

Comprendre le geste du peintre dans son atelier

Approches croisées entre chimie et histoire de l'art

Philippe Walter

Résumé Nombreux sont les peintres qui ont éprouvé le désir de connaître la nature et les propriétés des couleurs qu'ils employaient, préparaient ou faisaient préparer. Depuis plus d'une vingtaine d'années, un usage croissant de nouvelles technologies d'analyse physico-chimique a permis de fournir aux spécialistes du patrimoine culturel de nombreuses informations nouvelles sur la datation, la conservation et la nature des œuvres d'art. Aujourd'hui, la miniaturisation des technologies d'analyse chimique non invasive conduit à de nouvelles formes de recherche interdisciplinaire, face aux œuvres, dans le musée ou le monument. La précision des données et la facilité de leur acquisition modifient notre manière de comprendre l'évolution des pratiques artistiques. L'intérêt de ces mesures est illustré dans cet article par quelques exemples où nous verrons comment certains artistes ont réussi à transformer et mélanger des matières pour réaliser des effets nouveaux.

Mots-clés Analyse chimique, peinture, pigment, couleur, JIREC 2014.

Abstract **Understanding the gesture of the painter in his workshop by combining approaches in chemistry and art history**

Many painters have felt the desire to know the nature and properties of the colors they used, prepared or have asked to be prepared. For over twenty years, a growing use of new methods for physico-chemical characterization of artistic materials has provided substantive new information on dating, conservation and the nature of artworks. Today the miniaturization of non-invasive technologies allows at working in museums or monuments and led to new forms of interdisciplinary research. The data accuracy and the easiness of their acquisition change our way of understanding the evolution of artistic practices. The interest of these measurements is illustrated by some examples showing how some artists have managed to turn and mix materials to achieve new effects.

Keywords Chemical analysis, painting, pigment, colour, JIREC 2014.

L'art de la peinture était uniformément défini durant l'Antiquité comme visant à la *mimesis*, c'est-à-dire à la représentation ou à l'imitation de la nature. La peinture artistique se devait d'atteindre une perfection dans la beauté de sa composition, de ses sujets et de ses modèles, tout en étant leur reproduction la plus exacte possible, au point que l'objet et sa représentation peinte pouvaient se confondre. La qualité de cette réalisation était un véritable critère d'appréciation des performances picturales pour les Grecs de l'Antiquité – et par la suite – et elle conférait à l'auteur d'une œuvre un statut particulier.

De nombreuses anecdotes illustrent cette quête de représentations naturalistes, telle celle rapportée par Pline l'Ancien dans le livre 35 de son *Histoire naturelle* au sujet de Parrhasius, reconnu en particulier pour sa capacité à peindre les contours des corps [1] : « Il entra en compétition avec Zeuxis : celui-ci avait présenté des raisins si heureusement reproduits que les oiseaux vinrent voler auprès d'eux sur la scène ; mais Parrhasius présenta un rideau peint avec une telle perfection que Zeuxis, tout gonflé d'orgueil à cause du jugement des oiseaux, demanda qu'on se décidât à enlever

le rideau pour montrer la peinture, puis, ayant compris son erreur, il céda la palme à son rival avec une modestie pleine de franchise car, s'il avait personnellement, disait-il, trompé les oiseaux, Parrhasius l'avait trompé, lui, un artiste. »

Mais comment était-il possible de réaliser cette imitation de la nature ? L'artiste n'avait à sa disposition qu'une palette de pigments naturels relativement restreinte ainsi que quelques techniques picturales particulières. Ainsi, pour réussir cette démarche, les artistes ont dû élargir la liste des couleurs à leur disposition grâce à la recherche de minéraux nouveaux et à la synthèse de matières comme le blanc de plomb, appelé aussi céruse, les pigments laqués et le bleu égyptien. La richesse des pigments, leur éclat, les subtiles transitions chromatiques obtenues par des mélanges, la superposition de couches de peinture, la présence de réseaux de hachures furent autant d'éléments qui ont alors conduit à la réalisation d'une peinture plus réaliste et harmonieuse. Pline l'Ancien expliquait encore dans le même ouvrage [1] : « Les couleurs sont ou sombres ou vives. Elles le sont ou par leur nature ou par leur mélange. Les couleurs vives, fournies au peintre par le maître, sont le minium,

