

Fraude et objets d'art

Directeur de Recherche au CNRS et médaillé d'argent du CNRS en 2008, Philippe Walter dirige le Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale (LAMS)¹, un laboratoire commun au CNRS et à l'Université Pierre et Marie Curie (Sorbonne Universités). Formé en « analyticien » par l'étude de l'archéologie et des œuvres d'art, il est aujourd'hui explicitement chimiste. Jusqu'en 2011, Philippe Walter a dirigé l'unité CNRS du Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) qui abrite l'accélérateur Aglaé, dont il a montré les exceptionnelles possibilités pour la caractérisation des œuvres d'art grâce en particulier à la technique PIXE².

1 Analyses des œuvres d'art

1.1. La fraude dans l'art

L'utilisation des techniques et la conception d'outils analytiques portables, objets des recherches de notre laboratoire, aident à comprendre comment les artistes ou artisans d'autrefois ont réalisé les œuvres ou les objets qu'ils nous ont laissés. Les méthodes qu'ils utilisaient

étaient, dans une large mesure, personnelles, et l'analyse des matériaux permet de reconnaître certains traits qui leur sont caractéristiques. En face d'une œuvre attribuée à un auteur mais qui n'a pas été faite comme on pouvait le faire à cette époque, on peut se poser des questions d'authenticité.

Le **Chapitre de G. Sousi** dans cet ouvrage (*Chimie et expertise*, EDP Sciences, 2015) présente de nombreux aspects

1. www.umr-lams.fr

2. Voir *La chimie et l'art, le génie au service de l'homme*, Chapitre de P. Walter, coordonné par M.-T. Dinh Audouin, R. A. Jacquesy, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2010.

des fraudes contemporaines. Ici, nous nous plaçons dans une ambiance plus historique car le faux en art n'est pas le privilège de l'époque actuelle. Déjà l'Antiquité pratiquait la copie. La plupart des grands marbres antiques, qu'on croit souvent avoir été créés par les plus grands artistes grecs, sont en fait des copies romaines. Les Romains copiaient les œuvres anciennes et discutaient déjà des considérations relatives aux œuvres authentiques ou aux faux.

On peut entrer dans la période contemporaine par la Renaissance et par le cas de Michel-Ange, qui a été un véritable faussaire dans la mesure où il a sciemment vieilli artificiellement certaines de ses œuvres. Son *Cupidon endormi* en donne un bon exemple. En le mettant dans un sol pour lui donner une patine artificielle, il a pu rendre sa sculpture « plus antique » – c'était déjà valorisé à l'époque –, qu'elle n'était. Ce cas pose d'ailleurs la question de l'authenticité : s'agit-il d'une tromperie sur l'auteur, au cas d'un artiste qui a voulu en toute franchise en imiter un autre, ou encore d'un artiste qui a cherché à faire passer sa création pour celle d'un autre ?

Cette histoire de Michel-Ange a été rapportée par un artiste, également écrivain, Giorgio Vasari, qui a décrit la vie des grands artistes de son époque au XVI^e siècle. Il parlait de l'acheteur de cette œuvre « fausse » : « *Cet homme n'avait pas le moindre goût pour les arts (c'est pour cela qu'il avait acheté un faux vieilli artificiellement de Michel-Ange), et*

appartenait à la classe de ces gens qui jugent les choses sur l'apparence, et s'attachent plus au nom de l'ouvrier qu'à l'œuvre elle-même ».

Tout le problème de la fraude en art est ainsi posé. Le XIX^e siècle va s'en préoccuper en profondeur avec le développement de tout un appareil critique par les historiens de l'art pour se prononcer sur l'attribution ou non d'une œuvre à un artiste donné. Combien de peintures attribuées à un grand maître vont être dix ou vingt années plus tard remises en cause dans leur attribution par le regard d'un nouvel expert, devenu à son tour grand spécialiste de cet artiste ? Le problème « résolu » va-t-il être ré-ouvert ? Toutes les œuvres d'art ne sont pas forcément simples à attribuer.

Aujourd'hui l'enjeu est un peu différent (et il peut donner un très grand rôle à la chimie et aux instrumentations nouvelles), car l'authenticité d'une œuvre prime pour déterminer sa valeur sur le marché de l'art. C'est même un devoir du vendeur que de garantir l'authenticité de l'œuvre qu'il vend – une tâche qui stimule les interventions des chimistes.

1.2. Le rôle de la chimie dans le processus d'expertise

Les instruments conçus pour la physico-chimie ou dans d'autres domaines doivent être mis en œuvre pour comprendre, *via* l'étude de sa matière, si l'œuvre **correspond bien à la période ou à l'auteur** qu'on lui attribue. L'analyse des matériaux qui la constituent est une donnée majeure de ces études et, pour

leur interprétation en termes de connaissance de l'œuvre d'art, on a besoin de l'histoire des techniques.

Un autre aspect très important de la chimie et des méthodes d'imagerie scientifique est de contribuer au **constat d'état d'une œuvre**, notamment de localiser les parties restaurées. Cela est parfois étonnamment facile. On peut ainsi observer l'éventuelle fluorescence sous lumière ultra-violetle (ici, entre 350 et 400 nm de longueur d'onde) et se rendre compte qu'une œuvre a en fait été repeinte récemment dans une grande mesure. Les mêmes techniques sont utilisées pour l'analyse des empreintes digitales ou pour la détection du sang (voir le **Chapitre de P. Touron** dans *Chimie et expertise*). La technique est si simple et si efficace que dans certaines foires d'art, on interdit aux visiteurs de venir avec une lampe à ultra-violet pour effectuer ce type d'observation.

