

Aurum, argentum et aliae res innumerabiles. Gildings in medieval mural paintings in South West of France.

Aurélie Mounier

▶ **To cite this version:**

Aurélie Mounier. Aurum, argentum et aliae res innumerabiles. Gildings in medieval mural paintings in South West of France.. Humanities and Social Sciences. Université Bordeaux MONTAIGNE, 2010. English. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-01864084⟩

HAL Id: tel-01864084

https://hal.science/tel-01864084v1

Submitted on 29 Aug 2018

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.



HAL Authorization

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE MICHEL DE MONTAIGNE DE BORDEAUX

Ecole doctorale « Montaigne-Humanités »

DOCTORAT EN SCIENCES ARCHEOLOGIQUES

Histoire, Histoire de l'Art et Archéologie

AURELIE MOUNIER
Maître ès Lettres

Aurum, argentum et aliae res innumerabiles
Les dorures dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France



Directeur de thèse : Mme Françoise BECHTEL, Professeure, Université Michel de Montaigne, Bordeaux

Soutenue publiquement le 2 décembre 2010 devant le jury :

Rapporteurs

M. Nicolas REVEYRON	Professeur, Université de Lyon 2
M. Màrius VENDRELL-SAZ	Professeur, Université de Barcelone

Examinateurs

Mme Martà CASTILLEJO	Professeure, Institu t de chim ie physique Rocasolano, Madrid
Mme Muriel MAURIAC	Conservateur des Monum ents Historiques, DRAC Aquitaine, Bordeaux
M. Floréal DANIEL	Ingénieur d e recherche, IRAMAT-CRPAA, Bordeaux

- 2010 -

Images : détails des peintures de la chapelle Sainte-Anne de la cathédrale Saint-André de Bordeaux,
Image sous UV et détail des peintures de Moissac, retable de l'église Sainte-Marie d'Audignon.

Traduction du titre : Or, argent et autres choses innombrables

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE MICHEL DE MONTAIGNE DE BORDEAUX

Ecole doctorale « Montaigne-Humanités »

DOCTORAT EN SCIENCES ARCHEOLOGIQUES

Histoire, Histoire de l'Art et Archéologie

AURELIE MOUNIER
Maître ès Lettres

Aurum, argentum et aliae res innumerabiles
Les dorures dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France

Soutenue publiquement le 2 décembre 2010 devant le jury :

Rapporteurs

M. Nicolas REVEYRON	Professeur, Université de Lyon 2
M. Màrius VENDRELL-SAZ	Professeur, Université de Barcelone

Examinateurs

Mme Martà CASTILLEJO	Professeure, Institut de chimie physique Rocasolano, Madrid
Mme Muriel MAURIAC	Conservateur des Monuments Historiques, DRAC Aquitaine, Bordeaux
Mme Françoise BECHTEL	Professeure, Université Michel de Montaigne Bordeaux
M. Floréal DANIEL	Ingénieur de recherche, IRAMAT-CRPAA, Bordeaux

- 2010 -

Remerciements

Ce travail de recherche n'aurait pas pu voir le jour sans le concours d'un certain nombre de protagonistes. Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Pierre Guibert, directeur du Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie de Pessac, pour avoir appuyé ma candidature auprès du CNRS et m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Mes conditions de travail ont vraiment été très agréables et confortables. J'ai eu, à plusieurs reprises, l'opportunité de participer à de nombreuses missions et colloques. J'ai ainsi pu communiquer, mettre en valeur mes recherches, les publier et ainsi développer mon réseau.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à chaque membre du jury qui m'a fait l'honneur de lire et de juger ce travail : je remercie Nicolas Reveyron et Màrius Vendrell-Saz d'avoir accepté l'importante tâche d'être les rapporteurs ainsi que Martà Castillejo et Muriel Mauriac pour avoir examiné cette étude.

J'exprime également de très sincères remerciements à Françoise Bechtel d'avoir accepté la direction de cette thèse. Elle a toujours montré un grand intérêt et soutenu l'étude des peintures murales au sein du laboratoire. Sa gentillesse et son optimisme ont été très agréable tout au long de ce travail. Son soutien, dès l'année de ma licence d'histoire de l'art, m'a permis d'intégrer le master « matériaux du patrimoine culturel » et de travailler sur les peintures murales médiévales. C'est ainsi que, de fil en aiguille, elle m'a présenté Floréal Daniel qui allait devenir mon « maître », celui qui prendrait la lourde responsabilité d'encadrer mon travail de recherche.

Ma plus grande gratitude, aujourd'hui, va tout naturellement à Floréal. Nous avons, ensemble, sillonné toute l'Aquitaine et des terres plus lointaines comme Paris, Barcelone, Saragosse, Rome, Sienne ou encore la Floride… en quête de prélèvements de peintures, de découvertes de dorures et de mise en valeur de nos recherches en participant à de nombreux colloques. J'ai trouvé auprès de lui, compétence et soutien scientifiques, inventivité, détermination, confiance et surtout un complice à toute épreuve. Il m'a soutenu autant sur le plan professionnel que personnel durant six années. Une réelle collaboration et entente sont nées. J'ai partagé un bout de son bureau durant trois années de riches échanges, de discussions et de projets. Nos réflexions, toujours au troisième degré, ont été semées d'humour, de fantaisie et de rire, … ponctuées de coups de déprime.
Très présent et encourageant quand le doute m'accaparait, il a toujours poussé et favorisé les publications, les communications et la participation à différentes études. Grâce à lui, les collaborations et projets ont été nombreux et très enrichissants. J'aurai trouvé auprès de Floréal un personnage vraiment attachant, plein d'humour, ne voyant que le bon côté des choses… une personne de confiance, une belle personne.
Je n'oublierai jamais son « si je pouvais crier… » théâtral que seuls, ceux qui l'ont vu sur les planches, comprendront !
Certes, je sais, je l'ai fait souffrir à cause de mon « écrit trop parlé ». Les couleurs orange, violette et turquoise de mes tenues l'ont rendu aveugle… mais franchement, on aura bien ri !! Merci encore.

Les trois années de ce travail de thèse on été financées par une bourse de docteur ingénieur (BDI) du CNRS obtenue dans le cadre d'un projet région Aquitaine de trois ans porté par Ayed Ben Amara sur les « *Décors du bâti médiéval dans le Sud-Ouest, carreaux de pavement* et *dorure sur peintures murales* ». En parallèle, j'ai pu bénéficier d'un contrat de chargé de TD et enseigner aux étudiants de licence 2e année une introduction à l'archéométrie, une expérience très valorisante et formatrice. Je remercie Christelle Lahaye (maître de conférences) et Françoise Bechtel (en tant que directrice de l'UFR d'histoire de l'art) pour m'avoir fait confiance et m'avoir donné cette opportunité.

Dans le cadre du projet région, j'ai pu collaborer et travailler avec de nombreux partenaires : Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de l'Université de Bordeaux 1, la Direction Régionale des Affaires Culturelles d'Aquitaine (DRAC), la plateforme Archéotransfert d'Ausonius, l'UFR d'Histoire de l'art et d'Archéologie de l'université de Bordeaux 3…

J'aimerais remercier plus particulièrement Colette Belin de l'ISM qui a été d'un grand secours et très patiente avec moi dans ses explications sur les analyses par spectrofluorimétrie. Attentive et intéressée par mon travail, elle m'a aidée et soutenue dans mon raisonnement et dans les analyses que je cherchais à mettre en place. Elle m'a fait confiance et mise en relation avec de nombreux chercheurs et ingénieurs de son laboratoire, tous à l'écoute sur mes recherches. (Merci à Dario Bassani pour la mise en route des vieillissements sous UV, à Sylvain Lazare pour nos discussions autour de l'étude par laser des peintures et sa lecture de mon mémoire et à Philippe Garrigues, le directeur de l'ISM pour sa collaboration et son appui).
Merci également à Thierry Buffeteau, responsable de la spectrométrie infrarouge de l'ISM, pour m'avoir donné l'accès à l'infrarouge à transformée de Fourier afin d'analyser les liants.

