

Les terres vertes et leur utilisation en peinture murale romaine

INTRODUCTION

Les « terres vertes » constituent une famille de roches qui ont été très utilisées comme pigments verts jusqu'au XX^e par les peintres. De nombreux textes en font foi. De nombreuses analyses chimiques le prouvent (Grissom).

Or, les progrès récents des sciences de la terre dans ce domaine, dus aux perfectionnements de l'instrumentation analytique actuelle permettent d'effectuer des identifications précises des minéraux employés comme pigments, d'en déduire les roches utilisées et, par là, de proposer des origines pour certaines d'entre elles. Il y a donc dans ce domaine un espoir sérieux de cerner non seulement ces particularités techniques qui caractériseraient des « ateliers », mais encore d'obtenir des renseignements sur la circulation de ces matériaux.

Nous présenterons d'abord les divers minéraux constituant les « terres vertes », puis nous passerons au problème de leur emploi en peinture murale et, en particulier, en peinture murale romaine.

Les terres vertes

1. UN VOCABULAIRE QUI ÉVOLUE

Le vocabulaire employé pour parler des « terres vertes » est extrêmement varié. De plus, il évolue. Ainsi, les sciences de la terre (minéralogie, pétrographie) ont une très nette tendance à rendre de plus en plus précis le sens des vocables qu'elles emploient. Désignant à l'origine des roches, ils

correspondent souvent actuellement à un minéral. De plus, les classements traditionnels ont été plusieurs fois remaniés — en particulier dans le domaine des argiles — pour tenir compte de l'amélioration incessante des caractérisations obtenues par les méthodes modernes d'analyse.

Les risques de confusion sont donc réels en ce domaine, et la lecture de plus d'un article laisse perplexe le lecteur averti.

Les *terres vertes* tirent leurs divers noms de leur couleur ou de leur origine. *Vert des montagnes* et *ocre verte* se trouvent dans les textes français du XVIII^e siècle. *Terre verte* est assez universel puisqu'on trouve *terra verde* en Italie, *tierra verda* en Espagne, *green earth* en Angleterre et *Grüne Erde* en Allemagne. Ces vocables dérivent vraisemblablement de la *creta viridis* de Vitruve. Il n'y a aucune raison pour en limiter l'emploi.

Il en va autrement avec *chlorite*. Longtemps synonyme de *terre verte*, ce terme désigne actuellement un minéral vert appartenant à la famille des argiles et ne doit plus être employé que dans ce dernier sens.

Les terres vertes commercialisées ont également été affublées de noms précisant une origine qui n'est pas forcément le lieu d'extraction, mais pourrait bien être aussi le nom du marché de gros ou du port d'exportation. C'est ainsi que l'on parle des terres de Bohême, de Chypre, de Smyrne ou de Vérone. Cette dernière qui était la plus utilisée en France, porte également les noms plus précis de *terre du Monte-Baldo* ou *Baldogée*.

2. LES MINÉRAUX DES TERRES VERTES

Une *terre verte* est une *roche*, c'est-à-dire un *mélange de minéraux*.

Elle est donc caractérisée par la nature des minéraux qui la constituent, et leur proportion. Leur seul point commun est d'être riche en minéraux de couleur verte. De ces minéraux, trois sont importants : les *glauconies*, la *céladonite* et la *chlorite*. Tous appartiennent à la vaste famille des argiles (ou phyllites). Tous sont formés d'un empilement régulier de feuillets silico-alumineux, structures dont l'une des particularités est d'être très accueillante, et de pouvoir échanger avec le milieu extérieur de l'eau (gonflement ou séchage des argiles) ou des ions de taille modérée.

Les *glauconies* appartiennent à la famille des minéraux argileux. Leur distance interfeuille est de 1 nanomètre. Elles se forment lentement au fond des mers, au sein des sédiments situés dans les zones froides (Odin, 1975 et 1981). Un matériau de départ (argile ou calcite de débris coquilliers) sert de structure hôte pour les ions en provenance du milieu environnant. Des feuillets silico-alumineux s'organisent. Des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et K^{+} s'y introduisent. La morphologie du matériau évolue : il gonfle comme une pâte à pain en train de lever (fig. 1). En même temps, sa teinte verte s'affirme et

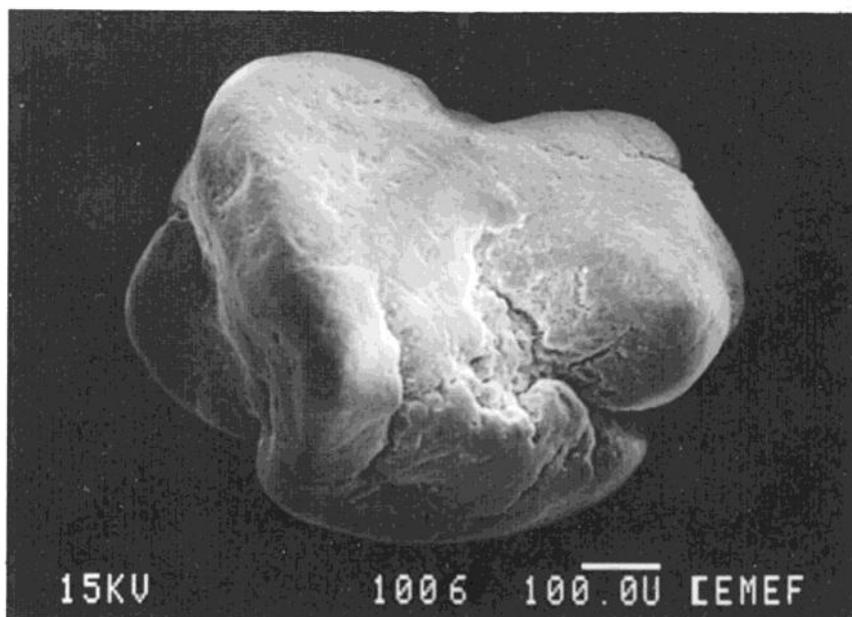


Fig. 1. Morphologie d'un grain de glauconie évoluée. Ce grain provient d'une couche picturale romaine vert céladon de Léro (France). Microscopie électronique à balayage (MEB). La barre représente 100 μm .



Fig. 2. Organisation interne des lamelles cristallines à l'intérieur d'un grain de glauconie évoluée. MEB. La barre représente 10 μm .

devient plus foncée ; la teneur en potassium croît et tend vers 9,2 % en poids de K_2O . Une organisation cristalline interne (nanostructure) apparaît sous forme de grandes lamelles courbes rayonnantes dites sphérolithiques (fig. 2).

Il n'y a donc pas *une* glauconie, mais *des* glauconies, qui présentent des états de maturité différents d'un processus conduisant à l'obtention de la « glauconite », terme de cette évolution.

Les glauconies se présentent sous forme de granulés plus ou moins sphériques. Le diamètre des grains est de l'ordre de 0,2 mm. La couleur est un vert très foncé, presque noir. Rarement pures, souvent mêlées de sables ou d'argiles, voire enrobées dans une roche sédimentaire, les glauconies sont très abondantes. Elles sont courantes dans les terrains crétacés (bassin parisien) et, en particulier, dans l'Albien (Provence ; en Italie, Vérone). Bien des gisements d'ocres sont en fait dus à l'altération de sables glauconieux.

Des glauconies quasi pures peuvent se rencontrer en filons comme au Vieux-Pierrefeu, dans la vallée de l'Esteron, au nord de Nice sur des centaines de mètres de longueur et sur 3 mètres d'épaisseur. Plus fréquemment, des glauconies pures forment des dépôts alluvionnaires dans les rivières traversant des terrains glauconieux. Leur exploitation ne pose donc aucun problème technique particulier.

Contrairement aux glauconies, la *céladonite* est un minéral bien défini. Elle appartient au même groupe de minéraux argileux que les glauconies (distance interfeuille : 1 μm). Elle ressemble par bien des points à la glauconie, si ce n'est que son organisation cristalline est beaucoup plus proche de la perfection. C'est là une conséquence de son mode de formation : la céladonite se forme en effet par dépôt hydrothermal, dans les régions volcaniques. Sous l'action du ruissellement d'eaux chaudes chargées en ions minéraux, la céladonite se forme et se substitue peu à peu aux minéraux (pyroxènes) qui remplissent les cavités ou les fissures d'une roche mère volcanique (basalte) (Odin, 1986).

La céladonite ne se rencontre donc que sous forme de remplissage de fissures ou bien de nodules dont le diamètre ne dépasse guère le centimètre, et qu'il faut extraire d'une roche mère dure. C'est donc un minéral difficile à exploiter. Mais c'est de plus un minéral beaucoup moins abondant que les glauconies, et ses gîtes sont rares. Il est donc tout à fait remarquable qu'il ait été exploité pour en fabriquer un pigment, seul usage attesté de ce minéral. Cela sous-entend à la fois la qualité de ce pigment et l'existence probable de quelques gîtes plus aisément exploitables.

Ces gîtes existent effectivement. Ce sont de véritables curiosités géologiques. La difficulté est de les identifier. Parmi ceux qui nous sont désignés par les noms d'origine des terres, deux au moins sont sûrs : le Monte-Baldo et Chypre. Smyrne reste une énigme.

À 40 kilomètres au NNE de Vérone, dans le Monte-Baldo, près de Brentonico, on peut en effet retrouver les traces de l'exploitation ancienne de la *terra verde*, ici, de la céladonite quasiment pure. Les premières traces écrites de cette exploitation remontent à 1550, mais celle-ci, nous le verrons, est vraisemblablement bien plus ancienne. Toute exploitation avait cessé avant la première guerre mondiale. Un article de Brignoli (de Brignoli de Brunnhoff, 1820) nous apporte un irremplaçable témoignage sur l'extraction de la *terra verde* de Brentonico vers 1819. Les gisements étaient la propriété de riches familles. Particularité géologique, ils étaient constitués de filons. L'extraction était effectuée au pic dans des galeries souterraines, par leurs paysans, en dehors des périodes de travaux agricoles. Les femmes et les enfants séparaient la *terra verde* de sa gangue à l'air libre, opération qui se faisait assez facilement à la hachette. Séchée, la terre était triée par couleur et par texture, puis répartie en trois qualités dont les prix allaient de 3,76 à 6,26 livres italiennes par quintal.

Brentonico produisait alors 17 tonnes environ de *terra verde* par an. Les nodules pesaient de 1 à 10 kilogrammes. Le plus gros trouvé, offert à un musée, pesait 500 kilogrammes.

