



HAL
open science

Recherche d'un traitement de conservation du cinabre contre son noircissement : cas des peintures murales de la maison d'Aiôn (Arles, iie-iiie siècles ap. J.-C.)

Théa De Seauve, Marion Rapilliard, Gilles Martinet, Aurélie Martin,
Jean-Marc Vallet

► To cite this version:

Théa De Seauve, Marion Rapilliard, Gilles Martinet, Aurélie Martin, Jean-Marc Vallet. Recherche d'un traitement de conservation du cinabre contre son noircissement : cas des peintures murales de la maison d'Aiôn (Arles, iie-iiie siècles ap. J.-C.). *Technè*, 2023, 56, pp.80-88. 10.4000/techne.18637 . hal-04624634

HAL Id: hal-04624634

<https://hal.science/hal-04624634>

Submitted on 25 Jun 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Fig. 1. Ensemble du Poète, pièce XXVIII de la maison d'Aïôn, II^e-III^e siècles ap. J.-C., Arles. © MDAA/R. Bénali.

Théa de Seauve
Marion Rapilliard
Gilles Martinet
Aurélie Martin
Jean-Marc Vallet

Recherche d'un traitement de conservation du cinabre contre son noircissement : cas des peintures murales de la maison d'Aiôn

(Arles, I^{er}-III^e siècles ap. J.-C.)

Preservation of cinnabar against blackening:
In search of a treatment (case study of the wall paintings of the House of Aiôn, Arles, 2th/3th centuries CE)

Résumé. Le cinabre (HgS) est un pigment rouge utilisé dans les fresques de la maison d'Aiôn (Arles, fin du I^{er} siècle). Une fois sorties de fouille et exposées à la lumière, les peintures contenant du cinabre tendent à noircir avec le temps. Un suivi photographique et spectrocolorimétrique de fragments issus de ces peintures murales a montré qu'ils noircissent en quelques mois à la lumière ambiante. Le noircissement, analysé en spectroscopie IRTF et MEB-EDS, est corrélé à la présence de chlore et de gypse dans les couches picturales. Différents essais de dessalement des fragments par bains et utilisation de compresses ont été effectués. Des analyses de la teneur en sels solubles des fragments dessalés et des dosages dans les bains ont montré que les protocoles étudiés permettent de diminuer la quantité de chlore présent dans la couche picturale et ainsi de ralentir efficacement le noircissement.

Mots-clés. Cinabre, fresques, couche picturale, spectrocolorimétrie, Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS), dosages, dessalement, chlore, compresses.

Abstract. Cinnabar (HgS) is a red pigment used in the frescoes of the Aiôn House (Arles, end of the 2th century). Once excavated and exposed to light, the paintings containing cinnabar tend to blacken with time. A photographic and spectrocolorimetric study of fragments from these wall paintings has shown that they blacken in a few months in ambient lighting. The blackening, analyzed by spectroscopy FTIR or SEM-EDS, is correlated with the presence of chlorine and gypsum in the painting layers. Various attempts were made to desalinate the fragments using baths and compresses. Analyses of the levels of soluble salts in the desalinated fragments and of the doses in the baths have shown that the protocols studied allow us to lower the quantity of chlorine present in the paint layer and thus to effectively slow down the blackening.

Keywords. Cinnabar, frescoes, paint layers, spectrocolorimetry, Scanning electron microscopy (SEM-EDS), doses, desalination, chlorine, compresses.

Introduction

La *domus* (maison) d'Aiôn (fin du I^{er} siècle-début du III^e) a été mise au jour en 1983 lors des fouilles du site de la Verrerie à Arles (dirigées par J.-M. Rouquette). La reprise des fouilles entre 2014 et 2017 sous la direction de M.-P. Rothé (MDAA) a permis de compléter les connaissances concernant le plan et le décor de cette maison. La fouille de la pièce XXVIII en 2016 a mis au jour des éléments architecturaux et des enduits peints effondrés. La restitution de ces peintures murales a fait apparaître de grands panneaux aux fonds rouge cinabre, représentant un poète et des Muses¹ (fig. 1).

Le cinabre, sulfure de mercure (α -HgS), est un pigment utilisé depuis l'Antiquité en peinture murale qui peut noircir avec le temps, ce qui a été observé sur ces fresques. Ce noircissement était historiquement attribué à la formation de son polymorphe, le métacinabre β -HgS noir². L'identification de produits de dégradation structurés en couches d'épaisseur micrométrique a invalidé cette hypothèse³. Des analyses⁴ ont conduit à l'identification de phases chlorées grises et blanchâtres (HgCl₂, Hg₂Cl₂) et sulfochlorées (polymorphes Hg₃S₂C₁₂) et à la détection ponctuelle de mercure métallique noir à la surface d'échantillons noircis⁵. Sur la base de ces premiers résultats, des calculs théoriques⁶ ont été effectués afin de comprendre les

