

# Matériaux du patrimoine et altération

## Analyses par rayonnement synchrotron

### 1 Le rayonnement synchrotron, un nouvel outil au service de l'Art

À la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, le physicien allemand Röntgen découvrit les rayons X en réalisant une radiographie de la main de sa femme (**Figure 1**). L'aventure ne faisait que commencer : il fallut attendre un siècle d'évolution limitée dans ce domaine pour que fut découverte, dans les années 1950, une nouvelle source de rayons X très performante, marquant une date majeure dans l'histoire des rayons X : le **synchrotron**.

Aujourd'hui, la technique de l'analyse aux rayons X est largement utilisée en imagerie médicale chez l'homme. Mais ce que l'on connaît moins, c'est son utilisation dans des laboratoires de musées, pour examiner des œuvres d'art telles

que des peintures ou des statues (des exemples d'utilisation des rayons X pour analyser des œuvres d'art sont développés dans le **Chapitre de P. Walter**). C'est ce que permet en particulier le rayonnement synchrotron... mais qu'est-ce qu'un synchrotron ?

Un synchrotron revêt la forme d'une grande machine située



Figure 1

Wilhelm Röntgen (1845-1923) reçut le prix Nobel de physique en 1901 pour sa découverte des rayons X. Lors de ses premières expérimentations, il plaça la main de son épouse sur le parcours des rayons, et découvrit l'image de ses os, un doigt décoré par l'alliance.

Figure 2

Le synchrotron Soleil, sur le plateau de Saclay. Les électrons sont maintenus en circulation dans l'anneau de stockage, grâce à des aimants de courbure, puis sont utilisés dans des lignes de lumière (le synchrotron Soleil possède une dizaine de lignes de lumière).

dans un immense bâtiment (Figures 2 et 3). Dans ces machines, des paquets d'électrons évoluent de façon pseudo-circulaire et sont accélérés jusqu'à atteindre des vitesses non négligeables devant celle de la lumière, et donc emmagasinent des

énergies très importantes, de l'ordre du milliard d'électrons-volts. Lorsque ces électrons extrêmement énergétiques changent de direction, ils émettent des rayons X, qui sont canalisés dans des lignes de lumière. L'ensemble des rayons récupérés dans ces lignes forme le rayonnement synchrotron.

Si l'on place dans ces lignes de lumière un objet à analyser, comme un tableau d'art, on a accès à diverses informations quant à la composition du matériau constitutif, et ce, sans l'altérer ! Le rayonnement synchrotron est en fait connu pour être très pénétrant et non destructif, ce qui en fait une technique de choix pour analyser les objets précieux de notre patrimoine, et un allié efficace pour les musées.

Il existe trois importants synchrotrons en Europe, le synchrotron Soleil (Saclay, France, Figure 2), l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Figure 3) et le Deutsches Elektronen-Synchrotron (Hambourg, Allemagne). Tous ont trouvé une application importante dans le domaine de la recherche sur le patrimoine artistique, et en particulier dans l'analyse de matériaux constitutifs d'œuvres d'art. Ils ont permis d'étudier : l'endommagement du papier ancien par les encres ferrogalliques, l'altération d'un pigment comme le jaune de cadmium, et le secret d'un tableau de Van Gogh qui en cache un autre ! Racontons donc ces trois histoires, où le synchrotron a été un précieux allié pour les chercheurs...

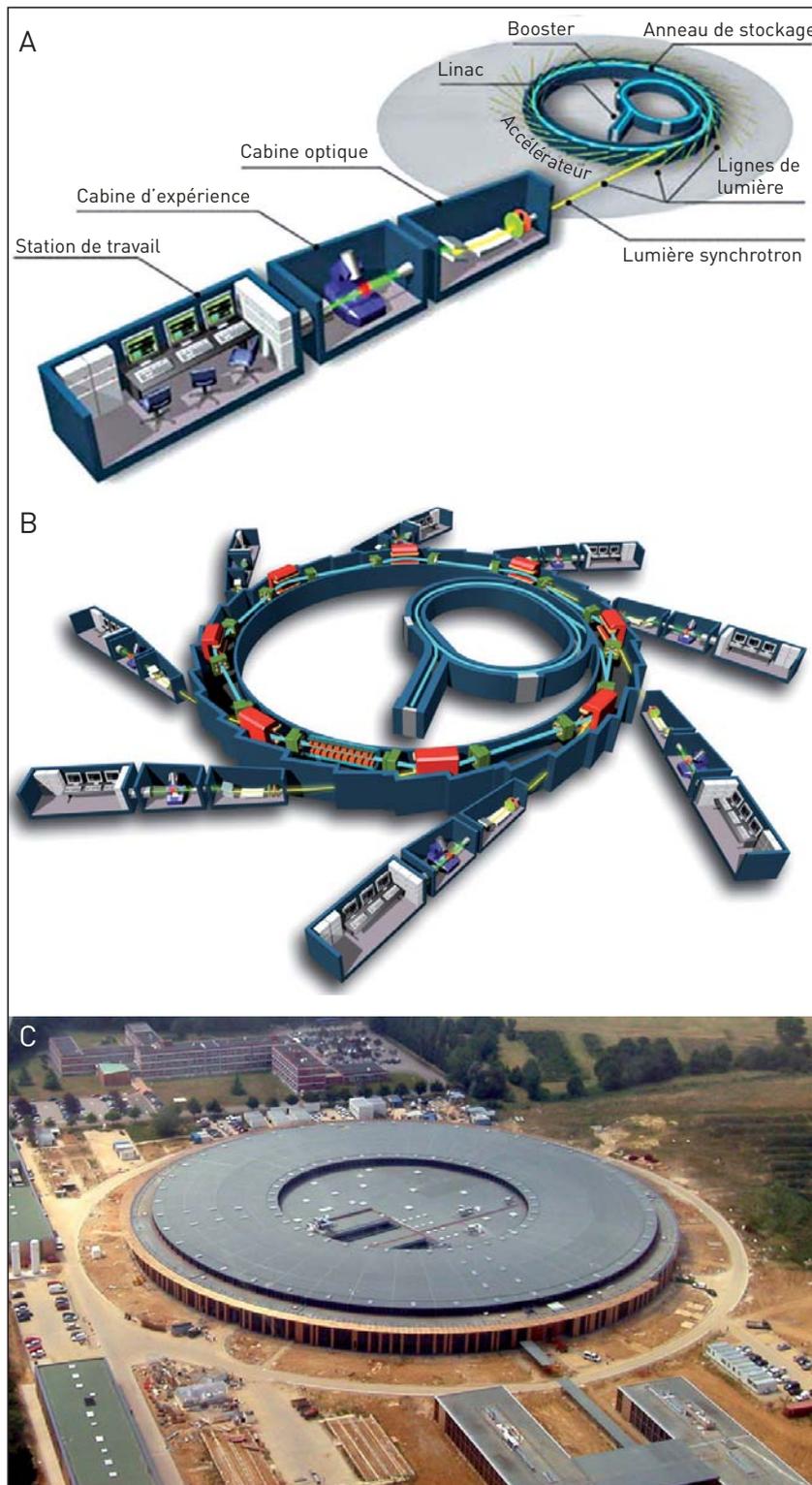
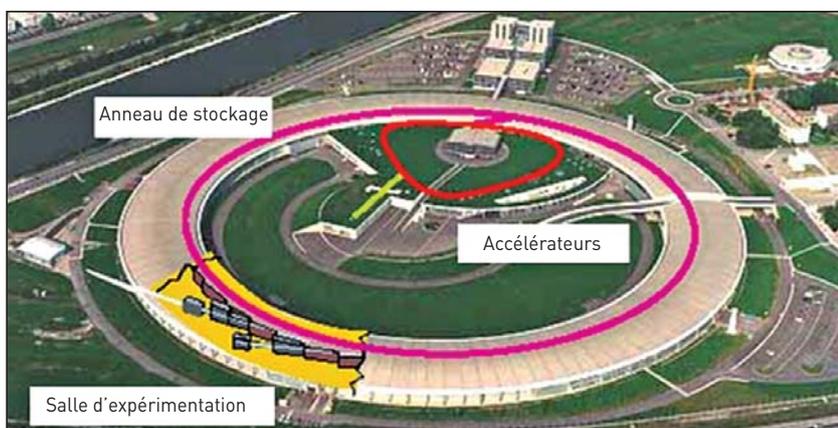




Figure 3

L'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. D'une circonférence d'un kilomètre, c'est le plus grand synchrotron d'Europe, et l'un des plus performants au monde.