Un troisième aspect de l'application de la chimie ou de la physico-chimie aux œuvres d'art est d'en **permettre une datation absolue**, c'est-à-dire de savoir de quand date le matériau utilisé ou fabriqué. On peut employer une méthode appelée thermoluminescence³, qui sert par exemple à dater les céramiques – en fait la dernière cuisson d'une céramique. Une autre méthode de datation est la mesure du

radiocarbone (ou carbone 14). Pour un objet en bois par exemple, elle permet de dater le support. Mais il ne faut pas se tromper, la conclusion de ces études est complexe parce que rien ne prouve qu'un faussaire n'est pas allé chercher un tronc d'arbre de la bonne époque, de façon à fabriquer une œuvre qui, par le carbone, 14 va dire qu'elle est ancienne !

Il faut sans arrêt remettre en cause toutes ces approches et avoir un discours souvent très modeste sur ces apports de la chimie, qui pourtant sont absolument déterminants dans certains dossiers (comme abordé dans le **Chapitre de P. Touron**).

Les méthodes de chimie ou physico-chimie utilisées pour les analyses des œuvres d'art sont nombreuses et s'enrichissent rapidement. L'**Encart « Les moyens physico-chimiques pour l'analyse des œuvres d'art »** liste une dizaine d'entre elles, mais on pourrait en citer un plus grand nombre. Elles permettent de regarder la composition en éléments chimiques (c'est-à-dire les atomes présents dans le matériau), les molécules, ou encore les cristaux, et en tirer des conclusions. D'un autre côté, elles peuvent permettre de déceler de très petites concentrations (traces), de tout petits dépôts présents à la surface des objets et signes d'éventuels façonnages, voire d'un traficotage destiné à rendre l'œuvre d'apparence plus authentique. On peut par exemple trouver la trace d'un ponçage effectué avec un outil mécanique qui n'existait pas à la période prétendue (préhistorique par exemple).

3. La thermoluminescence est un phénomène physique lié à la capacité de certains cristaux à émettre de la lumière lorsqu'ils sont chauffés.

LES MOYENS PHYSICO-CHIMIQUES POUR L'ANALYSE DES ŒUVRES D'ART

Techniques d'analyse élémentaire

Microanalyse X avec microscopie électronique
Spectrométrie de fluorescence des rayons X
Spectrométrie d'émission atomique ICP-AES
Analyse par faisceaux d'ions (PIXE, RBS, NRA, PIGE)

Techniques d'analyse moléculaire et structurale

Diffraction des rayons X
Chromatographies – GCMS
Spectrométrie infrarouge IRTF
Microscopie Raman
Études tracéologiques
Microscopie optique
Microscopie électronique à balayage
Numérisation 3D à haute résolution

1.3. Quelles méthodes d'analyse ?

Le travail de l'analyste est d'abord de sélectionner judicieusement la méthode à utiliser. Cette étape est nécessaire dans toutes les tâches d'analyse, notamment dans le domaine de la police et de l'expertise judiciaire. En matière d'art, il s'agit souvent d'œuvres de forte valeur. On doit donc impérativement privilégier les méthodes d'analyse non invasives pour ne pas les endommager.

L'accélérateur *Aglaé* du laboratoire des musées de France permet effectivement des analyses sans prélèvement. Mais il requiert d'amener les œuvres au laboratoire, c'est-à-dire dans les sous-sols du musée du Louvre, ce qui peut poser des problèmes pratiques importants pour les autres institutions muséales. En surcroît, des

coûts de conditionnement et de transport de l'œuvre ainsi que le prix de son assurance se révèlent parfois très élevés. C'est pourquoi il a été envisagé de développer l'utilisation d'instruments d'analyse *in situ* : c'est l'instrument d'analyse que l'on déplace auprès de l'œuvre et non l'œuvre dans le laboratoire d'analyse. Les coûts sont réduits au minimum et on peut entreprendre toute sorte d'études, par exemple directement chez un commissaire priseur ou chez un collectionneur.

La **Figure 1** montre des instruments qui permettent de faire ces analyses délocalisées. La **Figure 2** photographie l'équipe durant l'étude de *La Joconde* par spectrométrie de fluorescence des rayons X, directement dans sa salle au musée du Louvre, le tableau ayant simplement été déplacé de quelques mètres de sa vitrine d'exposition ; l'appareillage

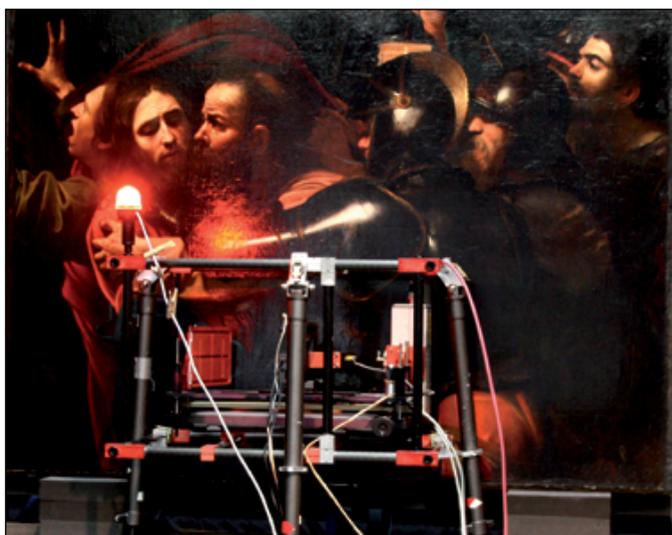


Figure 1

Des objets d'art analysés : analyse par diffraction des rayons X et fluorescence des rayons X d'un tableau du Caravage, L'arrestation du Christ, Galerie nationale d'Irlande, Dublin.



Figure 2

Tableau La Joconde en cours d'analyse par rayons X au musée du Louvre.

d'analyse a été transporté depuis le laboratoire de recherche du musée.

2 Donner du sens aux analyses

Les analyses chimiques ou physico-chimiques ne sont intéressantes que si on sait les interpréter dans une perspective générale de l'histoire des techniques, si par exemple on sait comprendre l'existence

d'une composition particulière de la matière observée. Nous allons le découvrir à travers des exemples rencontrés au Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF).