Théa de Seauve, post-doctorante, Centre interdisciplinaire de conservation et restauration du patrimoine (CICRP), Marseille (thea.de-seauve@cicrp.fr). **Marion Rapilliard**, conservatrice-restauratrice, Service conservation-restauration, Musée départemental Arles antique (MDAA) (marion.rapilliard@departement13.fr). **Gilles Martinet**, docteur en géosciences, fondateur d'Aslé Conseil, Les Ateliers du Pôle, Arles (gmartinet@asle-conseil.fr). **Aurélie Martin**, attachée de conservation-restauration, Service conservation-restauration, Musée départemental Arles antique (MDAA) (aurelie.martin@departement13.fr). **Jean-Marc Vallet**, ingénieur de recherche, conseiller scientifique, Centre interdisciplinaire de conservation et restauration du patrimoine (CICRP), Marseille (Jean-Marc.Vallet@cicrp.fr).

mécanismes de dégradation pouvant avoir lieu. En résumé, des polymorphes de $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ sont créés à partir de HgS sous l'effet de la lumière et de l'exposition au chlore, le plus stable des polymorphes étant la cordéroïte $\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$. Du mercure métallique noir peut être produit directement à partir de la cordéroïte ou via les phases chlorées HgCl_2 et Hg_2Cl_2 ⁷. Toutefois, les produits de dégradation ne sont pas détectés systématiquement et la présence de mercure métallique comme espèce colorante fait débat.

Cet article fait état, dans une première partie, d'un test de noircissement du cinabre présent sur un fragment de peinture murale et de l'analyse de la couche altérée. Dans une seconde partie, les résultats des essais de dessalement effectués pour limiter ce noircissement ont été évalués, en termes de conservation-restauration, sur la base de l'évolution de la couleur des fragments de peinture murales et des caractérisations chimiques des couches picturales.

82

Démarche expérimentale

Les expérimentations ont été menées sur des éléments des peintures murales directement issus de la fouille et ne pouvant être réintégrés dans la restitution. Non encore exposés à la lumière sauf lors de leur découverte, ils présentent des degrés de noircissement variés. Chaque test a donc été réalisé sur des éléments homogènes découpés en fragments pour comparaison. Les essais, par bains, immersion partielle et application de compresses, ont été effectués sur d'autres éléments, noircis ou non, en vue de limiter l'altération chromatique. Ces trois procédés ont été expérimentés à l'échelle de fragments de quelques centimètres de côté. Ces essais avaient pour but d'évaluer le gain en conservation apporté par le dessalement et d'en établir le protocole, applicable au cas de peintures fragmentaires.

Le protocole d'analyse s'est composé d'un suivi photographique des fragments, d'une quantification des changements de couleur par spectrocolorimétrie, de leur examen sous loupe binoculaire et d'analyses par spectroscopies Raman et infrarouge (IRTF) et microscopie électronique à balayage (MEB-EDS).

Afin de comprendre les efficacités respectives de ces traitements, les teneurs en sels solubles ont été mesurées dans les bains et dans ces échantillons, à différentes profondeurs ; les résidus solides présents dans les bains ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX).

Noircissement à la lumière des fragments de peinture murale

Des fragments sortis de la fouille ont été volontairement exposés plein sud au musée de l'Arles antique, à la lumière naturelle, derrière une baie vitrée équipée de filtres anti UV (3M Prestige 90EXT 10/7, transmission des UV < 0,1 %, énergie solaire rejetée 39 %). Les variations climatiques de

la pièce, climatisée, sont peu importantes, avec une température moyenne de 23 °C et une humidité relative moyenne de 50 %, variant de 40 à 60 %.

Tests de dessalement par immersion partielle avec application de compresses

Le fragment est placé mortier vers le haut dans une coupelle contenant juste assez d'eau déminéralisée pour immerger la couche picturale. Une compresse de pulpe de cellulose Arboce[®] BC200 est appliquée au revers et laissée en place jusqu'à son séchage, soit 5 jours. L'opération est répétée cinq fois, afin de permettre la migration des ions du substrat vers la compresse par advection, qui est augmentée par un effet de succion capillaire.

Tests de dessalement par immersion partielle

L'opération est la même, sans compresse. Elle a pour but d'identifier si le seul phénomène de succion capillaire suffit à éloigner les espèces solubles de la couche picturale et à réduire l'altération.

Tests de dessalement par bain statique

Les fragments de taille centimétrique sont plongés dans 200 à 300 ml d'eau déminéralisée. Trois bains successifs de 21, 21 et 15 jours sont effectués sans étape de séchage intermédiaire. Bien que ce test, reposant sur le mécanisme de diffusion, soit difficilement reproductible à grande échelle, le but est d'en étudier l'efficacité et de la comparer aux autres techniques de traitement testées.

Photographie

Les conditions de prises de vue des photographies pour une comparaison entre les différents échantillons sont : utilisation d'un appareil Nikon D750, muni d'un objectif Nikon 60 mm macro, sur un statif éclairé par deux spots LED placés de part et d'autre à 130 cm des échantillons. Les conditions de prises de vue sont les suivantes : ISO200, f/11, ouverture 1/5 ou 1/6, utilisation systématique d'une charte colorimétrique X-Rite Colorchecker classic pour établir, et en utilisant les valeurs RGB et le logiciel Adobe Photoshop, une balance des blancs sur les carrés noir (53 ; 53 ; 53), troisième gris (125 ; 125 ; 125) et blanc (243 ; 243 ; 243).

Spectrocolorimétrie

Les valeurs $L^*a^*b^*$ sont calculées à partir de trois spectres visibles et moyennés par le logiciel Universal Software,

obtenus sur une surface de 10 mm de diamètre par un spectrocromimètre Hunter Lab MiniScan XE Plus doté d'un illuminant D65 et d'un observateur à 10°.

Loupe binoculaire et microscopie optique

Les fragments ont été observés sous loupe binoculaire Olympus SZX7 équipée d'une caméra UC30 et du logiciel Stream Basic 2.5.2.

Les coupes stratigraphiques, préparées sans utilisation d'eau et incluses dans une résine SODY33 (ESCIL), ont été étudiées en lumière naturelle analysée sous microscope Olympus BX 60 équipé d'une caméra Olympus DP 28 et du logiciel Stream Basic 2.5.2.

Spectroscopie Raman

Un appareil Renishaw InVia équipé d'un microscope Leica et d'un laser à 785 nm a été utilisé (puissance : 0,1-10 mW ; gamme spectrale : 100-1500 cm^{-1} ; objectif $\times 50$; 40 accumulations ; temps d'exposition 10 sec ; logiciel de traitement Renishaw Wire 4.4).

IRTF

Le prélèvement est réalisé sur l'échantillon par grattage. La poudre est déposée sur le module ATR (*attenuated total reflection*) d'un spectromètre IRTF Bruker Alpha et analysée par réflexion (gamme spectrale 600-3800 cm^{-1} ; résolution : 2 cm^{-1} ; logiciel Opus).

MEB-EDS

Le microscope utilisé est un JEOL JSM-7900F réglé à 15 kV (courant de sonde : 12 nA), à une distance de 12 à 13 mm, équipé d'un détecteur d'électrons secondaires situé dans la chambre du microscope et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Dosage des sels solubles et des ions dans les bains de dessalement

Le protocole respecte la norme NF EN 16455 (2014) : 100 mg de poudre mis en solution dans 50 ml d'eau distillée et agités pendant 72 heures. Au moment des analyses,

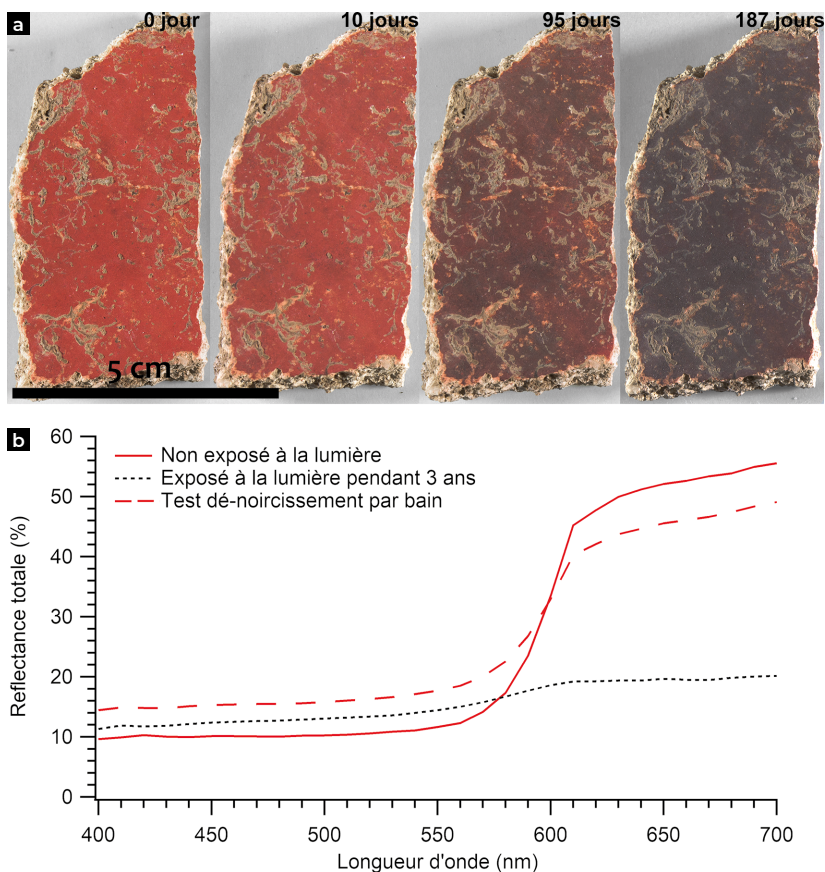


Fig. 2 a-b. a. Évolution de la couleur d'un fragment de peinture murale au cinabre exposé à la lumière naturelle à travers une baie vitrée filtrant les UV pendant 0 jour, 10 jours, 95 jours, 187 jours en conditions ambiantes. © MDAA/M. Rapilliard ; b. Spectres de réflectance totale de 3 fragments (le premier non exposé à la lumière, le second exposé à la lumière pendant 3 ans et le dernier « dé-noirci » par bain).

l'échantillon non dessalé et l'échantillon dessalé ont respectivement passé 16 et 20 mois exposés à la lumière.

Le dosage des ions issus de la mise en solution ou provenant des bains est réalisé par chromatographie ionique METROHM (CI COMPACT 925 ; Logiciel MagIC Net Professional).

Dosage du mercure

Le mercure en solution a été dosé par N. Patel-Sorrentino⁸.

DRX

Un diffractomètre Bruker D8 Focus a été utilisé en mode $\theta - 2\theta$ (tube au cobalt, 40 kV - 35 mA ; gamme $[2 ; 60]^{\circ}2\theta$; pas = $0,016^{\circ}2\theta$ et 2 s/pas ; logiciel de traitement Diffrac. EVA 4.3.0.1).

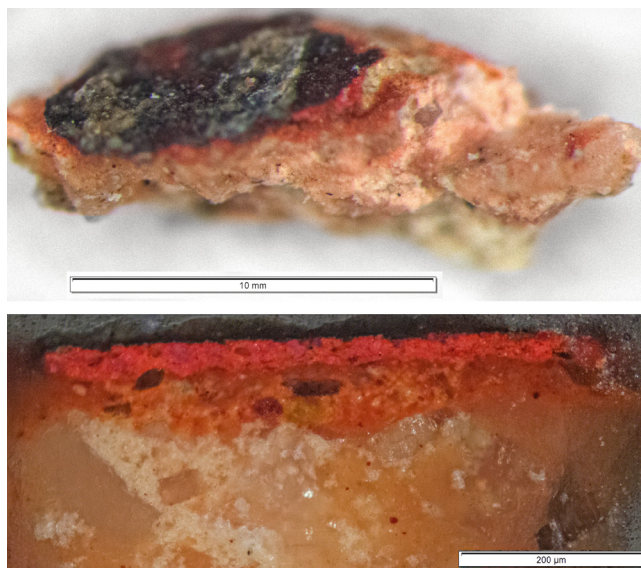


Fig. 3. Noircissement du cinabre, vu sous loupe binoculaire (en haut) et en coupe sous microscope (en bas).
© CICRP/L. Antonelli/J.-M. Vallet.

84

Résultats et discussions

Suivi du noircissement

La couleur d'un fragment, rouge à la sortie des fouilles, puis exposé à la lumière pendant 3 ans (fig. 2 a), s'est assombrie de manière homogène alors que celle des fragments laissés dans l'obscurité pendant la même période n'a pas changé.

Les spectres de réflexion totale des fragments non exposés et exposés pendant 3 ans (fig. 2 b en ligne rouge pleine et pointillés noirs) présentent respectivement un seuil de réflectance autour de 600 nm (rouge) et une réflectance faible expliquant la couleur noire. La différence entre les deux réflectances, notable dans les plages orange et rouge du spectre visible, se traduit par ΔE^* (changement de couleur) important, de 30,5.

Caractérisation des couches noircies

L'observation d'une coupe stratigraphique d'un échantillon sorti de fouille, au cinabre noirci (fig. 3), montre une épaisseur de la couche superficielle de quelques micromètres, apparemment discontinue et constituée de grains micrométriques noirs et rouge sombre. La couleur noire visible macroscopiquement en surface semble donc être liée à une transformation partielle des grains de pigment de la couche picturale rouge. Seul le cinabre est détecté lors des analyses en spectroscopie Raman des grains rouges ou noircis. De même, aucune différence chimique ou morphologique entre les couches noircies et non noircies n'est détectée en MEB-EDS. La présence faible, mais généralisée, de chlore et de sodium et, plus particulièrement au niveau des

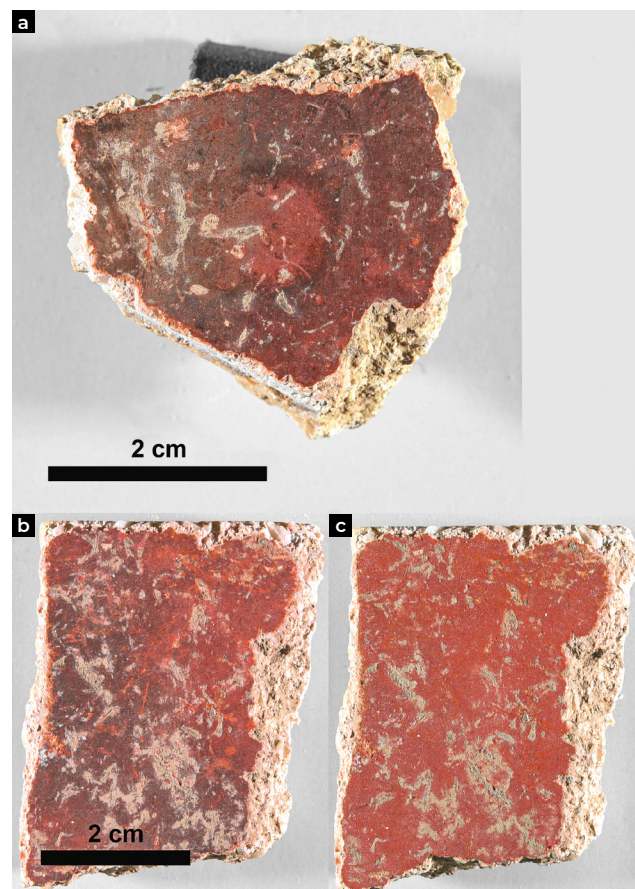


Fig. 4 a-c. Deux fragments noircis, l'un après exposition à la lumière pendant 13 mois sur lequel une goutte d'eau distillée avait été déposée puis laissée à sécher (a), et l'autre après exposition à la lumière pendant 24 mois, avant (b) et après (c) dessalement par bain pendant 21 jours. © MDA/M. Rapilliard.

couches picturales, est notable en EDS. Les analyses en IRTF révèlent la présence de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans la couche picturale d'un échantillon noirci alors qu'il est absent dans des échantillons non noircis, qu'ils soient ou non exposés à la lumière. La formation de gypse pourrait donc être liée à l'apparition de phases de dégradation du cinabre ; en effet, la formation de chlorures de mercure I et II à partir de $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ libère des sulfates⁹ à même de réagir avec la calcite (CaCO_3), issue de la carbonatation de la chaux du mortier, pour former du gypse.

Essais de dessalement

Un test préliminaire a consisté en un dépôt d'une goutte d'eau distillée à la surface d'un fragment noirci (fig. 4 a). Après évaporation, la zone correspondant à la goutte avait une couleur rouge, tandis qu'un halo noir entourait cette zone.

Par ailleurs, un fragment noirci après 24 mois environ d'exposition à la lumière (fig. 4 b) a retrouvé une couleur rouge comparable à celle d'origine des fragments non exposés (fig. 4 c), et ce après un test de dessalement par immersion

Tableau 1. Résultats des dosages des sels solubles selon la norme NF EN 16455

ÉCHANTILLON DESSALÉ (NON NOIRCI)								
	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Na ⁺]	[NH ₄ ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
Couche picturale	< 0,05	< 0,05	0,16	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,41
Mortier support	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,29
Mortier inférieur	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,29
ÉCHANTILLON NON DESSALÉ (NOIRCI)								
	[Cl ⁻]	[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Na ⁺]	[NH ₄ ⁺]	[K ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
Couche picturale	0,28	< 0,05	2,46	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,54
Mortier support	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,30
Mortier inférieur	< 0,05	< 0,05	0,06	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,33

Les résultats sont exprimés en pourcentage massique.

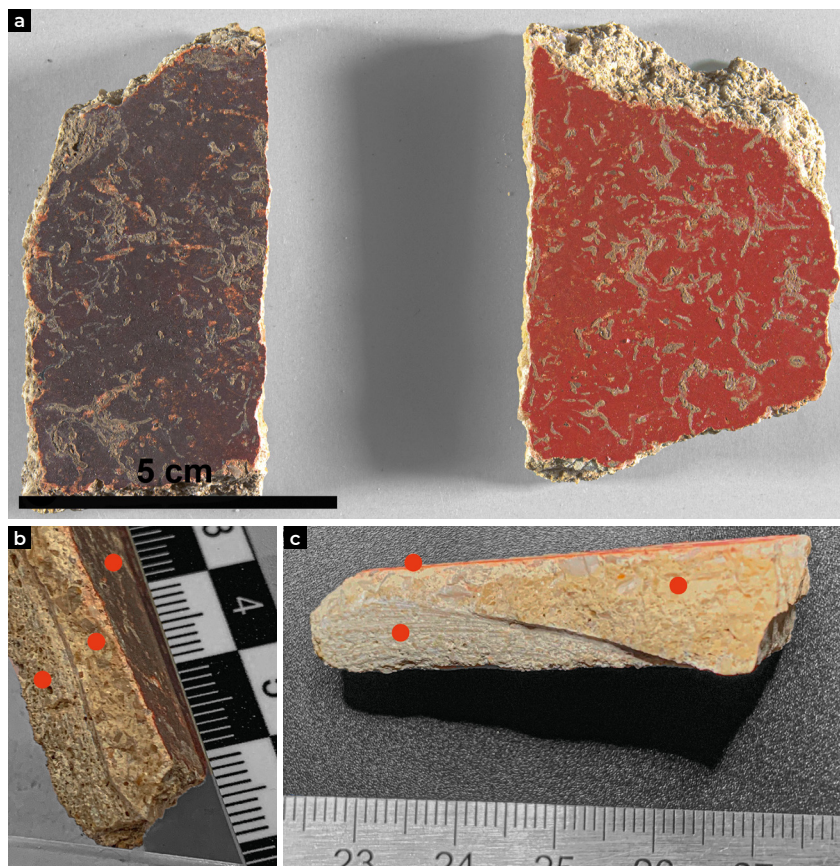


Fig. 5 a-c. Fragments exposés à la lumière pendant 187 jours. À gauche de l'image (a et b) sans étape de dessalement, et à droite de l'image (a et c), avec dessalement par immersion partielle de la surface et application d'une compresse de pulpe de cellulose au revers. Les points sur les figures (b) et (c) représentent les zones de prélèvement pour le dosage des sels solubles. © MDAA/M. Rapilliard (a). © Aslé Conseil-Epitopos (b, c).

totale dans un bain unique de 21 jours. Le spectre de réflectance totale obtenu après traitement est similaire à celui d'un fragment non exposé (fig. 2 b en ligne rouge pleine et ligne en tirets rouges hachurée). Le ΔE^* entre ces deux fragments, de 12,8, reste cependant important.

Le dosage du mercure dans le bain de dessalement a permis de mesurer une concentration en mercure de 7,34 $\mu\text{g/l}$. Ce « dé-noircissement » pourrait donc s'expliquer par la solubilisation de HgCl_2 , seule phase de dégradation soluble dans l'eau¹⁰.