Je voudrais remercier chaleureusement Pascal Mora, responsable technique de la cellule Archéotransfert d'Ausonius (avec le concours de Robert Vergnieux) qui a tenté l'expérience d'une restitution 3D de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac afin de redonner aux décors leurs dorures perdues et l'ambiance qui se dégageait de l'édifice au XIIe siècle. Notre collaboration aura été très enrichissante et le résultat virtuel très probant, un véritable outil de recherche qui aura provoqué bien des questionnements, notamment sur les reflets métalliques qui nous aurons fait réfléchir ! (n'est-ce pas !). Merci Pascal pour nous avoir suivi lors de nombreuses missions sur sites (Vals, Barcelone, Saragosse, Tour Veyrines de Mérignac, château de Michel de Montaigne, tour du château de Langoiran…) afin de proposer des restitutions virtuelles de ces sites.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien si certaines institutions ne m'avaient pas fait confiance en m'autorisant à prélever sur les sites présentant de la dorure. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dominique Peyre (conservateur en chef de la DRAC Aquitaine) pour toutes les autorisations qu'il a délivrées ainsi qu'à ses collaborateurs, Patrick Lemaître (conservateur de la cathédrale Saint-André de Bordeaux), Roland Eymard (conservateur des édifices des Landes) qui me surnomma « Aurélie, la chercheuse d'or ! », Dany Barraud et Olivier Ferullo du Service Régional d'Archéologie d'Aquitaine (le SRA) pour avoir mis à ma disposition un bloc polychrome et doré venant d'Oloron Sainte-Marie… Merci à la DRAC Midi-Pyrénées (Catherine Gaich en particulier pour nos échanges et Chantal Fraisse) et au Service Départemental de l'Architecture et du Patrimoine (SDAP) du Lot (Pierre Sicard) et de la Dordogne. Ils ont tous été très réceptifs à mes demandes et à mon étude des dorures même si j'ai parfois, été trop tenace, toujours en quête de nouvelles informations.

Avec la décentralisation des pouvoirs publics, certaines autorisations d'échantillonnage m'ont été délivrées par les mairies et les chargés du patrimoine des villes, je les remercie également, notamment les mairies d'Oloron Sainte-Marie, de Sorde l'Abbaye, d'Audignon, de Blagnac...

Enfin, dans ma quête effrénée de dorure, je n'oublie pas les propriétaires de châteaux privés (Bannes, Mérignac, Meyrals) qui m'ont ouvert leurs portes afin d'étudier leurs peintures.

Bien évidemment, l'étude des dorures sur peintures murales est avant tout une étude de terrain. Je remercie chaleureusement tous les restaurateurs qui nous ont ouvert leurs chantiers et permis d'observer et comprendre de plus près la réalisation des peintures, leurs problèmes de conservation, les altérations et les repeints. Merci à Jean-Marc Stouffs, Didier Legrand, Jacqueline Laroche, Rosalie Godin, Françoise Tollon et bien d'autres pour leurs explications, leurs informations et leur professionnalisme ainsi que leur aide et leur regard avisé si précieux.

Parmi eux, je souhaite remercier profondément Mélissa Tapie, qui m'aura fait partager son expérience en matière de dorure et dans le maniement des matériaux afin d'obtenir une dorure. Cette expérience concrète m'a permis de mieux comprendre cet art, les procédés et la réelle difficulté à déposer une feuille d'or. Ces moments proches de l'alchimie, de recréations, de réflexions et de discussions m'ont apporté énormément, et j'espère, auront sublimé ce travail…

Parallèlement à l'étude des dorures dans les peintures murales médiévales, j'ai participé à divers projets ou conventions menés par Floréal Daniel sur les décors peints. Dans le cadre d'un projet de la Communauté de Travail des Pyrénées (CTP), j'ai eu l'occasion de réaliser des études et participer à des réunions et colloques à Barcelone. Je pense à Màrius Vendrell-Saz (co-responsable du projet CTP, côté espagnol) et son équipe du département de cristallographie de l'Université de Barcelone.

Nous avons également travaillé pendant trois années dans le cadre d'une convention avec le Centre Interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine (CICRP) de Marseille, Matéria Viva de Toulouse et le LNDS-Qualis de l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) de Villenave d'Ornon sur les « effets des traitements par fumigation sur les matériaux du patrimoine culturel », entre autre sur les pigments et dorures, et je tiens à faire un clin d'œil à Katia Bastlé, si pétillante et énergique, Philippe Bromblet, Rolland May, Jérôme Fritsch, Inocence Queixalos et Luc Robbiola.

Passer six années dans un même laboratoire et y mener à bien des stages de master et un travail de recherche est largement facilité par les collègues, les amis et les étudiants que l'on y croise ! Je remercie tous les permanents et non permanents qui ont participé de près ou de loin à ce travail (Nadia, Ayed, Yannick, Michel, Pierre et Claude, entre autres) et bien sûr, ceux qui embarquent dans la même galère (mais quelle belle galère !), les doctorants.

Béatrice Ciccutini, ma première complice, toujours là, dès le début, pour vivre ensemble ces années d'études, de recherche, de doutes et de stress… Tu as toujours était là, d'une grande écoute et de soutien, merci Béa pour notre amitié.

Stéphanie Castandet, la grande timide que la thèse a révélée, je n'oublierai pas tes talents à jouer du reco reco sur les plages de Floride tout en mangeant de l'alligator !

Laure Dayet pour qui les ocres préhistoriques n'ont plus de secret.

Aurélie Brodard et Laetitia Métreau pour nos repas du midi, nos discussions, votre soutien, les potins et les bons moments entre filles…

Merci à Myriam Tessariol, en thèse sur les peintures romaines, pour nos parties de rires pendant notre master, ces moments partagés, son soutien et son intérêt sans faille.

Merci à mon second complice, Pascal Ricarrère, doctorant à l'Université de Poitiers en histoire de l'art sur les peintures médiévales des édifices civils. Il m'a ouvert la porte de nombreux propriétaires, sites à peintures et m'a fait rencontrer des restaurateurs. Merci pour nos « cafés médiévaux » où l'on passait des heures à repenser la création artistique de l'époque médiévale, pour nos échanges, nos communications à deux voix et nos articles, notre complémentarité.

Dans le cadre de mes études, j'ai pu également encadrer, avec Floréal, des stagiaires (Barbara, Emilie, Maeva, Aurélie, Mélissa, Stéphanie, Laure… et tous ceux que j'oublie encore !) auprès de qui j'ai pu apprendre, échanger, réfléchir. J'ai ainsi pu améliorer mes aptitudes à l'encadrement, à la transmission de savoir et à la correction de rapport… là encore une très bonne expérience.

J'ai de nombreuses pensées pour ma famille, ma sœur qui a elle aussi découvert le monde de la recherche et suivi mes pas vers un doctorat en microbiologie (elle a été la plus à même à comprendre l'investissement qu'implique un travail de recherche) ; mes petits frères ; mes parents et surtout ma maman pour ses relectures et ses suggestions. Ces trois dernières années ont été difficiles, tumultueuses et éprouvantes pour nous tous. Merci à mes grands-parents qui restent le véritable ciment de la famille et pour leur soutien.

Last but not least, je te remercie toi, mon homme.
Tu as su supporter mes humeurs pendant ces trois années. Dès le début, tu as cru en moi, m'as soutenu et encouragé dans mes moments de doute, de fatigue et de remises en question. Tu as su être endurant et toujours présent à mes côtés autant dans la réussite que dans les difficultés suscitées, parfois, par un travail de thèse. Tu as été pour moi une véritable bouffée d'oxygène, source de liberté et d'échappées belles à travers nos voyages, la musique et bien d'autres aventures…
Merci Matthieu.