l'arménium, le cinabre, la chrysocolle, l'indigo, le pourpre. Les autres couleurs sont sombres. À quelque catégorie qu'elles appartiennent, les unes sont naturelles, les autres artificielles : la sinopis, la rubrique, le paraetonium, le mélinum, l'érétrie, l'orpiment, sont naturelles ; les autres sont artificielles, et d'abord celles dont nous avons parlé à propos des métaux (azur, cinabre, orpiment, orobitis, sil), puis, parmi les couleurs communes, l'ocre, la céruse brûlée, la sandaraque, la sandyx, le syrique, l'atramentum. »

Dès lors, les matériaux naturels ou synthétiques ainsi que leurs transformations jouaient un rôle fondamental dans le processus de création artistique. Le peintre et chimiste Léonor Mérimée insistait encore sur ce point en 1830 dans son ouvrage *De la peinture à l'huile* [2] : « Tous les peintres, en étudiant leur art, éprouvent plus ou moins le désir de connaître la nature et les propriétés des couleurs qu'ils emploient. » Nous allons dans cet article décrire quelques exemples qui montrent comment ces matières et ces techniques ont été adoptées au cours de l'histoire, en nous focalisant sur des cas qui mettaient en jeu une chimie douce, à température ambiante et en phase aqueuse. Ces recherches sont effectuées en croisant trois démarches qui conduisent à entrer dans l'atelier de l'artiste pour comprendre son activité créative :

- L'étude de manuels anciens, de commentaires sur le travail des artistes, de règles de corporation, de contrats, de comptes, d'inventaires, etc. permet des reconstitutions de procédés de synthèses et de comprendre le choix des matières.

- L'observation des œuvres et parfois leur reconstitution fournissent des détails sur la manière d'appliquer la couleur : matière pâteuse ou fluide, en couches épaisses ou très fines, avec des superpositions pour créer des effets particuliers par transparence.

- L'analyse chimique, sur des prélèvements ou directement sur les œuvres, permet de décrire la nature et la qualité des pigments ainsi que de préciser les techniques employées. Dans ce cadre, toutes les techniques de caractérisation des matériaux peuvent être mises en œuvre. On peut en particulier citer l'utilisation des grands instruments (rayonnement synchrotron, sources de neutrons, accélérateurs de particules chargées) ou à l'inverse d'outils légers et transportables permettant les mesures par spectrométrie de fluorescence des rayons X, diffraction des rayons X, spectroscopies UV-visible, de fluorescence UV, Raman, infrarouge, etc.

Les pigments laqués

Depuis l'époque gréco-romaine, de nombreux pigments rouges et roses ont été employés sous la forme de pigments laqués, c'est-à-dire des produits synthétiques élaborés le plus souvent à partir de minéraux riches en aluminium et de colorants. La recette de fabrication de ces couleurs consistait à extraire des molécules colorantes issues de plantes (racine de la garance notamment) ou d'animaux (insectes comme le kermès et la cochenille), puis à les précipiter par l'action d'un alcali (lessive de cendres ou natron) sur un sel d'aluminium soluble dans l'eau, comme l'alun, ou bien sur des argiles ou de la craie. Le procédé était simple et rapide à mettre en œuvre et ne nécessitait que de l'eau chauffée pour solubiliser davantage les sels d'aluminium. Cependant, les matières obtenues présentaient une plus ou moins grande stabilité en fonction de la nature des molécules colorantes et des substrats inorganiques. L'étude de textes anciens et l'analyse

