

 ART & SCIENCE

Le ciel se couvre chez Murillo

Sur plusieurs tableaux peints entre le XVI^e et le XVIII^e siècle, le bleu est devenu gris. Dans le pigment utilisé – du smalt –, l'environnement des ions cobalt a été modifié par la fuite des ions potassium.

Loïc MANGIN

Le peintre baroque Bartolomé Esteban Murillo (1617-1682) est, avec Diego Velazquez, Francisco de Zurbaran et José de Ribera, l'un des plus célèbres représentants du Siècle d'or espagnol. Il fut le chef de file de l'école de Séville, second centre artistique de l'Espagne au XVII^e siècle après Madrid où domine Velazquez. Murillo doit sa renommée à plusieurs œuvres religieuses telle *La Vierge du Rosaire*, mais surtout à ses représentations de la vie quotidienne, notamment des portraits de femmes, de pauvres et de mendiants.

De tels sujets ne sont pas propices à une débauche de couleurs vives et, de fait, dans plusieurs tableaux de Murillo, la diversité des couleurs est minimale. Toutefois, certaines toiles n'étaient peut-être pas aussi sombres qu'elles ne l'apparaissent aujourd'hui. Ainsi en est-il de l'œuvre *Deux Trinités*, conservée à la *National Gallery*, à Londres (voir la figure c, page ci-contre). En effet, le ciel gris, au centre, était au départ plus clément, c'est-à-dire bleu. Comment expliquer un tel changement ?

Entre le XVI^e et le XVIII^e siècle, un pigment bleu souvent utilisé était le smalt. Or celui-ci est instable et se décolore en quelques années. Le phénomène était connu dès le XVII^e siècle et était mentionné dans les traités de peinture, mais son mécanisme a longtemps résisté aux explications. Une équipe internationale associant la plateforme européenne de recherche sur les matériaux anciens (IPANEMA), la *National*

Gallery et le C2RMF (CNRS/ministère de la Culture) vient de résoudre l'énigme.

Le smalt était obtenu à partir d'un minerai contenant du cobalt qui était mélangé à de la silice et à de la potasse pour former un verre coloré bleu. Celui-ci était ensuite broyé en une poudre d'un bleu d'autant plus intense que les grains étaient fins.

Depuis le Moyen Âge, la principale source du cobalt utilisé dans la préparation

**La coordination
tétraédrique
des ions cobalt
n'est plus assurée ;
elle devient octaédrique,
et le bleu vire au gris.**

du smalt européen était la smaltite, une variété de skutterudite. Il s'agit d'une famille de minéraux cristallins constitués d'atomes de cobalt, de nickel et d'arsenic, dont un gisement important se trouvait près de la ville de Skutterud, en Norvège. À partir du XVI^e siècle, d'autres minerais de cobalt auraient été ajoutés, tels l'érythrite et la cobaltite. Que se passe-t-il dans le smalt une fois qu'il est appliqué sur la toile ?

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la décoloration, par exemple une migration des cations cobalt. Cependant, l'analyse de microéchantillons

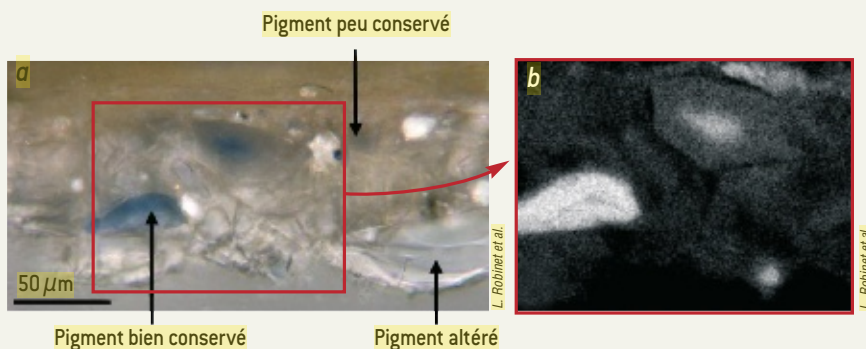
(voir la figure a, où l'on distingue des grains plus ou moins préservés) par spectroscopie d'absorption X sur la station expérimentale LUCIA du synchrotron SOLEIL (CNRS/CEA) a montré que la décoloration résulte d'un changement d'environnement des ions cobalt. Notons que les investigations ont concerné, outre le Murillo, d'autres tableaux : deux de Paolo Veronese (*Les Dieux de l'Olympe* et *La Consécration de Saint-Nicolas*), un de François Lemoyne (*Hercule tuant Cacus*) et enfin, un de Paolo Fiammingo (*Paysage avec l'expulsion des Harpies*). Voyons en détail le mécanisme.

D'abord, la décoloration du smalt est corrélée à une perte de potassium, celui-ci représentant de 12 à 16 pour cent des échantillons bien préservés contre 1 à 2 pour cent dans les plus altérés. Cet appauvrissement en potassium se traduit par un blanchiment des grains lorsqu'ils sont observés par spectroscopie X (voir la figure b). Une telle fuite est connue dans les verres où les ions potassium, mobiles, sont facilement « lessivés » : ils sont remplacés par d'autres types d'ions. Dans la peinture, les ions potassium migraient et s'associaient avec les acides gras de l'huile pour former des savons qui diffusent ensuite vers la surface.

Dans le smalt, les ions cobalt Co^{2+} (les ions Co^{3+} ne sont pas stables à la température requise pour fondre le verre), forment des complexes avec quatre ligands.

La couleur bleue du cobalt dans le smalt est précisément due à cette coordination

Des microéchantillons de peinture *(a)* observés en lumière visible montrent que certains grains de smalt sont bien conservés tandis que d'autres sont devenus gris. On trouve également des états intermédiaires. La spectroscopie révèle que cette décoloration est liée au potassium *(b, plus un grain est blanc, plus il contient de potassium)*.



tétraédrique, quand le cation Co^{2+} est complexé avec quatre atomes d'oxygène. La stabilité de cette configuration requiert des charges positives supplémentaires qui compensent les charges négatives de l'oxygène. Dans les grains de smalt, ce rôle est dévolu aux ions potassium K^+ .

Le lessivage des ions potassium dans le verre diminue la quantité de cations qui assurent la stabilité de la structure. Les ions qui remplacent le potassium forment des liaisons covalentes fortes avec l'oxygène. L'ensemble de l'édifice est perturbé et la coordination tétraédrique des ions Co^{2+} , responsable de la couleur bleue, n'est pas entretenue ; la distance entre les ions cobalt et les ligands oxygène augmente ; le nombre de ces ligands oxygène passe de quatre à six. Le cobalt est alors dans une coordination octaédrique. Ce changement de coordination se traduit par des modifications des propriétés optiques : le bleu vire au gris !

Malgré cette désagréable tendance à se décolorer, que l'on sait désormais expliquer, le smalt fut très en vogue de Séville jusqu'au Nord de l'Europe : Rembrandt, Vermeer, Holbein l'ont utilisé. Il a néanmoins été concurrencé au XIX^e siècle par les nouveaux bleus de synthèse, de qualité supérieure et, surtout, stables avec le temps.



L. Robinet *et al.*, Investigation of the discoloration of smalt pigment in historic paintings by Co K-edge micro X-ray absorption spectroscopy, *Analytical Chemistry*, à paraître, 2011.