## 2 La dégradation du papier par les encres ferro-galliques<sup>19</sup>

De nombreux textes anciens ont été écrits à l'aide d'encres ferro-galliques. Or, on constate que certains de ces documents ont été fortement endommagés, comme

19. Recherche effectuée par l'équipe du Professeur K. Janssens, de l'Université d'Anvers (Belgique), en collaboration avec l'équipe du Docteur V. Rouchon, du Centre de Recherche sur la Conservation de Collections à l'Université Lyon 2 (Ministère de la Culture et de la Communication).

si l'encre avait brûlé le papier (Figure 4). Ainsi, une grande partie de l'œuvre graphique de Léonard de Vinci montre les signes de cette dégradation, les partitions de Johann Sebastian Bach tombent littéralement en miettes, et de nombreux écrits de Galilée sont complètement détruits...

Comment cela se fait-il ? Les scientifiques se sont efforcés d'élucider le mécanisme de cette destruction, grâce à des expériences utilisant des méthodes physico-chimiques non destructives, comme l'analyse par rayonnement synchrotron.

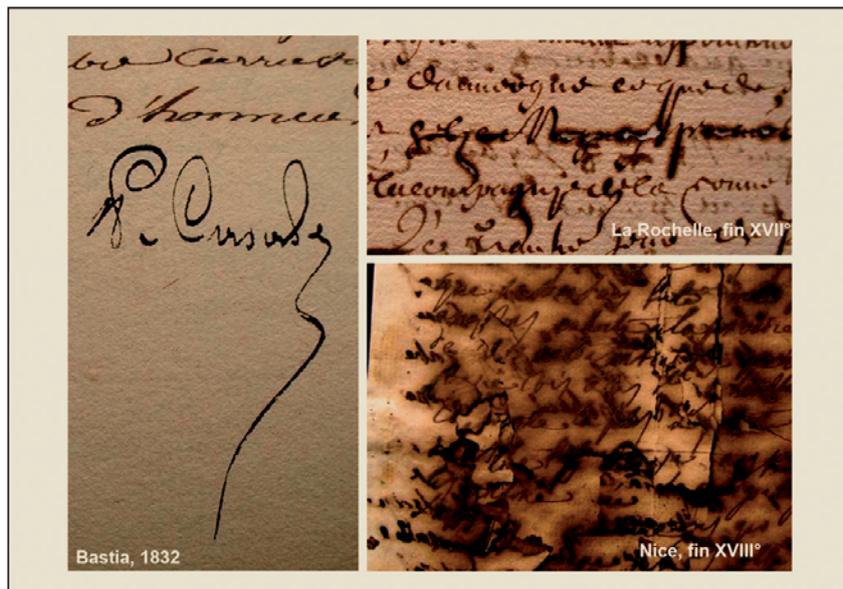


Figure 4

Des manuscrits anciens ont été abîmés au cours du temps par des encres ferro-galliques.

## 2.1. L'encre ferro-gallique et le papier : qu'est-ce que c'est ?

### 2.1.1. La chimie de l'encre ferro-gallique

Les encres ferro-galliques sont des préparations élaborées, comportant bien entendu du fer, mais aussi des tanins, ces substances organiques que l'on trouve dans de très nombreux végétaux : pépins de raisins ou écorces de chêne ; on les retrouve typiquement dans le vin, mais aussi le thé. Un exemple de précurseur de tanin bien connu est l'acide gallique, un dérivé du phénol présent dans la noix de galle, d'où le nom « ferro-gallique » donné à l'encre (Figure 5).

La recette générale des encres ferro-galliques est la suivante (Figure 5) : on prend de l'extrait de noix de galle – ce qui revient à en récupérer l'acide gallique – et on le mélange avec du sulfate de fer. On obtient un précipité noir qui peut alors être utilisé comme encre. Que se passe-t-il chimiquement ? Il se produit en fait une réac-

tion entre l'acide gallique et les ions  $\text{Fe}^{2+}$  du sulfate de fer, qui, en présence de l'oxygène ambiant, conduisent à une oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$ , avec la formation d'un complexe dit binucléaire.

Déjà connue dans l'Antiquité et très répandue au Moyen Âge, cette recette s'est affinée au cours du temps par l'ajout d'un « liant » tel que la gomme arabique, dont le rôle est d'ajuster la viscosité de l'encre et faciliter l'écriture.

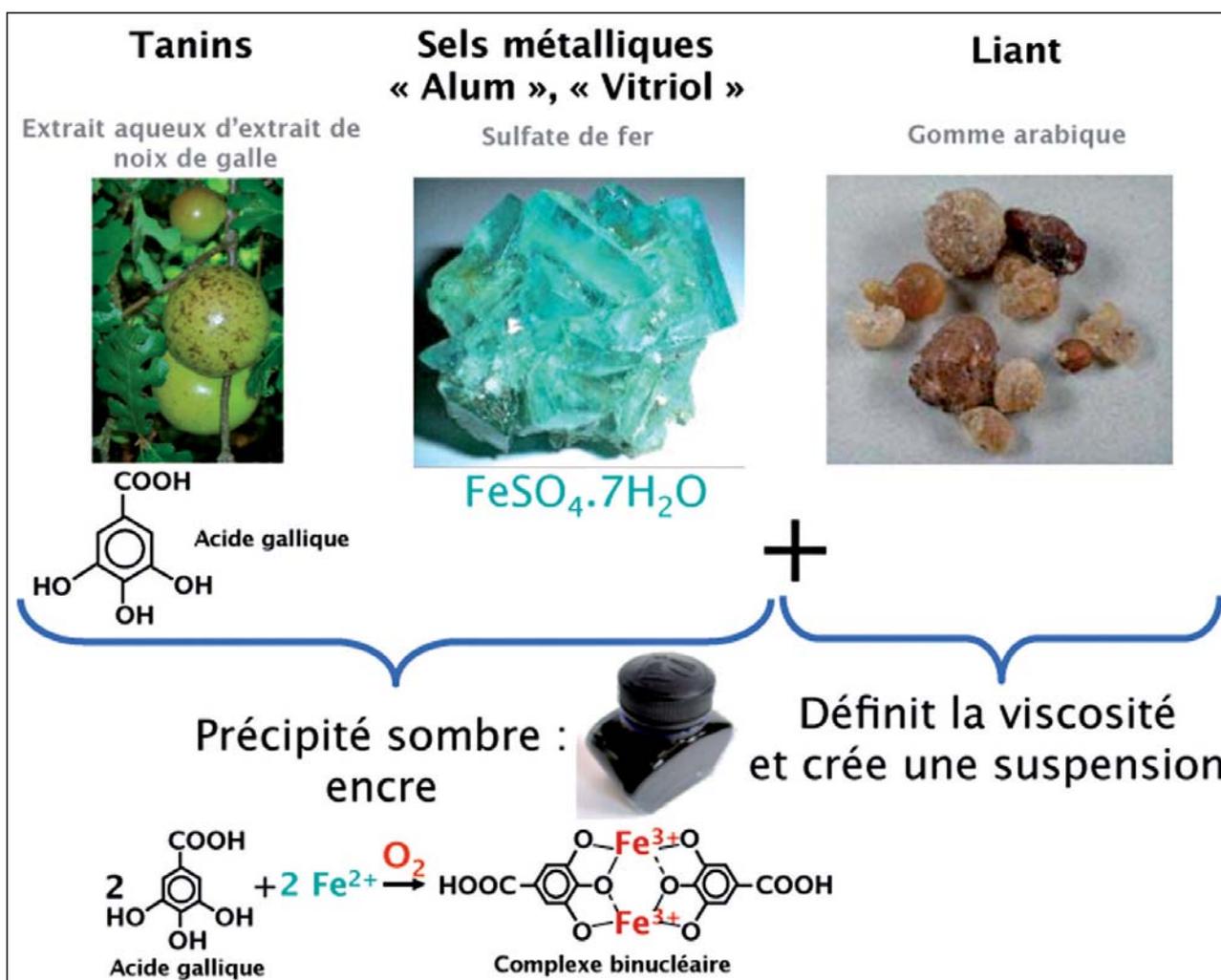
### 2.1.2. La chimie du papier

Quant au papier sur lequel on écrit, il est essentiellement composé de cellulose. La cellulose est un **polymère**, constitué par l'enchaînement d'un très grand nombre de molécules glucose, environ 3000 molécules, reliées entre elles par des liaisons fortes appelées « liaisons glycosidiques » (Figure 6). Ce sont ces longues chaînes de glucose qui confèrent au papier sa souplesse et en font la solidité.