2.1. L'exemple des pectoraux égyptiens

Une étude a été effectuée sur plusieurs pectoraux en or du musée du Louvre. La

Figure 3A en montre un de l'époque de Ramsès II (vers l'an 1850 avant J.-C.) où l'objet est en or très pur (à 99,5 %), avec une série d'incrustations en technique cloisonnée. Les différentes couleurs d'incrustation sont visibles : du lapis-lazuli pour le bleu sombre, de la cornaline rouge et du turquoise bleu ciel. On a donc des pierres semi-précieuses avec un objet en or pur, magnifique objet d'orfèvrerie.

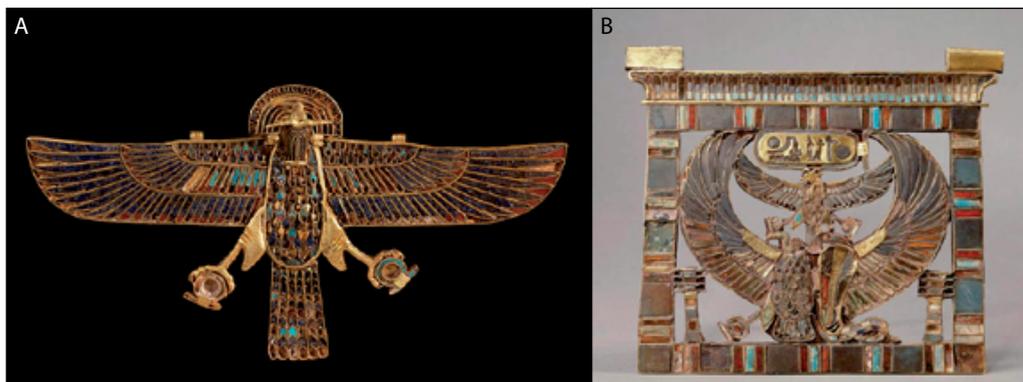
Dans la même tombe, dans le même contexte archéologique, a été découvert un deuxième élément, également un pectoral au nom du pharaon Ramsès II (**Figure 3B**). Les couleurs ne sont pas tout à fait les mêmes que pour le premier pectoral. Cette fois-ci le métal n'est plus de l'or pur mais un alliage d'argent et d'or : 62 % d'argent, 35 % d'or, avec 3 % de cuivre. Les incrustations vont reprendre les mêmes couleurs mais elles sont maintenant un peu altérées, un peu passées : on devait avoir à l'origine le même ton turquoise, rouge sombre et bleu sombre, imitant les pierres semi-précieuses évoquée précédem-

ment, mais ces incrustations sont de verre et non de pierre. Devant cette observation, on serait tenté de déceler une contrefaçon, magnifique exécution d'un orfèvre égyptien qui aurait voulu éviter l'utilisation d'or pur et de vraies pierres précieuses. En fait, on peut aussi considérer que la situation est différente : l'argent est rare en Égypte, ce qui donne une très grande valeur à l'alliage d'argent et d'or (électrum) de coloration plus claire. D'un autre côté, les technologies du verre coloré sont, à cette époque, maîtrisées depuis environ cinquante ans. Ce deuxième pectoral est donc un objet d'orfèvrerie qui a une valeur technologique, avec une rareté des matériaux qui lui conférait un intérêt très particulier, peut-être même supérieur à celui du premier pectoral – contrairement à ce que notre regard contemporain nous indiquerait au premier abord.

Cet exemple fait bien sentir que les interprétations des analyses peuvent conduire à des discussions aussi complexes que celles des spécialistes qui cherchent à attri-

Figure 3

A) Pectoral égyptien retrouvé dans le Serapeum de Memphis, avec incrustations en pierres semi-précieuses : turquoise, lapis-lazuli et cornaline ; B) pectoral égyptien retrouvé dans le Serapeum de Memphis, avec incrustations en verre, utilisation d'alliages, riche au niveau des symboles.



buer, par l'étude stylistique, une œuvre à une époque ou à un auteur.

2.2. L'exemple de la tête en verre bleu égyptienne

Cette tête en verre bleu (**Figure 4**) a été utilisée dans plusieurs expositions parce qu'elle a pu être identifiée comme étant une contrefaçon. Elle a pourtant été considérée jusqu'à la fin des années 1990 comme représentant probablement le jeune pharaon Toutankhamon, car elle ressemble à certains objets qui ont été découverts dans la tombe de celui-ci. La preuve qu'il s'agissait d'un faux a été apportée grâce aux études par la méthode PIXE faites sur l'accélérateur Aglaé ainsi que, sur un autre plan, au développement de recherches visant à décrire l'évolution des techniques du verre à l'époque antique qui résulte des mélanges soignés d'ingrédients choisis (voir l'**Encart « La découverte du verre selon Pline l'Ancien »**).

En termes modernes, on dira que Pline décrivait l'utilisation d'un fondant qui permet de diminuer le point de fusion du quartz pour conduire à la fabrication du verre. Pour faire cette tête en verre bleu, il fallait également ajouter bien d'autres ingrédients : des opacifiants pour rendre le verre opaque puis des colorants pour donner la couleur (ici, du bleu sombre et du turquoise). Des recherches systématiques montrent que différents produits ont été employés, selon les périodes et les régions. À partir des objets trouvés dans des tombes contemporaines à celle de



Figure 4

Sculpture en verre bleu représentant la tête de Toutankhamon.

Toutankhamon, il a été possible d'identifier les produits utilisés à cette époque par les Égyptiens (**Tableau**). On peut aussi les comparer aux produits présents dans la tête en verre bleu. Sans ambiguïté, on note des différences importantes : la nature du composé opacifiant n'est pas la bonne ; le colorant, s'il inclut bien les pigments au cobalt, n'est pas du tout associé aux impuretés caractéristiques de ses sources exploitées à l'époque en Égypte. L'étude ne laisse ainsi aucun doute : la tête bleue n'est en fait pas un objet de l'antiquité égyptienne.

LA DÉCOUVERTE DU VERRE SELON PLINE L'ANCIEN

Pline l'Ancien, dans son *Histoire naturelle* (on est donc au premier siècle de notre ère), nous dit qu'*il est en Syrie, une région nommée Phénicie... et selon la tradition, un navire portant des marchands de natron* (le natron est un carbonate de sodium NaCO_3 qui a été utilisé notamment pour la momification, et ensuite très utilisé dans l'antiquité pour fabriquer du verre) *vint y aborder, et, comme les marchands dispersés sur le rivage préparaient leur repas et ne trouvaient pas de pierres pour rehausser leur marmite, ils les remplacèrent par des mottes de natron tirées de leur cargaison.* Donc au lieu de prendre des pierres en calcaire ou en grès comme on fait d'habitude pour faire un foyer, ils prennent ce natron, *et quand celles-ci furent embrasées, mêlées avec du sable du rivage, des ruisseaux translucides d'un liquide inconnu se mirent à couler, et telle fut l'origine du verre.*

Tableau

Composition chimique de verres en Égypte ancienne et au XIX^e siècle.

Égypte ancienne			
%	Bleu foncé	Turquoise	XVIII ^e dynastie
SiO ₂	48-77	44-76	Sable
Al ₂ O ₃	0,8-5,2	0,9-3,4	
FeO	0,39-1,48	0,33-0,99	
Na ₂ O	6-20	6-19	Source Na
MgO	2,3-4,9	0,7-6,1	végétale
K ₂ O	0,9-2,6	0,9-3,3	cendre de plante
P ₂ O ₅	< 0,55	< 1	marine-salicorne
Cl, SO ₃	< 3	< 3	
CoO	0,1-0,5	0	Source cobalt Égypte CoMnNiZn
CuO	0-0,7	0,8-3,2	
Sb ₂ O ₃	5,5-9,7	2,6-9,5	opacifiant
As ₂ O ₃	0-2,4	0,5-5,7	antimoniate de Ca

XIX ^e siècle			
%	Bleu foncé	Turquoise	Tête bleue du Louvre
SiO ₂	47	40	Sable
Al ₂ O ₃	1,4	2,4	
FeO	0,4	0,63	
CaO	1,9	2,1	
Na ₂ O	12	11,9	Source Na
MgO	2,1	1,9	non végétale
K ₂ O	2,4	3,4	
P ₂ O ₅	0	0	
Cl, SO ₃	0-0,23	0-0,48	
CoO	0,16	0,4	Source cobalt
CuO	0,08	0	CoAlNi
Sb ₂ O ₃	0,1	0,3	opacifiant
PbO	25	28	arséniate de Pb
As ₂ O ₃	5,4	4	

Les mêmes mesures indiquent en revanche la pertinence d'un rapprochement avec les compositions des verres du XIX^e siècle ou de la fin du XVIII^e siècle, notamment dans les célèbres techniques apparues à Murano à Venise⁴ (Tableau). L'objet est donc forcément postérieur au XVIII^e siècle... il n'est donc pas de l'époque pharaonique.

Il reste cependant vrai qu'il représente la tête du jeune Toutankhamon, telle que découverte à nos yeux au tout début des années 1920. En fait, l'objet avait été acheté par le musée du Louvre deux ou trois années

après la découverte de la tombe de Toutankhamon. Le faussaire avait cherché à copier dans le style de l'Égypte ancienne une œuvre exceptionnelle qui a fasciné les égyptologues et le monde entier. Le Louvre n'ayant pas d'information précise sur son origine géographique et ne comprenant pas bien d'où il venait, a voulu remettre en cause l'authenticité possible de cette œuvre. Maintenant qu'il est avéré une contrefaçon, l'objet n'est plus exposé de la même manière, mais plutôt pour illustrer la démonstration de son caractère de faux.

4. Au sujet des verres Murano, voir *La chimie et l'art, le génie au service de l'homme*, Chapitre de J.-C. Lehman, coordonné par M.-T. Dinh Audouin, R. A. Jacquesy, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2010.

2.3. Les céramiques des della Robbia

Les ateliers des della Robbia, grands céramistes florentins de la deuxième partie du

XV^e siècle et de la première partie du XVI^e siècle, ont produit un très grand nombre d'œuvres, de très grande qualité, qui étaient souvent des céramiques glaçurées (Figure 5).

La Madone de l'Ipruneta est recouverte d'une couche de glaçure qui contient beaucoup de plomb, un oxyde d'étain pour la rendre opaque et du cobalt pour la couleur bleue. Avec des analyses PIXE effectuées avec l'accélérateur Aglaé, Anne Bouquillon et des collègues italiens ont analysé les impuretés associées aux minerais de cobalt utilisés. La Figure 6 représente le graphique de la concentration en oxyde de cobalt (de l'ordre de 1 %) par rapport à celle de l'arsenic. Cette étude, menée sur une série d'objets (ici des anges différents), permet d'établir des liens entre chronologie et composition. Dans un ensemble de ces bleus par exemple, il n'y a que peu d'arsenic comme impureté associée au cobalt alors qu'il y en a beaucoup plus dans d'autres objets. Comme pour la tête bleue « égyptienne », on peut conclure à un changement d'origine des minerais de cobalt. Plus précisément, on décèle le passage, vers l'an 1520, d'un changement d'approvisionnement.

De telles études permettent de situer les objets des ateliers della Robbia sur la chronologie de leur production qui s'est étendue sur une longue période. Ces objets ont également été contrefaits aux XVII^e, XVIII^e et XIX^e siècles. Beaucoup d'églises en France possèdent des imitations des della Robbia. L'analyse per-



Figure 5

La vierge et l'enfant entre deux chérubins, réplique de la « Madone de l'Ipruneta » de Luca della Robbia, Bottega de della Robbia, Musée du Louvre.

met en quelques secondes d'identifier les compositions des bleus et d'attribuer la date de leur fabrication, soit avant 1520, soit après, soit à un atelier qui copiait ces œuvres. Ces recherches ont conduit les conservateurs, du musée du Louvre et d'autres musées, à regarder dans le détail leurs collections.

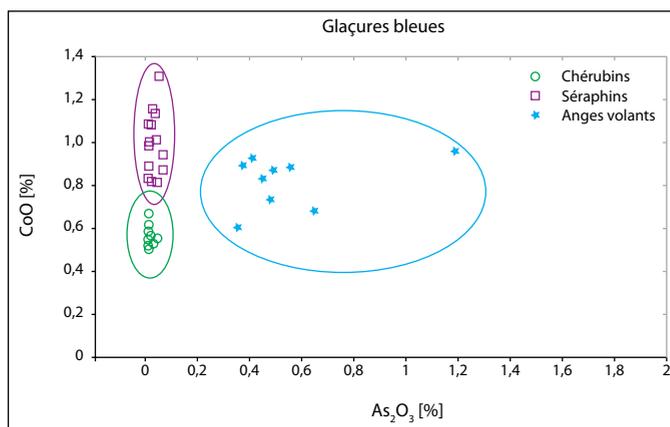


Figure 6

Diagramme représentant, pour des glaçures bleues de différentes céramiques, le pourcentage d'oxyde de cobalt en fonction du pourcentage d'oxyde d'arsenic.

3 Les pigments, de puissants moyens de détection des faux

3.1. Une brève histoire des pigments

L'histoire des pigments est compliquée. Dans un premier temps, l'homme a voulu passer des pigments naturels disponibles dans son environnement proche à des pigments plus éloignés, recherchés et échangés parfois sur de longues distances. Pour décorer la grotte de Lascaux ou la grotte Chauvet par exemple, l'artiste préhistorique a utilisé comme pigments des oxydes de fer et des oxydes de manganèse qu'il pouvait trouver tout au plus à quelques kilomètres des grottes. Les lieux décorés sont proches de sources d'approvisionnement potentielles.

Ensuite, on a voulu utiliser des matières beaucoup plus rares et qui avaient des propriétés colorantes, des tonalités, ou des résistances au temps bien meilleures. On est alors allé les chercher beaucoup plus loin ; par exemple pour le bleu, le lapis-lazuli provenait généralement d'Afghanistan, et ce, jusqu'au XIX^e siècle. Ainsi, les grands Maîtres de la Renaissance utilisaient des importations de cette région qui semble avoir été la source unique pour l'Europe.

Parfois il n'existait pas de source de pigment accessible, et on a fait appel à la synthèse chimique pour fabriquer de nouveaux matériaux. On a pu déterminer que les premiers pigments artificiels, comme le bleu égyptien, sont apparus il y a près de 5 000 ans.

Le blanc de plomb, très beau pigment blanc, est apparu il y a au moins 2 500-3 000 ans, et ainsi de suite. On peut ainsi retracer toute une histoire des couleurs à travers le temps.

3.2. L'exemple du pigment bleu

Trois pigments bleus ont été inventés aux XVIII^e et XIX^e siècles et ont profondément bouleversé la peinture, et même d'une certaine manière la chimie : le bleu de Prusse, le bleu de cobalt et le bleu outremer artificiel. L'histoire de l'invention de ces pigments et les dates de leurs synthèses chimiques sont bien connues. On peut dès lors utiliser leur apparition dans les catalogues de marchands de couleur et sur la palette des peintres comme un véritable traceur chronologique. Cela donne des possibilités extrêmement simples de classement chronologique des œuvres.

3.2.1. Synthèse du bleu de Prusse

Même si sa découverte doit beaucoup au hasard, le bleu de Prusse, l'un des premiers pigments synthétiques organométalliques de l'histoire (**Encart « La chimie vire du rouge au bleu »**), est naturellement associé au début de la chimie des combinaisons entre métaux et molécules organiques, une branche de la chimie qui revêt aujourd'hui une importance générale.

Découvert en 1704-1705 par Heinrich Diesbach, le bleu de Prusse s'est alors imposé dans tout le monde de la peinture. Des analystes (notamment du laboratoire

LA CHIMIE VIRE DU ROUGE AU BLEU

La découverte du bleu de Prusse a été complètement accidentelle. Elle a été faite à Berlin en 1704 ou 1705 (on a aussi appelé ce pigment Bleu de Berlin) par un marchand de couleur, Heinrich Diesbach, qui voulait faire un pigment rouge. Comme il lui manquait un des ingrédients – la potasse, mélange de carbonate de potassium et de chlorure de potassium –, il a demandé à un autre chimiste de lui en donner. La nouvelle « potasse » n'était pas pure et contenait des protéines, parce qu'elle avait servi à d'autres usages auparavant, si bien que le mélange ne donnait pas du tout le rouge cochenille/carmin qu'il voulait avoir. Diesbach a continué à réaliser différentes réactions pour récupérer son produit et a abouti à un bleu magnifique. La **Figure 7** résume une reconstitution de ce protocole en multiples étapes.



Figure 7

Protocole en six étapes de la synthèse du bleu de Prusse, d'après la reconstitution par Louise Samain, en 2012 (doctorat de l'Université de Liège, Laboratoire européen d'archéométrie).

Étapes : 1- calcination d'un mélange alcalin de sang séché ; 2 - extraction d'un filtrat jaune à partir du résidu calciné plongé dans l'eau bouillante ; 3 - mélange de sulfate de fer(III) et d'alun ; 4 - précipitation des deux solutions ; 5 - filtration et lavage à l'eau ; optionnel : 6 - ajout d'acide chlorhydrique.

des musées de Berlin) l'ont cherché dans des tableaux datant de la première moitié du XVIII^e siècle, juste après sa découverte. Déjà en 1710, un peintre aussi renommé

qu'Antoine Watteau utilisait ce bleu de Prusse : juste cinq années après sa découverte, un signe spectaculaire de l'engouement de l'époque pour la couleur.