Ces résultats ont conduit à mettre en œuvre trois essais de dessalement semblant appropriés pour le traitement de peintures murales déposées et en partie fragmentées.

- Le premier consistait à immerger partiellement un fragment par la face dans de l'eau déminéralisée et à appliquer des compresses de pulpe de cellulose au revers. Cet essai a permis de limiter, après six mois d'exposition à la lumière, le noircissement du fragment dessalé (fig. 5 a).

- Le second sans compresse au revers a donné le même résultat, indiquant que l'immersion partielle seule est suffisante pour ralentir le noircissement.

Les sels solubles ont été dosés à différentes profondeurs, sur le fragment dessalé par immersion partielle et compresse de pulpe de cellulose et sur le fragment témoin (fig. 5 b-c et tableau 1) : les concentrations ioniques sont faibles dans le cas du fragment dessalé, parfois jusqu'à être inférieures au seuil de détection. Ces résultats vont dans le sens d'une limitation du noircissement due à la diminution de la teneur en chlore de la couche picturale. Par ailleurs, les chlorures ne semblent être présents qu'en surface.

Enfin, ces mêmes fragments ont été étudiés en MEB sur la face ; les images (fig. 6 a-d) montrent des faciès assez similaires, avec des grains de cinabre de l'ordre d'une dizaine de micromètres, apparaissant en blanc en détection d'électrons rétrodiffusés (fig. 6 a-b). En détection d'électrons secondaires, la surface semble être toutefois moins irrégulière dans le cas du fragment dessalé (fig. 6 c-d).

- Le troisième, consistant à immerger totalement un fragment dans plusieurs bains d'eau déminéralisée, a prouvé son efficacité pour ralentir nettement le noircissement. Des concentrations importantes en chlore, sulfate, calcium et potassium ont été mesurées par dosage dans les bains de

86

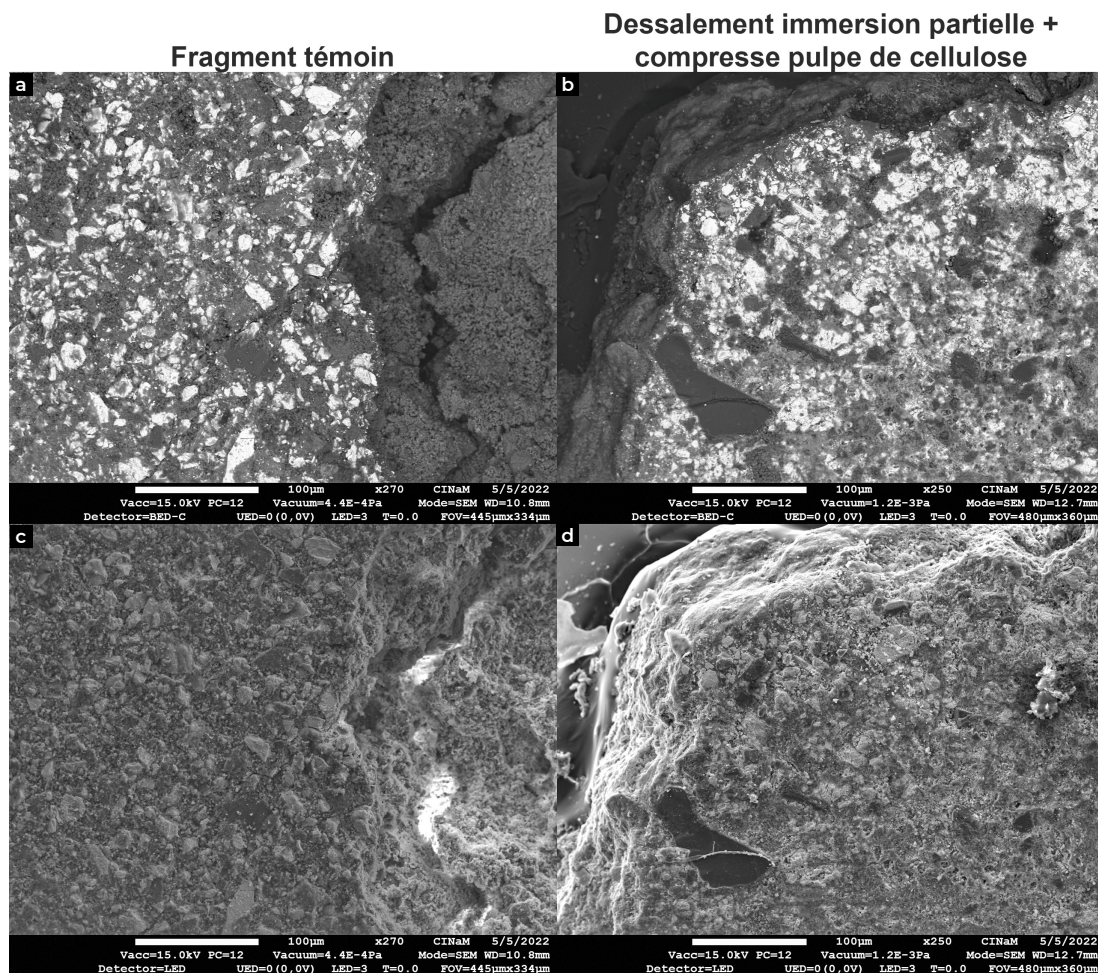


Fig. 6 a-d. Images MEB en détection d'électrons rétrodiffusés (a et b) et secondaires (c et d) de la face des fragments témoin (a et c) et dessalé par immersion partielle et compresse de pulpe de cellulose (b et d), présentés sur la fig. 5 a. © CINaM/O. Grauby.