Sommaire

INTRODUCTION 1

PARTIE 1 – LA DORURE DANS LES PEINTURES MURALES MEDIEVALES : UN ETAT DE L'ART

I - Lieux et fonctions des décors dorés à travers les textes 17
1. Cartographie de la dorure en peinture murale 26
2. Les couleurs et l'or : un rapport étroit au service de la symbolique 29

II- Techniques de dorure à travers les traités anciens 45
1. La dorure à la détrempe (à l'eau) 49
2. La dorure à la mixtion (à l'huile) 52
3. D'autres emplois de la feuille d'or à fins décoratives 56

III- Matériaux de la dorure 61
1. Les supports 61
2. Les liants 62
3. Les métaux et alliages 67

PARTIE 2 – APPROCHES METHODOLOGIQUES POUR L'EXAMEN ET L'ANALYSE DES PEINTURES MURALES

I - Protocole analytique appliqué aux échantillons des sites étudiés 99
1. Analyse des matériaux inorganiques (enduits, pigments, feuilles métalliques) 99
2. Analyse des matériaux organiques (liants) 105
3. Exemple d'application : un site témoin présentant différentes types de dorures (Cheminées du château de Cadillac, XVIIe s.) 110

II- La fluorescence moléculaire des liants 126
1. La fluorescence moléculaire appliquée à l'étude des peintures 126
2. Conditions opératoires et mises en œuvre de la fluorimétrie à travers la bibliographie 141
3. Couleur et fluorescence 145

III- Effet du vieillissement des liants organiques sur leur fluorescence 148
1. Le vieillissement accéléré – remarques préalables 148
2. Choix des conditions expérimentales et appareillages 155
3. Résultats de spectrofluorimétrie appliquée à l'étude de la dégradation des liants organiques 160

PARTIE 3 –LA DORURE DANS LES PEINTURES DU SUD-OUEST DE LA FRANCE EXAMEN ET ANALYSE

1. Eglise Saint-Nicolas de Nogaro (XIe siècle Gers) 189
2. Chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac (XIIe siècle, Tarn-et-Garonne) 194
3. Eglise Saint-Jean de Sorde l'Abbaye, absidiole sud (XIIe siècle, Landes) 201
4. Portail occidental, Cathédrale Saint-Etienne de Cahors (fin XIIIe siècle, Lot) 211

5. Chapelle Sainte-Anne, Cathédrale Saint-André de Bordeaux (XIV[e] siècle, Gironde) 221
6. Ancien couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte-Marie (XIV[e] siècle, Béarn).....233
7. Eglise Saint-Sauveur à Saint-Macaire (XIV[e] siècle, Gironde) 243
8. Retable de l'église Sainte-Marie d'Audignon (XV[e] siècle, Landes) 246
9. Oratoire du château La Roque de Meyrals (XV[e] - XVI[e] siècle, Dordogne).....268
10. Chapelle du Sacré-Cœur, Cathédrale Saint-Etienne de Cahors (XV[e] siècle, Lot).....280
11. Chapelle Saint-Exupère de Blagnac (XVI[e] siècle, Haute-Garonne).....293

PARTIE 4 – CONSERVATION ET ALTERATION DES DORURES DANS LES PEINTURES MURALES MEDIEVALES

I- Généralités 319

II- Etat de conservation des peintures murales étudiées..... 325
1. Les peintures (enduits et matières colorantes).....325
2. Les dorures 332

III- Etude expérimentale de vieillissement accéléré sur des éprouvettes de dorure 339
1. Réalisation d'éprouvettes de dorure 339
2. Mise en évidence des altérations 341

IV- Conditions de conservation des peintures..... 349
1. L'apport d'une étude du microclimat en matière de conservation : le cas de Moissac 349
2. Recommandations de conservation 355
3. La contrainte de la conservation curative appliquée aux peintures murales *in situ* : le cas de la fumigation.....358

PARTIE 5 – LA RESTITUTION VIRTUELLE : UN OUTIL DE RECHERCHE

I- Le recours à la restitution virtuelle en 3D 383

II- Application aux peintures de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac 388

SYNTHESE : LA DORURE, UNE PALETTE DE POINTS DE VUE

- Relation entre image et dorure. Considérations symboliques 402
- Fluorescence moléculaire et liants de la dorure 409
- Considérations sur les techniques de dorure dans le Sud-Ouest de la France.....410
- Altérations et conditions de conservation 413

BIBLIOGRAPHIE 417

ANNEXES.....445

INTRODUCTION

Problématiques

Objectifs

« La parole est d'argent mais le silence est d'or »

Jolie métaphore, transposée à la dorure ce proverbe hébreu prend ici toute son expression la plus concrète. Les dorures à la feuille d'or et d'argent étaient présentes dans nos églises médiévales. Le silence y règne sauf lors des offices où seul un léger flot de paroles se fait entendre. La présence de l'or sur le Christ semble suffire au silence. Aujourd'hui discrètes et rendues à l'état de traces, elles brillaient autrefois à la faveur de l'illusion divine. L'or scintillait à la hauteur et à l'image de Dieu, signe de la sagesse, aucune parole réelle ne semble nécessaire. A l'instar des alchimistes autour de la pierre philosophale, nous essaierons, ici, d'êtres des sages, de penser et de donner des clés à la compréhension d'une époque, d'une pensée et des actes qui ont mené à l'application de dorures sur les peintures murales médiévales.

Préambule

Depuis l'antiquité, les métaux - l'or ou, d'une manière générale, les différents matériaux et procédés qui produisent des finitions à effet métallique - contribuent, aux côtés des pigments, à l'art de la couleur en architecture, peinture ou sculpture. L'or participe à des pratiques et des codes propres à une société. Son utilisation n'est pas seulement justifiée par des considérations esthétiques qui le mettent en accord avec les couleurs (pigments) qui lui sont associées. Sa présence permet également, et surtout, d'affirmer les symboles auxquels il est attaché (richesse, pouvoir, brillance…).

Au-delà de ces considérations esthétiques ou sociales, la mise en œuvre technique de ces décors permet de comprendre les intentions des commanditaires, les effets recherchés et les moyens engagés. Les études de vestiges de dorures impliquent donc que les aspects physiques, chimiques et techniques soient aussi pris en compte. Ils sont nécessaires pour explorer les relations existant entre, d'une part, les matériaux et techniques de la dorure en peinture murale et, d'autre part, dans une perspective historique, les contraintes (architecturales, économiques…) liées au site et les fonctions sociales de cet élément de décor (esthétique, symbolique, de prestige).

Aujourd'hui, rares sont les exemples de sites où la feuille métallique est restée en place sur des peintures murales. On n'en observe plus, en général, que des « fantômes ». Ces décors, apposés sur un enduit peint assujetti aux aléas des conditions de conservation du bâtiment et de son environnement, sont devenus fragiles et leur état d'altération est souvent très avancé. Leur observation *in situ* étant difficile, ils passent souvent inaperçus dans la vision globale que nous avons des peintures. Ces éléments de décors ont donc souvent été ignorés. Seule une détection des traces de dorure par des méthodes spécifiques permet d'orienter l'échantillonnage des restes infimes de décors métalliques. Ces micro échantillons, si petits soient-ils, sont nécessaires et suffisants pour retrouver la technique d'application et identifier s'il s'agit de dorure à la feuille d'or, d'argent ou d'étain. Au-delà, ils expliquent des choix (de matériaux, de techniques) susceptibles d'éclairer les historiens d'art sur l'importance de certains personnages ou, d'une manière générale, l'interprétation iconographique. Ce type d'information est également essentiel pour les restaurateurs afin d'orienter leurs méthodes d'intervention.

Précisons que dans les peintures et sculptures, la feuille d'or présente de nombreux usages à l'époque médiévale, « la technique de la dorure » est utilisée, développée et associée à diverses formes et motifs décoratifs. Nous avons pris le parti, ici, d'insister sur la dorure à la feuille d'or, d'argent et d'étain, rencontrées le plus fréquemment dans la peinture médiévale dans le Sud-Ouest mais d'autres techniques existent et seront précisées.

***

La dorure ? … Avant tout une question de vocabulaire !

Petite histoire entre moi, mon sujet et les autres :

Parler de son sujet de thèse, c'est se confronter aux questionnements et aux réactions des autres. C'est mettre toutes les chances de son côté pour captiver les gens, montrer l'intérêt de son sujet et argumenter sans relâche pour prouver que toute recherche mérite salaire !

Mes débuts dans le monde de la recherche sur la dorure ont été… intéressants et décisifs. J'ai d'abord connu l'incompréhension, les regards perplexes et déconcertés de mes interlocuteurs - *comprenez : mais sur quoi travaille-t-elle vraiment ? Travailler sur la dorure alors qu'on ne la voit même plus ?!* Ces remarques ne m'ont pas démoralisée et je ne me suis pas laissée abattre, bien au contraire, une lutte perpétuelle a commencé pour convaincre les gens de l'intérêt de mes recherches.

Je souhaite vous faire partager « mon expérience de terrain », les réactions des gens et leurs impressions lorsque nous avons parlé de la dorure.

Il m'a paru primordial de débuter ce travail en faisant une petite enquête auprès du grand public et de spécialistes sur la définition du terme *dorure.* J'ai vite compris que la signification de ce mot n'était ni claire, ni assez précise pour en comprendre toutes les subtilités. Chacun se fait sa propre définition et véhicule dans son imaginaire des images avec des dorures qui lui sont propres.

Dans l'esprit des gens, le terme *dorure* évoque seulement l'or, les autres métaux étant écartés d'office. Si l'on s'en tient à son étymologie, effectivement on traite de l'or mais nous verrons que le terme peut regrouper un certain nombre de techniques. Lorsque l'on me demande sur quoi porte mon travail de recherche, je réponds : « sur la dorure et la fausse dorure dans les peintures murales médiévales ». J'observe leur réaction et tout de suite, leur pensée est fixée sur les retables italiens dorés ou à l'art baroque. Des images de sculptures et de retables dorés de haut en bas envahissent leurs esprits. Instantanément, je remarque une réaction physique et une grimace s'esquisse. Je me sens presque obligée d'argumenter et de leur apporter immédiatement un éclairage sur le type d'œuvre d'art dont je parle :
« Mon travail porte plutôt sur les peintures murales des églises et des châteaux où certains détails sont dorés comme l'auréole du Christ, les étoiles du fond des scènes, les tuniques des personnages importants agrémentées de motifs dorés…, ce sont, en général, des décors discrets et peu étendus ».

Là encore, je m'amuse à observer leur attitude : un air pensif, un sourire se dessine. Reprenant leurs esprits, ils ajoutent que, pour eux, la dorure n'apparaissait que tardivement, plutôt à partir du XVIIIe siècle… ils semblent gênés.
En réalité, ils n'ont jamais ou rarement vu ce type de dorure. Aussitôt, je les rassure et précise que :
« Ces types de décors ont souvent disparu et qu'on n'en observe que des traces aujourd'hui… à la condition d'avoir un œil averti et un bon échafaudage ! » Ouf, ils peuvent enfin déculpabiliser.

Au vu de la rareté et la méconnaissance de ce type de décor, on me demande souvent : « Mais alors pourquoi avez-vous choisi de travailler sur ce sujet s'il est si difficile de rencontrer de la dorure ? »
Ma réponse est simple : « si tout le monde connaissait ce type de décor il n'y aurait aucun intérêt à construire un projet de recherche sur ce sujet ! »

C'est presque tout naturellement, qu'au fil de mes enquêtes, de mes rendez-vous et de cette quête de la dorure disparue, que l'on me surnomma *Aurélie, la chercheuse d'or !* J'endosse ce surnom volontiers (mon prénom étant déjà prédestiné) et je dis « oui à l'or, mais qui plus est, dans les peintures murales médiévales ! »

Une fois que les bases sont établies et que l'on parle de la même chose, viennent les questions plus techniques : « mais la dorure c'est vraiment de l'or ? », « C'est quoi la fausse dorure ? » … autant de termes à définir. Je poursuis mes explications sur la fausse dorure :

« En général les artistes utilisaient, par exemple, la feuille d'étain en la recouvrant d'une couche de vernis afin de lui donner l'aspect de l'or… ».

Maintenant en confiance, les questions plus concrètes se multiplient, leur curiosité est atteinte, c'est gagné ! Les notions de « faussaires » ou d'économie des matériaux les plus chers se discutent alors. Ils prennent peu à peu conscience de l'intérêt de mon étude et veulent en savoir plus…

Sémantique de la dorure :

L'étymologie peut tout d'abord apporter des informations intéressantes. L'origine latine du mot et son emploi dans le temps, montre que le mot « or », *aurum,* vient de *deaurare,* dérivé de *aurare* (dorer). Le terme, à proprement parler, apparaît au XIIe siècle. En France au XIIIe et au XIVe siècle, les doreurs ou « aureurs » ne constituent qu'une spécialité à l'intérieur du métier d'orfèvre. C'est au XVIe siècle que la profession se distingue de celle des bijoutiers-joailliers.

Le terme *dorure* peut avoir plusieurs significations. Suivant le dictionnaire, on ne retrouve pas la même définition.

Pour citer quelques exemples, dans le dictionnaire universel Larousse, on lit :

- *n.f. = 1- Action, art de dorer, ex : un orfèvre qui pratique la dorure sur bois.*
- *Revêtement d'or ; couche dorée, ex : la dorure des lambris.*
- *(Surtout au pluriel) : ornement doré et clinquant : un officier couvert de dorure.*

Quand on se rapporte au verbe « dorer », on trouve :

- *Recouvrir d'or ou d'un substrat ayant l'aspect de l'or*
- *Litt. : donner une teinte dorée à, ex : le soleil a doré sa peau*
- *Verbe intransitif : prendre une teinte dorée : le poulet commence à dorer*

Le sens usuel de la *dorure* est, malheureusement et par abus de langage, employée pour évoquer tout décor (en feuille, peinture ou poudre) d'aspect métallique, brillant et le plus souvent de la couleur de l'or. Mais on le retrouve aussi utilisé pour parler de l'étain, de l'argent, du laiton… Il va même jusqu'à englober la technique en général quels que soient le métal, le support et les matériaux employés.

Chacun s'approprie ce terme en fonction de sa spécialité, de ses matériaux et ses supports sans préciser clairement son point de vue et sa définition. La dorure est employée de la même manière et ce, peu importe le support (verre, pierre, bois, métal...). A la lecture il est donc difficile de savoir si l'on parle de dorure à l'or ou à tout autre métal. Mais également, si le métal est appliqué en feuille ou en paillettes.

Les différents sens du mot *dorure* sont donc essentiellement basés sur l'esthétique (tout ce qui brille, ce qui a un éclat métallique et ce qui a la couleur de l'or) et sur la technique (dépend du support, des métaux employés et de leur forme (poudres, feuilles…) et des procédés de dorure, …).

Enfin, la définition de *dorure* peut être liée aux métiers ou aux corporations (historiens d'art, historiens des techniques, métallurgistes, orfèvres, relieurs, doreurs…). Certains auteurs se sont attachés à définir leurs propres termes.