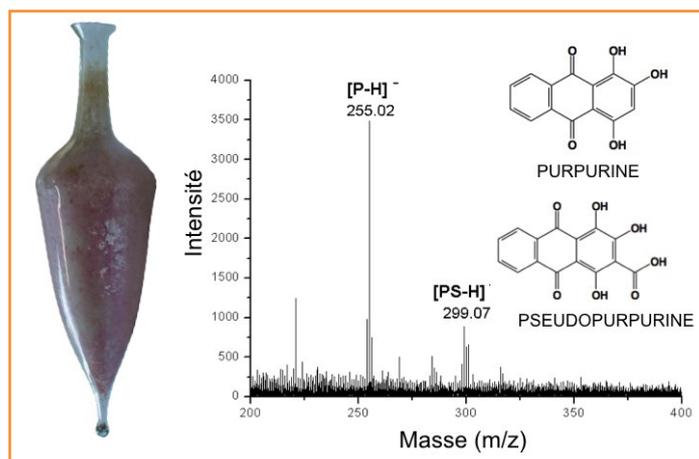


Figure 1 - Analyse par spectrométrie de masse utilisant la technique d'ionisation par désorption laser (LDI-MS, mode négatif) d'un fard rose conservé dans un flacon de verre blanc en forme d'amphorisque (Wederath, Allemagne). Les ions caractéristiques de la purpurine $[M-H]^-$ $m/z = 255$ et de la pseudopurpurine $[M-H]^-$ $m/z = 299$ sont clairement identifiés (d'après [6]), ainsi que d'autres molécules mineures comme la munjistine ($[M-H]^-$ $m/z = 285$).

de tels pigments permettent aujourd'hui de mieux préciser ces pratiques, lorsque les couleurs ont été conservées.

C'est par l'intermédiaire d'analyses chimiques que l'on arrive à mieux comprendre la nature des molécules colorantes qui ont été employées. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse permet d'identifier des marqueurs moléculaires, notamment dérivés de l'anthraquinone, qui sont caractéristiques de substances végétales à l'origine de la couleur [3]. Il s'agit notamment des extraits des plantes de la famille des Rubiacées, comme la garance des teinturiers (*Rubia tinctorum* L.) ou la garance sauvage (*Rubia perigrina* L.). L'acide carminique et l'acide kermésique sont caractéristiques de l'usage de petits insectes de la famille de la cochenille (*Dactylopius coccus* qui provient du Nouveau Monde et *Kermes vermilio* en Europe). Cependant, l'identification précise de la nature de la plante d'où étaient extraites les molécules colorantes n'est pas toujours aisée car des différences de concentration de colorants sont observées suivant la partie de la plante utilisée (partie ligneuse de la racine ou écorce), son âge et son environnement, ou encore le mode de préparation du pigment laqué (composition, alcalinité et température des bains d'extraction, temps de macération).

Nous avons eu l'occasion d'étudier des pigments laqués roses employés durant la période gréco-romaine comme fards ou comme pigments [4-5]. La faible concentration de molécules colorantes présentes dans les échantillons de couleur pâle ainsi que la petite quantité de matière à notre disposition n'ont pas permis d'appliquer les techniques classiques d'analyses chromatographiques : les mesures ont été réalisées sur des petits grains de matière de quelques micromètres de côté grâce au développement de méthodologies analytiques nouvelles telles que le MALDI-ToF (« matrix-assisted laser desorption/ionisation-time of flight ») et SERS (« surface-enhanced Raman spectroscopy »). La présence de pseudopurpurine, de purpurine et de munjistine (figure 1) a ainsi été révélée dans plusieurs échantillons de produits cosmétiques grecs datés du IV^e siècle avant notre ère et provenant de flacons en céramique découverts dans le cimetière de Démétrias (Volos, Grèce), et aussi dans d'autres matières de l'époque romaine à Trèves, à Pompéi et à

Cologne [6]. Cette association de molécules dérivées de l'antraquinone et l'absence d'alizarine conduisent à penser que la garance sauvage fut utilisée pour la synthèse de ces pigments. La phase minérale a pu dans certains de ces cas être identifiée par diffraction de rayons X. Il s'agit de basaluminite, un hydroxysulfate d'aluminium hydraté de formule chimique $(Al_4(SO_4)(OH)_{10}, 5H_2O)$.

Une pratique de Rembrandt

Le second exemple concerne la formulation d'une peinture pour obtenir une couche avec une transparence contrôlée. La pratique de nombreux peintres consiste à superposer des couches colorées de natures différentes pour créer des effets particuliers : une couche sous-jacente rouge, jaune ou brune modifie la perception des autres couleurs déposées au-dessus d'elle, dans la mesure où elles ne sont pas trop opaques. Dans le cas contraire, cette pratique employée par des artistes comme Nicolas Poussin ou Rembrandt perd de son intérêt. Il leur a donc été nécessaire de trouver les moyens techniques pour contrôler leur transparence par l'ajout de différents ingrédients et/ou le dépôt de couches picturales très fines.

Pour illustrer cette pratique, partons de l'analyse d'un échantillon du tableau de Rembrandt van Rijn, le *Portrait de Nicolaes van Bambeeck* (1641), exposé aux Musées royaux des Beaux-Arts de Belgique. L'étude de cette œuvre, coordonnée par Jana Sanyova (Institut royal du Patrimoine artistique, Bruxelles) a mis en évidence une superposition complexe de couches de peintures (figure 2 à droite). L'une des caractéristiques de l'œuvre de Rembrandt est l'utilisation de la technique du clair-obscur qui attire le regard par l'intermédiaire de forts contrastes entre zones lumineuses et sombres. Pour ce faire, le travail des couches sous-jacentes aux figures ou aux paysages avait une grande importance. Le Maître a, au cours de sa vie, employé principalement deux types de préparation du support de la peinture avant de réaliser ses figures [7] : une préparation double, qui consistait à superposer une première couche rouge ou orangée à une seconde couche grise ou gris-jaune, ou la préparation simple, composée principalement de sable et de kaolinite liés à de l'huile. L'analyse récente d'un large corpus d'œuvres a permis de montrer que la seconde pratique ne semble avoir été mise en œuvre par Rembrandt qu'à partir de 1640.

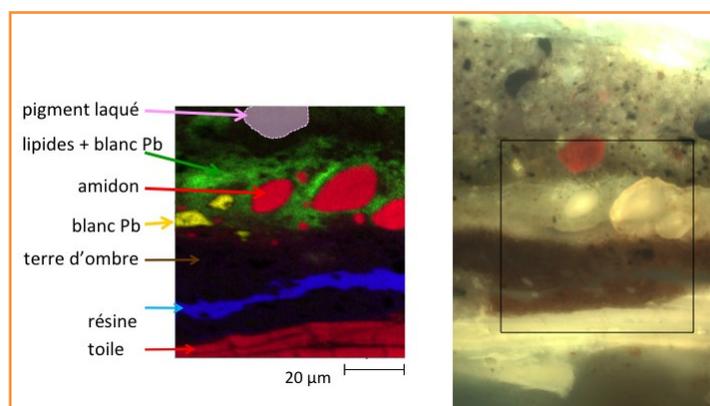


Figure 2 - Analyse par ToF-SIMS d'un échantillon de peinture de Rembrandt van Rijn, le *Portrait de Nicolaes van Bambeeck* (1641, Musées royaux des Beaux-Arts, Bruxelles). À gauche : identification des principaux composants à partir des spectres de masses mesurés. À droite : section du prélèvement observée en microscopie optique (d'après [15]).

