été développée notamment par le peintre hollandais Jan van Eyck.

La technique à l'œuf

C'est la principale technique de peinture d'art utilisée depuis des temps immémoriaux, notamment en Égypte, puis en Europe durant le Moyen Âge. Ce procédé de peinture utilise l'œuf entier, le jaune ou le blanc comme médium pour lier les pigments. Cette peinture à l'émulsion à l'œuf est également appelée tempera maigre.

La peinture à l'œuf est particulière puisque par son emploi, elle se rapproche de la peinture à l'eau (séchage rapide, matité) et par sa matière, elle se rapproche de la peinture à l'huile. Au XV^e siècle, cette technique fut aussi utilisée sur toile. Quand la peinture à l'huile fut inventée vers la fin du Moyen Âge, la tempera continua encore à être employée en tant que sous-couche puis disparut au XVI^e siècle. Elle fut employée à nouveau au XIX^e siècle, par Gustav Klimt par exemple. Elle peut être pratiquée sur toile, bois et plâtre.

Ce projet s'est achevé par une réalisation artistique personnelle sur toile et par une visite à l'ancienne usine d'ocres Mathieu à Roussillon. Située au cœur du massif des ocres, à Roussillon en Provence, l'usine Mathieu est un centre consacré aux matériaux de la couleur. Les cinq hectares du site de lavage des ocres ont gardé le caractère de cette industrie. La visite permet ainsi de comprendre les différentes étapes d'extraction de l'ocre, à savoir le lavage et le séchage. Enfin, une visite a été organisée au cœur des anciennes carrières à ciel ouvert afin de découvrir la géologie et l'histoire de l'ocre.

Conclusion

Nous nous sommes intéressées dans ce projet aux ocres de Provence et plus particulièrement aux constituants de ces ocres qui leur confèrent leur couleur : les pigments minéraux à base de fer. Le pigment à la base de notre travail est la goethite FeO(OH) de couleur jaune ; ce pigment devient rouge après un traitement thermique à 300 °C (transformation en hématite Fe_2O_3). Nous avons pu montrer à partir de données expérimentales (diffractogrammes de rayons X, thermogravimétrie spectres d'absorption dans le domaine du visible) et des données bibliographiques les

relations qui existent entre structure cristallographique/liaison chimique et la couleur des pigments. Différents pigments à base de fer (la goethite FeO(OH) jaune, l'hématite Fe_2O_3 rouge, la magnétite Fe_3O_4 noire) ont ensuite été utilisés pour préparer la peinture. Trois techniques ont été décrites et employées : les techniques à l'eau, à l'huile et à l'œuf. Ceci nous a permis d'aborder les notions de médium, de diluant et de stabilité des peintures vis-à-vis du milieu extérieur (humidité, température...).

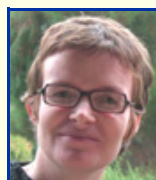
Hommage des auteurs à Yvan Massiani

Le professeur Yvan Massiani [ancien vice-président de l'Université de Provence, spécialiste en chimie des matériaux et en corrosion] nous a quittés à l'automne 2008. Nous souhaitons à travers cet article lui rendre hommage. En effet, nous avons aussi développé ce projet auprès des élèves de classes de 4^e et 3^e du collège Edmond Rostand de Marseille dans le cadre du jumelage Passion-Recherche. Yvan a toujours soutenu nos actions auprès des établissements du secondaire ; il a été à l'initiative de la mise en place de l'Espace Culturel des Sciences de l'Université de Provence, au sein duquel nous développons maintenant ce projet tant par conviction que par espoir de porter haut son souvenir.

Note et références

- (1) Fiches JCPDS. Pour la goethite FeO(OH) , l'hématite Fe_2O_3 et la maghémite Fe_2O_3 on utilise respectivement les fiches n° 39.713, 33.664 et 39.1346.
- [1] *Ocres et couleurs du Lubéron*, BT 1137, PEMF, Paris, 2002.
- [2] *Ocres*, Collection Lubéron, Images et signes, Edisud, Aix-en-Provence, 2002.
- [3] Cudennec Y., Lecerf A., Étude des mécanismes de formation des oxyhydroxydes de fer ; hypothèses de transformations topotactiques, *C.R. Chimie*, **2003**, *6*, p. 437.
- [4] Livage J., *Les pigments à base d'oxydes de fer*, Cours au Collège de France, **2003-2004**.

- [5] Cudennec Y., Lecerf A., Topotactic transformations of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite, *Solid State Sciences*, **2005**, *7*, p. 520.
- [6] Cudennec Y., Lecerf A., The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited, *J. Solid State Chem.*, **2006**, *179*, p. 716.
- [7] Pomiès M.-P., Menu M., Red paleolithic pigments: natural hematite of heated goethite?, *Archaeometry*, **1999**, *41*, p. 275.
- [8] Pomiès M.-P., Barbaza M., Menu M., Vignaud C., Préparation des pigments rouges préhistoriques par chauffage, *L'anthropologie*, **1999**, *103*, p. 503.
- [9] Pomiès M.-P., Morin G., Vignaud C., XRD study of goethite-hematite transformation: application to the identification of heated prehistoric pigments, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **1998**, *25*, p. 9.
- [10] Pomiès M.-P., Menu M., Vignaud C., TEM observations of goethite dehydration: application to archaeological samples, *J. Europ. Ceram. Society*, **1999**, *19*, p. 1605.
- [11] Fan H., Song B., Li Q., Thermal behaviour of goethite during transformation to hematite, *Materials Chemistry and Physics*, **2006**, *98*, p. 148.
- [12] Sherman D.M., SFC-X α -SWMO study of Fe-O and Fe-OH chemical bonds; applications to the Mössbauer spectra and magnetochemistry of hydroxyl-bearing Fe^{3+} oxides and silicates, *Physical Chemistry Minerals*, **1985**, *12*, p. 311.
- [13] Elias M., Chartier C., Prévot G., Garay H., Vignaud C., The colour of ochres explained by their compositions, *Materials Science and Engineering B*, **2006**, *127*, p. 70.
- [14] Dupuis G., Couleur de la matière picturale : caractérisation des pigments et des mélanges de pigments, effets induits par l'adjonction de liant et de charges, Thèse de doctorat de l'Université Paris 11, **2004**, p. 34.



F. Boulch

Florence Boulch et Virginie Hornebecq sont maîtres de conférences au Laboratoire Chimie Provence, Aix-Marseille Universités*.



V. Hornebecq

* Laboratoire Chimie Provence, UMR 6264 CNRS-Aix-Marseille Universités, Centre de Saint-Jérôme, avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20.
Courriels : Florence.Boulch@univ-provence.fr
Virginie.Hornebecq@univ-provence.fr

Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens.

Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

- Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : gdc@cicrp.jussieu.fr. www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm