

Le noircissement du minium dans les œuvres peintes : vers une technique de restauration par irradiation laser

S. Aze^{1,2}, P. Delaporte¹, J.-M. Vallet², V. Detalle³, O. Grauby⁴

¹Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques - UMR 6182 CNRS - Marseille

²Centre Interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine - Marseille

³Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques - Champs sur Mame

⁴Centre de Recherche en Matière Condensée et Nanosciences - UPR 7251 CNRS - Marseille

Problématique

Le minium, (Pb_3O_4) de couleur rouge, a été employé comme pigment depuis l'Antiquité sur tous supports (peinture murale, polychromies, enluminures, peinture sur toile). Au cours du temps, des transformations physico-chimiques peuvent entraîner différents types de décoloration dont la plus répandue, le noircissement, est particulièrement prononcée en peinture murale (figure 1).

Le noircissement du minium est le plus souvent lié à sa transformation de plattnérite ($\beta-PbO_2$), qui se produit au cours du vieillissement depuis la surface extérieure de la couche picturale.

Il n'existe actuellement aucune méthode de restauration permettant la restitution de la couleur originelle du pigment. Du fait de la complexité du système Pb-O, la reconversion de la plattnérite en minium par traitement chimique n'est pas envisageable. La plattnérite, cependant, peut être réduite en minium (Pb_3O_4) par un traitement thermique à 375°C.



Figure 1: Abbaye de Saint-Savin, Peintures murales des flammes de l'Enfer, XII^e s. Le noircissement des flammes, réalisées avec du minium, est attribué à la transformation du pigment en plattnérite. ©LRMH

Origine du projet

Les mécanismes de transformation du minium dans les œuvres d'art ont été étudiés dans le cadre d'une thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille 3 (Aze, 2005). Ce travail repose en partie sur l'étude de peintures murales expérimentales, réalisées en 1972 à la demande du LRMH (Morineau & Stefanaggi, 1995). Les zones réalisées avec du minium ont subi un noircissement au cours du vieillissement (figure 2), lié à la transformation du pigment en plattnérite (Aze *et al.*, 2007)

L'analyse par micro-spectrométrie Raman d'échantillons prélevés dans les zones noircies a mis en évidence la réduction photo-thermique de la plattnérite par le faisceau laser du spectromètre (figure 3). La plattnérite, en effet, est spontanément réduite à 375°C en minium. Cependant, le minium est lui-même réduit en massicot ($\beta-PbO$) au dessus de 512°C.



Figure 2: (a) Une des peintures murales expérimentales du LRMH. (b) Détail d'une zone présentant un noircissement du minium.

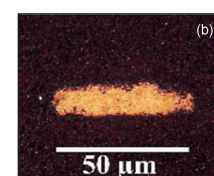
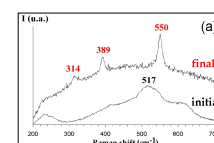


Figure 3 (a) Spectres Raman obtenus en début et fin d'analyse d'une couche noire d'altération du minium, correspondant respectivement aux spectres de la plattnérite et du minium. (b) Transformation de la plattnérite en minium par le faisceau laser du spectromètre Raman (diode Ga:As 785 nm).

Objectifs

La finalité de ce projet est de mettre à profit ce processus de transformation induit par laser pour développer un procédé de restauration innovant permettant la reconversion de la plattnérite en minium.

L'optimisation du procédé requiert l'étude de l'influence des paramètres d'irradiation (longueur d'onde du laser, temps d'irradiation, profil du faisceau) sur les phases obtenues après traitement. Il s'agit en particulier de déterminer la « profondeur efficace » de l'irradiation, mais aussi de s'assurer de l'innocuité du traitement.

Résultats

L'irradiation d'échantillons de minium noirci (technique de la fresque) par le laser Ar⁺ se traduit par la formation de minium pour des densités comprises entre 18 et 25 W/cm² (figure 3). A des densités de puissance supérieures, le minium est réduit en massicot (figures 4 et 5).