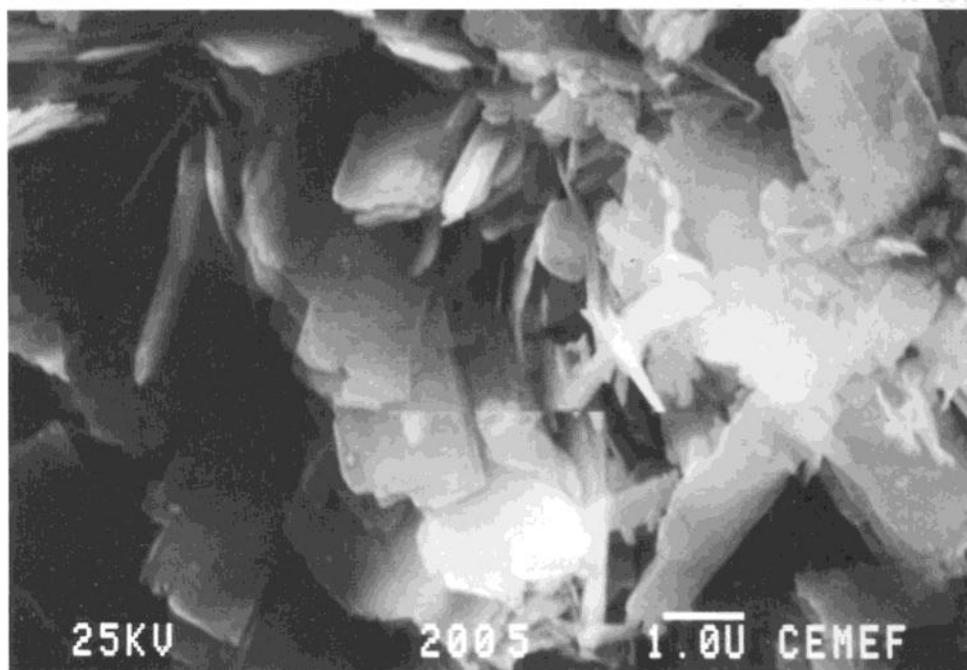


Fig. 3. Nanostructure d'une céladonite, caractérisée par de longs cristaux plans et rectangulaires (lattes). Photo prise au MEB par des élèves de cette École Européenne, au cours d'une des séances de travaux pratiques organisées au CEMEF de l'École des Mines de Paris, à Sophia — Antipolis, France.

La plus grande part de la production était exportée en France par Marseille, en Angleterre, en Hollande, en Espagne, au Portugal et de là, en Amérique. Brignoli notait que l'Allemagne, la Russie et les pays septentrionaux n'en importaient pas, car les « chlorites » — entendez *terres vertes* — y abondaient.

À Chypre, dans le massif de Troodos, la céladonite remplit d'anciens conduits laviques autrefois sous-marins. Certains font 1 m de large et 0,50 m de hauteur.

Bref, à Brentonico, la céladonite se trouve par kilogrammes, à 200 m sous-terre. À Chypre, elle se trouve par tonnes, en affleurement. Curieusement, la céladonite de Chypre n'est pas citée par les auteurs anciens. Vitruve parlant des terres vertes, dit : *Item pluribus locis nascitur, sed optima, Smyrnae* (Vitruvius). Or, géologiquement parlant, on n'a aucune chance de trouver de la terre verte dans la région de Smyrne. Malgré la distance, Smyrne aurait-elle monopolisé l'exportation de la terre verte de Chypre ?

Les céladonites sont un peu plus riches en silicium, en potassium et en magnésium que les glauconies, et même qu'une glauconite. Mais la différence la plus frappante porte sur la morphologie des cristaux qui sont rectangulaires et allongés (fig. 3). Ils sont dits en « lattes ».

Les *chlorites* sont également des minéraux argileux. Mais contrairement aux deux premiers, leur distance interfeuille est de 1,4 μm . Elles se forment par différents processus de décomposition et sont très abondantes.

3. CARACTÉRISATION D'UNE TERRE VERTE

Un matériau d'aspect minéral et de couleur verte peut être un minéral contenant du cuivre (malachite, atacamite, etc.), une terre verte ou un minéral blanc, teint en vert par un colorant.

Pour trancher, le plus rapide est souvent de faire une analyse élémentaire qui mettra en évidence le cuivre dans le premier cas, l'association silicium, aluminium, magnésium (très courante), mais surtout la présence de fer et de potassium. Si les résultats sont négatifs, il faudra utiliser les méthodes propres à la chimie organique, par exemple les spectrométries infra-rouge et Raman.

La confirmation du diagnostic peut se fonder sur trois éléments :

- la composition chimique, que ce soit qualitativement, par les variations parallèles des concentrations locales en aluminium, magnésium, fer et potassium observées à divers endroits d'un matériau inhomogène (à la microsonde électronique, par exemple), soit quantitativement, en se souvenant qu'une glauconie moyennement évoluée a pour composition (comptée conventionnellement comme une juxtaposition d'oxydes, en % poids) : SiO_2 48 % ; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$ 23 % ; Al_2O_3 7,4 % ; K_2O 7 % ; MgO 3,5 %.

- l'organisation cristalline : l'enregistrement d'un spectre de rayons X diffractés par le matériau présente des pics caractéristiques (fig. 4). Leurs positions et leurs tailles relatives sont comparées à celles publiées dans un fichier de référence par l'ASTM (American Society for Testing of Materials).
- la nature des liaisons chimiques intramoléculaires : les spectrométries dites « vibrationnelles » (infrarouge et Raman, par exemple), parce qu'elles détectent les vibrations des atomes et la nature des liaisons chimiques, identifient sans difficulté ces composés.

Une fois en présence d'une terre verte se pose le problème de l'identification des minéraux de couleur verte qui la constituent. C'est un problème assez délicat et qui demande beaucoup de soins.

La mesure de la distance interfeuillelet par diffraction des rayons X séparera d'abord les chlorites ($d = 1,4 \mu\text{m}$) du groupe formé par les glauconies et la céladonite ($d = 1 \mu\text{m}$).

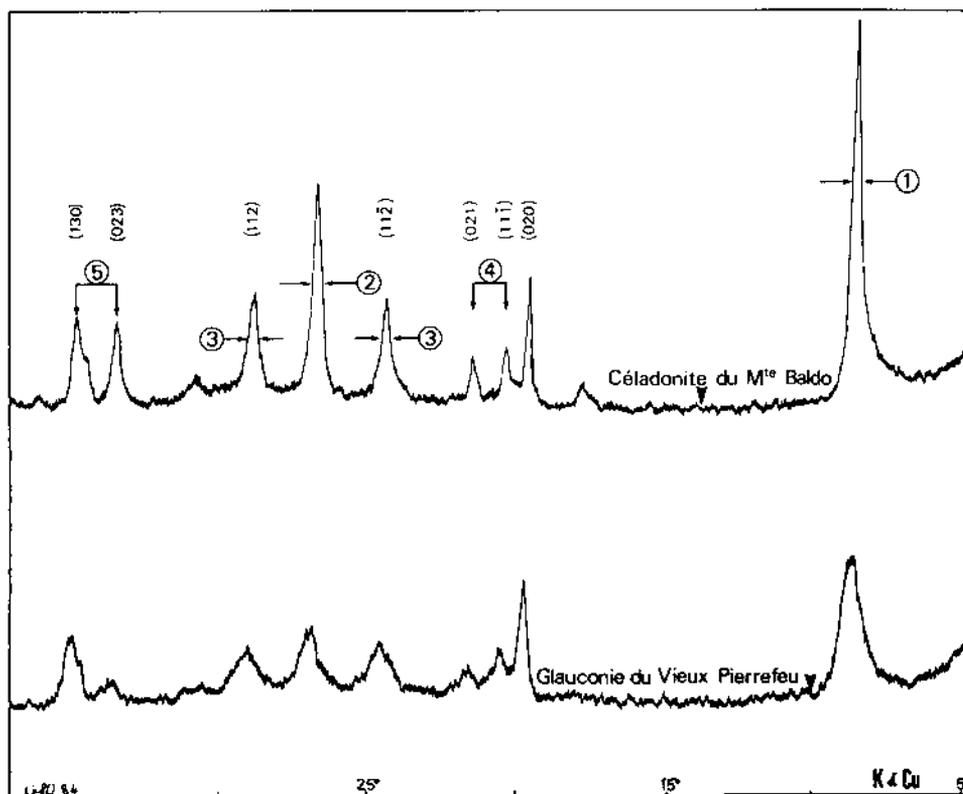


Fig. 4. Comparaison des diffractogrammes X d'une céladonite et d'une glauconie. Une composition et une structure presque identiques se traduisent par l'existence de pics semblables pour les mêmes valeurs d'angles. En fait, une acuité plus grande des pics de la céladonite traduit une organisation cristalline meilleure.

Différencier une glauconie de la céladonite a longtemps présenté des difficultés. De composition chimique proche, elles ont quasiment la même structure cristalline. L'examen le plus aisé est sans conteste l'observation de leur nanostructure au microscope électronique à balayage. Nous avons déjà dit combien elle était différente (fig. 2 et 3). Plus subtiles sont les différences que l'on peut noter sur les diffractogrammes de rayons X. Nous avons dit que, du fait d'une genèse différente, on constatait que l'organisation cristalline des céladonites était plus proche de la perfection que celle des glauconies. Ces différences sont perceptibles à l'examen des diffractogrammes X. La figure 4 permet de comparer des spectres typiques d'une céladonite pure trouvée à Brentonico et d'une glauconie évoluée pure provenant du Vieux Pierrefeu. On voit que si les deux diffractogrammes présentent des pics exactement pour les mêmes angles, ceux de la céladonite sont beaucoup plus aigus. Chacun des pics repérés par des chiffres entourés d'un cercle pourrait être pris comme critère de différenciation. On pourra s'en convaincre par observation des diffractogrammes X obtenus sur des mélanges des deux minéraux précédents (fig. 5), qui montrent une évolution

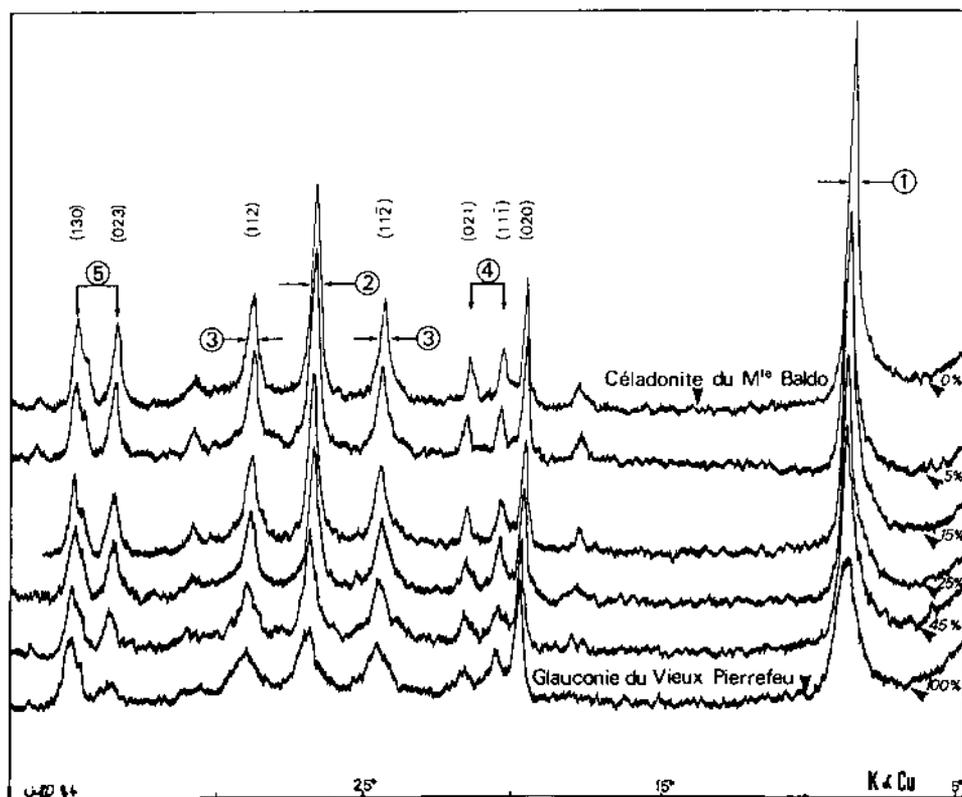


Fig. 5. Comparaison des diffractogrammes X de mélanges de céladonite du Monte-Baldo et de glauconie du Vieux-Pierrefeu. Les pics fléchés évoluent progressivement.

continue en fonction des concentrations. La figure 6 met en évidence une relation linéaire entre le rapport des hauteurs des pics (130) et (023) et la concentration en glauconie dans le mélange. On peut donc, par observation d'un diffractogramme X, doser approximativement un mélange de ces minéraux (Odin, Delamare, 1986). Mélange, notons-le, qui ne pourrait être qu'artificiel.

En fait, des études fines de différenciation de la céladonite et des glauconies sont possibles avec la plupart des spectrométries existantes.

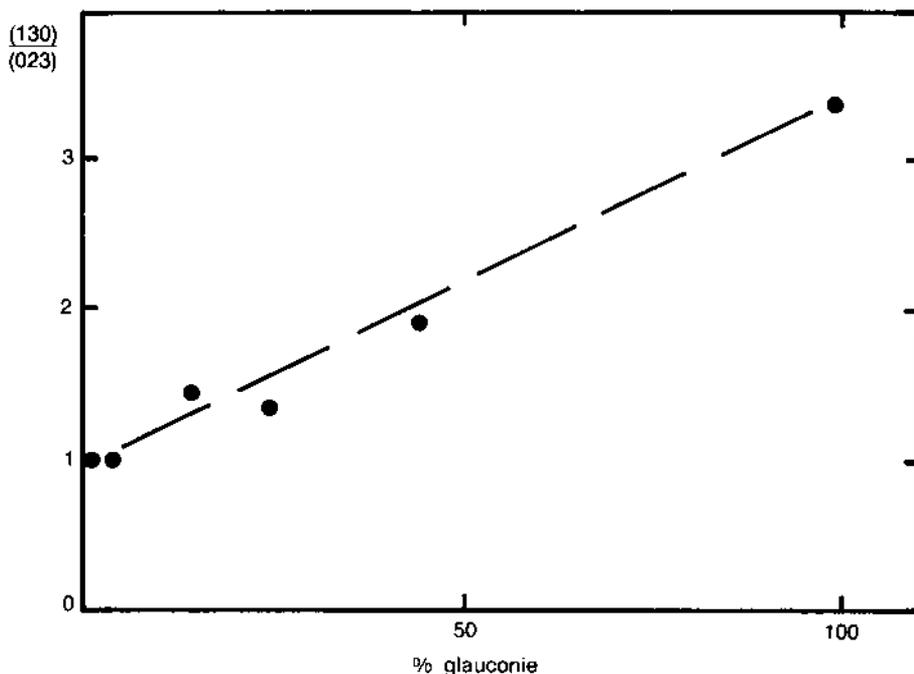


Fig. 6. Influence de la concentration en poids de glauconie sur le rapport des pics (130)/(023) des mélanges de la figure 5.

4. RECHERCHE DE L'ORIGINE D'UNE TERRE VERTE

Peut-on espérer déterminer l'origine d'une terre verte ?

Oui, s'il s'agit d'une céladonite, car nous avons vu que les gîtes facilement exploitables sont rarissimes.

Difficilement s'il s'agit d'une glauconie ou d'une chlorite, du fait de l'abondance des gisements.

De toute façon, il faut utiliser, voire constituer une banque de données de références. Cela consiste à identifier les gisements possibles à partir soit de

textes, soit de cartes géologiques détaillées, à se procurer des échantillons ou, mieux, à les collecter soi-même ; puis, à les soumettre à l'analyse. C'est ce que nous avons fait par diffractométrie X⁶ (Odin, Delamare, 1986). Les résultats sont les suivants :

- à Brentonico (Monte-Baldo), une céladonite pure, très bien cristallisée ;
- au Val di Fassa (60 km au NE de Trente, Italie), une céladonite mal cristallisée associée à de la chlorite ;
- dans le massif de Troodos (Chypre) :
 - filon 1 : céladonite pure mal cristallisée.
 - filon 2 : céladonite mal cristallisée associée à une zéolite.
 - filon 3 : céladonite mal cristallisée associée à une zéolite et à une smectite.

On voit donc que toutes ces céladonites sont discernables les unes des autres, ce qui permet de proposer des origines.

En ce qui concerne les glauconies, le problème est beaucoup plus difficile. Heureusement, une banque de données importante est disponible¹. Pour effectuer le tri, divers critères doivent être simultanément retenus, comme le degré de maturité (morphologie des grains, teneur en potassium), la pureté (nature et proportion des minéraux associés) ou l'âge géologique du matériau dosé par la méthode K/Ar (Odin, 1981).

5. PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET CHROMATIQUES DES TERRES VERTES

Les terres vertes ont un indice de réfraction moyen peu élevé ($n = 1,62$). Cette valeur est suffisante pour qu'elles se comportent comme des pigments dans le milieu « air » — cas des peintures murales — ou dans le milieu « huile », ce qui est le cas de la peinture de chevalet (cfr article « La physique des couches picturales »). Cependant, la faible valeur de la différence des indices de réfraction du pigment et du milieu a pour conséquence une faible diffusion de la lumière et un pouvoir couvrant très moyen. De plus, le pouvoir colorant est faible.

Ces médiocres propriétés optiques sont compensées par une compatibilité quasi universelle avec tous les autres pigments, une absence de toxicité et surtout, une excellente stabilité dans le temps. Leur pouvoir d'absorption de l'huile est important.

Longtemps attribuée à la présence de potassium, la teinte verte semble due à la présence simultanée d'ions ferreux et ferriques, et aux échanges d'électrons possibles entre ces espèces d'ions lorsqu'elles voisinent (cfr article « La physique des couches picturales »). Des mesures effectuées par spectroscopie Mössbauer montrent que le rapport des concentrations en ions ferreux/ferriques est plus élevé chez les céladonites que chez les glauconies (Grissom).

1. ODIN, collection personnelle.

La figure 7 donne une idée des teintes disponibles dans la nature, pour des terres vertes pures non oxydées, et finement broyées de la même manière. L'existence de deux domaines d'une certaine étendue nettement séparés y est clairement visible. Les terres vertes broyées ont des teintes assez pâles. Leurs points représentatifs se projettent donc au voisinage de celui du blanc (W). Les céladonites sont vert-bleuté, tandis que les glauconies tirent plutôt sur le jaune. On voit également sur cette figure l'effet du broyage sur une glauconie : sa teinte devient plus jaune et curieusement le point représentatif décrit une courbe qui se situe dans le nuage des points représentant l'ensemble des glauconies. La variété des teintes disponibles dans la nature, sans être grande, n'est pas négligeable. Elle l'est d'autant moins que bien des gisements contiennent des terres vertes plus ou moins déjà altérées par oxydation. Ces terres présentent des teintes qui tendent vers le jaune moutarde, et qui sont d'autant plus prononcées que le processus d'oxydation est plus avancé. La figure 8 illustre bien ce fait pour les glauconies. Du point de vue colorimétrique, elle est typique de l'évolution de la teinte d'un mélange de deux pigments en proportions variables, ici, la terre verte et la goéthite, oxyde de fer hydraté $\text{FeO}(\text{OH})$ de couleur jaune.

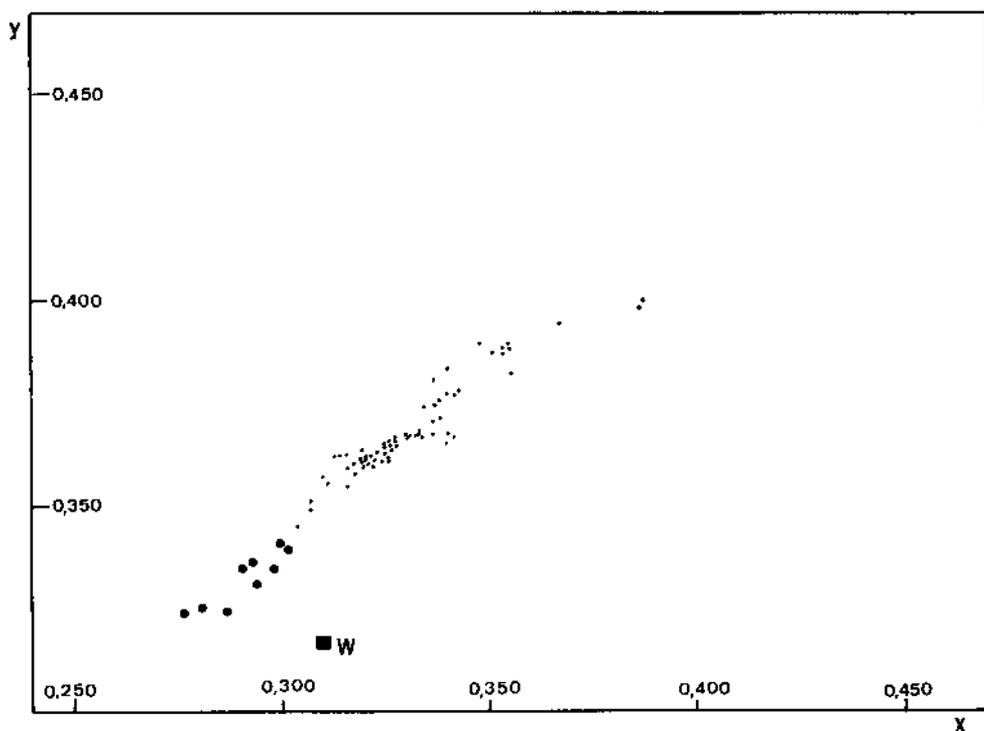


Fig. 7. Répartition des couleurs des glauconies (•) et céladonites (●) vertes non oxydées ($x < 0,350$) et oxydées (jaunes : $x > 0,350$) dans le plan xy de l'espace colorimétrique CIE (1931). Cf. article « Vision et mesure de la couleur ». L'ensemble des teintes disponibles est très pâle (proximité du point représentatif du blanc, W). Les céladonites se regroupent dans le vert-bleu. Les glauconies dans le vert-jaune.

On peut saisir l'évolution de la dégradation d'une terre verte, par exemple, d'une céladonite, en en recueillant à divers degrés d'altération dans le même filon (fig. 8). La diffraction des rayons X y détecte l'apparition simultanée de smectite (une argile) et de goéthite en quantité croissante avec l'altération. C'est là le schéma type de la dégradation des terres vertes en milieu « fermé » comme l'est le milieu géologique, c'est-à-dire un milieu qui minimise les échanges chimiques (échanges d'ions) avec l'extérieur :

- *céladonite* (phyllite vert-bleu) → *smectite* (phyllite blanche) + *goéthite* (hydroxyde de fer jaune).
- *glauconie* (phyllite vert-jaune) → *smectite* + *goéthite*.

Curieusement, on note que cette fois encore, l'évolution de la couleur se fait suivant la même courbe déjà observée sur la figure 7. L'altération des céladonites donne donc, à composition chimique différente, des couleurs identiques à celles de certaines glauconies non oxydées.

Ce processus d'oxydation ne saurait s'appliquer à une couche picturale, qui constitue (qu'elle soit en place ou enfouie) un milieu « ouvert », c'est-à-dire très sensible, du fait de sa grande proportion de surface, aux échanges d'ions avec le milieu extérieur. L'action des eaux tend à extraire les ions qui

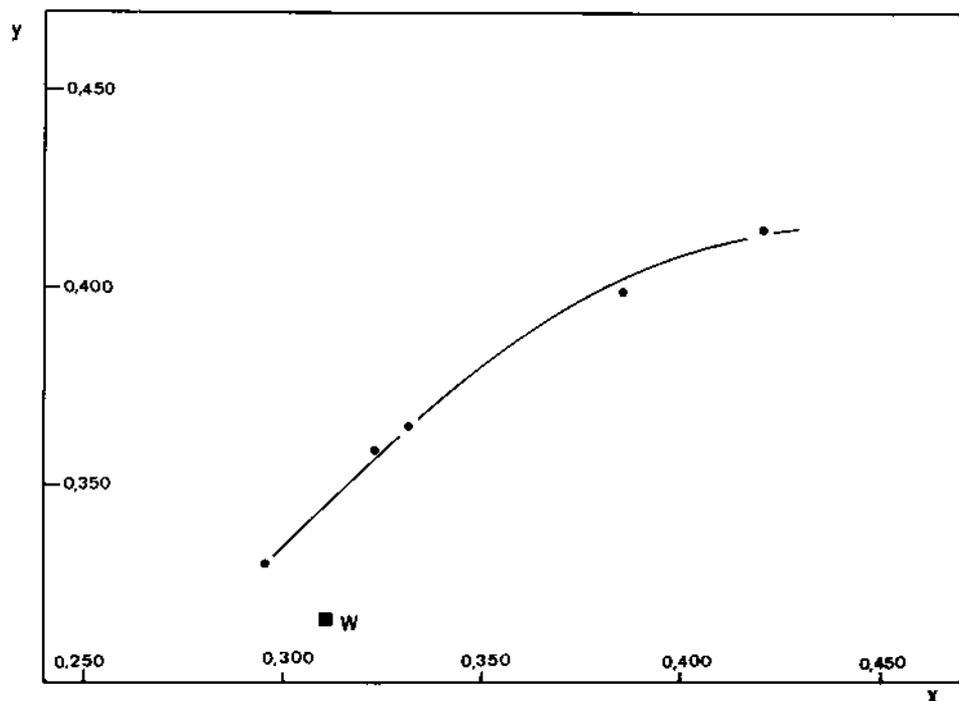


Fig. 8. Évolution de la teinte d'une terre verte (ici, une céladonite du Monte-Baldo) par oxydation en goéthite dans son milieu géologique.

devraient former la smectite. L'altération des terres vertes ne laisse plus comme témoin que la goethite. Ce type de réaction se produit en fait extrêmement lentement, ce qui justifie la réputation d'excellente stabilité des terres vertes comme pigments. Il n'a jamais été mis en évidence dans une couche picturale. Nous n'avons, en particulier, jamais trouvé de traces de goethite dans une couche picturale romaine contenant des terres vertes. Mais, en trouverait-on que l'on serait bien en peine de distinguer entre l'oxydation d'une terre verte et l'ajout volontaire d'un pigment jaune à base d'oxyde de fer.

Un autre type d'altérations a été observé sur un échantillon recouvert de plusieurs couches picturales superposées : la diffusion des ions K^+ dans les couches voisines (cfr article « Microscopie électronique à balayage et microanalyse élémentaire », fig. 16). Dans ce cas, on ne constate pas d'oxydation, mais un simple appauvrissement en potassium de la terre verte.

Terres vertes et peinture murale

1. DE L'EMPLOI DE LA COULEUR VERTE DANS LE MONDE MÉDITERRANÉEN ANTIQUE

Il semble bien que, durant des millénaires, les peintres n'aient employé ni tons bleus, ni tons verts. Leur palette se bornait aux tons chauds fournis par les oxydes de fer, au noir et au blanc. Pour expliquer l'absence de tons froids, on pourrait invoquer des causes très diverses, comme des particularités de la physiologie de la vision ou des interdits culturels. Plus raisonnablement, on relie l'absence de ces couleurs à la rareté des pigments disponibles. On souligne ainsi souvent la difficulté de s'approvisionner en minéraux de couleur bleue directement utilisables comme pigments.

Mais alors, comment expliquer l'emploi si tardif des terres vertes, pigments de qualité très honorable, très abondants, et souvent d'approvisionnement aisé ?

Pour réaliser une couche picturale bleue, il n'est pas question d'opérer par mélange de couleurs : la position extrême du bleu dans l'espace des couleurs l'interdit (cfr article « Vision et mesure des couleurs »). Il faut

donc employer des pigments ou des colorants bleus. On constate que leur rareté dans la nature fut assez tôt palliée par l'utilisation de composés minéraux bleus artificiels — des laitiers, résidus de la production de l'argent, selon Dayton (Dayton, 1981) — dès l'âge du bronze dans le bassin méditerranéen.

En revanche, pour réaliser une couche picturale verte, on peut utiliser soit un pigment (ou un colorant) vert, soit un mélange (voire une superposition) de bleu et de jaune.

Nous allons essayer, à partir des résultats publiés (malheureusement trop peu nombreux), de faire le tour des solutions techniques retenues dans le monde méditerranéen antique.

En Égypte, on constate l'usage exclusif de pigments minéraux verts à base de cuivre. Ils sont d'origine naturelle : malachite (CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) du désert oriental, atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$), planchéite (3CuSiO_3 , H_2O), ou artificielle (« vert de fritte », variante du « bleu égyptien » ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$)). En Grèce et en Crète, à l'âge du bronze, l'emploi de la couleur verte semble rare. Elle est réalisée par superposition de pigments bleus et jaunes. En Macédoine, à Vergina (4^e siècle av. J.-C.), peu de verts, mais réalisés à partir de malachite. Malachite également ou atacamite sur les murs du temple d'Aphaïa à Égine. Malachite encore dans une tombe étrusque (4^e siècle av. J.-C.) à Tarquinia. C'est à Pella (Macédoine - 4^e ou 3^e siècle av. J.-C.) qu'est notée la première utilisation des terres vertes comme pigments de peinture murale. Cet emploi se généralise à Rome à partir du 1^{er} siècle av. J.-C., puis dans tous les pays sous sa domination : Espagne, France, Angleterre, Belgique, Allemagne, Hongrie et jusqu'à Doura-Europos, en Syrie.

Pline note que les terres vertes constituent un substitut bon marché de la malachite.

Si tant est que l'on ait le droit de tirer des conclusions de données aussi fragmentaires, on ne peut s'empêcher d'être frappé par trois constatations :

- l'Antiquité n'a pas connu de pigments minéraux vert-foncé : le broyage des minéraux verts ne fournissait qu'un pigment vert-pâle ;
- la couleur verte semble n'avoir été que très peu employée en peinture murale ;
- contrairement à ce qui passe avec les bleus, l'emploi des verts révèle des particularismes locaux : emploi de la superposition de bleu et de jaune en Crète, usage exclusif des pigments verts à base de cuivre en Égypte et usage prépondérant des terres vertes dans le monde romain.

On peut donc ici reposer la question : quelle est donc la cause de cette utilisation tardive d'une catégorie de pigments verts si abondants ?

2. ÉTUDE D'UNE COUCHE PICTURALE ROMAINE VERTE

En peinture murale romaine, la couleur verte peut apparaître dans quatre types de décors :

- des fonds unis appartenant au 3^e style pompéien. Ils sont rares : on n'en connaît que deux exemples en France, à l'acropole de Léro (île Ste Marguerite, Alpes-Maritimes) et à Lyon, rue des Farges ;
- des éléments architecturaux (cadres, moulures et corniches) ;
- des éléments décoratifs (mouchetures de faux marbre, feuillages) ;
- des tableaux (paysages, feuillages).

Nous étudierons en détail un fond vert puis nous lui comparerons les pigments verts utilisés sur divers sites gallo-romains. Mais tout d'abord, il nous paraît utile de souligner que, dans la démarche analytique dont nous allons rendre compte, ce sont bien les questions posées qui constituent l'essentiel. La manière d'y répondre, et, en particulier la nature des techniques analytiques employées importent en fait peu. Aucune de ces techniques n'est universelle ; il faut laisser ce choix au spécialiste.

La couche picturale choisie provient de l'acropole de Léro (Vindry, 1981 ; Delamare, 1983) (courtoisie de G. Vindry). Elle appartient à un fond vert céladon, c'est-à-dire à un vert-bleu un peu laiteux. Il est surchargé de fines architectures en trompe-l'œil qu'accompagnent des représentations de vases accrochés par des rubans, ou de bustes sur socles et de vasques posées près de la base des colonnettes. Il pourrait, selon A. Barbet, dater de ± 10 av. J.-C. Ce décor présente une particularité importante pour nous : la surface disponible est si grande que l'on peut en sacrifier sans remords excessifs quelques fragments aux fins d'analyse.

La première chose à faire est de mesurer sa couleur ; ses coordonnées trichromatiques (CIE 1931) sont : $X = 0,302$; $y = 0,340$; $Y = 36 \%$. La couche est dure et lisse, presque brillante. Relativement épaisse (de 60 à 90 μm . Cfr fig. 10 à 12), elle repose sur une sous-couche blanche (*intonaco*), formée de calcite finement broyée.

L'examen de la couche picturale à la loupe binoculaire montre la présence de nombreux grains bleus enchâssés dans une matrice verte. Ces grains présentent systématiquement de larges faces planes parallèles à la surface. La couche picturale a donc été polie alors qu'elle n'était pas tout à fait sèche : les grains pouvaient s'y déplacer et la matrice se refermer de nouveau autour d'eux.

2.1. La matrice verte

Un prélèvement est effectué par grattage et traité à l'acide acétique pour détruire les carbonates. Une microanalyse des éléments chimiques présents (fig. 9) montre la présence des éléments caractéristiques des terres vertes, et l'absence de cuivre.

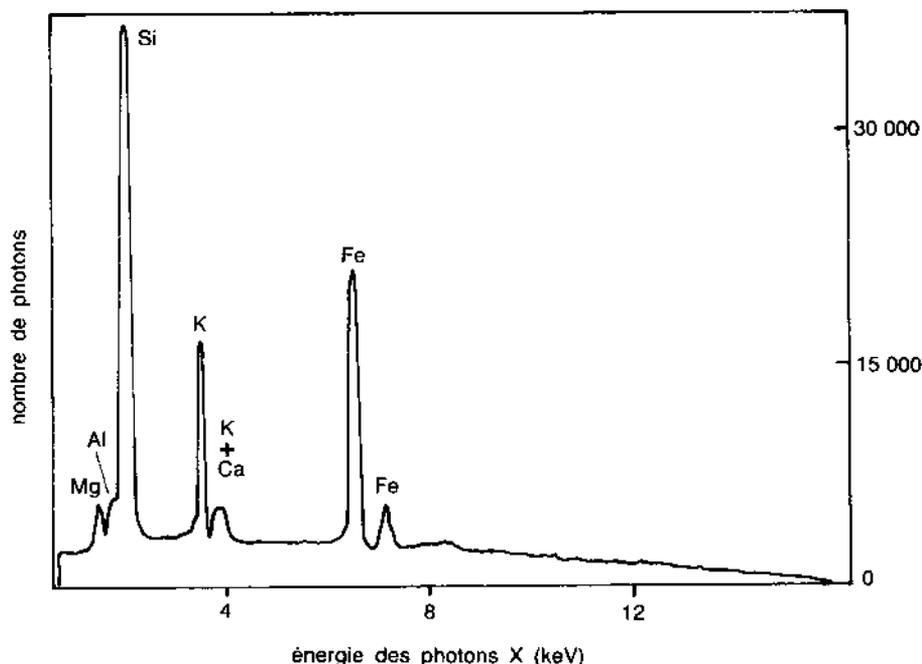


Fig. 9. Spectre EDS (cf. article : « Microscopies Électroniques ») obtenu sur une couche picturale vert céladon (Léro) débarrassée de sa matrice de calcite. Les principaux éléments des terres vertes (sauf l'oxygène) y sont visibles.

Le magnésium pourrait cependant provenir du pigment blanc (un carbonate double de calcium et de magnésium, par exemple), la silice et l'aluminium pourraient n'être là qu'à cause d'une pollution par de l'argile. Il faut donc s'assurer que les éléments caractéristiques (en particulier, le fer et le potassium) varient bien simultanément en divers endroits de ce matériau hétérogène que constitue la couche picturale. Les figures 10 à 12 montrent des profils de concentrations de divers éléments chimiques mesurés sur une coupe de la couche. Le parallélisme de ces courbes est convaincant : le pigment vert est une terre verte. Laquelle ?

Divers grattages de la couche sont pratiqués. Certains révèlent la présence de grains vert foncé non broyés, d'environ 300 μm de diamètre, qui ressemblent à des grains de glauconie. Leur observation au microscope électronique à balayage confirme ce diagnostic, et permet de préciser que c'est une glauconie évoluée (figure 1). Le pigment employé est donc une glauconie. Peut-on en préciser l'origine ?

Il faudrait pour cela déterminer sa pureté, sa teneur en potassium, son état de cristallinité, son âge géochimique, et confronter ces résultats à la banque de données idoine. Dans ce but, un nouveau grattage est réalisé. Après attaque acide, lavages à l'eau distillée et séchage, on obtient une

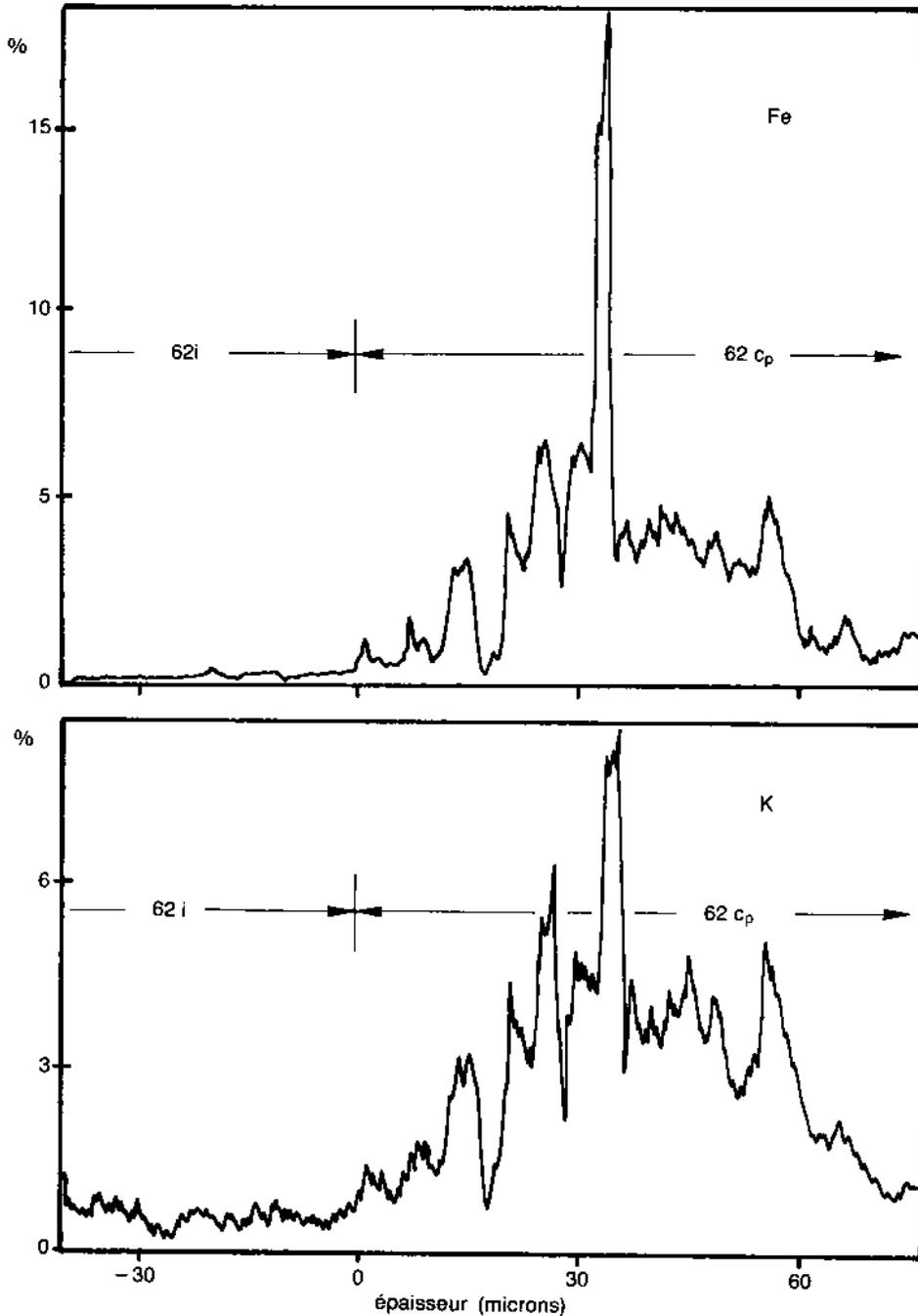


Fig. 10. Profils de concentration en fer (Fe) et en potassium (K) effectués simultanément à travers une coupe de couche picturale vert céladon de Léro, à la microsonde électronique. La surface de la couche est à droite. Cp : couche picturale. i : intonaco, sous-couche. Noter le parallélisme des courbes, les ordres de grandeur de l'épaisseur de la couche, et des concentrations. Cf. figures 11 et 12.

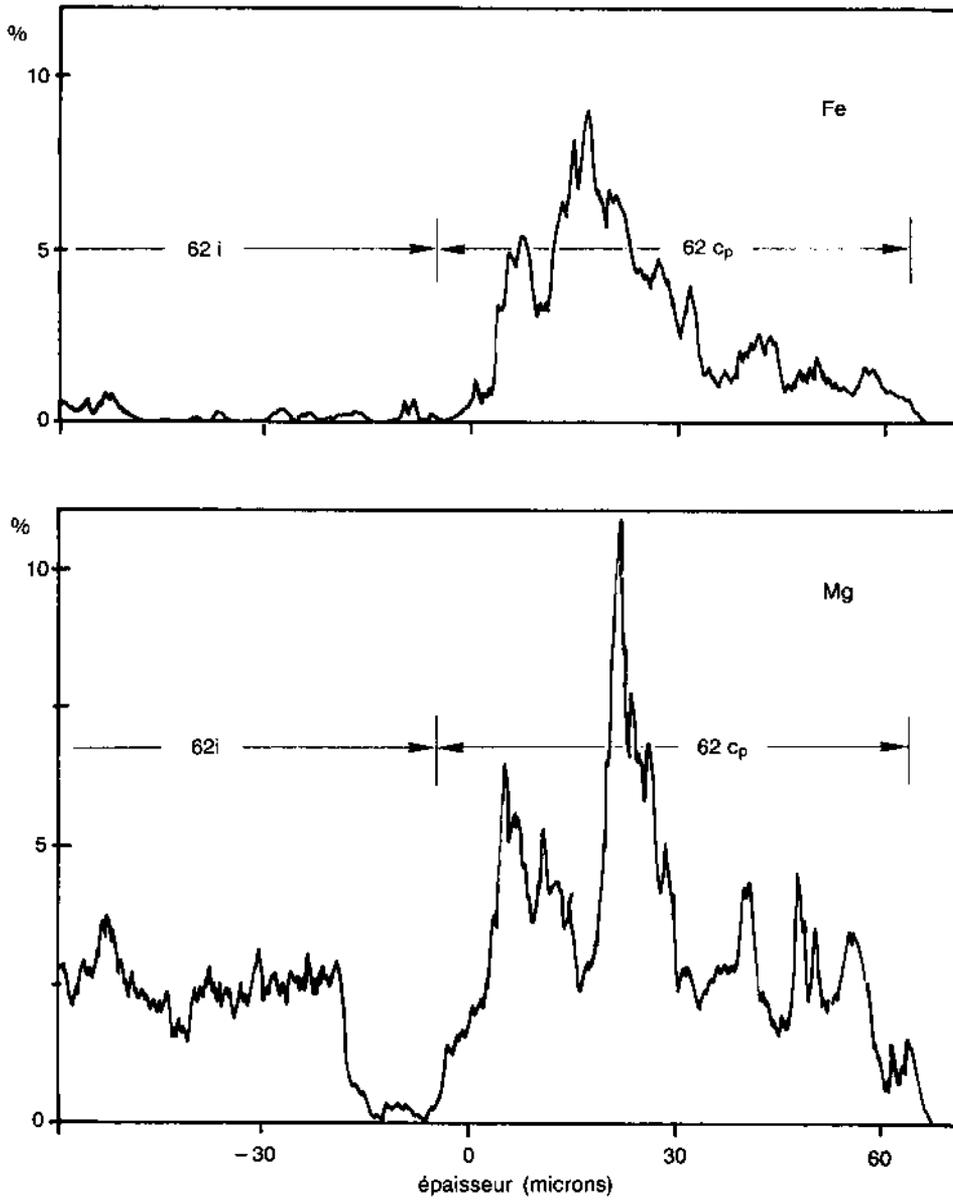


Fig. 11. Profils de concentration en fer (Fe) et en magnésium (Mg) effectués au même endroit et de la même façon que ceux de la figure 10 et 12.

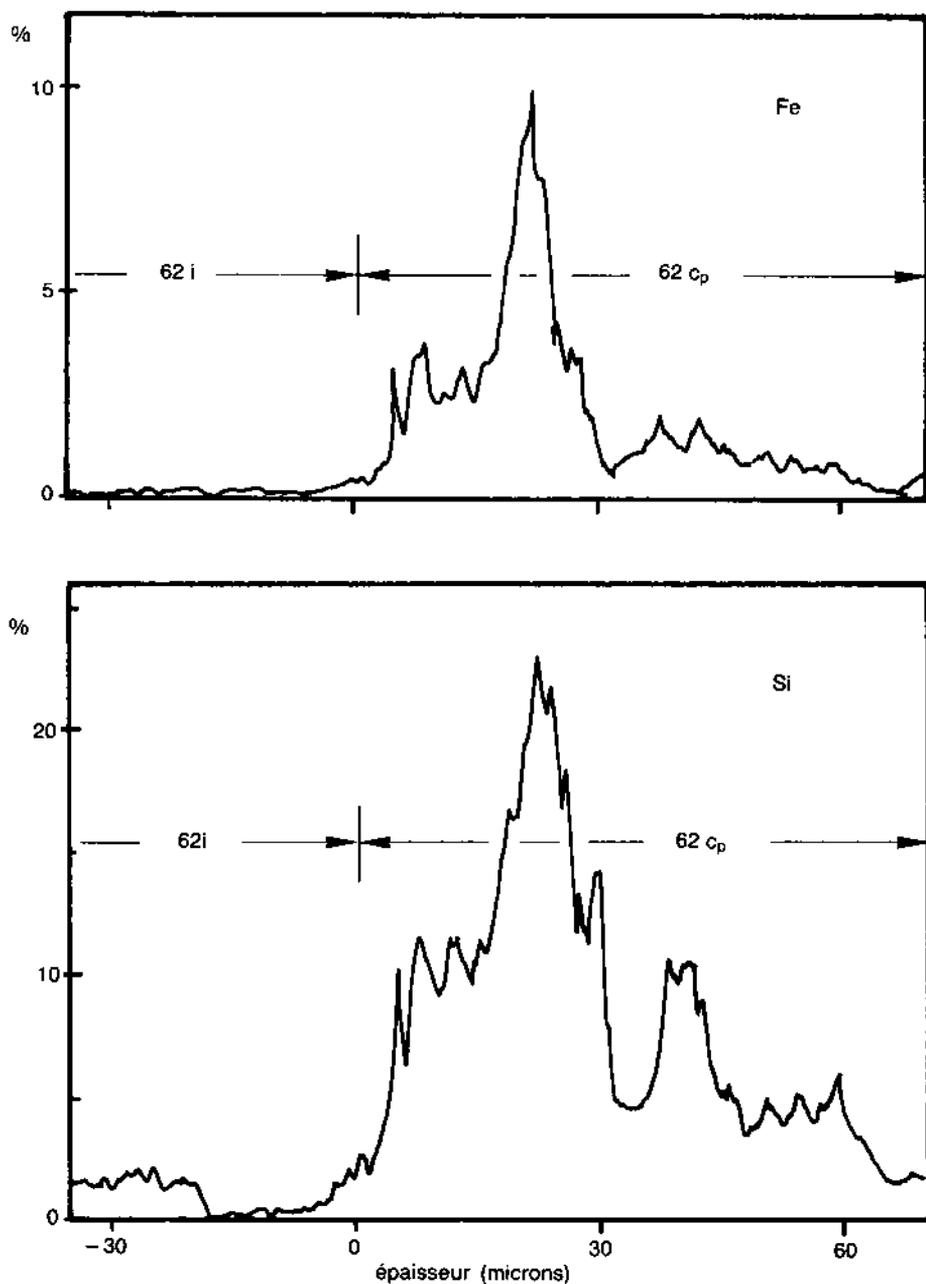


Fig. 12. Profils de concentration en fer (Fe) et en silicium (Si) effectués de la même façon et au même endroit que ceux des figures 10 et 11.

poudre. Celle-ci contient de multiples composants : grains verts, bleus et brun-rouge, mica, quartz, etc. Elle est triée sur table vibrante magnétique. On sépare ainsi les divers constituants.

La fraction enrichie en pigment vert est examinée par diffraction des rayons X. Le spectre obtenu (figure 13) est de belle qualité. Mais on note une acuité tout à fait anormale des pics, qui traduit une perfection de l'organisation cristalline jamais encore constatée pour une glauconie. Y aurait-il eu traitement thermique du pigment ? Ou bien une perte d'eau provoquée par un mélange avec un déshydratant ? Serait-ce la preuve que la terre verte a été mélangée à de la chaux vive ?

Par ailleurs, cette fraction enrichie est également dosée à la microsonde électronique ; elle est directement comparée dans l'appareil à une glauconie étalon international. Le pigment romain est trouvé trop riche en magnésium et trop pauvre en potassium pour une glauconie aussi évoluée que celle observée en grains dans la couche picturale.

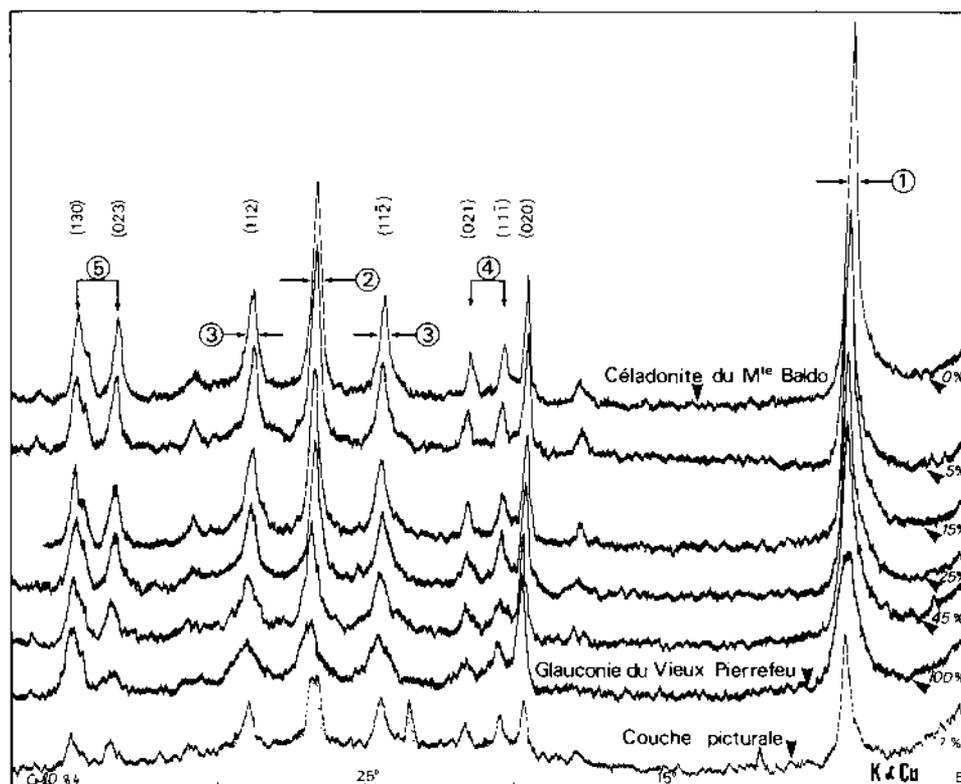


Fig. 13. Comparaison des diffractogrammes X des mélanges de céladonite et glauconie de la figure 5, et de celui obtenu avec de la poudre de pigment vert triée et enrichie provenant d'une couche picturale murale vert céladon de Léro. Cette poudre contient encore un peu de bleu égyptien d'où les pics supplémentaires en gris. À ceux-ci près, la parenté des diffractogrammes est claire. (D'après Odin et Delamare).

La précision de ces dosages est donc mise en doute jusqu'au jour où l'examen au microscope à balayage de la fraction enrichie en terre verte permet d'observer, au milieu d'une masse de matériaux dont la structure a été détruite par le broyage, non pas la nanostructure des glauconies, mais bien des lattes de céladonite (fig. 14).

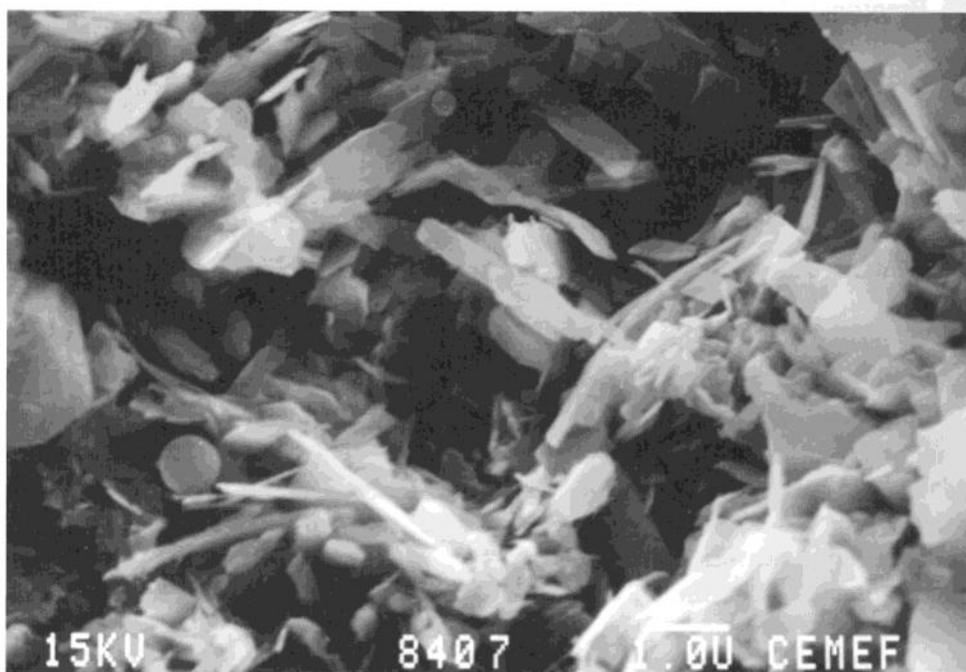


Fig. 14. Nanostructure du pigment vert de la figure 13. Des lattes de céladonite y sont visibles (comparer avec la figure 3). MEB. La barre représente 1 μm .

La couche picturale contient donc un mélange de glauconie et de céladonite, mélange qui, redisons-le, ne peut être qu'artificiel.

La plus grande partie de ces matériaux est si finement broyée que sa structure est indiscernable par microscopie électronique à balayage. Cependant, les résultats obtenus par diffraction des rayons X et microsonde électronique s'expliquent maintenant aisément si l'on admet la présence d'une très forte proportion de céladonite.

Nous avons vu que l'on pouvait doser grossièrement un mélange céladonite-glauconie par diffraction des rayons X (figure 6). On peut donc déterminer que le mélange de terres vertes utilisé par le peintre contient au moins 75 % de céladonite.

La détermination de la composition de la terre verte nous paraissant satisfaisante, il faut se poser à nouveau le problème de l'origine des

minéraux employés. Puisqu'un tel mélange est forcément artificiel, il faut donc rechercher séparément l'origine de la céladonite et de la glauconie.

Celles-ci, notons-le, sont pures de tous minéraux associés dans le mélange et donc, vraisemblablement, dans leur gisement.

La céladonite pourrait donc provenir de Chypre (Troodos, filon 1), ou de Brentonico. Son diffractogramme X est rigoureusement identique à celui de Brentonico. Nous pouvons donc proposer cette origine avec peu de chances de nous tromper.

L'origine de la glauconie, elle, est beaucoup plus difficile à démontrer. Compte tenu de sa maturité, de sa couleur, du manque de minéraux associés et des nécessités d'une exploitation aisée, on peut proposer le gisement du Vieux Pierrefeu.

2.2. Les inclusions

Elles sont nombreuses et forment diverses populations qui apparaissent lors de l'attaque acide de la couche picturale séparée par grattage.

Nous ne reviendrons pas sur les grains verts, identifiés comme étant de la glauconie non broyée et qui jouent ici le rôle de pigment. On trouve également de nombreuses particules de couleur brun-rougeâtre, informes, et dont la composition est assez proche de celle des terres vertes. Bien que leur granulométrie soit centrée sur 25 μm , certaines particules ont des dimensions qui atteignent 400 μm . Elles n'ont visiblement pas été broyées. Nous les considérerons comme provenant d'une pollution (d'époque antique) de la couche picturale par une terre rubéfiée, c'est-à-dire teintée par un oxyde de fer rouge de type hématite. Cela expliquerait les traces de titane que l'on y détecte.

Deux types de grains incolores sont observés : de la calcite, qui est détruite par les attaques acides, et du quartz.

La calcite a été broyée. Elle peut provenir soit de la couche sous-jacente (*intonaco*), soit d'un broyage imparfait du pigment blanc lui-même.

Le quartz, lui, est soit une charge destinée à durcir la couche picturale (cfr article « La physique des couches picturales ») soit un résidu de la fabrication par synthèse du bleu égyptien. Il devrait donc dans ce cas, être associé à la population suivante, celle des grains bleus. Celle-ci constitue environ 3 % en poids de la couche picturale. Sa répartition granulométrique est centrée sur 27 μm . De ce fait, les grains sont pratiquement invisibles pour l'œil. Un tri de ces grains permet d'en obtenir suffisamment pour mesurer les coordonnées trichromatiques de leur couleur : $x = 0,203$; $y = 0,176$ et $Y = 20$ %. L'analyse des grains à la microsonde électronique montre que le silicium, le calcium et le cuivre sont à peu près dans les proportions correspondant au « bleu égyptien », silicate double de calcium et de cuivre $\text{CaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$ (cfr article « Techniques analytiques : microscopie électronique à balayage et micro-

analyse élémentaire »). Le spectre de diffraction des rayons X est bien celui du bleu égyptien. Il s'agit donc ici du composé cristallisé. Aucun élément chimique étranger n'y est décelé. L'observation en microscopie à balayage montre que la plupart des grains ont été broyés. Cependant, certains d'entre eux sont encore intacts et présentent des surfaces qui témoignent de leur fabrication par l'homme. Ainsi, peut-on voir, sur un grain constitué par un seul cristal, des figures formées par évaporation à haute température qui révèlent l'ordre interne (cfr article « Techniques analytiques : microscopie électronique à balayage et microanalyse élémentaire », figures 2 à 5). Ceci confirme ce que l'on sait sur cette deuxième technique de production de ce pigment bleu, non plus par récupération d'un sous-produit de la métallurgie de l'argent, comme c'était probablement le cas à l'Âge du Bronze (Dayton, 1981), mais par synthèse directe, diffusion à l'état solide et frittage (cfr article « Bleu égyptien ») à partir de quartz, de calcite et d'un sel de cuivre.

2.3. Conclusions

Avant de pouvoir préciser la composition de la couche picturale, il faut encore déterminer la proportion de calcite et de terres vertes. À partir des mesures réalisées, trois méthodes indépendantes s'offrent à nous :

- la pesée lors de l'attaque acide des produits de grattage de la couche picturale. Les résultats ainsi obtenus sont entachés d'une forte erreur due à l'omniprésence de la calcite non seulement dans la couche picturale, mais aussi en surface (calcin) et en sous-couche (*intonaco*) ;
- le dosage à la microsonde électronique. Il pose quelques problèmes d'étalonnage et indique une teneur en calcite de l'ordre de 10 % en poids ;
- la colorimétrie, qui fournit des résultats qualitatifs, mais qui tend à indiquer l'absence de pigment blanc dans la couche picturale.

La composition actuelle (% en poids) de la couche picturale est donc la suivante : deux pigments verts (68 % de céladonite de Brentonico et 17 % d'une glauconie pouvant provenir du Vieux Pierrefeu) ; un pigment bleu (3 % de bleu égyptien) ; 10 % de calcite qui pourrait être un pigment blanc, et 2 % de divers.

L'addition de 10 % de pigment blanc à ces terres vertes assez pâles nous paraît improbable. Il est plus vraisemblable que la calcite que nous observons actuellement résulte de processus de diffusion dus, par exemple, à l'enfouissement. La couche picturale serait alors constituée de « terre verte » appliquée telle quelle (74 % de céladonite et 19 % de glauconie) juste additionnée de 5 % d'un bleu égyptien contenant des résidus de quartz.

Aucun produit organique n'a été détecté par spectroscopie infrarouge. Il n'y a donc ni colorants, ni liants organiques (cires, savons, etc...). Le liant est vraisemblablement constitué par la chaux.

Tout porte à croire que l'on a ici affaire à une fresque.

3. ÉLÉMENTS DE COMPARAISON EN GAULE

Nous l'avons dit, nous ne connaissons que deux fonds verts en Gaule. Le second, qui est contemporain de celui de Léro, provient d'une maison de la rue des Farges à Lyon. Il est daté assez précisément des années ± 10 (Le Bot, 1984) (courtoisie d'A. Le Bot). Sa couleur est la même que celui du décor de Léro ($x = 0,295$; $y = 0,333$ et $Y = 35\%$). Fait remarquable, les analyses montrent non seulement que cette couche picturale a la même composition que celle de Léro, mais que les pigments utilisés ont la même origine.

La recette de ce vert est suffisamment étrange pour que l'on puisse parler de l'existence d'un « atelier ».

Au Liégeois (La Croisille-sur-Briance, Haute-Vienne (Dumasy, 1983) courtoisie F. Dumasy) les examens ont porté sur des éléments architecturaux (moultures, corniches) et sur des éléments décoratifs (feuilles) provenant de décors rouges et noirs appartenant à deux villas différentes, datées toutes deux de 135 ap. J.-C. Dans tous les cas, les verts sont réalisés à partir de la même terre verte dans laquelle la diffractométrie X décèle un mélange de céladonite mal cristallisée, de chlorite et de quartz. Ce mélange présente la même association de minéraux que celui provenant de Val di Fassa ; son

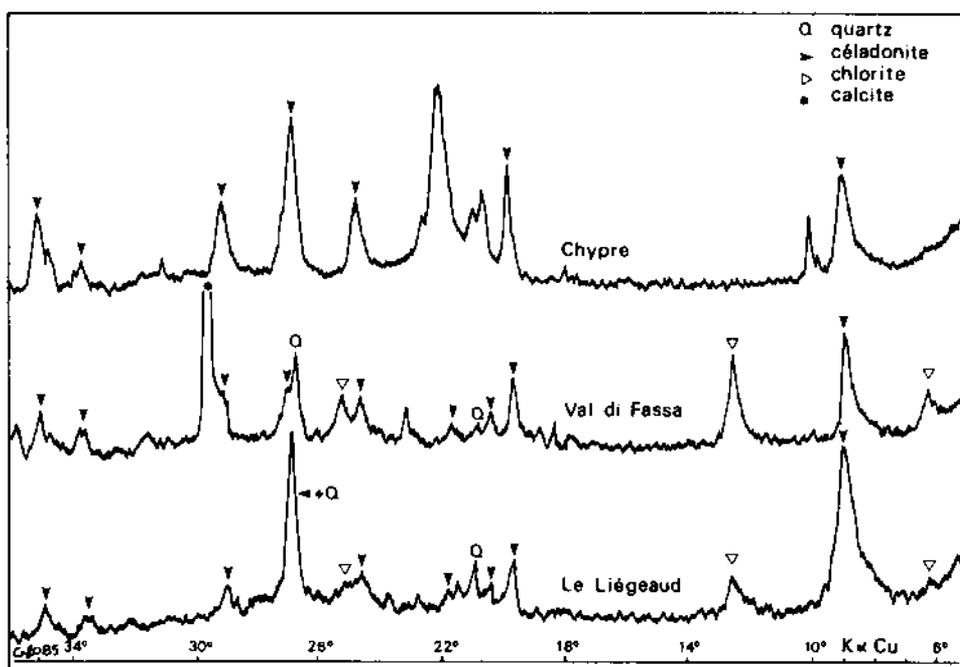


Fig. 15. Comparaison des diffractogrammes X obtenus sur les terres vertes de Chypre et du Val di Fassa, et sur le pigment vert des couches picturales vertes du Liégeois (France). Ce dernier est tout à fait semblable à la terre verte du Val di Fassa.

diffractogramme X est le même (fig. 15). Les peintres ont donc utilisé un pigment d'importation, qui est un mélange naturel.

On notera que ces verts sont presque tous de la même teinte que les fonds verts céladons précédemment étudiés : la corniche ($x = 0,295$; $y = 0,331$ et $Y = 27\%$) et les moulures ($x = 0,302$; $y = 0,339$ et $Y = 28\%$). Cela confirme que l'on pouvait préparer les mêmes teintes à partir de pigments différents. Compte tenu de l'éventail des teintes vertes disponibles dans la nature, teintes que l'on aurait pu modifier par des mélanges judicieux, il nous semble que cela démontre une certaine pérennité du goût pour cette couleur précise, à travers le temps et l'espace.

Nous pourrions, nous, observateurs, parler d'une certaine monotonie.

Enfin, un microprélèvement effectué sur un décor de feuillage à Léro a mis en évidence un mélange d'une terre verte non encore identifiée et d'un pigment vert à base de cuivre, vraisemblablement un acétate. Cette couche est exempte de bleu égyptien, ce qui est vraisemblablement lié à sa minceur et à sa quasi-transparence.

4. BLEU ÉGYPTIEN ET COUCHES PICTURALES VERTES ROMAINES

Nous avons observé la présence de particules de bleu égyptien au sein des couches picturales vert céladon constituant les fonds de Léro et de Lyon, rue des Farges.

On pourrait très bien expliquer l'emploi du bleu égyptien par le souci de compenser le jaunissement de la teinte provoqué par l'utilisation de la glauconie — vraisemblablement un pigment bon marché — à la place de la céladonite de Brentonico.

Mais comment expliquer son emploi au Liégeaud avec la céladonite du Val di Fassa ? Emploi d'ailleurs intermittent car on observe autant de fragments contenant du bleu égyptien que de fragments n'en contenant pas. Bien plus, certaines couches picturales dénuées dans la masse de pigment bleu, sont rehaussées de touches d'une préparation contenant, grossièrement broyés, autant de calcite que de bleu égyptien.

Cet ajout de bleu égyptien se retrouve également sur les verts céladons (des terres vertes) de Plassac (Gironde) et dans de très nombreuses couches picturales vertes de Pompéi. C'est donc une pratique très générale et, semble-t-il, caractéristique de la peinture murale romaine ; mais elle est strictement réservée aux couches picturales vertes. En effet, bien que l'on puisse toujours, avec un peu d'obstination, trouver quelques grains de bleu égyptien dans la plupart des couches picturales, il n'y a que dans les vertes — en dehors des bleues, bien sûr — que l'on retrouve cet ajout. Nous ne

l'avons même jamais observé pour les pourpres ou violets pour lequel il se justifierait sans peine (cfr article « Les pigments à base d'oxydes de fer »).

Quelle est la raison de cet ajout de bleu aux seuls verts ?

Le bon sens voudrait que ce soit pour infléchir la couleur vers le bleu. Mais le pouvoir colorant (cfr article « La physique des couches picturales ») de ce pigment bleu est extrêmement faible. Il en résulte que cet ajout de quelques pour cent dans une matrice verte n'en modifie presque pas la couleur (figure 16). On peut également le constater en mesurant la teinte de la poudre enrichie en pigment vert provenant de Léro, avant et après l'extraction du bleu égyptien.

Pourquoi alors rajouter ce pigment malgré tout onéreux ?

Nous n'en savons rien. Mais nous pouvons cependant émettre une hypothèse. Nous avons vu que Pline note que les terres vertes constituent un substitut bon marché de la malachite. Il est bien probable que la malachite que l'on broyait pour faire le pigment n'était pas la roche dure, vert intense, veinée de noir dont les blocs ont toujours été considérés comme une matière semi-précieuse, mais une roche différente, se présentant comme une matière terreuse, qui ressemble par sa couleur et sa texture aux terres vertes. Une telle malachite se trouve par exemple dans la « mine bleue » de Chessy-les-Mines, près de Lyon, mine dont l'exploitation romaine est attestée. Or l'examen de cette malachite à la loupe binoculaire montre qu'elle contient quelques pour cent de grains bleus d'azurite ($2 \text{ CuCO}_3, \text{ Cu(OH)}_2$). La dispersion de bleu égyptien dans les terres vertes ne trouverait-elle pas son origine dans un désir de parfaire la falsification consistant à remplacer la malachite par une terre verte ? La figure 16 permet de comparer les couleurs de tous ces minéraux.

→

Fig. 16. Comparaison des couleurs bleues et vertes de minéraux bruts, de couches picturales, de pigments et de colorants dans le plan xy de l'espace colorimétrique CIE (1931) :

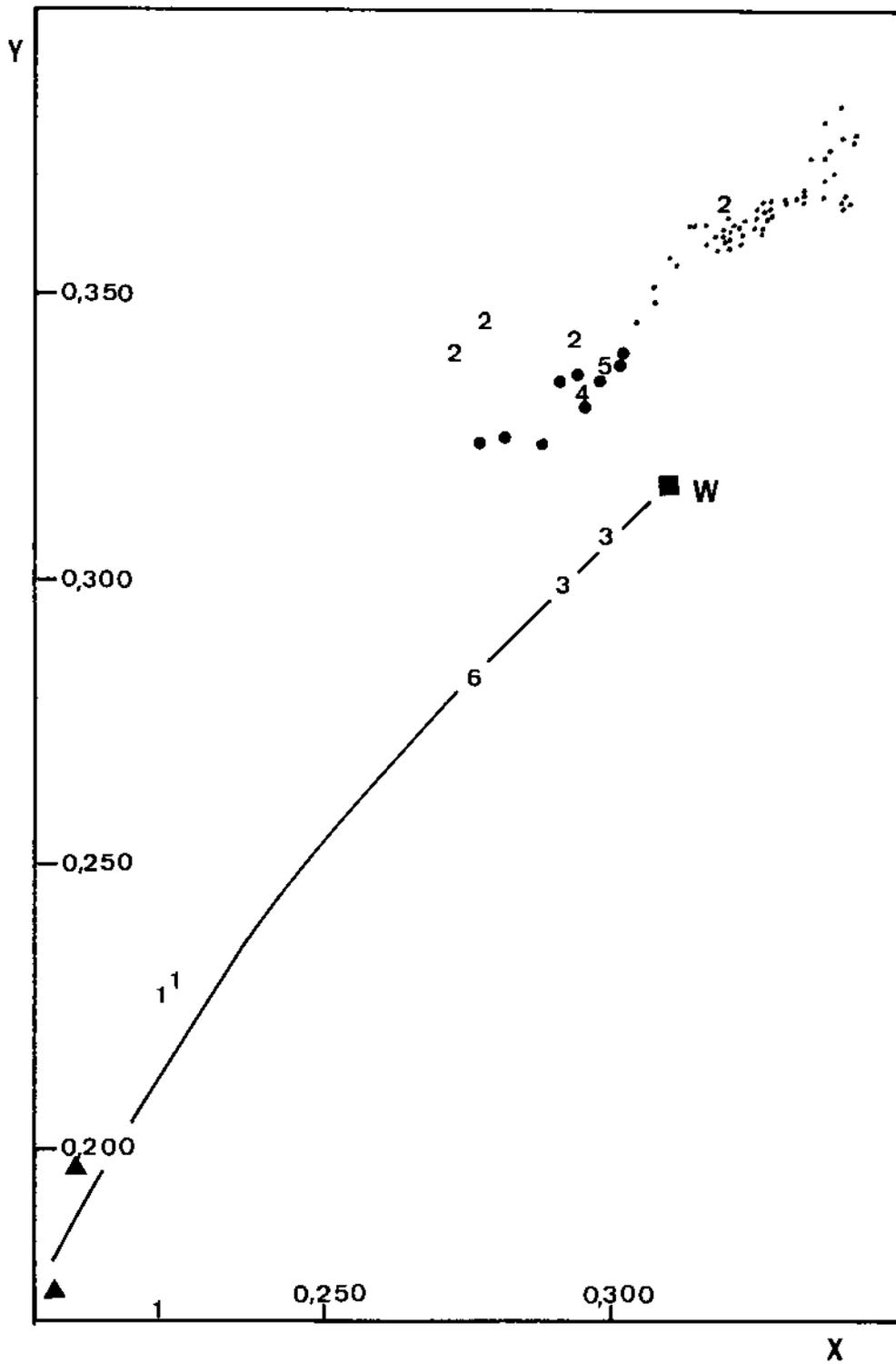
bleus :

- ▲ bleu égyptien extrait des fonds verts céladon de Léro
- 1 azurite de Chessy-les-Mines
- 5 fond bleu de Soissons (bleu égyptien)
- 3 ciel de tableautin de Léro (anthocyane)

verts :

- céladonites
- glauconies
- 4 fond vert céladon de Lyon (rue des Farges)
- 5 fond vert céladon de Léro
- 2 malachite « terreuse » de Chessy-les-Mines

On constate que l'appartenance de diverses couleurs à une même géodésique (▲, 1, 6, 3) ne permet pas de présumer de la nature du pigment ou du colorant.



L'habitude d'ajouter du bleu égyptien aux terres vertes se perd à une date indéterminée, vraisemblablement avec la disparition de la fabrication du bleu égyptien consécutive à la chute de l'empire (environ 4^e siècle ap. J.-C.). Elle ne réapparaîtra pas.

Les couches picturales vertes sont donc des sources de bleu égyptien à ne pas négliger pour l'étude de l'emploi de ce pigment en peinture murale romaine.

CONCLUSIONS

Les couches picturales vertes sont rares dans l'Antiquité. Leur réalisation technique (bleu et jaune, verts de cuivre ou terres vertes) varie avec les civilisations et les époques.

L'usage des terres vertes semble caractéristique de la peinture murale romaine. On le retrouve sur tout le territoire de l'Empire, et il lui survivra longtemps. En revanche, l'habitude de lui ajouter du bleu égyptien, habitude qui semble aussi typiquement romaine, se perdra à la chute de l'Empire.

Les terres vertes constituent une classe de matériaux dans laquelle les techniques actuelles d'analyse savent déterminer la nature des minéraux constituants (céladonite, glauconie et chlorite) et leurs proportions respectives. La comparaison à des échantillons de référence permet de proposer des origines. Le cas n'est pas si fréquent pour les matériaux archéologiques qu'on ne se plaise à le souligner ici.

Les quelques couches picturales romaines vertes qui ont été étudiées sont réalisées avec deux types de terres vertes : un mélange naturel importé du Val di Fassa et un mélange artificiel provenant en partie de Brentonico et en partie, peut-être, du Vieux Pierrefeu. Ce dernier se rencontre à la même époque à Léro et à Lyon. Cela semble justifier la notion d'« ateliers » ayant soit les mêmes recettes, soit les mêmes fournisseurs.

François DELAMARE
École des Mines de Paris

BIBLIOGRAPHIE

- DAYTON, J.E., 1981, dans *Revue d'archéométrie*, 5, suppl., p. 57.
 DE BRIGNOLI DE BRUNNHOF, G., 1820, dans *Journal de physique, de chimie, d'histoire naturelle et des arts*, 90, p. 355 et p. 423.
 DELAMARE, F., 1983, dans *Revue d'archéométrie*, 7, p. 7.

- DUMASY, F., 1983, *BAR International Series*, 165, p. 199.
- GRISSOM, C.A., *Green Earth*, dans *National Gallery of Arts Pigment Book*, sous-presse.
- LE BOT, A. et BODOLEC, M.J., 1984, dans *Hist. Archéol.*, 89, p. 35.
- ODIN, G.S., 1975, *Les glauconies, constitution, formation, âge*, thèse, Paris, CNRS, n° A.O.10611.
- ODIN, G.S. et MATTER, A., 1981, dans *Sedimentology*, 28, p. 611.
- ODIN, G.S. et DELAMARE, F., 1986, dans *C.R. Acad. Sc.*, 302, Série II, 11, p. 745.
- ODIN, G.S., HERNANDEZ, J. et HUNZIKER, J.C., 1986, *Chemical Geology*, dans *Isotopes Geoscience Section*, 59, n° 2-3 (à paraître).
- ODIN, G.S., collection personnelle.
- VINDRY, G., 1981, dans *Hist. Archéol.*, 57, p. 62.
- VITRUVIUS, *De Architectura*, VII, 7.