

Cékoistruc n° 23

**Ces boulettes ont été indispensables pendant toute l'Antiquité.
De quoi s'agit-il ? Qui leur a donné leur nom ?**



C'est à l'aide de pigments naturels, généralement d'origine minérale, que les hommes ornaient les parois des cavernes dès la préhistoire.

Comme eux, les peintres de l'Antiquité trouvaient dans la nature des pigments minéraux leur procurant presque toutes les couleurs nécessaires (rouge, jaune, vert, marron, noir et blanc). Ils employaient pour cela l'ocre rouge, l'ocre jaune, le carbonate de cuivre (vert), le calcaire ou le plâtre blanc dont les Egyptiens enduisaient déjà les parois des galeries avant d'y peindre les fresques.

Mais il manquait le bleu, car il existe très peu de minéraux de cette couleur, et ils sont de plus très rares : le lapis lazuli, la cuprorivaïte et, pour teinter le verre ou la glaçure des faïences, les sels de cobalt utilisés à partir du Nouvel-Empire (vers 1600 av. J.-C).

Le lapis lazuli



Cette pierre d'un beau bleu foncé provenait de l'actuel Afghanistan. Les Egyptiens la vénéraient (toutes les pierres ont des pouvoirs magiques...) et se la procuraient à prix d'or. Ils en faisaient des bijoux, des amulettes, des incrustations pour les statues précieuses. Ils auraient bien voulu utiliser le lapis lazuli pour leurs fresques mais, même sans considérer son coût, il se prête mal à la préparation de pigments de peinture : réduit en poudre, il devient d'un bleu-gris pâle et terne.

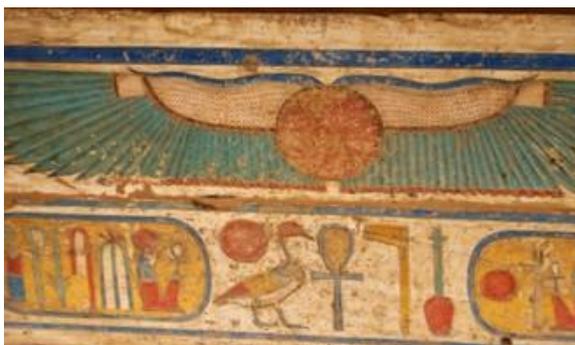
Il fallait donc trouver une autre solution.

Car il faudra attendre le 2^e siècle avant J.-C., pour qu'apparaisse au Turkménistan une technique permettant d'extraire le composant bleu du lapis lazuli, la lazurite (ne pas confondre avec l'azurite, dont nous parlerons plus loin). On obtint ainsi un pigment utilisable appelé *bleu outremer*... qui ne parvint en occident que vers le 8^e siècle.

A partir du 18^e siècle, les chimistes se penchent sur la question - et même un certain Johann Wolfgang von Goethe qui, lors d'un voyage en Italie en 1787, remarque des poussières bleues sur les parois de fours à chaux ou à verre. En 1814, le chimiste Louis-Nicolas Vauquelin constate qu'un échantillon prélevé dans un four de Saint-Gobain est réellement constitué de bleu outremer (la composition chimique de celui-ci était connue depuis 1806).

Dès lors, la course est lancée et le chimiste Jean-Baptiste Guimet réussit à élaborer un outremer de synthèse en 1828, remportant ainsi le prix promis par la *Société pour l'Encouragement de l'Industrie Nationale* à celui qui y parviendrait. Le succès commercial est immédiat. Guimet laissera à son fils Émile la gestion de son entreprise, ce qui permettra à celui-ci de voyager en Asie, de collectionner les œuvres d'art... et de fonder le musée qui porte son nom.

La Cuprorivaïte



La cuprorivaïte est un autre minéral bleu, extrêmement rare à l'état naturel. Chimiquement, il s'agit d'un silicate double de calcium et de cuivre ($\text{CaO} - \text{CuO} - 4\text{SiO}_2$)

Sans savoir cela, les Egyptiens et les Mésopotamiens ont réussi le tour de force de l'élaborer de manière artificielle, 3000 ans avant notre ère !