Arminjon et Billinoff (1998), historiens des techniques, donnent leur définition de la dorure :

- *Couche d'or appliquée sur un objet en métal. Procédés pour effectuer une dorure très variés : à la feuille, au mercure, au trempé, au poussé, électrolytique en fonction de l'époque et de l'évolution des techniques.*

Au sein même des définitions d'experts, des nuances techniques voire des contresens sont palpables.
Au regard des détails livrés dans les recettes des traités anciens, chaque terme est propre à l'auteur, à sa connaissance et à son expérience. Pour les mêmes termes nous n'avons pas forcément la même description. Pour citer quelques exemples, **l'or parti** pour certains auteurs (Perrault, 1992) correspond au **zwischgold** (feuille d'or collée sur une feuille d'argent ou d'étain) ; pour d'autres (Théophile, XIIe s) cela correspond à **l'*oro di meta***, l'or de moitié c'est-à-dire un alliage composé d'or et d'un autre métal (or de 12 carats + argent, par exemple).
Ce même problème de terminologie se pose pour la **dorure à la cire**. Une boule de cire sert à coller le motif doré (étoile, par exemple) sur la paroi. Il ne s'agit pas là d'une technique à proprement parler de dorure puisque la cire n'est pas employée comme mordant de la feuille métallique mais elle va jouer un rôle dans sa tenue et son modelé.
Il en est de même pour la **dorure en poudre**. Dans les traités on trouve la description de la dorure à la poudre et la **dorure à la coquille**. Dans les deux cas, l'or est réduit en poudre et lié avec un liant organique protéinique de type colle animale. S'agit-il réellement de deux techniques de dorure différentes ?

Dans la pratique des peintures, le terme *dorure* est donc un mot générique qui englobe un certain nombre de techniques et de matériaux. D'après sa terminologie latine, il devrait seulement être employé pour les dorures à la feuille d'or. Mais en général, dans le cadre de l'étude des peintures, il est employé pour toute application métallique (en feuille ou en poudre).
Dans cette étude, nous préciserons dans chaque cas, de quel type de métal il s'agit pour ne pas perdre le lecteur, on parlera de dorure à la feuille d'or, de dorure à la feuille d'étain, de dorure à la feuille d'argent… L'expression *décor métallique* semble également adaptée dans un cadre général, davantage s'il est associé au type de métal : « décor métallique à la feuille d'or » … Nous nous attacherons à préciser les choses à l'instar de nos collègues allemands qui ont un vocabulaire très précis et très diversifié pour décrire chaque dorure (dorure à la colle…) (Nadolny, 2006).

Sémiotique visuelle de la dorure :

La dorure peut également trouver un sens dans sa perception visuelle. Nous l'avons vu, chacun s'en fait une image inconsciente et perçoit ce type de décor à sa manière. Il existe une relation entre l'image et la perception de cette image. La lumière éclaire et donne de l'éclat à la zone dorée, l'œil reçoit cette information et, chacun, l'interprète à sa façon, selon ses connaissances. La dorure, perçue comme un stimulus, pourra parler d'elle-même. Son application sur l'auréole du Christ, par exemple, n'est pas anodine et révèle la présence divine à toute personne avertie. C'est ainsi que la dorure à la feuille d'or a pu être utilisé pour donner l'illusion divine sur les peintures murales.

Un autre terme est utilisé : « la **fausse dorure** » quand on considère que l'aspect escompté était d'imiter l'or en appliquant, par exemple, un vernis jaune sur une feuille d'étain pour lui donner l'aspect de l'or.

Illusion ou tromperie ?

Réelle volonté de l'artiste de tromper l'observateur ou de donner l'illusion d'une dorure à l'or quand il n'a pas d'or ? Par souci d'économie, le métal précieux peut être substitué par un autre en lui appliquant un vernis jaune qui lui donnera l'aspect doré. Certains auteurs parlent aussi de « **pseudo-dorure** » pour indiquer la même chose.

Dans le terme « fausse » dorure on entend, avec notre culture, faire un faux, tromper le commanditaire ou le spectateur, recevoir un salaire pour réaliser une dorure à la feuille d'or en utilisant de l'étain et en usant de recettes empiriques afin de lui donner un aspect doré. Malgré la « tromperie » technique, le spectateur de l'œuvre percevra la couleur de l'or et fera référence au divin, à la matérialisation de l'immatériel, la définition même des icônes.

On ne sait pas vraiment si l'intention, à l'époque médiévale, était de tromper le commanditaire (hypothèse peu probable étant donné qu'il fournissait lui-même les matières premières à l'atelier) ou si, par souci d'économie, l'étain ou l'argent étaient utilisés pour imiter l'or, mais on peut lire dans les traités de recettes anciennes :

« De la manière de colorier les feuilles d'étain en sorte qu'elles apparaissent dorées et qu'on puisse s'en servir quand on n'a pas d'or ». Chap. XXVI. Théophile. Il s'agirait plutôt ici d'un problème d'approvisionnement en or ou pour des raisons économiques.

Il ne faut pas omettre totalement les raisons techniques. Le maniement de la feuille d'étain est plus facile et permet, peut-être, de donner plus de relief à la zone à dorer.

Pour résumer, ces informations nous amènent à nous demander si l'essentiel est le matériau utilisé ou l'effet produit !

Genèse d'une problématique particulière : l'étude de la dorure en peinture murale médiévale

Dans une peinture murale, les dorures participent à la décoration d'un édifice, au même titre que les vitraux, les carreaux de pavement, les céramiques, les tableaux, les sculptures ou les objets liturgiques. Nous avons aujourd'hui perdu un certain nombre d'informations concernant ces ambiances colorées. Heureusement, un certain nombre de personnes (historiens, restaurateurs, voyageurs, architectes, moines, artistes…) ont œuvré à toutes les époques pour décrire, noter, relever, conserver et faire perdurer les traditions techniques et l'état de conservation de ces décors muraux.

Ainsi, on peut, aujourd'hui, mieux imaginer la décoration et apprécier le choix des couleurs, des thèmes représentés. Ces informations sont précieuses et participent à une meilleure connaissance de la société médiévale.

La possibilité, aujourd'hui, de pouvoir étudier ces décors vient de cette tradition de conserver le patrimoine pour les générations futures. Cette notion de conservation est récente et son histoire tumultueuse. Avec la création des Monuments Historiques et le Service des Monuments Historiques en 1837 avec Ludovic Vitet et Prosper Mérimée la notion de conservation va s'imposer et devenir une nécessité nationale afin de préserver les témoins monumentaux du passé. Ils vont s'intéresser aux monuments, aux sites remarquables, de toutes les époques, de toute importance, ou de tout propriétaire. Une documentation va ainsi se constituer : plans, relevés, campagnes photographiques et notes. Le rôle des inspecteurs des Monuments Historiques consiste à recenser et à alerter les autorités, les clergés, les maires… sur l'état de dégradation et de conservation des édifices afin de les protéger et les sauvegarder rapidement. Vitet écrit au ministre Guizot : " *Les maires, les curés, les fabriciens et surtout les Conseils municipaux me donnent bien du mal. Impossible de leur faire entendre raison et, si vous ne m'armez d'un bout d'article de loi, d'ici à dix ans il n'y aura plus un monument en France,*

ils seront tous ou détruits ou badigeonnés… " Pour certains édifices en péril (Vézelay), il va demander un classement en tant que " *monuments nationaux* " afin d'espérer le sauvegarder.

Mérimée est très sensible à un aspect de l'architecture médiévale que l'historiographie et la restauration du XXe siècle ont le plus souvent négligé, à savoir la polychromie. En 1845, il prend l'initiative de publier un album de relevés de peintures murales. Il sillonne la France et dessine les décors qui sont encore conservés afin d'en garder une trace. Le premier recueil, principalement consacré à Saint-Savin-Sur-Gartempe, marque un progrès décisif : le relevé n'est plus la simple caution d'une disparition prévisible voire programmée des peintures mais devient, au contraire, l'instrument d'une politique de conservation et restauration. Ces relevés font le lien entre mémoire et avenir, notamment avec l'implication de plus en plus notable du service des Monuments Historiques. Dans les églises de France, « le dévoilement de la couleur » devient une cause naturelle (Dulau *et al*., 2004).

