

Les pigments à base d'oxydes de fer et leur utilisation en peinture pariétale et murale

1. INTRODUCTION

Les oxydes de fer constituent un exemple de ces matériaux qui ont non seulement su durer, mais aussi s'ouvrir de nouveaux marchés. Utilisés comme pigments depuis la Préhistoire, on ne saurait oublier qu'ils constituent également les minerais sur lesquels reposent la sidérurgie et que, plus récemment, ils sont devenus des matériaux magnétiques de haute technologie indispensables à la réalisation des bandes magnétiques.

L'exploitation industrielle de la couleur des oxydes de fer, de leur teneur en fer, et de leurs propriétés magnétiques coexiste de nos jours.

Les pigments à base d'oxydes de fer constituent un groupe tout à fait remarquable par sa pérennité. Leur utilisation s'étend sans discontinuité depuis la Préhistoire jusqu'à nos jours et cela, pour la plupart des civilisations.

Cette universalité d'emploi ne va pas sans une certaine connotation de banalité qui est attachée à leur usage. Jusqu'à une époque récente, à leur examen visuel, voire à des analyses qualitatives détectant la présence de fer, répondait invariablement le commentaire « emploi d'ocre ».

La réalité est, en fait, beaucoup plus riche. Mais, pour la comprendre, il convient d'avoir quelques connaissances de base sur les principaux composés oxygénés du fer. C'est le but de ce chapitre que de guider le lecteur dans cet univers complexe et en pleine évolution.

2. OXYDES ET HYDROXYDES DE FER

2.1. *Goethite et hématite*

Nous donnerons ici le point de vue du chimiste.

Le fer est, après l'aluminium, l'élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre. Oxydable, on le trouve toujours sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde. Plus ou moins hydratés, et plus ou moins bien cristallisés,

ceux-ci apparaissent au premier abord nombreux. En fait, ils semblent dériver de quelques composés bien définis dont deux au moins nous intéressent tout particulièrement : l'hydroxyde FeOOH et l'oxyde Fe₂O₃.

L'hydroxyde FeOOH existe au moins sous quatre variétés cristallines différentes, c'est-à-dire selon quatre types d'arrangements spatiaux des ions composant le cristal. Chacune est repérée par une lettre grecque. C'est la variété α , dite *goethite*, qui est importante pour nous : sa couleur jaune « ocre », et son fort indice de réfraction (cfr article « La physique des couches picturales ») en font un pigment de choix. Ses cristaux les plus simples, en forme d'aiguilles ou de navettes, ont une grande dimension de l'ordre du micromètre.

Les formes β (*akaganéite*) et γ (*lépidocrocite*) sont pour nous de moindre importance. La lépidocrocite se présente sous forme de cristaux tabulaires rouge à rouge-brun.

L'oxyde Fe₂O₃ (ou sesquioxyde de fer) existe aussi sous diverses variétés cristallines.

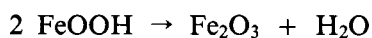
La variété α est l'*hématite*. Solide noir à reflets métalliques, l'hématite ne mérite son nom (= sang, en grec) que finement broyée. Elle est alors rouge-orange, couleur brique. L'hématite est un minéral dur, très abondant dans la nature, où on la trouve aussi bien à l'état massif qu'à l'état de fine dispersion (roches rubéfiées).

Une variété très proche de l'hématite est l'*hématite désordonnée*, quelquefois appelée *protohématite*, dont les liens avec la première variété ne sont pas encore clairement compris.

La forme γ est la *maghémite*, qui est beaucoup plus rare dans la nature.

2.2. La transformation goethite - hématite

Il est bien connu que le chauffage de la goethite conduit à l'hématite. En fait, cette réaction est valable quelle que soit la variété d'hydroxyde FeOOH utilisée. Son bilan peut s'écrire :



La variété de sesquioxyde obtenue est, suivant la température, l'hématite désordonnée ou l'hématite.

Cette réaction peut être également obtenue par broyage mécanique, à la température ambiante. La variété de sesquioxyde obtenue dépend alors de la variété de FeOOH utilisée au départ, et du milieu (humide ou sec) où s'effectue le broyage.

La transformation de la goethite en hématite a une importance toute particulière pour notre sujet car, du fait de la rareté des sables ocreux rouges, et de l'abondance des jaunes, elle fut pendant des siècles à la base de la fabrication d'ocres rouges artificiels. Nous verrons que le procédé était probablement connu dans la Préhistoire ; en tous cas, il l'était des Romains.

L'effet de cette transformation, mais cette fois accidentelle, est encore visible sur des peintures murales réalisées à la goethite, et partiellement lèchées par les flammes lors d'incendies : la transformation irréversible de la goethite (jaune) en hématite (rouge) trahit les endroits où la température fut la plus élevée.

Divers auteurs (anonyme, 1902 ; Bouchonnet, 1911 et 1912 ; Onoratini, 1985) ont étudié cette transformation. Leurs observations sont concordantes. Ainsi, le chauffage durant une heure d'une goethite pure jaune pâle à des températures variables conduit aux résultats suivants :

- en dessous de 250° C, la couleur fonce progressivement pour atteindre un brun vif. La diffraction des rayons X ne détecte que de la goethite ;
- à 260° C, la couleur vire au rouge vif. Le spectre de diffraction des rayons X dénote alors la présence d'hématite désordonnée. La spectrométrie infrarouge également (Yariv, 1980 ; Onoratini, 1985) ;
- à 700° C, sans qu'il y ait de modification de la couleur, la structure cristalline change. On obtient, α -Fe₂O₃, hématite, mais assez mal cristallisée ;
- à température plus élevée, on voit (diffractogrammes X) la cristallinité de l'hématite s'améliorer ;
- vers 1050° C, l'hématite, bien cristallisée, vire du rouge vif au rouge brun ;
- à température plus élevée, l'hématite se transforme en oxyde Fe₃O₄ noir, dit *magnétite*.

La pratique industrielle du XIX^e siècle, confirmée par des travaux de laboratoire, montre que ces seuils de température pouvaient être grandement abaissés par l'ajout d'un chlorure (sel de cuisine NaCl, chlorure de potassium KCl) ou d'un iodure (KI) à raison de quelques pour cent (anonyme, 1902). Ainsi, la température de transformation de l'hématite désordonnée en hématite passe alors de 700 à 430° C (Yariv, 1980).

3. LES SOURCES D'OXYDES DE FER : LES ROCHES FERRUGINEUSES

Nous essaierons ici de refléter le point de vue du pétrographe, spécialiste des roches, c'est-à-dire, des associations de minéraux.

Les terres et les roches contenant des oxydes de fer sont, nous l'avons dit, extrêmement abondantes dans la croûte terrestre. Elles sont souvent assez mal définies.

Par commodité, nous les classerons suivant trois rubriques :

- les oxydes de fer ;
- les terres rubéfiées ;
- les sables ocreux.

3.1. Les oxydes de fer

Les oxydes de fer constituent des minerais à haute teneur en fer. Ils ont été longtemps exploités simultanément pour la production des pigments et pour la sidérurgie. Ils ne servent plus qu'à cette dernière. Deux d'entre eux sont particulièrement importants : l'*hématite* et la *limonite*.

L'*hématite* massive forme de grands gisements largement répartis sur le globe et, en particulier en Suède, en Westphalie, en Angleterre et en Espagne (Bilbao). Ceux de l'île d'Elbe fournissent non seulement un minerai de qualité industrielle, mais aussi des cristallisations superbes dont certaines, à l'aspect feuilleté et irisé, dites *fer oligiste* étaient encore utilisées au XIX^e siècle comme pigment de peinture antirouille sous le nom de *fer micacé*. De tels minerais très purs pourraient, théoriquement, par simple broyage, fournir des pigments rouge-orange.