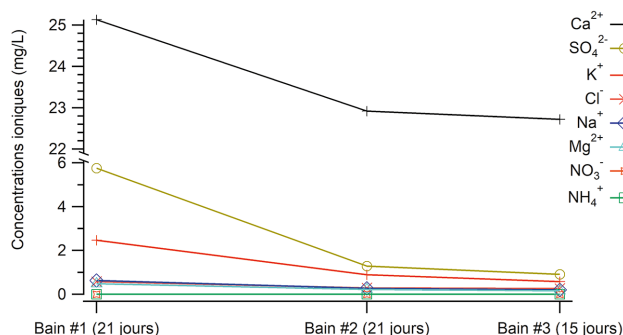


Fig. 7. Concentrations ioniques dans les bains de dessalement successifs (respectivement 21, 21 et 15 jours) d'un fragment de peinture murale au cinabre.

dessalement successifs (fig. 7), indiquant que le liant des mortiers est légèrement solubilisé lors de ce dessalement. Ces concentrations chutent rapidement après le premier bain, sauf pour le calcium, ce qui indique qu'un seul bain est suffisant pour obtenir un résultat. Notons par ailleurs la présence de chlore dans les différents bains, à des concentrations cohérentes avec les traces de chlore détectées en EDS. Ainsi nous pouvons postuler que l'efficacité des traitements de dessalement est due à une mobilisation des ions chlorures contenus dans la couche picturale qui, selon le traitement, se retrouvent en solution dans le bain de dessalement ou bien migrent vers le mortier ou la compresse. Les analyses en DRX des résidus solides dans les bains de dessalement successifs font apparaître quartz, calcite, feldspath et cinabre, ce dernier étant uniquement présent dans les résidus des deux premiers bains. Par ailleurs, le dosage du mercure dans le premier bain de dessalement a permis de mesurer une concentration de 24,07 µg/l, témoignant de la présence d'une phase de dégradation soluble¹¹ comme HgCl₂, le cinabre et le mercure étant insolubles dans l'eau. La concentration mesurée équivaut à une épaisseur homogène de 10 nm de HgCl₂ en surface du fragment analysé, ce qui est relativement peu et cohérent avec un processus de noircissement à peine amorcé. Le dessalement par immersion totale provoque donc le détachement de cinabre de la couche picturale, d'une partie du mortier, ainsi que la solubilisation d'un produit de dégradation (HgCl₂) de la couche picturale. Cette technique, même si elle semble efficace pour éliminer définitivement les chlorures, est en revanche susceptible de fragiliser les autres produits de dégradation insolubles et structurés en couches, en les désolidarisant de la couche picturale et en les entraînant dans le bain. Elle est en outre plus compliquée à mettre en œuvre pour un grand nombre de fragments. Elle ne peut donc être retenue.

Conclusion

Nous avons observé que les fragments de peinture murale au cinabre de la maison d'Aiôn noircissent en quelques mois une fois sortis de fouilles et exposés à la lumière, atteignant

un ΔE^* de 30,5 en 3 ans. Ce noircissement semble être dû à une transformation partielle des grains de cinabre de la couche picturale causée par la présence de chlore dans celle-ci. Il est corrélé à la présence de gypse, probablement formé par réaction entre la calcite contenue dans le mortier et les sulfates provenant de la dégradation du cinabre.

Plusieurs essais de dessalement par immersion partielle ou totale des fragments, avec ou sans application de compresses de pulpe de cellulose au revers, ont montré leur efficacité pour limiter, sur des peintures déposées présentant des revers accessibles, les effets du noircissement, en extrayant les ions chlorures de la couche picturale et en redonnant au cinabre sa couleur rouge d'origine. L'immersion partielle des fragments, sans application de compresse au revers, semble être la solution la plus simple, mais il sera nécessaire de maîtriser ensuite les conditions environnantes (température constante et humidité relative stable, inférieure à l'humidité d'équilibre du chlorure de sodium) afin d'éviter la migration par capillarité des ions chlorures vers la surface peinte et assurer une bonne conservation de ces peintures. Son application est toutefois rendue difficile par le grand nombre de fragments de peinture murale à traiter.

Si la technique de dessalement par bain ne peut être retenue car entraînant une perte de matière, une immersion partielle par la face en coupelle d'eau déminéralisée, par exemple répétée cinq fois et d'une durée totale de 5 jours, pourrait être une solution prometteuse en termes de conservation, et permettrait de traiter plusieurs centaines de fragments. Il serait nécessaire de déterminer si les chlorures migrent vers la compresse et/ou dans le mortier et en quelle proportion afin d'évaluer le risque, dans le futur, de re-noircissement des fragments traités, de réaliser des dosages et de caractériser les phases présentes dans la compresse afin d'appréhender la proportion de mercure, de chlorures et de sulfates présents. Il serait par ailleurs intéressant, en particulier pour le traitement de peintures murales en place, de comparer cette technique avec une technique utilisant des gels, afin d'éliminer les chlorures de la couche picturale tout en apportant peu d'eau.