« On ne comprend pas le Moyen-âge, on se fait l'idée la plus mesquine et la plus fausse de ces créations d'architecture et de sculpture si dans sa pensée on ne les rêve pas couvertes du haut en bas de couleurs et de dorure » (Ludovic Vitet, 1831, 1er inspecteur des Monuments Historiques).

Selon Mérimée, les peintures murales disparaissent très vite, puisqu'il considère qu'entre 1834 et 1838, un tiers des peintures découvertes a déjà disparu par vandalisme, mauvais état de conservation de l'édifice, restaurations inadaptées, nouvelles constructions architecturales ou affectations inadaptées de l'édifice (armée, grange à foin…). On peut alors se demander si paradoxalement la découverte et la destruction ne sont pas liées. Un grand nombre de peintures ont été badigeonnées, parfois à plusieurs reprises, et pourtant, ce sont celles-ci qui aujourd'hui sont les mieux conservées ! Le badigeon a pu, dans certains cas, protéger les couches picturales et préserver certains décors de leur destruction. La mise au jour de peintures recouvertes d'enduits engendre de nouveau processus d'altérations avec l'air extérieur, la lumière, la pollution, le développement de micro-organismes… si des mesures d'urgence de restauration, de conservation et de prévention ne sont pas mises en place rapidement, par faute de moyens.

La conservation du XIXe siècle prônait le classement des édifices et la mise au jour de tout décor peint. Mais s'est vite posé le problème des moyens humains, économiques et techniques nécessaires pour préserver par la suite ces peintures.

Ce grand travail comprend l'étape de relevé qui pose des problèmes d'éthique, à savoir, le degré d'interprétation que chaque peintre a introduit pour retranscrire la réalité. On demandait aux peintres de copier les peintures murales en précisant les lacunes, les accidents de surface, voire les repeints et aux restaurateurs de compléter les décors lacunaires afin de restituer une cohérence picturale dont l'évaluation était laissée à sa seule discrétion ! Si le relevé se voulait précis et respectueux de l'état de conservation, à un instant précis, des décors peints, le restaurateur pouvait compléter à sa guise les lacunes. Il est donc difficile aujourd'hui d'évaluer l'authenticité et le nombre de peintures réellement datées de l'époque médiévale. Seule l'existence d'un relevé précis de ces décors avant restauration aide à cette compréhension et différenciation, le relevé prend alors une valeur archéologique et scientifique.

Au début du XXe siècle, en Espagne notamment, afin de conserver au maximum les peintures murales d'édifices en voie de destruction, on a procédé à la dépose d'enduits peints afin de les conserver dans des musées. Mais détacher une peinture de son environnement climatique, de son support, de son contexte engendre bien d'autres problèmes de conservation, à l'époque insoupçonnés. Après Mérimée, ce sont Paul Deschamps et Marc Thibout qui se sont attelés à cette rude tâche de

conservation par le relevé de ces peintures murales. Malheureusement, ce type de document reste rare et exceptionnel et toutes les peintures n'ont pas été répertoriées. De plus, chaque jour, de nouvelles peintures sont mises au jour et dévoilées et on peut déplorer qu'elles ne fassent pas systématiquement l'objet d'un relevé précis.

Ce type de relevés et d'études reste malgré tout une source d'informations non négligeable lorsqu'aujourd'hui on reprend l'étude d'un édifice, d'une peinture murale. Une telle entreprise est difficile mais la redécouverte de la palette d'origine, de la présence de dorures, de l'interprétation iconographique et l'organisation des thèmes en sont facilités. Différencier les zones d'origine des repeints postérieurs parait alors plus simple.

Peu de peintures murales présentant des dorures ont été relevées dans le sud-ouest de la France mais nous savons aujourd'hui que la plupart des églises étaient peintes autant à l'intérieur qu'à l'extérieur et que la dorure était souvent présente. C'est pourquoi l'étude présente prend toute son importance dans la compréhension de ces décors peints, de ces motifs ajoutés à la peinture murale pour donner des reflets métalliques. Nous espérons redonner couleur et éclat aux peintures murales qui nous paraissent aujourd'hui bien pâles !

Actuellement, le classement aux Monuments Historiques est verrouillé. La tendance générale est de prendre en considération un maximum de paramètres (microclimat, modifications architecturales, éclairage, restaurations…) afin d'apporter les meilleures conditions de conservation aux peintures murales et de les préserver dans leur édifice d'origine. Les communautés locales ont un rôle essentiel à jouer dans la préservation de leur patrimoine. Le devenir des peintures leur appartient, à travers la conservation de leurs églises.

L'étude des peintures murales médiévales peut être abordée aujourd'hui, selon différents points de vue. Depuis 2005, les projets sur l'étude des peintures et pigments, au sein du Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie, se sont succédés[1]. Différents sites ont été étudiés, principalement dans le sud-ouest de la France et le nord de l'Espagne. Pour chaque cas, nous avons tenté de définir un champ d'étude et des problématiques différentes, adaptées au site qui vont bien au-delà de la seule connaissance des matériaux employés. La plupart des travaux ont également fait l'objet d'une collaboration avec différents acteurs (restaurateurs, historiens d'art) afin de confronter les idées.

Les peintures murales conservées dans des églises, des maisons ou des châteaux ont leur propre histoire et soulèvent leurs propres questionnements.

L'analyse de peintures murales intervient, dans de nombreux cas, pour répondre à des questions d'historiens d'art afin d'éviter les contresens dans leur interprétation iconographique (exemple du *forgeron nègre* du château de Bannes (Dordogne, XVIe s.) où sa carnation noire était blanche ou rosée à l'origine, Daniel *et al*., 2010).

[1] « Validité et limites de méthodes non destructives pour l'examen et l'analyse des peintures murales », programme interrégional Aquitaine et Midi-Pyrénées (2005-2006).
« Chimie, technologie et évolution de la peinture architecturale dans les zones de montagne : Conservation et mise en valeur », programme de la Communauté de Travail des Pyrénées (2006-2007).
« Matériaux de construction : datation, caractérisation, évolution », programme Pluri-Formation (2007-2010).
« Les ressources naturelles dans le patrimoine architectonique des zones de montagne. Exploitation, utilisation, analyse et mise en valeur », programme de la Communauté de Travail des Pyrénées (2010-2012).

L'identification des produits ou pigments aide également la restauration pour dissocier les matériaux médiévaux des repeints dus à une restauration. Les restaurations et les dérestaurations que subissent les peintures au cours du temps sont nombreuses et comme le souligne Mérimée, pas toujours respectueuse de l'œuvre. " *Les réparateurs sont peut-être aussi dangereux que les destructeurs* ". A Saint-Macaire, par exemple, les peintures médiévales ont été restaurées en 1825 par un peintre verrier nommé Sandré. Indéniablement, les principes éthiques actuels de la restauration amènent à juger cette restauration abusive et détournée par l'imagination de Sandré. Mais ôter cette restauration pour retrouver les peintures médiévales ne pourrait s'envisager sans une identification matérielle des différents pigments et une différenciation attestée (Branzakova, 2008 ; Doucet-Barraud, 2009).