La *limonite* est une roche fibreuse dont la couleur va du jaune pour les variétés terreuses, au brun pour les variétés compactes. Elle est formée de goethite, de lépidocrocite plus ou moins bien cristallisée, et de gels de formule générale $\text{Fe}_2\text{O}_3, n(\text{H}_2\text{O})$. Elle peut se former par altération de gisements ferrifères, ou par dépôt de solutions ferrugineuses. Parmi les gisements importants, citons le bassin de Lorraine, en France, où elle est connue sous le nom de « minette ». Les filons jaune clair sont parfois directement exploités sous le nom d'« ocres » par l'industrie des pigments (France, région d'Alès).

3.2. Les terres rubéfiées

Les sols de couleurs rouges sont très répandus. Certains d'entre eux sont utilisés comme pigments (*terra rossa*). Ils se forment par altération de roches-mères par les eaux de pluie (lixiviation). Celles-ci décomposent les minéraux (carbonates, silice ...) et libèrent les ions correspondants qui se recombinaient différemment, formant des argiles et, en particulier, de la kaolinite. Le fer présent dans les roches-mères qui, en général, ne leur conférait pas de couleur particulière, évolue et donne naissance à de la goethite ou à des très fines particules d'hématite plus ou moins bien cristallisée. Ce dernier processus, encore mal élucidé, est, à proprement parler, celui de *rubéfaction* des sols.

Un cas particulier est celui des *bauxites*, qui sont des terres rouges riches en hydroxydes d'aluminium cristallisés ou sous forme de gels, utilisées comme minerais d'aluminium nonobstant une forte teneur en oxydes de fer (24 % en poids de Fe_2O_3 dans les bauxites de Brignoles, France). Il n'est pas sans intérêt de noter que la nature de ces hydroxydes varie avec la provenance des bauxites. La *boehmite* $\alpha\text{-AlOOH}$, variété isotype (c'est-à-dire semblable) de $\gamma\text{-FeOOH}$ prédomine en France dans la région méditerranéenne, en Yougoslavie, en Italie dans les Abruzzes et en Hongrie. En revanche c'est le *diaspore* $\beta\text{-AlOOH}$ (variété isotype de $\alpha\text{-FeOOH}$) qui caractérise les bauxites grecques et roumaines. L'*hydrargillite* ou *gibbsite* $\text{Al}(\text{OH})_3$ se mêle à la boehmite en France dans l'Hérault. Elle prédomine dans les bauxites extra-européennes.

On voit qu'en général, il est quasiment impossible d'identifier l'origine d'une terre rubéfiée sauf dans le cas particulier des bauxites.

3.3. Les sables ocreux

Les *sables ocreux* constituent des formations importantes résultant généralement d'un processus d'altération des sables glauconieux. Les glauconies, les micas et les fractions argileuses originelles disparaissent, donnant naissance à une argile, la kaolinite, ainsi qu'à de la goethite et un peu d'hématite (Triat, 1979).

Les sables ocreux sont particulièrement abondants en France, où les gisements se répartissent autour du bassin parisien (Séricourt, Beauvais, Mézières, Auxerre et Puisaye, Vierzon) et en Provence (Poët-Laval, Mormoiron, Bagnols et, surtout, Apt) (Charrin, 1952). L'Italie était renommée pour ses *terres d'Ombre* exploitées à Nocera en Ombrie, qui contiennent en plus du bioxyde de manganèse MnO_2 (d'où des tons brun foncé pour les terres « naturelles » et chocolat pour les terres calcinées ou « brûlées ») et pour ses terres de Sienne. La France produisait au XIX^e siècle des produits analogues.

Les sables ocreux sont des mélanges de sable de quartz, de minéraux argileux (surtout de la kaolinite) et d'oxydes métalliques colorés. L'idée généralement admise est qu'ils sont teintés en jaune par la goethite, en jaune-brun par le mélange goethite — bioxyde de manganèse (MnO_2) et en rouge par l'hématite. Leur composition varie selon la localisation des carrières par la proportion des constituants, la nature des minéraux argileux et, peut-être, par certaines caractéristiques des oxydes de fer colorés. Ainsi, en Puisaye, 1 m³ de sable ocreux fournissait 1,15 tonne de sable de quartz et 1 tonne d'ocre jaune de qualité moyenne. En Apt, le même volume de sable ocreux ne fournit que de 80 à 300 kg d'ocre fin. On notera donc au passage la pertinence de la dénomination de *sable ocreux* décernée à cette roche.

Au sens propre, une *ocre* est constituée par la fraction fine (kaolinite et oxyde de fer) obtenue après élimination du sable d'un *sable ocreux*. Bien que les ocres puissent avoir des couleurs assez variées allant du blanc au lie de vin en passant par des jaunes, des oranges et des rouges, 90 % du tonnage disponible est constitué par des ocres de couleurs jaunes, ce qui explique leur nom, qui vient du grec *okhros*, jaune.

Encore ne faudrait-il pas s'illusionner sur la variété des teintes disponibles dans une carrière d'ocre. Toute personne qui a visité les carrières de Roussillon, près d'Apt, est éblouie par la gamme des rouges, oranges et jaunes qui l'entoure de toutes parts. Il a cependant été montré (Delamare, 1983) que cette variété est en grande partie illusoire, et résulte de l'existence de deux types de pigments mélangés en proportions diverses avec un composé blanc (cfr article « Vision et mesure de la couleur ») (figure 15).

De tout ceci, il résulte que ce n'est que si on trouve dans une couche picturale un mélange de kaolinite et d'oxyde de fer (goethite) que l'on a le droit d'envisager l'emploi d'une ocre. *A priori*, l'abondance des ocres jaunes rend crédible son emploi comme pigment, mais la rareté des ocres rouges naturels doit rendre l'analyste méfiant.

Peut-on espérer déterminer l'origine des ocres ? Les chances pour y arriver sont très faibles. En effet, les gisements de sables ocreux sont très nombreux, et ont été peu étudiés. De plus, la plupart de ces études sont anciennes, et ne bénéficiaient ni de moyens d'analyse suffisamment précis, ni de connaissances suffisantes dans le domaine des argiles, des oxydes et des hydroxydes de fer. Un travail comme celui de Triat sur les ocres d'Apt et de Puisaye est malheureusement exceptionnel. Il permet de montrer, cependant, que l'on peut trouver des caractères distinctifs entre les différentes origines. À Apt, la goethite se trouve sous forme de fines aiguilles supportées (épitaxie) par les cristaux de kaolinite. Ceux-ci ayant une forme de plaquette hexagonale, les aiguilles de goethite sont parallèles aux limites de l'hexagone. Leur dimension est de l'ordre du micromètre.

En Puisaye, au contraire, la goethite se trouve libre, sous forme de grands cristaux dits « navettes », dont la taille peut atteindre 40 μm . Ceux-ci s'associent par deux (macles), par trois (étoiles à six branches) ou plus (étoiles).

L'hématite, elle, se présente sous forme de petits amas arrondis décrits comme écailles ou globules selon les auteurs. La petitesse de leur dimension (0,05-0,1 μm) donne un aspect grumeleux aux surfaces de fractures : il est difficile d'y déceler des traces de broyage.

4. L'INDUSTRIE OCRIÈRE VERS 1900

Les textes anciens ne permettent guère de se faire une idée précise de l'industrie ocrière. C'est pourquoi, il n'est pas inintéressant de la décrire en France, vers 1900, où elle atteint son apogée.

En 1899, la production mondiale d'ocres marchandes est de 90000 T. La France en est le premier producteur avec 37000 T, devant les États-Unis, l'Angleterre, Chypre, le Canada, l'Allemagne, le Japon et la Belgique. De sa production, la France consomme 40 % et exporte le reste, soit 5600 T vers l'Allemagne, 3500 T vers les États-Unis, 3300 T vers l'Angleterre, 2600 T vers la Russie et 1100 T vers l'Autriche.

Les deux tiers de la production française viennent de la région d'Apt, et le reste, de celle d'Auxerre.

La technique de fabrication des ocres marchandes au XIX^e siècle permet sans doute de se faire une idée de celle utilisée dans l'Antiquité. Elle est décrite par Lanorville (1913) pour Auxerre et par Charrin (1952) pour Apt.

L'abattage de la roche se fait en carrières souterraines à Auxerre, ou à ciel ouvert (Apt). Elle est conduite aux ateliers de traitement situés en un lieu où l'eau est abondante. Une production de 1000 T par an consomme environ 1 m³ d'eau par minute. Lorsque la fraction sableuse est faible (Auxerre), le broyage de la roche, qui est compacte, donne directement une ocre brute jaune, et son grillage, des ocres rouges brutes. Ces ocres servent à la peinture en bâtiment.

Si la fraction sableuse est importante (Apt), le sable ocreux abattu est broyé et mis en suspension dans l'eau pour être envoyé dans de longs caniveaux dallés spécialement aménagés pour que le sable s'y dépose durant les 150 m du trajet. La suspension jaune restant aboutit dans un long bassin de décantation dont le fond, dallé, ne comporte pas de joints étanches. La suspension jaune arrive par un coin supérieur, et dépose progressivement des sédiments de plus en plus fins qui constituent des ocres de qualité grandissante. Lorsque le bassin est plein, la suspension est dirigée vers un autre, identique, et on laisse l'eau s'évaporer dans le premier. Lorsque le dépôt est sec, on l'exploite à la bêche en respectant les différentes qualités.

La pâte obtenue est soit broyée pour obtenir des ocres jaunes surfines, soit préparée pour être transformée en ocre rouge. Des « brioches » de 20 × 10 × 10 cm sont placées dans un four à bois et y sont maintenues jusqu'à l'obtention de la teinte désirée. Défournées, les brioches sont broyées finement et tamisées.

L'entreprise décrite par Lanorville prépare ainsi 7 variétés d'ocres jaunes et 8 d'ocres rouges se distinguant par leur teinte et leur finesse. Celle décrite par Charrin à Apt réalise en plus des mélanges ce qui, compte tenu des teintes et des qualités, porte à 80 les produits disponibles au catalogue. Celle décrite par l'auteur anglais anonyme en 1902 produit 20 teintes. Ce dernier note le secret entourant les modes opératoires de la rubéfaction, et l'emploi de sel de cuisine pour abaisser les températures de cuisson et par là, économiser temps et combustible.

Les différentes nuances de rouge obtenues étaient vendues en France sous des noms très divers, comme *rouge de Venise*, *d'Angleterre*, *de Prusse* ou *de Mars* ; *sanguine* ou *sanguine de Bohême* ; *rouge indien* ou, s'il était très vif, *bol rouge* ou *bol d'Arménie*.

L'industrie ocrière, à cette époque où elle culmine, est donc une industrie de type traditionnel, qui exploite des ressources locales : sable ocreux, eau courante et forêts. Elle fournit des pigments de qualité moyenne pour la peinture en bâtiment et des pigments de haute qualité pour la peinture fine.

Largement répandue, elle pratique la concurrence et copie les produits qui plaisent à la clientèle (terres d'Ombrie et de Sienne), clientèle à laquelle on présente un assez large éventail de teintes. Elle possède au XIX^e siècle des secrets de fabrication.

5. L'EMPLOI DE PIGMENTS À BASE D'OXYDES DE FER EN PEINTURE PARIÉTALE ET MURALE ANTIQUE

5.1. En peinture pariétale

Comme nous le remarquons dans l'introduction, la pérennité même de l'emploi des ocres naturelles ou brûlées en peinture a toujours conduit à proposer l'identification des pigments des tons chauds observés en peinture pariétale et murale antiques avec les ocres. Cette « identification » ne pouvait qu'être renforcée par les analyses montrant soit la présence de fer, soit celle d'oxydes de fer. Dans une revue générale, Margival (1959) note ainsi l'emploi :

- d'ocres jaunes et d'oxydes de fer pour les jaunes ;
- d'ocres rouges et oxydes de fer pour les rouges ;
- d'argiles ferrugineuses pour les marrons.

Qu'en penser actuellement ?

Il faut d'abord noter que deux types de matériels sont susceptibles d'être analysés : le matériel pictural non encore employé et retrouvé sur les lieux et les couches picturales elles-mêmes. C'est le premier type de matériel sur lequel se concentrent les analyses, autant pour des raisons de respect de l'œuvre peinte que pour des raisons de commodité. Nous ferons le bilan des analyses pratiquées à Altamira (Cabrera Garrido, 1978), à Lascaux (Ballet *et al.*, 1979) et pour des sites de Provence, par Onoratini et Périnet (1985).

À Altamira, le matériel pictural inemployé se compose :

- de sables ocreux dont les oxydes sont l'hématite, la goethite et l'oxyde de manganèse ;
- de blocs d'hématite et d'oligiste rouge intense et rouge violacé ;
- de mélange de sable ocreux rouge et de calcite constituant un pigment rose.

Dans les couches picturales, on a observé de l'hématite et de l'oligiste.

À Lascaux, c'est aussi le matériel inemployé qui a été analysé. On y trouve des *terra rossa*. Des mélanges d'hématite, de goethite, de calcite, d'argiles et de sable de quartz (jusqu'à 60 %) peuvent être interprétés comme des mélanges de sables ocreux et de calcite.

Récemment, un effort a été fait pour différencier les sources d'hématite sur du matériel pictural inemployé provenant de 11 sites de Provence (France). On y a reconnu l'emploi d'hématite quasi pure, de bauxites, d'ocres, de *terra rossa* et de pigments contenant de l'hématite et de la maghémite. Là aussi, des mélanges d'hématite et de calcite ont été constatés. De plus, sont différenciés les pigments à hématite normale désordonnée. L'auteur voit dans la présence de ces derniers une preuve de leur obtention par grillage de la goethite, conclusion qui est en partie contestée par Masson (1986).

5.2. En peinture murale

Nous nous bornerons ici à étudier l'aire méditerranéenne. Autant que le laissent entrevoir des études relativement peu nombreuses eu égard au nombre de sites et à la chronologie, l'usage des pigments à base d'oxydes de fer est très répandu.

Les jaunes sont dits être constitués d'« ocres » jaunes à Mycènes, à Théra, à Knossos, dans des tombes étrusques et dans toutes les peintures murales romaines étudiées, quelles que soient la localisation et l'époque.

Les rouges sont dits « d'ocres » à Mycènes, Knossos, Égine, Athènes, Corinthe, Karnak, ainsi que pour les tombes étrusques et la totalité des peintures murales romaines.

L'emploi de ces pigments semble donc assez général. Mais nous disposons cette fois de textes anciens qui nous donnent des renseignements précieux. Ainsi, Vitruve (environ 88 av. J.-C.), au chapitre VII du Livre VII du *De Architectura*, parlant des « couleurs natives » cite l'ocre jaune : « Nous décrirons les couleurs qui, naissant par elles-mêmes, s'obtiennent par extraction. Ainsi, le *sil*, qui est appelé en grec *ocre*. On le trouve en beaucoup de lieux, comme aussi en Italie. Mais le meilleur, l'Attique, ne se trouve plus aujourd'hui. La raison en est qu'à Athènes, lorsque les mines d'argent avaient leurs troupes d'esclaves, alors on creusait des galeries sous le sol pour extraire l'argent. Et lorsqu'on rencontrait un filon de sil, on l'exploitait comme s'il eut été de l'argent ».

Texte intéressant, car il montre à la fois la diversité des sources et des qualités d'ocres jaunes disponibles et son prix relativement élevé pour une qualité surfine puisque son exploitation est rentable dans une mine d'argent. Le chapitre XIV du même livre nous conforte dans cette idée puisqu'il nous livre une recette pour imiter, probablement à bon compte, le « sil attique » en teignant de l'argile blanche avec une décoction de violettes.