Ceci correspond environ à l'époque où le verre apparaît, ce qui s'explique, car cette matière est également un composé vitreux.

Ils créèrent ainsi le premier pigment synthétique de l'Histoire.

La matière élaborée en Mésopotamie s'est cependant moins bien conservée que celle des Egyptiens en raison de sa composition et du climat plus humide. **C'est pour cela qu'on connaît ce pigment depuis 1830 sous le nom de « bleu égyptien », nom qui lui a été attribué par Léonor Mérimée, peintre, chimiste et... père de l'écrivain Prosper Mérimée.**

Le « bleu égyptien »



Cette cuprorivaïte de synthèse fut employée par les anciens Égyptiens sur les sarcophages, les sculptures, les papyrus et les peintures murales dès la 4^e dynastie, celle de Khéops, qui nous a laissé les pyramides de Gizeh et leur sphinx (2670 à 2450 av. J.-C.).

En Mésopotamie, on l'utilisait pour produire des statuettes bleues moulées. Des tablettes assyriennes, datant d'environ 640 av. J.-C., décrivent assez précisément son mode de production.

Son utilisation s'est rapidement étendue à de nombreuses régions de la Méditerranée et le bleu égyptien a été employé de manière continue jusqu'à la fin de la période romaine, restant le seul pigment bleu disponible pour colorer les enduits muraux.

Un grand nombre de boulettes de bleu égyptien et de pigments minéraux rouges, bruns, jaunes et verts ont été mis au jour dans un atelier de production situé dans la partie sud de l'agora de la ville de Kos, en Grèce.

Au 2^e siècle de notre ère, les artistes des portraits du Fayoum l'utilisaient sous les couleurs principales, pour les moduler et en accentuer les contours.

Vitruve, au 1^{er} siècle av. J.-C dans son *De architectura* (Livre VII.11, « De caeruleo et usta »), et Pline l'Ancien, au 1^{er} siècle de notre ère, sont les premiers auteurs à décrire sa fabrication, mais de manière imprécise, car s'ils en connaissent les ingrédients, ils ne précisent pas les proportions de chacun.

Ils présentent le bleu égyptien sous le nom latin de *cæruleum*, mais aussi de « bleu d'Alexandrie », « bleu vestorien » ou « bleu de Pouzzoles » car un nommé Caius Vestorius, par ailleurs ami de Cicéron, en produisait à Pouzzoles.



En effet, des ateliers italiens avaient commencé à fabriquer du bleu égyptien, notamment dans la région de Naples, et en exportaient dans tout l'Empire où se répandait l'art de la peinture murale romaine. On en a trouvé par exemple sur le site de la villa gallo-romaine de Bassing en Moselle, ou sur le site de Vendeuil-Caply dans l'Oise.

Mais comment ont-ils réussi ?

En eux-mêmes, tous les ingrédients nécessaires à l'élaboration du « bleu égyptien » étaient facilement disponibles en Egypte. Il s'agit :

- du cuivre, déjà exploité dans le Sinaï,
- du sable blanc, un sable de quartz naturellement calcaire,
- du natron, un carbonate de sodium utilisé pour la momification, que l'on trouve dans les lacs du nord de l'Égypte.



Restait à avoir l'idée d'assembler ces composants, d'imaginer le processus qui pourrait les unir pour obtenir le bleu voulu, et surtout de définir le dosage précis des différents ingrédients, alors qu'il était évidemment impossible d'analyser une cuprorivaïte naturelle pour définir sa composition...

De nombreux composés du cuivre sont de couleur verte, mais il en est de couleur bleue, dont l'azurite, un carbonate de cuivre hydraté de formule $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Cependant, si l'on écrase l'azurite pour en faire un pigment, on n'obtient qu'une couleur terne.