La question de l'échantillonnage est primordiale, notamment, afin de faire la part entre les produits de la restauration et les matériaux originaux médiévaux. Leur différenciation n'est pas toujours évidente et les aspects souvent trompeurs. Nous sommes parfois étonnés par la qualité et la quantité apparente des peintures et la réalité de leur état de conservation, beaucoup moins encourageante. La part due à une restauration peut s'avérer être bien supérieure à la part d'origine. Il est donc très difficile, sans monter sur un échafaudage de quinze mètres de haut, de faire la part des décors anciens des repeints. Grâce à la technique du *tratteggio* (petits traits parallèles), on peut facilement combler les lacunes et simuler des peintures médiévales (église de Saint-Aventin, XIIe s., Haute-Garonne). Le problème lié au choix de traitement des anciennes restaurations est non négligeable dans la conservation des peintures. Dans les années 60 des traitements irréversibles comme l'usage des colles polyvinyliques étaient employées. Les conséquences actuelles de l'emploi de ces colles sont catastrophiques. Les couches picturales s'enroulent sur elles-mêmes, se décollent et le processus de dégradation des décors en est accéléré. L'identification des pigments anciens et de ceux employés pour la restauration s'avère nécessaire pour le restaurateur afin qu'il oriente ses choix de traitement (Mounier, 2007). Notre intervention est alors déterminante.

Dans certains cas, la provenance et la circulation des matières premières peuvent être abordées afin de mieux comprendre les modes d'approvisionnement.

Les édifices ont subi de nombreuses modifications architecturales et utilisations qui n'ont pas toujours favorisé des conditions de conservation idéales. Ces décors présentent souvent des altérations de pigments, des décollements, le développement de sels ou de micro-organismes qui fragilisent les enduits et accélèrent leur disparition. Parfois, une intervention trop tardive engendre la perte inévitable d'une partie des décors et l'étude du microclimat est incontournable afin de comprendre cet état.

Les imagiers pensaient les décors colorés dont l'organisation globale était réfléchie. Le choix des couleurs et les effets recherchés étaient souvent en lien avec la lumière du jour qui, au fil des heures, change et passe à travers les ouvertures, les vitraux et va apporter de l'éclat, une vision tout à fait différente selon le moment de la journée. Autant de données que nous avons totalement perdues aujourd'hui. La restitution virtuelle des décors offre la possibilité de simuler les éclairages en fonction des modifications architecturales subies. On pourrait alors retrouver l'ambiance des lieux, redonner aux peintures couleurs et décors perdus, éclats métalliques des dorures et richesse. Des premiers tests réalisés dans le cadre d'un projet de la Communauté de travail des Pyrénées sur les peintures murales de l'église de Vals sont encourageants (Daniel, Mora, 2007). Le programme de recherche Gunzo rejoint ces questions d'ambiance pour l'église de Cluny (Stéphanie Castandet, thèse en codirection avec Nicolas Reveyron, Pr. d'histoire de l'art et archéologie du Moyen-âge, université Lyon 2 et Françoise Bechtel, Pr. d'histoire de l'art et archéologie, université Bordeaux 3).

A travers l'étude de nombreux sites nous avons ainsi pu acquérir de l'expérience en matière de peintures murales, mais des observations de terrain et des résultats d'analyses restaient pourtant non élucidées. A Moissac (XIIe s., Tarn-et-Garonne), par exemple, des fluorescences jaunes ont été observées grâce à une caméra multispectrale sur les auréoles des personnages importants. Ces auréoles paraissaient avoir été réalisées selon une technique différente des peintures. L'échantillonnage et les analyses dans cette zone ont montré la présence de blanc de plomb posée sur une couche d'ocre jaune avec de l'étain à la surface. Sur d'autres sites, des fluorescences similaires étaient visibles sur des personnages importants. Dans un premier temps, nous n'arrivions pas à expliquer ces résultats d'analyses. Pourtant ces fluorescences orientaient notre échantillonnage et, à chaque fois, la présence de métal s'est avérée. Nous avons approfondi nos recherches bibliographiques et nous nous sommes penchés sur d'anciens rapports d'analyses. Dans les années 80, les analyses des peintures de la tour de Veyrines de Mérignac (XIIIe s., Gironde), ont montré la présence d'étain et d'argent, associés au plomb et à l'ocre rouge sur les cordes d'instruments de musique… mais ces résultats restaient non interprétés. Nous étions manifestement en présence de dorures médiévales. C'est ainsi qu'à Nogaro (XIe s., Gers), Moissac (XIIe s., Tarn-et-Garonne) et sur la façade de la cathédrale de Cahors (XIIIe s., Lot), nous avons identifié des traces d'anciennes dorures à l'or ou à l'étain. C'est à partir de ces observations et ces études de sites que ce projet de recherche est né. Des décors métalliques existaient-ils sur les peintures murales médiévales ? Ils sont difficilement détectables mais la révélation est telle qu'il fallait trouver un moyen de les identifier...

La peinture murale subit les effets du temps, les couleurs se sont affadies, certains matériaux ont pu s'altérer… et les décors métalliques ont du disparaitre. C'est ainsi que l'idée d'approfondir l'étude des dorures dans les peintures murales a vu le jour. Le C.R.P.A.A. a déposé en 2007, un projet de trois ans « Décors du bâti médiéval dans le sud-ouest : carreaux de pavement – dorures sur peinture murale » auprès de la région Aquitaine dont Ayed Ben Amara, maître de conférences à l'Université Michel de Montaigne de Bordeaux 3, en est le coordinateur. Le volet sur l'étude des carreaux de pavement a été mené par Béatrice Cicuttini dans le cadre de sa thèse de doctorat sous la direction du Pr Françoise Bechtel. L'étude des dorures s'effectue sous la direction du Pr Françoise Bechtel et de Floréal Daniel (Ingénieur de recherche au CRPAA).

L'étude de la dorure soulève de nombreuses ***problématiques*** qui peuvent se résumer ainsi :

- Quels ont été la place et le rôle de la dorure dans les peintures murales à l'époque médiévale?
- Y a-t-il un lien entre le choix des couleurs, la présence des dorures, leur localisation sur les scènes représentées et la symbolique qui leur est attachée ? Est-ce fortuit ?
- Existe-t-il une méthode non-destructive, fiable et facilement utilisable pour la détection *in situ* d'anciennes dorures sur les peintures murales ?
- Si tel est le cas, sur quelles bases physico-chimiques peut-on expliquer le phénomène mis en jeu ?
- Peut-on, à partir de restes infimes, caractériser les techniques de dorure employées, établir une relation entre technique et type de support ?
- Quelle est l'évolution des techniques de dorure au cours du temps (XIe et XVIe siècle) et dans différentes régions ?
- Quel est l'état de conservation de ces décorations ? Comment expliquer leurs altérations ?
- Quelles sont les capacités de l'informatique, de l'imagerie virtuelle, à répondre à nos questions sur l'état original des dorures et des peintures murales disparues ?

Objectifs

Afin de répondre à ces différentes questions, ce travail de recherche va s'organiser autour de cinq axes développés ci-dessous.

✠ 1 - Etat de l'art – Histoire de l'art et des techniques anciennes de dorure

Une revue bibliographique sur le sujet est un préalable pour appréhender les techniques et matériaux susceptibles d'avoir été employés et pour évaluer, à partir de travaux ponctuels réalisés sur le sujet, les méthodes les plus pertinentes pour répondre aux problématiques posées. Cet état de la question sur la dorure en peinture murale médiévale repose sur les points suivants :

- Inventaire des dorures, fausses dorures ou de leurs traces sur les peintures murales médiévales dans le sud-ouest de la France.
- Etude des relations entre le type de dorure, son emplacement et sa localisation dans les scènes iconographiques et dans l'architecture.
- Lien entre les recettes anciennes (Moine Théophile, Cennini…) et la réalité matérielle actuelle des dorures (ou de leurs traces) encore en place, en détaillant les matériaux et techniques.