Ce travail a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme d'investissements d'avenir intégré à France 2030, portant la référence ANR-17-EURE-0021 – École Universitaire de Recherche Paris Seine Humanités, Création, Patrimoine – Fondation des Sciences du Patrimoine.

Remerciements

Les auteurs remercient J.-J. Ezrati, éclairagiste conseil, L. Antonelli et O. Guillon (CICRP), O. Grauby (CINaM-AMU, Marseille), F. Surma (Epitopos) et N. Patel (MIO, Toulon).

Notes

1. Boislève, Rothé, 2017.
2. Gettens *et al.*, 1993.
3. Miliani *et al.*, 2018.
4. Keune, Boon, 2005 ; Cotte *et al.*, 2006 ; Radepont *et al.*, 2011 ; Da Pieve *et al.*, 2013.
5. Anaf *et al.*, 2013 ; Yu *et al.*, 2019.
6. Da Pieve *et al.*, 2013 ; Hogan, Da Pieve, 2015 ; Radepont *et al.*, 2015 ; Neiman *et al.*, 2015.
7. Miliani *et al.*, 2018.
8. Patel-Sorrentino *et al.*, 2011.
9. Miliani *et al.*, 2018.
10. Lamure, 1947 ; Speight, 2016 ; Haynes *et al.*, 2017.
11. Patel-Sorrentino *et al.*, 2011.

Bibliographie

- Anaf W., Janssens K., De Wael, K., 2013, "Formation of metallic mercury during photodegradation/photodarkening of α -HgS: Electrochemical evidence", *Angewandte Chemie International Edition*, 52, 48, p. 12568-12571.
- Boislève J., Rothé M.-P., 2017, « Le poète et les Muses : peintures murales de la pièce XXVIII de la maison d'Aïôn à Arles (Bouches-du-Rhône) », dans Boislève J., Monier F. (dir.), *Peintures et stucs d'époque romaine. Études toichographologiques : 30^e colloque de l'AFPMA*, Arles, Pictor 8, p. 35-56.
- Cotte M., Susini J., Metrich N., Moscato A., Gratzu C., Bertagnini A., Pagano M., 2006, "Blackening of Pompeian Cinnabar paintings: X-ray Microspectroscopy Analysis", *Analytical Chemistry*, 78, 21, p. 7484-7492.
- Da Pieve F., Hogan C., Lamoen D., Verbeeck J., Vanmeert F., Radepont M., Cotte M., Janssens K., Gonze X., Van Tendeloo G., 2013, "Casting light on the darkening of colors in historical paintings", *Physical Review Letters*, 111, 20, 208302.
- Gettens R. J., Feller R. L., Chase W. T., 1993, "Vermilion and cinnabar", dans Roy A. (dir.), *Artists' Pigments: A Handbook of their history and characteristics*, vol. 2, National Gallery of Art Publications, Washington, p. 159-180.
- Haynes W. M., Lide D. R., Bruno T. J., 2017, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, Floride.
- Hogan C., Da Pieve F., 2015, "Colour degradation of artworks: an ab initio approach to X-ray, electronic and optical spectroscopy analyses of vermilion photodarkening", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 3, p. 588-598.
- Keune K., Boon J. J., 2005, "Analytical imaging studies clarifying the process of the darkening of vermilion in paintings", *Analytical Chemistry*, 77, 15, p. 4742-4750.
- Lamure J., 1947, « Sur le chlorosulfure mercurique », *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 225, 13, p. 525-527.
- Miliani C., Monico L., Melo M. J., Fantacci S., Angelin E. M., Romani A., Janssens K., 2018, "Photochemistry of artists' dyes and pigments: Towards better understanding and prevention of colour change in works of art", *Angewandte Chemie International Edition*, 57, 25, p. 7324-7334.
- Neiman M. K., Balonis M., Kakoulli I., 2015, "Cinnabar alteration in archaeological wall paintings: an experimental and theoretical approach", *Applied Physics A*, 121, 3, p. 915-938.
- Patel-Sorrentino N., Benaïm J. Y., Cossa D., Lucas Y., 2011, "Synthesis of hydrochloric acid solution for total mercury determination in natural waters", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, 3, p. 1389-1392.
- Radepont M., Coquinot Y., Janssens K., Ezrati J.-J., Nolf W. de, Cotte M., 2015, "Thermodynamic and experimental study of the degradation of the red pigment mercury sulfide", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30, 3, p. 599-612.
- Radepont M., Nolf W. de, Janssens K., Van der Snickt G., Coquinot Y., Klaassen L., Cotte M., 2011, "The use of microscopic X-ray diffraction for the study of HgS and its degradation products corderoite (α -Hg₃S₂Cl₂), kenhsuite (γ -Hg₃S₂Cl₂) and calomel (Hg₂Cl₂) in historical paintings", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 5, p. 959.
- Speight J., 2016, *Lange's Handbook of Chemistry*, 17th edition, New York.
- Yu J., Warren W. S., Fischer M. C., 2019, "Visualization of vermilion degradation using pump-probe microscopy", *Science Advances*, 5, 6, eaaw3136.