L'imagerie chimique par spectrométrie de masse par ions secondaires ToF-SIMS (« time of flight secondary ion mass spectrometry ») de la section d'un échantillon prélevé sur l'œuvre citée précédemment révèle la nature des différents matériaux (figure 2 à gauche). Cette méthode est un moyen particulièrement efficace pour mesurer localement la variation de la composition chimique dans un échantillon. Elle suscite un intérêt croissant dans le domaine de la caractérisation des matériaux artistiques car sa sensibilité et sa résolution se sont grandement améliorées. Il est important en effet que la résolution spatiale de l'analyse puisse être bien inférieure à l'épaisseur d'une couche déposée par le peintre, c'est-à-dire usuellement une dizaine de micromètres pour l'art ancien. Depuis l'avènement des sources d'ions polyatomiques, comme les agrégats d'or, de bismuth ou les fullerènes, le ToF-SIMS permet l'observation de composés moléculaires complexes à l'échelle du micromètre, offrant en particulier des informations importantes aux biologistes et aux médecins [8]. Sous l'action du bombardement des ions primaires, des atomes, des fragments moléculaires et des molécules sont directement désorbés de la surface d'un échantillon sous forme chargée avant d'être analysés par spectrométrie de masse. Cette méthode d'analyse est donc une analyse de surface et les ions secondaires produits proviennent d'une profondeur inférieure à 10 nm. Il s'en suit la nécessité d'une préparation complexe des échantillons pour éliminer les contaminations de leurs surfaces [9].

On distingue ainsi aisément par spectrométrie de masse les différentes couches qui ont été superposées par l'artiste [10]. Des pigments comme le blanc de plomb, une terre colorée et un pigment laqué ont été identifiés ainsi que certains acides gras qui sont caractéristiques de l'huile utilisée comme liant. On note également la présence de grains d'amidon de 10 µm de diamètre environ, dont l'usage était jusqu'à présent inconnu chez cet artiste. D'autres études complémentaires permettent de montrer qu'il s'agit de farine de blé [7].

Les grains d'amidon, qui ont un indice optique très proche de celui de l'huile du liant une fois sec (respectivement 1,54 et 1,52), ont très certainement été intégrés dans la formulation d'une des couches de peinture pour la rendre plus transparente et laisser ainsi la lumière pénétrer jusqu'aux couches colorées sous-jacentes pour créer une sensation particulière lors de l'observation de l'œuvre. En remplaçant une partie du blanc de plomb utilisé habituellement par de la farine de blé, Rembrandt aurait donc utilisé un moyen pour que la couche de préparation rouge-brun sous-jacente soit mieux visible.

La finesse des couches des glacis de Léonard de Vinci

L'observation minutieuse de *La Joconde* ne permet pas de discerner visuellement les traces de pinceau de l'artiste, ni les contours et les limites entre les différents éléments du tableau. Tout semble complètement fondu d'une couleur à l'autre. L'œil ou le nez de Mona Lisa ne sont ainsi pas dessinés avec un contour, mais grâce aux ombres qui modèlent sa surface. Ces couches ont été réalisées par la technique des glacis : il ne s'agit pas d'une peinture opaque comme la peinture à l'huile traditionnelle à cette époque, mais d'une matière presque transparente, teintée par un peu de pigment noir dispersé dans beaucoup de matière organique [11]. En superposant des couches de cette matière, Léonard de Vinci a obtenu des teintes qui peuvent

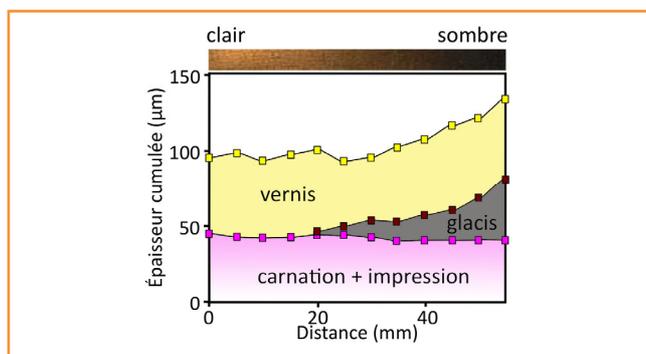


Figure 3 - Évolution de l'épaisseur des couches de peintures et de vernis déposées pour réaliser le tableau *La Joconde*, le long d'une ligne traversant la joue, allant du bord du nez à l'oreille gauche. Ces données sont obtenues par modélisation de mesures effectuées par fluorescence des rayons X (d'après [13]).