3.2.2. Le bleu Thénard ou bleu de cobalt

Louis-Jacques Thénard (**Figure 8A**), jeune chimiste, a été encouragé par Jean-Antoine Chaptal⁵, alors également ministre de l'Intérieur, dans la recherche d'un nouveau pigment bleu. S'appuyant sur les analyses du célèbre bleu des céramiques de la manufacture royale de Sèvres, il a expérimenté l'évolution de mélanges de cobalt avec toute une série de sels lors de différentes cuissons. Ce travail a fourni un pigment de très bonne qualité, particulièrement stable, qu'on appelle « bleu de Thénard » ou « bleu de cobalt ». Synthétisé en 1803-1804, ce pigment est rapidement passé de Paris en Angleterre puisque Turner l'a utilisé pour le ciel de l'un de ses tableaux (**Figure 8B**) puis

s'est imposé à côté des autres pigments bleus. Van Gogh, qui à la fin du XIX^e siècle disposait du bleu outremer, du bleu de Prusse, ainsi que du bleu de cobalt, commentait : « *le bleu de cobalt est une couleur divine et il n'y a rien de plus beau pour installer une atmosphère* ».

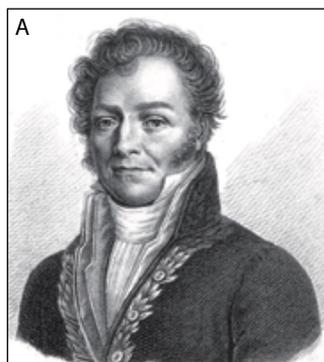
3.2.3. Synthèse du bleu lapis-lazuli ou bleu outremer

Le fameux lapis-lazuli (qu'il fallait importer de très loin et qui coûtait très cher) a été synthétisé par Jean-Baptiste Guimet en 1828 suite à un grand prix de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale. En fait, il y a eu compétition entre un chimiste allemand et J.-B. Guimet ; tous les deux ont réussi plus ou moins en même temps à fabriquer ce pigment, et c'est Guimet qui s'est vu reconnaître l'antériorité. La **Figure 9** reproduit différentes illustrations liées aux prix qu'il a reçus pour cette découverte qui, en rendant ce pigment bon marché, a simplifié les pratiques artistiques.

Figure 8

A) Louis-Jacques Thénard (1777-1857), chimiste français qui a synthétisé le bleu de cobalt, dit bleu Thénard ; B) Tableau de Joseph Turner utilisant le bleu de cobalt. Joseph TURNER, *Goring Mill and Church*, 1806-7, Tate Gallery, London.

Source : photo © Tate, Londres, Dist. RMN-Grand Palais/Tate Photography.



5. J.-A. Chaptal (1756-1832) est un chimiste français surtout connu pour l'amélioration du procédé de production de l'acide chlorhydrique et pour la technique de sucrage pour augmenter le degré alcoolique des vins.



Médailles d'or aux expositions universelles Médailles d'or Paris 1834



La formule

- 37 parts de kaolin
- 22 de carbonate de soude
- 18 de soufre
- 15 de sulfate de soude
- 8 de charbon de bois



Premier moulin,
1826

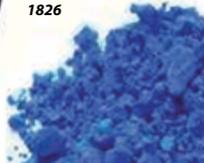


Figure 9

Illustrations de différents prix attribués à Jean-Baptiste Guimet, pour la synthèse artificielle du bleu lapis-lazuli.

Petite digression sur la chimie analytique : pour faire cette découverte, Guimet a analysé le vrai lapis-lazuli pour déterminer ses constituants chimiques et leurs proportions. Muni de ces données, il a cherché à fabriquer le matériau en chauffant le mélange des ingrédients, placés dans le bon ordre et à la bonne température. Il a donc inauguré une démarche de synthèse du matériau à partir de sa composition ; classique aujourd'hui, cette démarche était nouvelle dans l'histoire de la chimie et des techniques.

3.2.4. Mélange de bleus et détection de fraudes. L'exemple de Van Meegen

Avec cette palette de couleurs, les artistes vont pouvoir jouer comme ils le veulent avec les couleurs, apprécier les propriétés propres de chaque matière et les utiliser en fonction de leur sujet. Cela fait partie du style d'un artiste. L'expert spécialiste d'un Maître va immédiatement le voir avec son œil ; les chimistes peuvent réussir à le caractériser par leurs analyses.

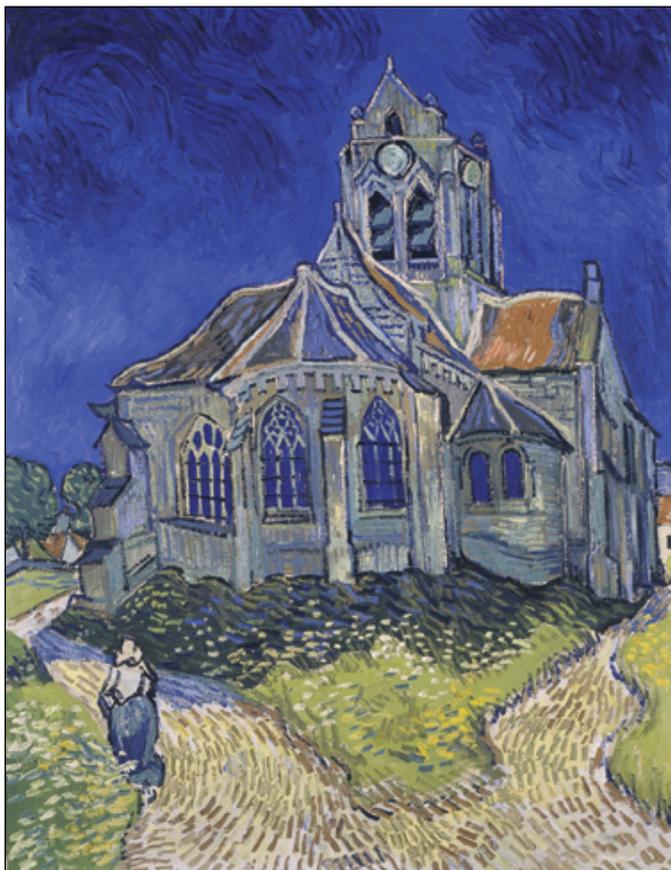
Dans une lettre à sa sœur, Van Gogh parle de son tableau de l'église d'Auvers-sur-Oise (**Figure 10**), d'un effet où « *le bâtiment paraît violacé sur un ciel d'un bleu profond et simple de cobalt pur, les fenêtres à vitraux paraissent comme des taches bleu d'outremer* », montrant bien comment il fait usage de deux pigments bleus différents. « *Le toit est violet et en partie orangé* » etc. Après, il nous parle du sable rose. Pour l'anecdote, le sable était rose, et Van Gogh a utilisé un pigment, la laque géranium, qui était coloré avec de l'éosine, une molécule de synthèse qui se décolore à la lumière. Aujourd'hui, on ne voit plus la couleur décrite dans cette lettre (il s'agit là encore d'un autre type de problème, la conservation des pigments, mais qui pourrait devenir bien utile pour vérifier qu'une œuvre est ancienne).