## 2.2. Comment l'encre peut-elle détruire le papier ?

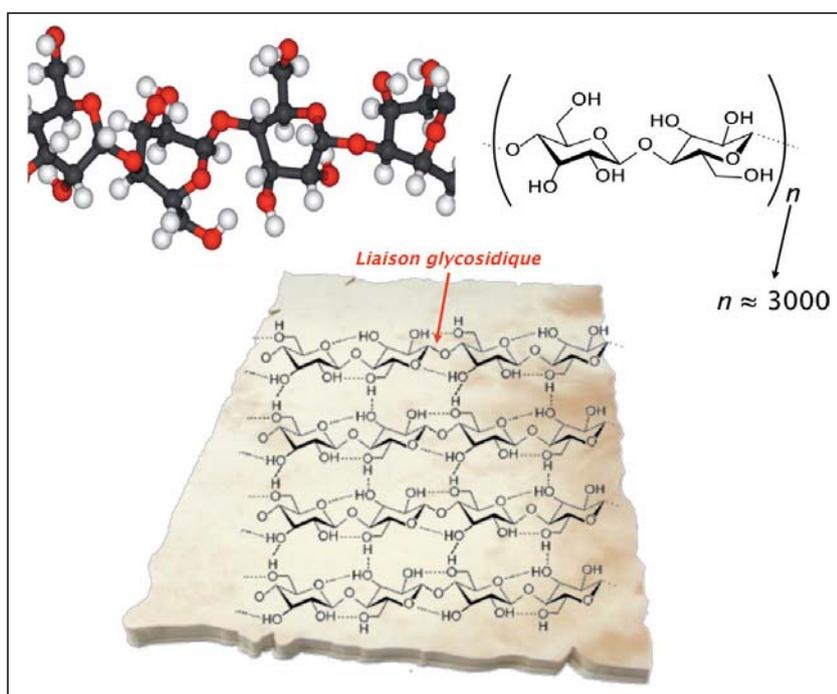
Dès lors que l'on écrit, on crée la rencontre entre deux milieux chimiques qui vont pouvoir réagir ensemble progressivement. Les chimistes ont proposé deux mécanismes possibles permettant d'expliquer comment l'encre ferro-gallique peut détruire la cellulose du papier :

– **La cellulose est hydrolysée** : dans l'encre ferro-gallique, le fer se trouve en solution aqueuse sous forme d'ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  ou ferriques



**Figure 5**

La recette de l'encre ferro-gallique, cette encre ancienne avec laquelle on calligraphiait les parchemins à la plume d'oie.



**Figure 6**

Le papier est fait de cellulose, un polymère comportant de très longues chaînes de glucose, qui lui confèrent sa souplesse.

$\text{Fe}^{3+}$ , qui tendent à s'associer rapidement avec les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  fournis par l'eau, formant avec eux des composés stables. Au cours de cette réaction sont libérés des protons  $\text{H}^+$ , responsables de l'acidification du milieu. Or, les liaisons glycosidiques de la cellulose sont sensibles aux milieux acides, et dans de telles conditions, elles ont tendance à se rompre. Chimiquement, cette rupture est une réaction d'hydrolyse de la cellulose (*voir Encart « Derrière la dégradation du papier ancien, la chimie »*). Ses longues chaînes de glucose en sortent raccourcies, ce qui se traduit par une perte de la souplesse du papier et une fragilisation.

– **La cellulose est oxydée** : dans ces conditions acides, l'oxygène ambiant peut lui aussi intervenir dans le processus de dégradation du papier. Il peut en effet survenir une réaction entre l'oxygène et les ions ferreux de l'encre, qui entraîne des réactions radicalaires en cascade, aboutissant à la formation de radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  (*voir l'Encart « Derrière la dégradation du papier ancien, la chimie »*). Ces radicaux instables attaquent les liaisons glycosidiques de la cellulose ; les chaînes se rompent, la cellulose se dépolymérise.

C'est ainsi que les chimistes ont tenté d'expliquer à l'échelle moléculaire pourquoi le papier est endommagé, là où l'encre est passée. Afin de ne plus se laisser prendre par ce phénomène qui dégrade nos précieux manuscrits et mène à la perte de notre patrimoine, les scientifiques ont voulu analyser expéri-

mentalement le mécanisme de dégradation dans le temps, afin de mieux l'appréhender. C'est alors que l'on a fait appel au synchrotron...

### 2.3. Décortiquer la dégradation du papier : entrée en jeu du synchrotron

Dès le dépôt de la goutte d'encre sur le papier, que se passe-t-il dans les premières heures, dans les premiers jours, dans les premières semaines et mois ? Que se passe-t-il véritablement dans les premiers cent jours qui suivent la naissance d'un manuscrit ?

#### 2.3.1. Suivre la dégradation en contrôlant les conditions

Pour reproduire ces conditions au point de départ, on a réalisé une expérience où l'on place dans une série d'éprouvettes des échantillons de papier en cellulose<sup>20</sup>. Sur ces échantillons, on a déposé soit une simple solution de  $\text{Fe}^{2+}$ , soit une encre ferro-gallique, contenant donc du fer et de l'acide gallique. Après séchage, les échantillons ont été stockés pendant plusieurs mois à température ambiante, dans différentes conditions bien contrôlées en humidité et oxygène (*Figure 9*). Les conditions reproduisant celles où les archives sont conservées correspondent à environ 50 % d'humidité relative, avec la quantité d'oxygène usuelle dans l'atmosphère. On joue sur les conditions expérimentales en supprimant soit

20. Le papier utilisé ici est un papier standard récent, en cellulose pure (papier de filtrage Whatman [1]).

## DERRIÈRE LA DÉGRADATION DU PAPIER ANCIEN, LA CHIMIE

### L'hydrolyse de la cellulose

L'encre ferro-gallique contient des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  qui réagissent avec l'eau pour former des hydroxydes de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , ce qui conduit à la libération de protons  $\text{H}^+$ . Le milieu ainsi acidifié est favorable à la réaction d'hydrolyse de la cellulose, par rupture de ses liaisons glycosidiques (**Figure 7**).

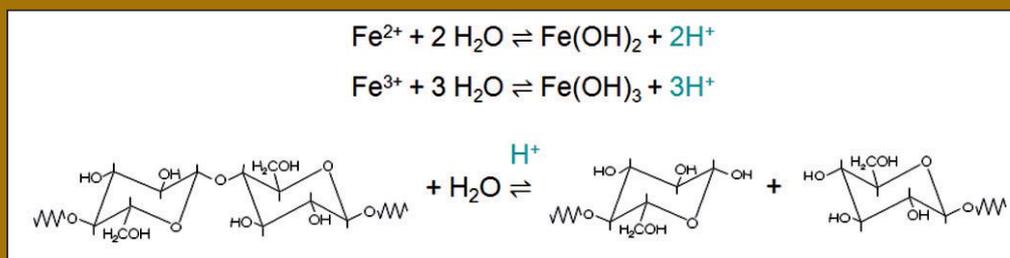


Figure 7

En milieu acide, les liaisons glycosidiques qui contribuent au maintien de la structure de la cellulose se rompent par hydrolyse. Le papier en sort très fragilisé.

### La dépolymérisation oxydative de la cellulose

Les ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  de l'encre réagissent avec l'oxygène ambiant pour générer des espèces radicalaires instables, qui vont elles-mêmes être engagées dans une succession de réactions génératrices de nombreux radicaux, notamment les hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , du fait de l'acidité du milieu. Ces derniers entrent dans un cycle de réactions où intervient l'oxygène, aboutissant à l'oxydation de la cellulose (**Figure 8**).