devenir très sombres et qui donnent une impression de volume différente de celle permise par une matière picturale conventionnelle. Cette réalisation est d'autant plus délicate que le glacis n'est pas une matière facile à utiliser car il ne peut être modelé en couches d'épaisseur variable. Il est impossible de placer en une fois une couche fine à un endroit et plus épaisse à l'autre car cette matière picturale est longue à sécher, ce qui lui laisse le temps pour niveler les irrégularités en s'écoulant naturellement. Pour passer d'une couche fine à une plus épaisse, il faut donc jouer de superpositions en faisant attention aux étapes de séchage.

Impalpable, impossible à mesurer, la pratique du *sfumato* a conduit à bien des commentaires. Certains ont cependant réussi à obtenir des effets comparables en tentant de reproduire expérimentalement les œuvres. Jacques Franck, expert au Centre d'études léonardiennes de l'Université de Los Angeles, a proposé de déposer en très grand nombre de très fines couches de peinture, selon une technique qu'il appelle le micro-divisionnisme [12] : sur la couche préparatoire, il marque les zones les plus sombres par de fines hachures, recouvertes ensuite d'une couche translucide afin d'estomper les ruptures de couleurs. Les vides sont alors comblés avec des hachures de plus en plus petites, puis avec des points microscopiques plus ou moins espacés, en intercalant toujours des voiles de matière translucide entre chaque opération.

Les analyses non invasives et réalisées *in situ* par spectrométrie de fluorescence des rayons X [13] permettent de calculer l'épaisseur et la composition en éléments inorganiques de chacune des couches déposées. La figure 3 montre l'évolution de l'épaisseur des couches le long du visage de la Joconde, en allant du bord du nez jusqu'à l'oreille. On remarque la faible épaisseur de la matière picturale : Léonard de Vinci a déposé une couche d'impression blanche puis une couche de couleur rose teintée notamment par du vermillon (cinabre HgS) qui au total ne mesurent qu'un peu moins de 50 micromètres. Nous pouvons estimer que l'artiste a employé à peine 800 grammes de pigment blanc de plomb pour l'ensemble de son tableau, ainsi que quelques grammes de vermillon pour les carnations... Au-dessus, les glacis sont aussi ténus et atteignent une trentaine de micromètres d'épaisseur dans les zones les plus sombres. Des films aussi fins que deux micromètres environ sont mesurés au début du dépôt du glacis. L'artiste a donc dû multiplier les dépôts de cette matière pour arriver à l'état final du tableau, répéter son geste sans doute une quinzaine de fois, jusqu'à obtenir les

ombres les plus profondes. Ces mesures vont dans le même sens que les expérimentations de Jacques Franck, déjà décrites plus haut. La méthode employée par Léonard de Vinci a nécessité une extraordinaire patience car il lui fallait attendre le temps du séchage de la couche de glacis déposée avant d'en appliquer une nouvelle. Les textes anciens nous indiquent que la matière organique employée devait être un mélange de résine et d'huile. Les reconstitutions en laboratoire de tels mélanges montrent que le temps nécessaire à leur séchage devait être de quelques semaines. Ces éléments permettent de mieux comprendre un commentaire de Giorgio Vasari qui s'étonnait du fait que Léonard de Vinci avait eu besoin de quatre années pour réaliser son œuvre [14]. La délicatesse du résultat ne pouvait être obtenue qu'à ce prix.

Conclusion

Ces trois exemples illustrent de différentes manières l'utilisation de l'analyse chimique et des concepts de la chimie physique pour mieux comprendre certaines pratiques artistiques. Rarement formalisées par des théories et décrites par des textes, les pratiques artistiques peuvent ainsi être redécouvertes et lever un voile sur les activités techniques menées dans les ateliers des peintres. D'autres illustrations peuvent être trouvées dans l'ouvrage *L'Art-Chimie, Enquête dans le laboratoire des artistes* [15].