En ce qui concerne les ocres rouges, le chapitre VII continue : « De même les « rubricae ». Elles s'extraient à profusion en beaucoup d'endroits ; mais les excellentes, en peu : dans le Pont, à Sinope, en Égypte, en Espagne, aux Baléares. Et à Lemnos, île dont la production fut concédée aux Athéniens par le Sénat et le peuple romain ».

Là aussi, on constate l'existence de nombreux lieux d'extraction, produisant diverses qualités. L'exploitation de Lemnos, pour avoir été concédée aux Athéniens, représente vraisemblablement un revenu notable, et probablement une production importante.

Au chapitre XI du même livre, Vitruve indique la manière de griller l'ocre jaune pour obtenir une couleur grenat-violet (« *usta* ») « qui a assez d'utilité dans les ouvrages de ravalement. Elle se prépare ainsi : du minerai de bon sil est calciné au point que dans le feu il soit incandescent ; puis on l'éteint dans du vinaigre (?). Et il devient de couleur pourprée ».

Ainsi, pour réaliser une couleur donnée, il semble que l'on ait le choix entre l'emploi relativement onéreux, au moins à cette époque, de pigments à base d'oxydes de fer et celui d'argiles blanches teintées par des colorants d'origine végétale.

5.3. Les peintures murales romaines de Léro

L'étude des peintures murales romaines de Léro (Alpes-Maritimes, France) permet de se faire une opinion de la distance qui sépare la réalité des idées reçues.

Trois types de fonds monochromes ont été étudiés : des jaunes et des rouges briques un peu foncés, sensés être des ocres, et des violets sensés être des mélanges de bleu et de rouge.

Les fonds jaunes (coordonnées trichromatiques CIE 1931 : $x = 0,453$; $y = 0,402$; $Y = 26 \%$) sont constitués par un mélange de goethite, de quartz, d'argiles (kaolinite, illites, interstratifiés) en quantité notable (supérieure à 10 %) et de calcite. On peut donc à bon droit y voir un mélange d'ocre jaune et de calcite. On note que la couleur de la couche picturale est de celles présentes à Apt (Delamare, 1983).

Les fonds rouges ($x = 0,425$; $y = 0,336$; $Y = 10 \%$) sont constitués par le mélange de deux pigments, un rouge, l'hématite, et un blanc, la calcite. Le quartz et la kaolinite n'y sont présents qu'à l'état de traces. Il n'y a donc pas là d'emploi d'ocre rouge, de *terra rossa* ou de bauxite. La forme des cristaux d'hématite est ovoïde.

L'étude de la répartition des diamètres des cristaux d'hématite fournit également un renseignement intéressant (cfr article « Microscopie électronique à balayage et microanalyse élémentaire », figure 6). On sait que la couleur de l'hématite varie avec sa granulométrie. On peut donc se demander si la couleur de la couche picturale résulte ou non d'un mélange de rouges d'hématite. Or la répartition des diamètres des cristaux d'hématite est unimodale (c'est-à-dire à une bosse). Il n'y a donc pas eu mélange. On peut se demander quelle en est la raison, goût du client ou pauvreté de la palette colorée disponible ?

Les fonds violets ($x = 0,340$; $y = 0,296$; $Y = 8 \%$), comme les fonds rouges, ne sont constitués que par un mélange de pigment violet (hématite) et de pigment blanc (calcite) (cfr article « Microscopie électronique », fig. 7, et 15 à 17). Là non plus, on ne peut parler d'ocres, de *terra rossa* ou de bauxites. La couleur est due à une taille moyenne des cristaux, plus importante que dans le cas des rouges. La forme de ces cristaux est soit ovoïde, soit polyédrique. Cette dernière forme n'existe pas dans la nature et fait penser à une croissance cristalline artificielle et assez rapide (traitement thermique en présence d'halogénure tel que le sel de cuisine ?). Là aussi, la

couleur n'est pas due à un mélange d'hématites de teintes différentes, mais à l'emploi d'une hématite brute d'obtention et de tamisage.