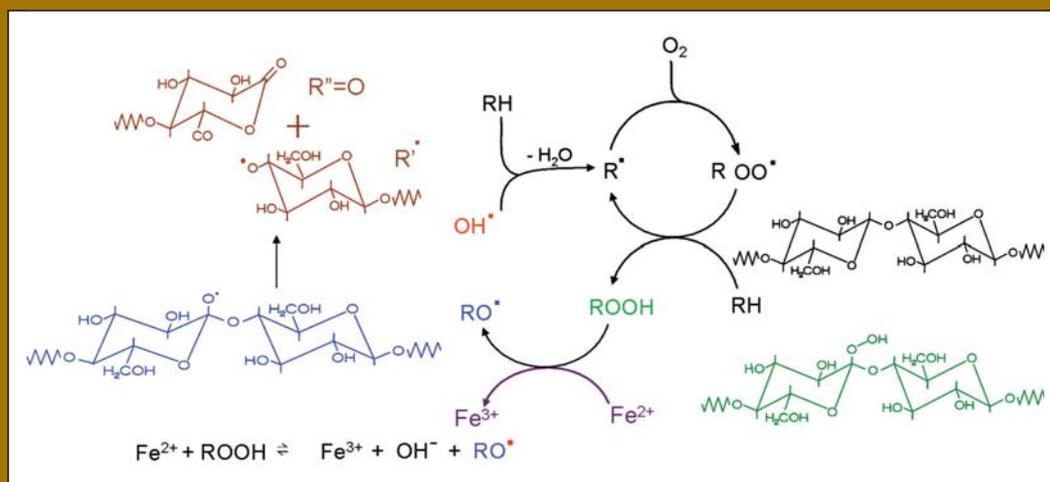


Figure 8

En présence d'encre ferro-gallique, d'oxygène et en milieu acide, tous les ingrédients sont réunis pour favoriser le déclenchement d'une cascade de réactions radicalaires, qui aboutissent à l'oxydation de la cellulose, laquelle se dépolymérise [1].

Si ces mécanismes chimiques peuvent théoriquement permettre de rationaliser les phénomènes de dégradation du papier, aucune relation directe n'a encore été établie entre la quantité d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ , mesurée sur un certain nombre de documents anciens, et l'avancement de la dégradation. Les conditions d'humidité et d'aération ont aussi leur rôle à jouer.



Figure 9

Des échantillons de papier stockés pendant cent jours, soumis au test de la dégradation par l'encre.

la présence d'eau, soit la présence d'oxygène, afin d'appréhender leurs influences respectives sur la dégradation du papier.

### 2.3.2. Les techniques pour analyser la dégradation

Il s'agit maintenant de suivre la dégradation des échan-

Figure 10

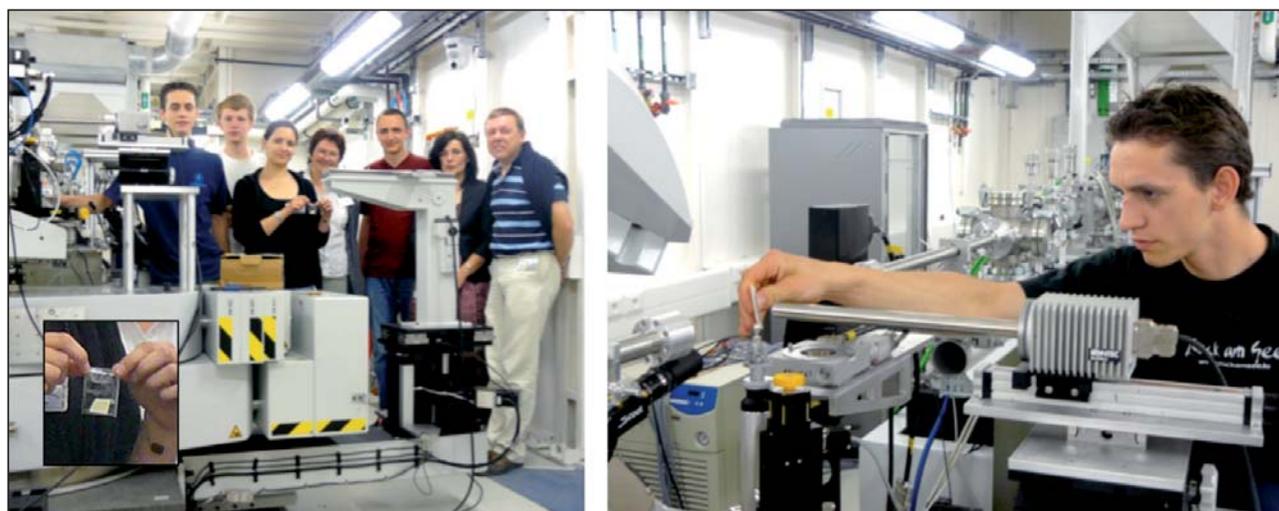
L'équipe du Professeur K. Janssens, en collaboration avec le Docteur V. Rouchon, utilise la spectroscopie d'absorption X au seuil des éléments légers (« X-ray absorption near-edge spectroscopy », XANES) pour mesurer les quantités de fer présentes dans les échantillons de papier. Cette technique performante, utilisant le rayonnement synchrotron, présente l'avantage de ne pas introduire de nouvelle dégradation sur le matériau analysé. Dans un tel projet de recherche, les analyses sont réalisées par une équipe qui se relaye jour et nuit !

tillons de papier. Pour cela, il faut en suivre les acteurs principaux (les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et les effets, c'est-à-dire les diminutions de taille des chaînes de polymère de la cellulose. Pour suivre les premiers, on fait appel au rayonnement synchrotron (Figure 10), qui donne accès au rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Pour suivre les effets, on mesure la viscosité des échantillons à l'aide d'un viscosimètre, puisque l'on sait que les polymères sont d'autant plus visqueux que les chaînes sont plus longues.

### 2.3.3. Les résultats : qui est responsable de la dégradation ?

Les acteurs sont *a priori* nombreux : le fer, l'acide gallique, l'oxygène, l'eau... L'expérience nous donne des réponses.

Pour tous les échantillons, on s'aperçoit que la longueur moyenne des chaînes de cellulose diminue avec le temps, passant de 3000 à 2000 unités, et ce, d'autant plus rapidement que l'échantillon est au contact avec l'oxygène. On peut donc conclure que l'oxygène favorise l'endommagement



de la cellulose. Pour appuyer cette conclusion, on constate que le taux en ions  $\text{Fe}^{2+}$  contenus dans les échantillons stockés en présence d'oxygène diminue plus rapidement par rapport à ceux stockés en milieu désaéré. Or, on supposait bien que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  étaient impliqués dans les mécanismes d'oxydation radicalaire de la cellulose (voir l'**encart « Derrière la dégradation du papier ancien, la chimie »**) ; ainsi, leur diminution signe bien l'existence d'une réaction d'oxydation. Quant à l'eau, on remarque qu'elle ne joue pratiquement aucun rôle dans la dégradation du papier.

Qu'en est-il de l'influence de l'acide gallique ? Pour le savoir, il faut comparer les échantillons mis au contact de  $\text{Fe}^{2+}$  seul, et ceux au contact d'une encre ferro-gallique. On est alors frappé de voir qu'au bout de quatre-vingt jours, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  du premier échantillon ont disparu, alors que dans le second échantillon, sa concentration se maintient aux alentours de 40 %, et l'on observe une dégradation bien plus importante de la cellulose ! L'encre s'avère donc être plus dégradante que les seules solutions de fer. Les mesures montrent en fait clairement qu'après quatre-vingt jours, le papier imbibé de solution de  $\text{Fe}^{2+}$  ne subit plus de dégradation, alors que le phénomène se poursuit sur le papier imbibé d'encre. Cela suggère l'idée d'une régénération des ions  $\text{Fe}^{2+}$  dans l'encre, ce qui lui permet d'agir sur le papier sur une période beaucoup plus longue, et donc de conduire

à une détérioration plus conséquente. Effectivement, les chimistes expliquent que l'acide gallique est lui-même oxydé en un composé capable de régénérer ces ions  $\text{Fe}^{2+}$ .

Ainsi, le rayonnement synchrotron a été un outil d'analyse non destructive qui a permis aux scientifiques de comprendre les phénomènes responsables de la dégradation des documents anciens par l'encre ferro-gallique en présence d'oxygène. Cette connaissance est une aide précieuse pour les conservateurs de musées et de bibliothèques, qui peuvent alors choisir les conditions de stockage les meilleures pour assurer une protection efficace de notre patrimoine.

Mais le rayonnement synchrotron a rendu encore d'autres services à l'Art... Passons au monde de la peinture.

### 3 La dégradation des couleurs : le jaune de cadmium

De nombreux nouveaux pigments ont été développés par une industrie chimique émergente à la fin du  $\text{xix}^{\text{e}}$  siècle et au début du  $\text{xx}^{\text{e}}$ . Beaucoup de ces nouveaux matériaux surpassaient les pigments traditionnels, par l'intensité de leur couleur, leur pureté, leur pouvoir couvrant et leur faible coût. Tous cependant ne sont pas chimiquement stables à long terme.

Au début du  $\text{xx}^{\text{e}}$  siècle, de nombreux artistes, parmi lesquels on peut citer le belge James Ensor et le néerlandais Vincent Van Gogh, ont utilisé dans leurs tableaux un

pigment jaune clair appelé jaune de cadmium, de formule chimique  $\text{CdS}$  (sulfure de cadmium). Mais en regardant de près les tableaux utilisant ce pigment jaune, on découvre de petites taches blanches anormales à la surface de la peinture.