Certains faussaires ne se rendent pas toujours compte qu'ils n'utilisent pas le bon pigment bleu par rapport aux habitudes d'un artiste.

Figure 10

L'église d'Auvers-sur-Oise, vue du chevet, Vincent van Gogh, juin 1890, Musée d'Orsay.

« Un effet où le bâtiment paraît violacé contre un ciel d'un bleu profond et simple de **cobalt** pur, les fenêtres à vitraux paraissent comme des taches bleu d'outremer, le toit est violet et en partie orangé. Sur l'avant plan un peu de verdure fleurie et du sable ensoleillé rose. [...] à présent la couleur est probablement plus expressive, plus somptueuse », *Vincent van Gogh à Willemien van Gogh, Auvers-sur-Oise, 5 Juin 1890.*



L'AFFAIRE DES FAUX VERMEER

Han Van Meegeren (*Figure 11*) est un faussaire néerlandais qui a fabriqué pendant la seconde Guerre Mondiale des faux tableaux de Vermeer. En 1937, un musée néerlandais a acheté un faux des *Pèlerins d'Emmaüs*. Un autre de ses tableaux avait été vendu à Göring et, juste après la Libération, Van Meegeren a été accusé de haute trahison pour avoir vendu les chefs d'œuvres néerlandais aux Allemands. Sur le point d'être condamné, il a cherché à se dédouaner en expliquant sa tromperie. En fait, les experts de Vermeer à l'époque n'étaient pas les mêmes qu'aujourd'hui, ils avaient moins de connaissance sur le travail de l'artiste et doutaient des assertions de Van Meegeren. Celui-ci a été obligé de montrer qu'il était capable de faire un faux tableau du maître hollandais en réalisant un tableau devant la justice et la police.



Figure 11

Van Meegeren (1889-1947) lors de son procès.

La fameuse affaire des faux Vermeer en donne un exemple (**Encart « L'affaire des faux Vermeer »**). Pourtant, Van Meegeren n'a pas eu à être convaincu de faux, il a avoué de lui-même, mais la chimie s'est penchée sur ses travaux après la découverte de ses falsifications pour comprendre comment il avait pu duper tant de monde et savoir s'il avait utilisé les bons matériaux. Une grande difficulté rencontrée par les faussaires est qu'ils doivent aussi réaliser des tableaux avec une matière picturale qui sèche très vite. Or une peinture à l'huile⁶ ne sèche pas immédiatement : même sèche au toucher, elle reste longtemps relativement fluide car l'huile polymérise doucement. Van Meegeren avait donc mis au point un médium contenant une résine pour rendre la couche picturale dure – des études chimiques ont été faites durant ces dix dernières années pour identifier cette technique. Il utilisait aussi de l'encre pour assombrir les craquelures (puisqu'avec le temps les craquelures noircissent du fait de la saleté qui se piège dedans). Les pigments qu'il avait utilisés auraient pu le trahir et si Göring avait été chimiste, il aurait décelé un faux bleu, un outremer qui contenait un peu de bleu de cobalt (bleu Thénard) encore non inventé à l'époque de Vermeer.

6. Au sujet du séchage des peintures à l'huile, voir *La chimie et l'art, le génie au service de l'art*, Chapitre de B. Valeur, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, R. A. Jacquesy, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2010.

3.3. L'exemple du pigment blanc

Le pigment blanc a toujours été un enjeu important en peinture, car les peintres ont besoin d'une matière éclatante, avec un pouvoir couvrant important pour occulter des couleurs sous-jacentes.

3.3.1. Le blanc de plomb et le blanc de zinc

C'est ainsi que le blanc de plomb a joué un rôle majeur dans l'histoire de l'art. Utilisé depuis l'Antiquité et jusqu'au début du XX^e siècle, ce pigment à base de carbonate de plomb a été préparé artificiellement. Il est toxique et a posé beaucoup de problèmes de santé aux peintres.

Des chimistes ont cherché à partir de 1780 à produire un autre pigment : l'oxyde de zinc (ZnO), ou blanc de zinc. C'était alors un pigment de bonne qualité mais de synthèse très compliquée et plus cher à produire que le blanc de plomb. Il ne s'est répandu qu'à partir de 1834, après des modifications dans le procédé de préparation par le marchand de couleurs anglais Winsor & Newton, qui a amélioré la surface des grains pour lui conférer de meilleures propriétés optiques, puis l'a commercialisé sous le nom de *blanc de Chine*. Le blanc de zinc est donc resté d'utilisation exceptionnelle entre 1780 et 1834, puis au contraire assez générale après 1834 – un bon renseignement pour détecter un faux.