Sur trois pigments attribués à des ocres, le premier est une ocre jaune de provenance indéterminée. Le second est une hématite rouge employée pure et dont nous ne savons pas si elle est naturelle ou artificielle. Le troisième est une hématite artificielle employée pure.

6. CONCLUSIONS

La conclusion s'impose d'elle-même. En dépit des idées reçues de banalité, la réalité s'avère beaucoup plus riche. Nous l'avons d'ailleurs dit tout au long de ce chapitre, la généralité de l'emploi des pigments à base d'oxyde de fer ne doit pas non plus nous faire perdre de vue leur complexité et leur diversité. Il serait raisonnable de considérer que les problèmes posés par leur identification dans les couches picturales pariétales et murales ne fait que débiter. Compte tenu du savoir actuel et de l'abondance du matériel, c'est certainement un domaine de recherche prometteur.

F. DELAMARE

École des Mines de Paris

BIBLIOGRAPHIE

- ANONYME, 1902, *The colours of OCHRES*, dans *The Oil and Colourman's Journal*, avril, p. 700.
- BALLET, O., BOCQUET, A., BOUCHEZ, R., COEY J.M.D. et CORNU A., 1979, *Étude technique de poudres colorées de Lascaux*, dans *Lascaux inconnu*, XII^e supplément à *Gallia Préhistoire*, p. 171.
- BOUCHONNET, A., *Action de la chaleur sur les ocres*, dans *Bull. Soc. Chim. de France*, 9, 1911, p. 345 et 11, 1912, p. 6.
- CABRERA GARRIDO, J.M., 1978, *Les matériaux de peinture de la caverne d'Altamira*, dans *ICOM. Comité pour la Conservation*, 5^e réunion triennale, Zagreb, doc. 75/15/3.
- CHARRIN, V., 1952, *Les gisements français d'ocre et de matières colorantes à base d'oxyde de fer*, dans *Le génie civil*, CXXIX, 16, p. 309.
- DELAMARE, F., *Étude physico-chimique et colorimétrique des rouges et des violets d'hématite*, dans *III^e Rencontres Internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes, Caractérisation, datation, technique de la peinture antique*, APDCA, Valbonne, France (1983) et *Revue d'Archéométrie*, 7, 1983, p. 85.
- FRIZOT, M., 1982, *L'analyse des pigments de peintures murales antiques. État de la question et bibliographie*, dans *Revue d'Archéométrie*, 6, p. 47.
- LANORVILLE, G., 1913, *Préparation de l'ocre*, dans *La nature*, 2097, p. 161.
- MARGIVAL, F., 1959, *Histoire des techniques de la peinture*, dans *Peintures, Pigments, Vernis*, 35, p. 523.
- MASSON, A., 1986, *Les ocres et la pétroarchéologie. L'aspect taphonomique*, dans *Revue d'Archéométrie*, 10, p. 87.

- ONORATINI, G. et PERINET, G., 1985, *Données minéralogiques sur les colorants rouges préhistoriques de Provence : démonstration que certains d'entre eux ont été obtenus par calcination de goethite*, dans *C.R. Acad. Sc. Paris*, 301, Série II, n° 2, p. 119.
- SIROT, M., et JORET, G., 1913, *L'ocre*, dans *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, 119, p. 51.
- TRIAT, J.M., 1979, *Paléoaaltération dans le crétacé supérieur de Provence rhodanienne*.
Thèse de Doctorat ès Sciences, Marseille.
- VITRUVÉ, *De architectura*, Livre VII.
- YARIV, S., MENDELOVICI, E. et VILLALBA, R., 1980, *Thermal Transformation of Goethite into Haematite on Alkali Discs*, dans *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 76, 7, p. 1442.