Pour comprendre la formation de ces taches et donc la perte de couleur du jaune de cadmium dans ces peintures, les scientifiques ont étudié les phénomènes chimiques en jeu grâce à l'outil du synchrotron.

### 3.1. Un jaune très prisé, mais problématique

Le peintre James Ensor (1860-1949) a souvent utilisé dans ses tableaux comme *L'Intrigue* (Figure 11) toutes sortes de couleurs très brillantes, telles que le bleu de Prusse (chapeau bleu), parfois nommé le « premier pigment moderne », ou encore le vert d'émeraude. Ces deux pigments sont des dérivés de l'arsenic et sont aujourd'hui interdits à cause de leur toxicité. Quant au jaune, son analyse montre la présence de chromate de plomb ou de sulfure de cadmium.

Vincent Van Gogh (1853-1890) a également utilisé du jaune de cadmium, comme en témoignent les analyses effectuées sur les *Bottes de foin* (Figure 12). Des prélèvements de ce pigment ont été réalisés afin de l'étudier ; leur examen au microscope a permis d'y observer de petites taches blanches...

L'anomalie se retrouve dans un autre tableau de J. Ensor, *Nature morte au chou* (Figure 13) : le pigment jaune du coin droit en bas du tableau présente également des taches blanches, que l'on distingue bien par contraste avec la partie peinte de la toile que l'on découvre une fois le cadre retiré. En quatre-vingts ans, ces taches blanches sont donc apparues progressivement, probablement sous l'influence de la lumière et de l'humidité, alors que la partie inférieure, non exposée, ne présente pas ces signes d'altération.

Que s'est-il donc passé avec le jaune de cadmium pour qu'apparaissent au fil du temps ces taches blanches ? Pour comprendre le phénomène, les scientifiques l'ont passé à la loupe, à l'échelle moléculaire.

Figure 11

Dans son tableau *L'Intrigue*, James Ensor utilisait une large panoplie de pigments brillants.





Figure 12

Dans les Bottes de foin, Vincent Van Gogh a utilisé beaucoup de jaune de cadmium.

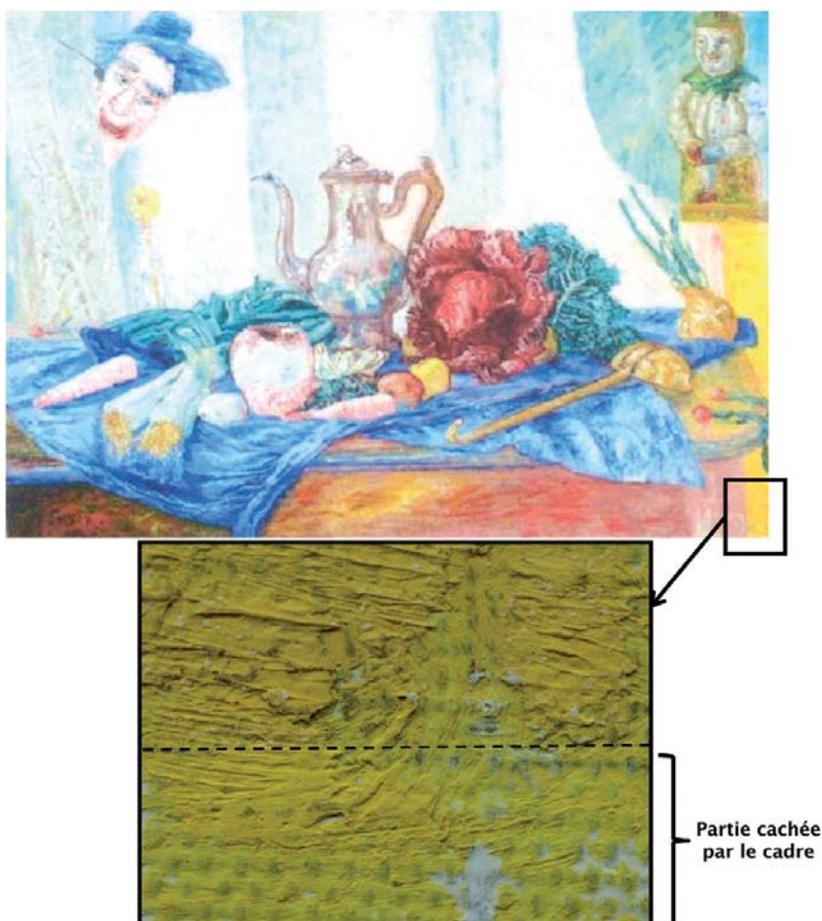


Figure 13

Des taches blanches apparaissent sur la peinture jaune de Nature morte au chou (J. Ensor, 1921). Lorsque l'on soulève le cadre, on voit que la peinture jaune qui était couverte est épargnée par la dégradation.

### 3.2. D'où viennent les taches blanches ? Passage au test du synchrotron

Des échantillons de ce pigment ont été prélevés pour analyse. Le **microscope électronique à balayage** a d'abord révélé que les taches blanches se sont formées sur la surface du jaune de cadmium, et ne font pas partie de ce pigment.

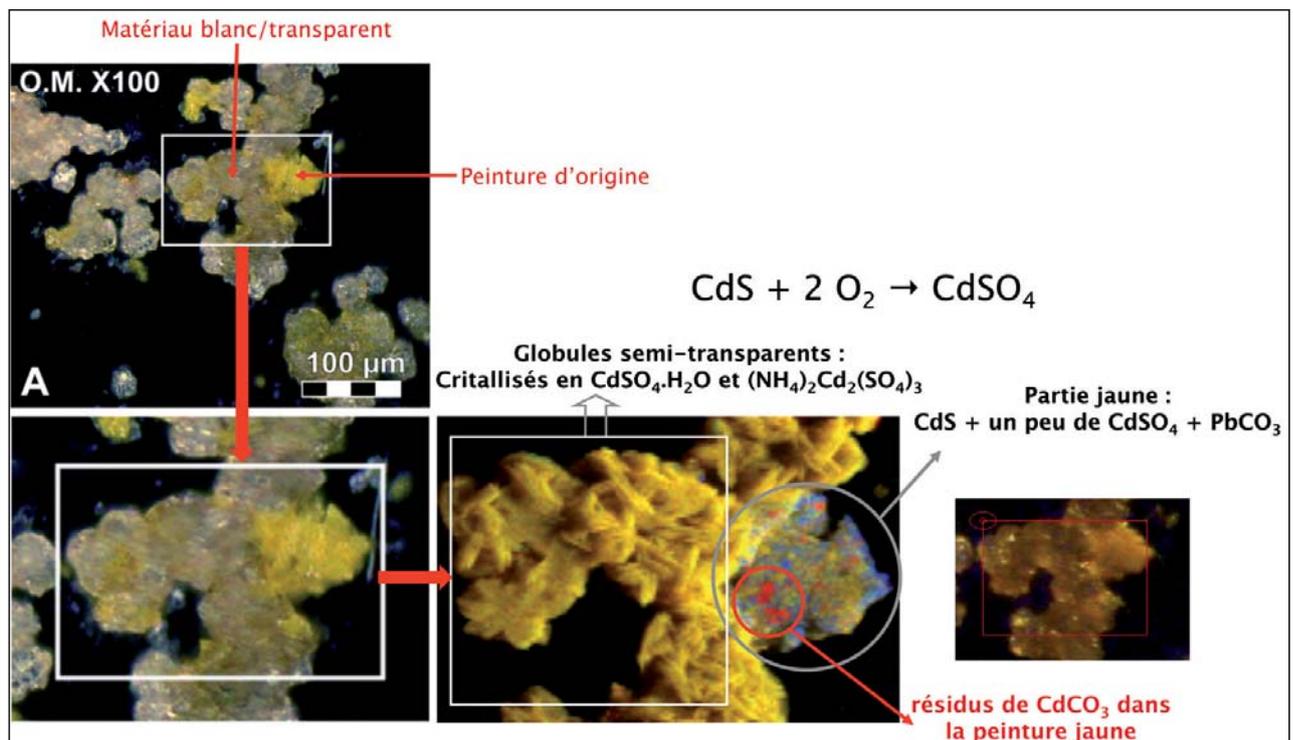
L'analyse a ensuite été poussée au niveau des éléments constitutifs de ces taches, lesquelles se sont cependant révélées instables sous le faisceau électronique, rendant l'analyse difficile. C'est alors que l'on a fait appel au synchrotron ESRF de Grenoble, en utilisant en particulier une technique d'analyse par **fluorescence X**. À la suite d'une collaboration avec le Centre de recherche et de restauration des musées de France (*voir l'encart « Le C2RMF, un grand laboratoire dédié au Patrimoine », du Chapitre de P. Walter*),

diverses cartographies ont été réalisées sur des échantillons du pigment.