Vitruve décrit ainsi le processus de fabrication du bleu égyptien :

- prendre du cuivre de grande qualité (celui de Chypre) et le réduire en limaille,
- ajouter du sable,
- ajouter de la « fleur de nitre » (natron ou à défaut, sel de salpêtre),
- broyer et mélanger le tout soigneusement dans un mortier, ajouter de l'eau pour en faire une pâte qu'on pétrira à la main de manière à en faire des boulettes, et laisser sécher.
- Enfin, introduire les boulettes dans un four où elles seront chauffées à haute température pendant 24 à 48 heures.



Reste que cette formule est très incomplète, car il fallait découvrir la proportion correcte de chaque élément (qui varie selon la pureté des matières premières), chauffer lentement les boulettes jusqu'à une température de 870 à 1100°C, et maintenir cette température constante pendant des heures, sans aucun instrument de mesure...

On ne peut que rester admiratif devant l'habileté des anciens Egyptiens !

En fait, il manque dans la recette de Vitruve un ingrédient essentiel : la calcite, car ce carbonate de calcium est déjà contenu naturellement dans le sable calcaire blanc d'Egypte. Ce « détail » a donné du fil à retordre à ceux qui ont voulu l'appliquer en utilisant un autre sable !

En résumé, le bleu égyptien obtenu est une cuprorivaïte de synthèse, une pâte de verre à laquelle est incorporé un silicate double de calcium et de cuivre.

Reste à utiliser ce pigment. Pour cela, le peintre le broie dans un mortier, plus ou moins finement (la couleur finale dépend de la taille des grains), et ajoute comme liant de la gomme arabique, une résine fournie par certains acacias.

Et si on voulait en produire aujourd'hui ?

Les méthodes d'analyse modernes révèlent facilement la nature exacte de la Cuprorivaïte $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$

Le chimiste contemporain utilisera les produits purs dont il dispose en laboratoire, et combinera donc :

- 4 moles de silicium SiO_2 (poids moléculaire 60, soit environ 240 grammes),
- 1 mole de carbonate de calcium CaCO_3 qui en chauffant perdra le CO_2 (gaz carbonique) et deviendra du CaO (chaux vive), soit environ 100 grammes
- 1 mole d'oxyde de cuivre CuO (plus fin que le cuivre pur), soit 79,5 grammes.

L'addition de tous les atomes donne bien la composition attendue : $4\text{Si}+4\text{O}_2+\text{Ca}+\text{O}+\text{Cu}+\text{O}$, le compte y est !

Le natron (carbonate de sodium) servant de catalyseur, on en ajoutera une petite dose.

On retrouve ensuite la démarche des Anciens : on ajoute de l'eau, on pétrit et on forme de petites boulettes de 2-3 cm de diamètre.

On met les boulettes dans un récipient en terre percé pour la ventilation (l'atmosphère doit être oxydante), et on fait chauffer lentement dans un four à 1080°C pendant 24 heures, ce qui est aujourd'hui facile !

Les éléments chimiques se recombinent entre eux, et la boule se transforme sans fondre en un agglomérat de petits cristaux de cuprorivaïte. Notre bleu égyptien est prêt !

Exemple d'atelier de production : celui de l'ancienne agora de Kos

Un grand nombre de boulettes de bleu égyptien ainsi que des pigments minéraux rouges, bruns, jaunes et verts y ont été mis au jour.

Car bien sûr il fallait produire toutes les couleurs nécessaires au peintre.



Le laboratoire traitait donc des matières premières locales plus ou moins riches en hématite (oxyde de fer Fe_2O_3) pour obtenir du rouge et différentes nuances de brun.

Le pigment jaune est à base de jarosite, et on a aussi trouvé de la goethite et de céladonite (qui fournit un pigment vert), ainsi que des tubes de litharge peut-être utilisés pour la fabrication de pigments à base d'oxyde de plomb. La palette de nos peintres était complète.

Note :

- La **jarosite** est constituée de sulfate hydraté de fer et de potassium, de formule $\text{K}^+\text{Fe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4^{2-})_2$ avec des traces de sodium, d'argent et de plomb.
- La **goethite** est produite par des minéraux ferreux exposés dans une zone oxydante.
- La **céladonite** est un minéral du groupe des micas. Sa formule est $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$.
- La **litharge** est une forme naturelle de l'oxyde de plomb, PbO .