3.3.2. Le blanc de titane

Le blanc de zinc a plus tard été supplanté par le blanc de titane, qui est l'oxyde TiO₂. À

l'état naturel, ce pigment se trouve mélangé avec d'autres composés, comme des oxydes de fer, et n'est pas un blanc pur. C'est la forme synthétique qui a été utilisée par les peintres.

Le composé chimique TiO_2 existe sous deux formes cristallines (deux types d'agencement des atomes dans le solide), le rutile et l'anatase. En 1918 en Norvège, un pigment a été préparé pour conduire à de l'anatase, mais mélangé à du baryum et du calcium : du fait du procédé de préparation, il n'était pas pur. En 1923-1924, on a pu développer en France un procédé pour le fabriquer pur, puis en 1941, aux États Unis, le blanc de titane pur est fabriqué à partir de la forme rutile, puis utilisé en Europe après 1946. Important pour l'industrie dans un grand nombre de domaines, le blanc de titane a vu son procédé de fabrication amélioré à plusieurs reprises.

Figure 12

Photographie de la carte du Vinland conservée à l'Université Yale, supposée datée d'avant le voyage de Christophe Colomb.

3.3.3. Le pigment blanc dans les fraudes

L'analyse du pigment blanc des peintures fournit ainsi

une méthode de détection de fraudes. La présence de titane ne peut ainsi être compatible avec une réalisation d'une œuvre avant 1918. L'identification de la forme cristallographique, aisément réalisée par diffraction de rayons X ou par spectroscopie Raman, donne d'autres critères et renseigne sur la datation l'œuvre.

Cette méthode a été utilisée dans le cas de la carte de Vinland, acquise il y a une cinquantaine d'années par l'université de Yale. Représentée sur la **Figure 12** sur laquelle on discerne l'Europe, le Groenland et une partie de la côte nord américaine, cette carte est historiquement exceptionnelle car elle daterait d'avant Christophe Colomb mais montre tout de même l'Amérique... elle a donc déclenché de nombreuses études. Une analyse du parchemin au carbone 14 a tout d'abord donné une date de support comprise entre 1423 et 1445, donc antérieure à la découverte de l'Amérique par Christophe Colomb. Ensuite, différents laboratoires se sont penchés sur l'encre utilisée, et Robin Clark à Londres a pu montrer qu'elle contient de l'anatase en grande quantité. Se présentant sous forme de grains très fins (environ 0,15 microns), qui ne peuvent être obtenus que par la synthèse chimique et en aucune façon par broyage d'une forme naturelle, cette anatase ne peut donc qu'être postérieure à 1920. Conclusion : cette carte a été faite sur un parchemin datant d'avant Christophe Colomb mais réalisée au XX^e siècle. C'est donc un faux.



La fraude de Wolfgang Beltracchi est décrite dans le *Chapitre de P. Sousi* de cet ouvrage. Rappelons que Beltracchi a avoué en 2012, à la fin d'un spectaculaire procès, avoir imité environ cinquante peintres. C'est l'analyse du pigment blanc qui a apporté la preuve de la fraude. Beltracchi a raconté lui-même l'erreur qu'il avait faite malgré tout le soin qu'il prenait à sélectionner les pigments qu'il utilisait. En règle générale, il faisait toujours ses mélanges lui-même mais il a expliqué dans une interview : « *ce jour-là, il me manquait des pigments alors j'ai utilisé du blanc de zinc en tube sur lequel il n'était pas indiqué qu'il contenait également un peu de blanc de titane. On m'a découvert uniquement à cause d'un tube mal étiqueté* ».

Cette histoire fait bien prendre conscience de la difficulté de l'identification d'une peinture du commerce. Chez le marchand de couleur, on achète un nom et une teinte, mais pas une composition chimique. En fonction de son approvisionnement – de l'industriel ou du lieu où il s'est approvisionné

dans tel ou tel pigment naturel –, le marchand doit adapter sa formule pour conserver toujours la même gamme : chez un même fabricant, une peinture en tube vendue aujourd'hui doit avoir la même couleur que celle proposée en 1950, mais les matières premières qui les composent ne sont pas forcément exactement les mêmes. Même si les faussaires apprennent l'histoire des pigments, ils seront également toujours confrontés à la possibilité d'effectuer une démarche de traçabilité du pigment ou autre produit constitutif de la peinture, à partir d'éléments traces spécifiques ou de compositions isotopiques⁷ particulières, ou de l'identification d'une impureté rajoutée par le fabricant de couleur.

7. La composition isotopique est la proportion des divers isotopes d'un élément chimique particulier. Rappelons que deux atomes sont dits isotopes lorsqu'ils ont le même nombre de protons mais pas le même nombre de neutrons (exemple : le carbone 12 a 6 neutrons et carbone 14 en a 8).

L'attribution d'une œuvre par la chimie seule reste hors de portée

La chimie, en analysant les matières contenues dans les œuvres d'art et les objets, est capable de déceler si elles sont fausses, et ses conclusions souvent indiscutables ne peuvent être négligées par les experts. Mais elle n'est pas capable de garantir l'authenticité d'une œuvre.

On peut aller plus loin vers la démonstration de cette authenticité en étudiant les techniques, la matérialité de la peinture, la façon dont les couches sont juxtaposées, superposées, la façon dont les couleurs se mélangent. Cela permet de comparer l'œuvre étudiée à des œuvres authentiques et voir si le peintre travaillait réellement de cette manière-là. La chimie doit donc documenter d'avantage le travail de création artistique et se rapprocher dans une certaine mesure de la démarche de l'expertise stylistique. On peut dire que finalement les analyses aident à découvrir une marque chimique derrière les sensations qu'apporte notre perception visuelle.

Cependant, je tiens toujours beaucoup à insister sur le fait que les approches chimiques ne sont que complémentaires de celles de l'historien de l'art, du spécialiste esthète ou du spécialiste du style. L'attribution a toujours quelque chose de délicat, et ce n'est certainement pas par la chimie qu'on va réussir à faire ces attributions et éviter tous les pièges qui peuvent être posés par les faussaires.