Que révèlent ces cartographies ? On observe bien dans la partie jaune la présence de cadmium et de soufre, composant le sulfure de cadmium CdS du pigment d'origine. Par ailleurs, dans le matériau blanc/transparent que l'on voit, on détecte également du cadmium et du soufre, ce qui confirme l'hypothèse que les taches blanches se sont formées à partir du pigment jaune. Mais ces éléments ne s'y trouvent probablement pas sous la même forme ; et l'analyse au synchrotron à l'aide de faisceaux de rayons X très fins va permettre de connaître en particulier le degré d'oxydation du soufre : soufre (S), sulfure (S<sup>2-</sup>) ou sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ? Grâce à une **spectroscopie d'absorption des rayons X**, on a pu d'une part confirmer que le soufre contenu dans la partie jaune est toujours bien sous la forme de sulfure (CdS)

Figure 14

L'analyse par le synchrotron a permis d'élucider très précisément la composition chimique de l'échantillon de peinture.



et d'autre part on a trouvé que celui contenu dans la partie blanche se trouve sous la forme de sulfate ( $\text{CdSO}_4$ ), ce qui correspond à la forme oxydée du soufre (**Figure 14**). Ce que traduirait ce scénario :  $\text{CdS}_{\text{jaune}} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CdSO}_{4\text{blanc}}$  : **le sulfure du pigment jaune a été oxydé par l'oxygène de l'air en sulfate, formant alors les taches blanches.**

On sait désormais de manière certaine qu'il faut conserver les toiles peintes avec le jaune de cadmium à l'abri de l'air, afin d'éviter leur dégradation.

Enfin, grâce aux cartographies, on peut visualiser jusqu'à quelle profondeur l'oxydation du pigment a eu lieu, et ainsi en déduire une vitesse de progression

de l'oxydation, information également importante pour les conservateurs de musées. Dans ce cas précis, il apparaît que le front d'oxydation a progressé d'environ d'une dizaine de micromètres en quatre-vingts années, des profondeurs de la toile vers la surface.

## 4 Les dessous d'une œuvre d'art : Un coin d'herbe de Van Gogh

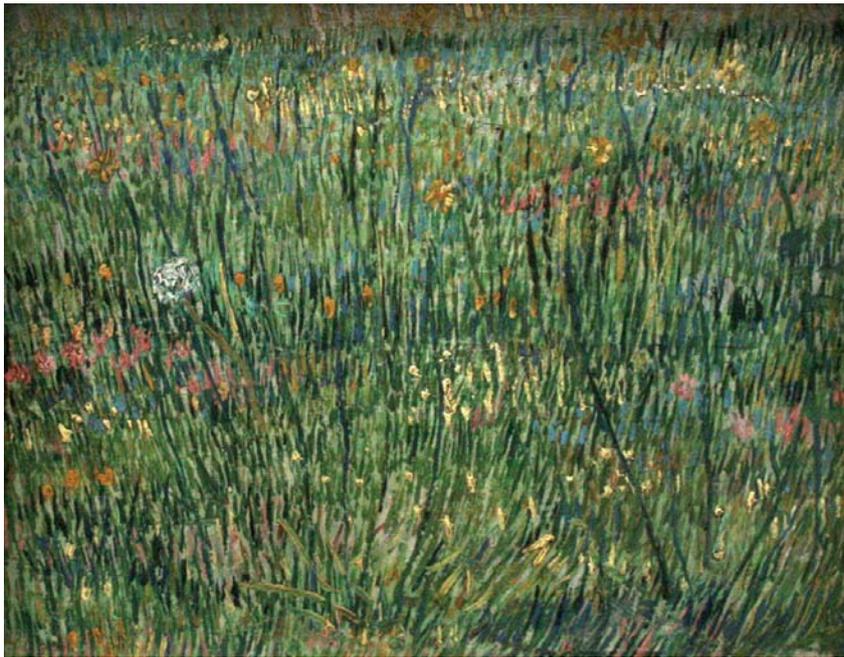
### 4.1. Quand la peinture parle sur la vie du peintre

Au cours de sa courte, mais très productive carrière, le style de Vincent Van Gogh a évolué de manière radicale (**Figure 15**). Débutant comme

Figure 15

*Autoportraits de Vincent Van Gogh (1853-1890). À travers sa courte carrière, ses tableaux révèlent une évolution très marquée, artistiquement et chimiquement.*





**Figure 16**

Quel secret cache *Un coin d'herbe* (1887), de Van Gogh ?

**Figure 17**

A) *Un coin d'herbe*, peint à Paris en 1887 ; B) Vue par radiographie aux rayons X du portrait d'une paysanne, probablement peint en 1884 à Nuenen (Pays-Bas) ; C) Même portrait, vu par réflectographie Infrarouge.

peintre conventionnel dans son village natal de Nuenen aux Pays-Bas, il a évolué en dix ans de manière brillante vers un style totalement personnel. Au cours de ces années, une évolution très claire dans le choix et l'usage des pigments ne pouvait pas échapper à l'œil du chimiste. On constate par exemple qu'à partir de son séjour à Paris, il a commencé à utiliser les mêmes couleurs que les peintres impressionnistes, comme le jaune de cadmium dont nous venons de parler (paragraphe 2).

À certains moments de sa vie, Van Gogh a probablement considéré ses précédentes œuvres comme obsolètes, et choisi de les recouvrir par de nouvelles compositions. *Un coin d'herbe* (Figure 16), petite toile peinte pendant sa période parisienne et actuellement conservée au musée de Kröller-Müller (Otterlo, Pays-Bas), va nous en donner une bonne illustration, avec une merveilleuse surprise récemment dévoilée par les scientifiques.

En effet, la radiographie de cette toile a révélé le portrait d'une paysanne, caché derrière le champ d'herbe depuis près d'un siècle ! Ce portrait date probablement de sa période dite conventionnelle, lorsqu'il vivait aux Pays-Bas (Figure 17).

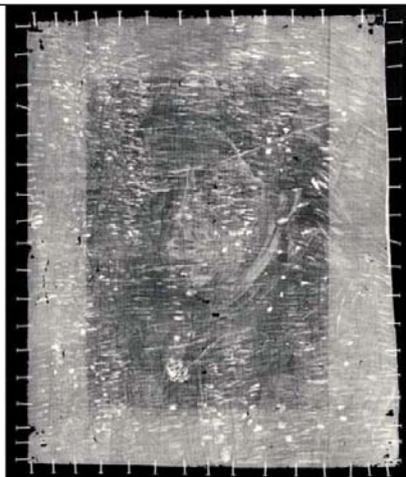
#### 4.2. Un coin d'herbe sous l'œil du synchrotron

Suite à cette découverte excitante, notre équipe a convaincu la conservatrice du musée où le tableau était conservé d'aller le faire analyser par le synchrotron de Hambourg. Le tableau a alors été monté

A



B



C



sur un plateau motorisé, puis examiné pour analyse élémentaire par **fluorescence X** (Figure 18). Toutes les précautions ont été prises pour éviter toute dégradation de l'œuvre pendant l'examen ; ainsi les analyses ont duré trois secondes par position... mais pour pas loin de 90 000 positions ! Cela correspond à plusieurs jours d'analyse.

Les spectres obtenus attestent de la présence de nombreux éléments tels que le cuivre (Cu), intervenant dans le vert émeraude, ou le cobalt (Co) contenu dans divers pigments bleus, dont Van Gogh s'était déjà servi pour ses précédents tableaux ; mais témoignent également de la présence plus inhabituelle d'antimoine (Sb), entrant dans la composition d'un nombre limité de pigments, que l'on ne soupçonnait pas être utilisés par Van Gogh !