Méthodologie

Des essais d'irradiation par laser continu sont menés sur des échantillons de plattnérite pure en poudre puis sur des prélèvements provenant des peintures murales expérimentales du LRMH. Les systèmes laser employés sont:

- Un laser à argon ionisé (laboratoire LP3 Marseille), émettant à 514 nm, à faisceau gaussien.
- Un laser Nd:YAG continu (laboratoire PLANI/LILM, CEA Gif sur Yvette), émettant à 1064 nm, à faisceau « top hat ».

Les transformations induites par irradiation sont étudiées en fonction de la longueur d'onde, la durée d'irradiation et la densité de puissance du faisceau. Les échantillons sont caractérisés par microscopie optique et électronique (MEB Jeol JSM 6320F du CRMCN) et spectrométrie Raman (Renishaw InVia du CICRP).

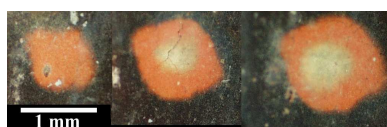


Figure 3: Effet de l'irradiation laser Ar⁺ sur la plattnérite issue de l'altération du minium dans les peintures murales expérimentales du LRMH, à des puissances de 22, 26 et 32 W/cm² respectivement.

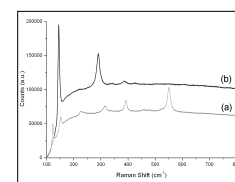


Figure 4: Spectres Raman obtenus dans (a) la zone périphérique rouge-orangée, similaire au spectre de référence du minium; (b) la zone centrale jaune, correspondant au spectre du massicot.

Les essais menés avec le laser Nd:YAG montrent l'efficacité de la réduction de la plattnérite en minium sur une large gamme de puissance ($P > 10 W/cm^2$), le minium n'étant réduit en massicot qu'au delà de 200 W/cm². Au-delà de quelques secondes, le temps d'irradiation n'apparaît pas être un facteur déterminant dans la composition du produit obtenu.

Par ailleurs, les essais menés par balayage du faisceau sur un échantillon de minium noirci (figure 5a) mettent en évidence l'importante efficacité de ce mode de traitement en terme de profondeur. D'après les observations stratigraphiques, l'ensemble de la couche de plattnérite (d'une épaisseur initiale de 20 à 60 μm) a été transformée (figure 5b&c).

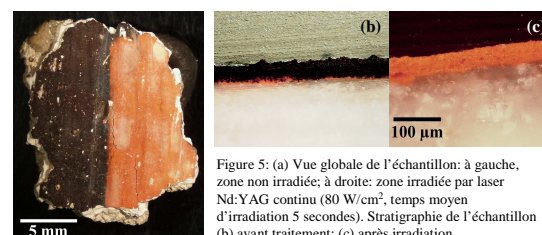


Figure 5: (a) Vue globale de l'échantillon: à gauche, zone non irradiée; à droite: zone irradiée par laser Nd:YAG continu (80 W/cm², temps moyen d'irradiation 5 secondes). Stratigraphie de l'échantillon (b) avant traitement; (c) après irradiation

Conclusion

Les différents essais d'irradiation d'échantillons de plattnérite ont mis en évidence l'efficacité du traitement par laser Nd:YAG à 1064 nm. La reconversion en minium de la couche de plattnérite est effective dans une large gamme de puissance, réduisant le risque de réduction du minium en massicot. Des investigations complémentaires sont en cours pour évaluer la durabilité du traitement, notamment par l'étude des propriétés structurales et mécaniques de la couche picturale irradiée.

Bibliographie

- Aze S., 2005: Altérations Chromatiques des Pigments au Plomb dans les Œuvres du Patrimoine, thèse de doctorat de l'Université Aix-Marseille 3.
 Aze S., Vallet J.-M., Pomey M., Baronnet A., Grauby O. 2007: Red lead darkening in wall paintings: natural ageing of ex-perimental wall paintings versus artificial ageing tests. *European Journal of Mineralogy* 19(6) (in press).
 Morineau A., Stefanaggi M., 1995: A statistical approach to the problem of frescos: The French experience, *Statistical Methods and Applications* 4(1), 37-53.