Références

- [1] Croisille J.-M., Traduction de Pliny l'Ancien, *Histoire Naturelle, Livre XXXV*, Les Belles Lettres, Paris, 1983.
- [2] Mériamée J.-F.-L., *De la peinture à l'huile, ou Des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean Van-Eyck jusqu'à nos jours*, Ed. Mme Huzard, Paris, 1830.
- [3] Sanyova J., Étude des pigments organiques préparés à partir des racines de rubiacées européennes, *Art et chimie, la couleur : Actes du congrès*, J. Goupy, J.-P. Mohen (dir.), CNRS Éditions, 2000, p. 14-17.
- [4] Van Elslande E., Guéneau V., Thirion V., Richard G., Richardin P., Laprévotte O., Hussler G., Walter P., Analysis of ancient Greco-Roman cosmetic materials using laser desorption ionization and electrospray ionization mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, 390(7), p. 1873.
- [5] Van Elslande E., Lecomte S., Le Hô A.-S., Micro-Raman spectroscopy (MRS) and surface-enhanced Raman scattering (SERS) on organic colourants in archaeological pigments, *J. Raman Spectrosc.*, 2008, 39(8), p. 1001.
- [6] Walter P., Van Elslande E., L'analyse des fards, dans *Le bain et le miroir : soins du corps et cosmétiques de l'Antiquité à la Renaissance*, I. Bardies, P. Walter, M. Bimbenet-Privat (dir.), coll. Livres d'art, Gallimard, 2009, p. 126-141.
- [7] Sanyova J., Postec M., Groen K., Fonction de la farine de blé dans la préparation du *Portrait de Nicolaes van Bamebeck* de Rembrandt (Musées royaux des Beaux-arts de Belgique, Bruxelles) : approche expérimentale, *Techné*, 2012, 35, p. 14.
- [8] Bich C., Touboul C., Brunelle A., Cluster TOF-SIMS imaging as a tool for micrometric histology of lipids in tissue, *Mass Spectrom. Rev.*, 2014, 33(6), p. 442.
- [9] Mazel V., Richardin P., Debois D., Touboul D., Cotte M., Brunelle A., Walter P., Laprévotte O., Identification of ritual blood in African artifacts using TOF-SIMS and synchrotron radiation microspectroscopies, *Anal. Chem.*, 2007, 79, p. 9253.
- [10] Sanyova J., Cersoy S., Richardin P., Laprévotte O., Walter P., Brunelle A., Unexpected materials in a Rembrandt painting characterized by high spatial resolution cluster-TOF-SIMS imaging, *Anal. Chem.*, 2011, 83, p. 753.
- [11] Walter P., Chemical analysis and painted colours: the mystery of Leonardo's *sfumato*, *Eur. Review*, 2013, 21(2), p. 175.
- [12] Franck J., La pratique du « micro-divisionnisme » dans l'atelier de Léonard de Vinci, *Artlitalies. La revue de l'AHAI*, 2014, 20, p. 5.
- [13] de Viguier L., Walter P., Laval E., Mottin B., Sole V.A., Revealing the *sfumato* technique of Leonardo da Vinci by X-ray fluorescence spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(35), p. 6125.
- [14] Vasari G., *Les vies des meilleurs peintres, sculpteurs et architectes*, traduit par A. Chastel, Éditions Actes Sud, 2005.
- [15] Walter P., Cardinali F., *L'Art-Chimie, Enquête dans le laboratoire des artistes*, Éditions Michel de Maule/Fondation de la Maison de la Chimie, 2013.



Philippe Walter

est directeur du Laboratoire d'Archéologie moléculaire et structurale (LAMS), Université Pierre et Marie Curie/CNRS*.

* Sorbonne Universités, Université Paris 6, LAMS, UMR 8220 CNRS/UPMC, 4 place Jussieu, F-75005 Paris.
Courriel : philippe.walter@upmc.fr