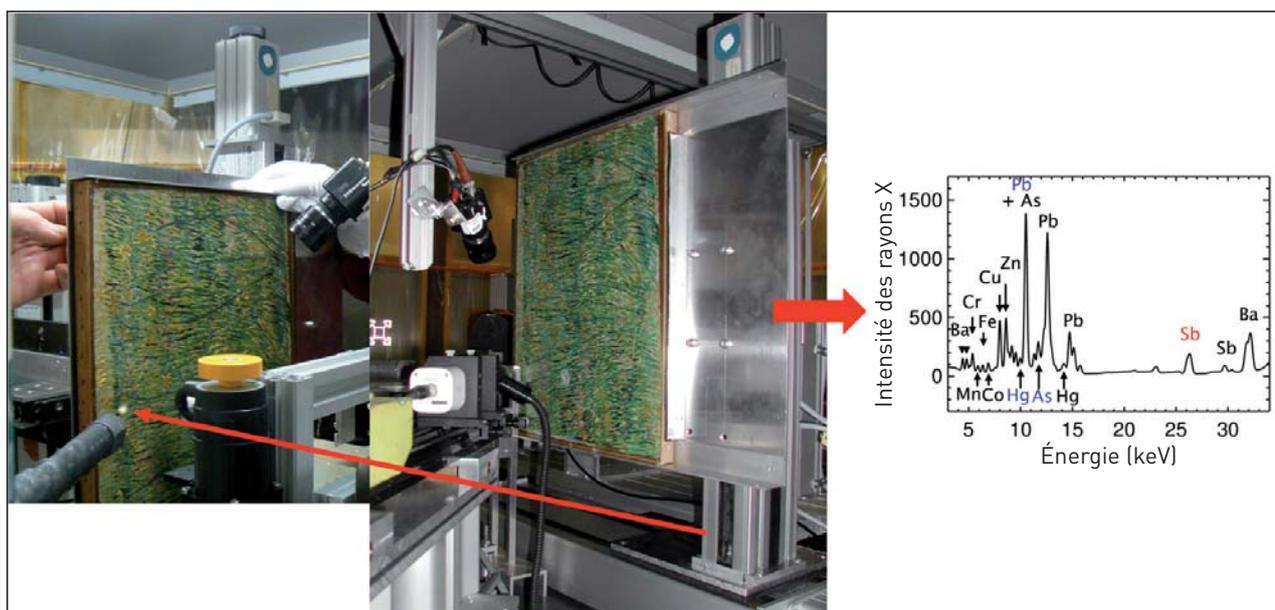
Cette découverte a intrigué les scientifiques, autant qu'elle peut intriguer des historiens d'art. Pour apporter une réponse « chimique », le

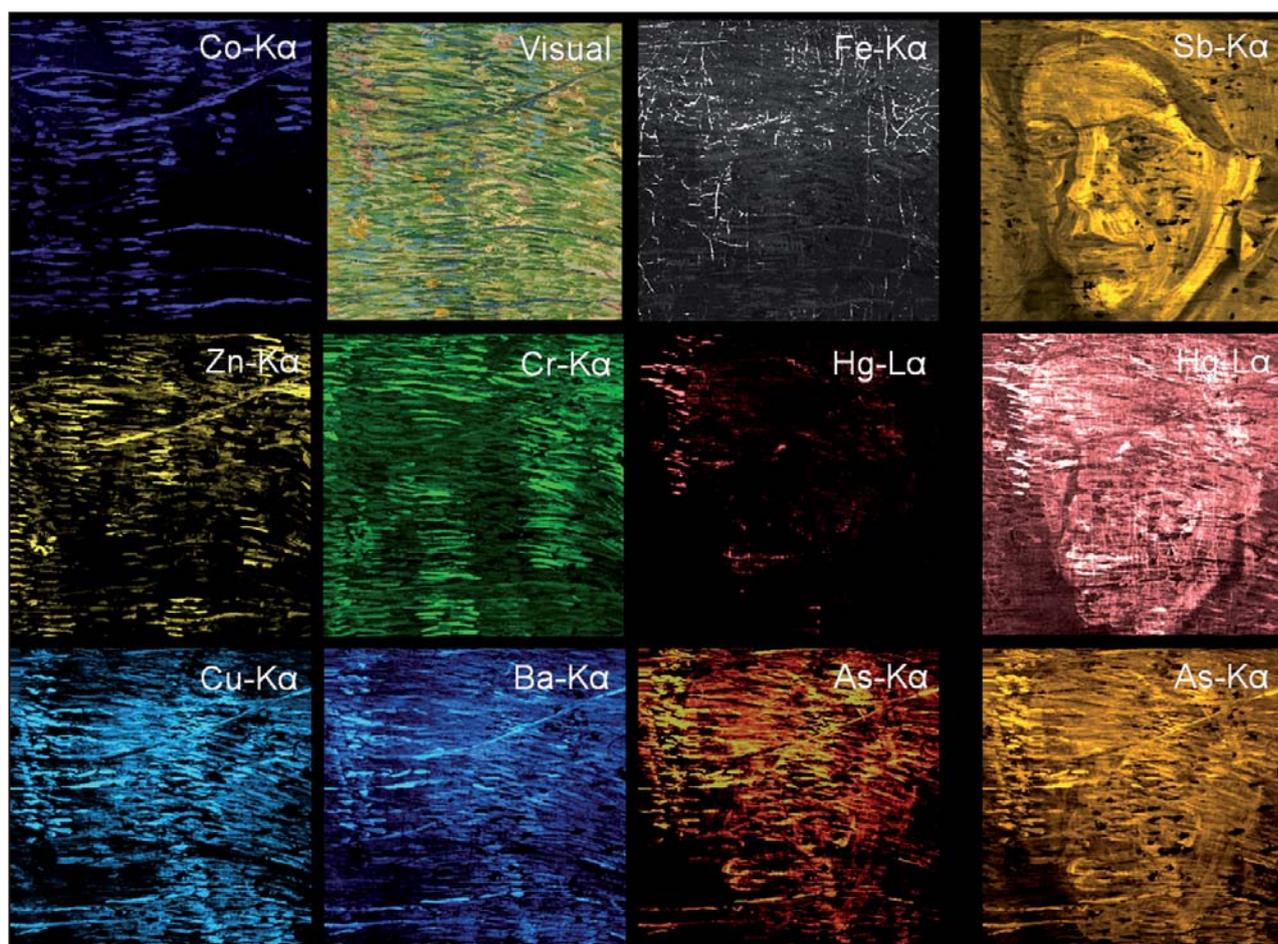
pigment est passé au **spectromètre d'absorption des rayons X**, afin de savoir sous quelle forme se trouve l'antimoine. L'analyse a révélé qu'il s'agit d'un antimonate de plomb  $Pb(SbO)$ , autrement dit un pigment connu sous le nom de jaune de Naples. On a ainsi prouvé que ce pigment était utilisé par Van Gogh, ce que confirmeront d'autres analyses approfondies.

Pour poursuivre l'étude, des analyses spectroscopiques ont été réalisées pour établir des cartes de répartition des éléments détectés, information très riche pour remonter au travail même du peintre. Ainsi, des cartographies du *Coin d'herbe* ont été réalisées pour les différents éléments décelés (Figure 19) et permettent de déterminer pour quel dessin, l'herbe ou le portrait, les pigments contenant ces divers éléments ont servi. Il est apparu que l'antimoine, au même titre que le mercure et l'arsenic, est un composant des pigments utilisés pour peindre le portrait caché.

Figure 18

Un *Coin d'herbe*, délicatement analysé par fluorescence des rayons X. On obtient un spectre qui révèle l'ensemble des éléments chimiques présents dans la peinture. La présence d'antimoine (Sb) a particulièrement attiré l'attention des chimistes.





**Figure 19**

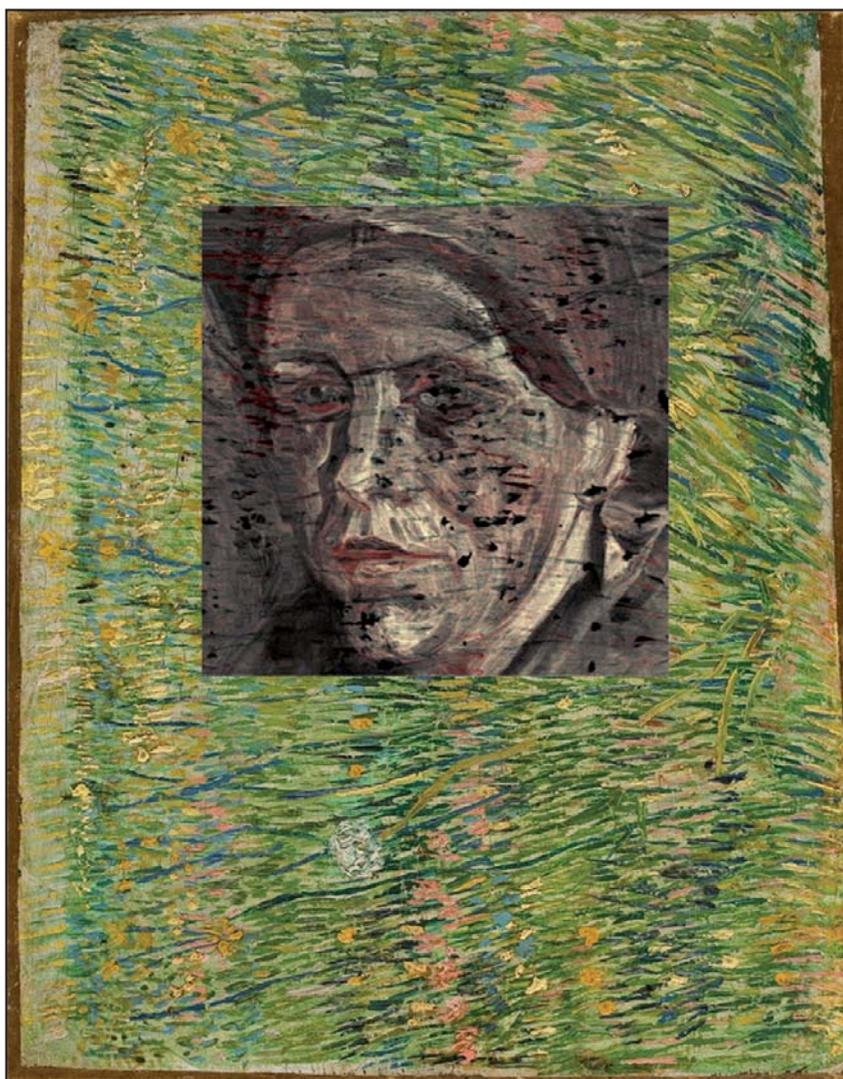
Cartographies de la toile pour chacun des éléments constitutifs, qui témoignent combien Van Gogh aimait à utiliser toutes sortes de pigments. L'antimoine Sb et le mercure Hg composaient les pigments du portrait, alors que le chrome Cr et le cobalt Co composaient ceux du Coin d'herbe.

Connaissant maintenant la composition de la peinture cachée, on a pu reconstituer le portrait d'une paysanne néerlandaise (**Figure 20**), que Van Gogh aurait peint trois années avant de le recouvrir par son *Coin d'herbe*. Cette hypothèse est confortée par des comparaisons avec d'autres toiles du peintre datant de la même époque, qui présentent des similitudes de style (**Figure 21**).

La découverte d'un nouveau tableau de Van Gogh plus d'un siècle après sa mort est sans doute la raison pour laquelle cette dernière étude, largement saluée par la presse, a eu un grand retentissement, et ce bien au-delà de la communauté scientifique. La presse française écrivait alors : « Un Van Gogh peut en cacher un autre » !

## Le synchrotron, un compagnon de l'Art

Au-delà du tournant qu'a marqué le rayonnement synchrotron dans l'histoire des découvertes scientifiques, l'essor de la technique d'analyse associée, non destructive, s'est accompagné de découvertes intéressantes, susceptibles de servir l'Art : authentification et datation

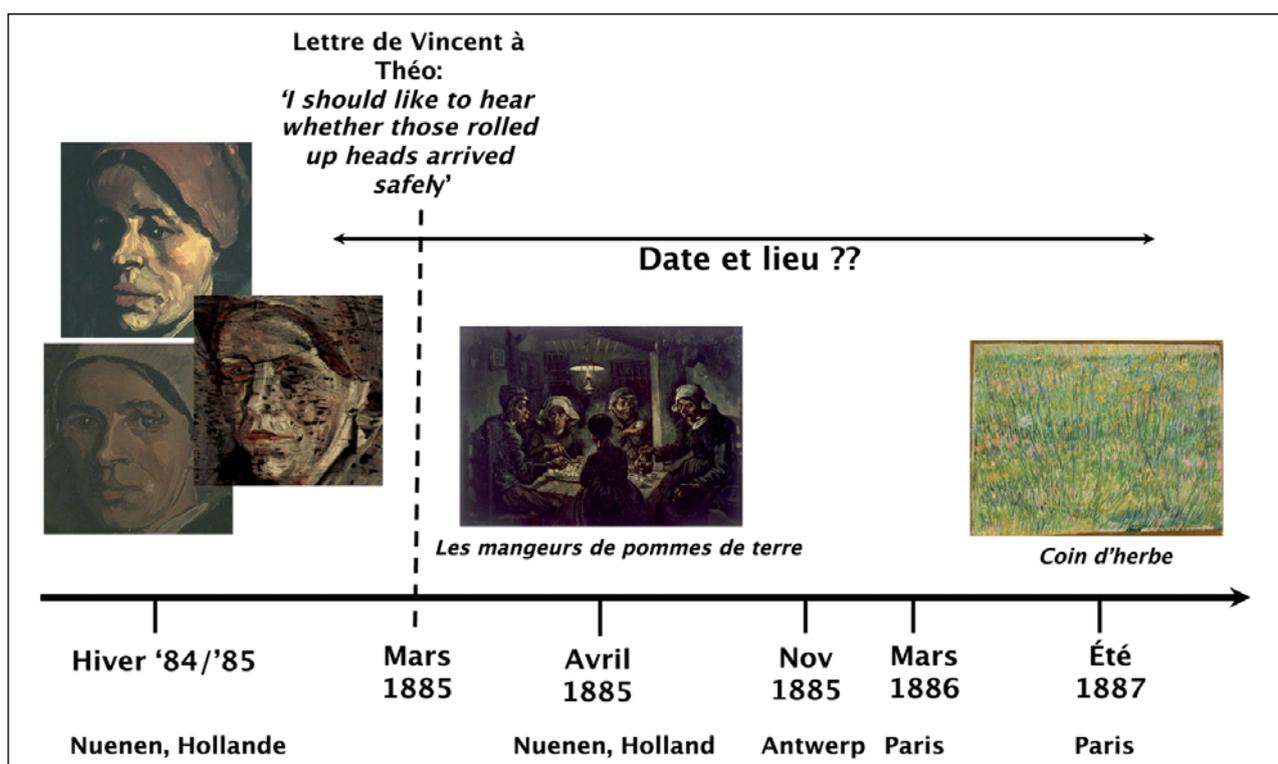


**Figure 20**

La révélation, par cartographie à l'antimoine, au mercure et à l'arsenic.

**Figure 21**

Le portrait de la paysanne date probablement de la période néerlandaise de Van Gogh. Le style de cette peinture se rapproche par exemple des Mangeurs de pommes de terre, datant de la même période. On note trois ans après – ce qui est beaucoup sur les dix ans de carrière de Van Gogh – un tournant flagrant au niveau du style et des couleurs, avec Un coin d'herbe.



d'œuvres pour l'histoire de l'Art (comme nous l'avons vu avec Van Gogh) ; conservation et protection du patrimoine culturel dans les musées ou les archives, face aux altérations dans le temps, grâce à la compréhension des mécanismes de dégradation (exemples de l'encre ferro-gallique, des tableaux d'Ensor et de Van Gogh) ; restauration d'œuvres d'art, réalisée dans les laboratoires de musées, tel que le Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF).

L'accès à un synchrotron reste cependant coûteux et difficile ; on ne peut y analyser que les objets qui méritent une analyse approfondie et qui peuvent ainsi servir de référence pour des études moins détaillées. De plus, les discussions sur l'authenticité ne sont pas vraiment l'enjeu des recherches que les scientifiques entendent mener pour l'instant, car les techniques actuellement maîtrisées ne le permettent pas toujours. C'est pourquoi aucune étude sur les attributions d'œuvre n'a été soumise à la puissance d'analyse d'un synchrotron, mais de telles recherches pourront peut-être être envisagées d'ici quelques années. Dans tous les cas, des techniques d'analyses complémentaires restent nécessaires, comme la **spectrométrie de masse**, qui est mieux adaptée à l'analyse des pigments modernes, de plus en plus complexes et variés.

#### Bibliographie

[1] Chevallier E., Durand-Jolibois R., Meunier N., Carlier P., Monod A. (2004). « Fenton-like » reactions of methylhydroperoxide and ethylhydroperoxide with  $Fe^{2+}$  in liquid aerosols under tropospheric conditions. *Atmospheric Environment*, **38** : 921-933.

# Crédits photographiques

Fig. 2B : EPSIM 3D/JF Santarelli,  
Synchrotron Soleil.

Fig. 2C : Synchrotron Soleil.