✠ 2 - Méthodes analytiques pour la détection des traces de dorures anciennes. Spectrofluorimétrie appliquée à l'étude de la dégradation des liants organiques

L'unique moyen de déceler des traces de dorure est l'observation sous UV. Le phénomène de la fluorescence des liants organiques et en particulier des mixtions (liant lipidique + siccatif) employés pour coller la feuille métallique a été étudié. Il s'agissait d'évaluer la pertinence des longueurs d'onde généralement employées à cet effet et de comprendre la spécificité de la fluorescence en fonction du type de liant et de son état d'altération (vieillissement). Celui-ci dépendant de l'environnement, des matériaux employés (organiques, minéraux, métalliques) et de leur mise en œuvre. La spectrofluorimétrie sera utilisée afin d'étudier les propriétés des liants protéiniques et lipidiques employés et leur évolution au cours de vieillissements accélérés (thermo-hygrométrique, sous UV) réalisés en laboratoire sur des éprouvettes.

✠ 3 - Etudes de cas. Dorures dans les peintures murales du Sud-Ouest

Grâce à l'aide de la DRAC, d'historiens d'art et de restaurateurs, nous avons pu étudier une quinzaine de sites médiévaux dans le sud-ouest où il semblait possible de rencontrer de la dorure. La détection des traces d'anciennes dorures a été menée en faisant appel aux propriétés de fluorescence sous UV des matériaux constituant les dorures (liants organiques). C'est ainsi que des décors métalliques, dans la majorité des cas (mais pas toujours) ont été détectés et que des micro-prélèvements ont été réalisés. Leur étude en laboratoire a permis de comparer les données analytiques avec les informations bibliographiques recueillies sur la dorure. L'ensemble des données aide à la détermination des indices caractéristiques des techniques et matériaux utilisés, et à évaluer les effets recherchés (éclat, brillance) en fonction du type de métal ou de leur sous-couche. Les informations replacées dans le contexte global de la peinture ont permis de proposer une restitution (virtuelle) de l'état originel du décor.

✠ 4 - Altération et conservation des dorures

L'étude des techniques anciennes de dorure ne pouvait se dispenser de comprendre les causes d'altérations afin de suggérer les mesures de conservation préventive à prendre pour en sauvegarder les derniers vestiges. Des recréations de dorure selon les techniques anciennes ont été réalisées afin de vérifier la correspondance entre les stratigraphies obtenues à partir de prélèvements de peintures et les recettes de dorure pratiquées au Moyen-âge et décrites dans les textes anciens. Des tests de vieillissement accéléré en enceinte climatique permettront de comparer les dégradations en fonction des recettes, du type de support (en général, à la détrempe sur un support à fresque…), des types de métaux et des conditions thermo hygrométriques ambiantes dont nous savons par des relevés de longue durée, réalisés par exemple à Moissac, que les variations peuvent être très importantes et favoriser les migrations et cristallisations salines ainsi que le développement de micro-organismes,… Par ailleurs, un certain nombre de méthodes de désinfection ont été appliquées sur ces recréations de dorure pour évaluer l'impact des gaz de fumigation sur les pigments et métaux.

✠ 5 - Restitution virtuelle

L'ensemble des données recueillies ont rendu possible la restitution virtuelle 3D des peintures murales avec leurs dorures. Nous avons choisi de restituer la voûte de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac, en raison de la complexité et la diversité des changements intervenus dans le bâtiment et des conséquences, notamment environnementales, qui ont provoqué la perte des décors métalliques (et d'une partie des peintures). L'objectif de ce travail est de rendre à la chapelle les éléments perdus de son décor médiéval et de retrouver l'ambiance d'origine en éliminant les modifications apportées à l'architecture au cours des siècles. La restitution 3D intervient lorsque la restauration traditionnelle ne peut s'exercer.

Partenaires :

La diversité des questions soulevées et des méthodes employées pour y répondre exige le concours de différentes disciplines. C'est pourquoi, dans le cadre de ce projet, nous nous sommes associés à des partenaires :

- Plateforme technologique de l'Institut des sciences moléculaires (ISM) - Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5803 CNRS-Université Bordeaux1)

- Plateforme technologique ArchéoTransfert - Laboratoire Ausonius (UMR CNRS-Université Bordeaux 3)

- Historiens d'art (Cécile Voyer, Virginie Czerniak,...) UFR Histoire de l'Art et d'Archéologie de l'Université de Bordeaux 3, de Toulouse….

- Conservateurs-restaurateurs (J.M. Stouffs, D. Legrand, R. Godin, J. Laroche, F. Tollon…)

***

PARTIE 1

LA DORURE DANS LES PEINTURES MURALES MEDIEVALES UN ETAT DE L'ART

I- Lieux et fonctions des décors dorés à travers les textes

Une revue bibliographique sur la dorure est un préalable incontournable pour appréhender les techniques et matériaux susceptibles d'avoir été employés et pour évaluer, à partir de travaux ponctuels réalisés sur le sujet, les méthodes les plus pertinentes pour répondre aux problématiques posées. La dorure a subi les effets du temps : altérations, desquamations, disparition… Il est donc très difficile d'en identifier les traces *in situ* et d'appréhender l'aspect réel des décors à l'époque médiévale puisque, pour la plupart, elles ont disparu. Dans un premier temps, un inventaire des dorures, fausses dorures ou de leurs traces sur les peintures murales médiévales dans le sud-ouest, parait nécessaire afin de rendre compte de nos connaissances à travers la bibliographie et les rapports d'analyses ou de restauration.

Les sources – Monographies à propos de la dorure sur les peintures murales du grand sud de la France

Incertitudes sur les témoignages

A travers la bibliographie, nous avons tenté de recenser les sites où la dorure serait présente. Les sources sont variées. Il s'agit aux XVIIIe et XIXe siècles de descriptions d'historiens de l'art, de récits de voyageurs et plus récemment de rapports de restaurations ou d'analyses. La réalisation d'un inventaire des peintures où la dorure est présente est freinée par le manque de précision des textes. Leur lecture nous a appris à rester prudent et à vérifier qu'il s'agit bien de décors métalliques. En histoire de l'art, dans un travail iconographique et de description stylistique, il est coutumier de dire qu'un Christ, par exemple, est vêtu d'une tunique blanche galonnée d'or. A travers ce type de description, nous devions faire la différenciation entre la représentation et la réalité matérielle. Après avoir recueilli ces informations il était nécessaire de vérifier s'il s'agissait effectivement d'or en retrouvant les dossiers d'interventions, principalement des rapports de restaurateurs, en contactant notamment les protagonistes, les conservateurs, les maîtres d'ouvrages,… ou en vérifiant directement sur place. Il s'agit d'une tunique blanche peinte à la chaux et le galon d'or n'est constitué que d'une banale couche d'ocre jaune. On retrouve également de l'ocre jaune sur les auréoles ou les couronnes pour simuler l'or mais en aucun cas il s'agit réellement d'or au sens métallique même si au sens symbolique le jaune peut être rattaché à l'or. On confond la représentation avec la réalité matérielle.

Géographie - Chronologie

Dans cette étude, nous nous sommes limités géographiquement au Sud-Ouest de la France[2], sur une période allant du XIe au XVIe siècle. La question des limites chronologiques pose problème, car la dorure est un décor que l'on applique selon une technique à sec sur un décor souvent réalisé à fresque. Il est donc difficile d'affirmer sa contemporanéité avec les peintures. Elle a pu être ajoutée bien plus tard, lors de remise au goût du jour, de repeints, d'une restauration… Dans la plupart des cas présentés ici, nous considérons que la dorure date de la réalisation des peintures murales sauf si des textes ou les analyses prouvent qu'il s'agit d'une décoration ultérieure. L'étude et l'observation fine des enduits et différentes couches stratigraphiques livrent des indices sur l'homogénéité des décors et leur datation relative.

[2] Le Sud-Ouest se compose des régions Aquitaine et Midi-Pyrénées.

Etudes de cas à travers la bibliographie

Les données restent rares et peu explicites. Toutefois, certains auteurs ont tenté de recenser les décors peints dans le sud-ouest de la France pour la période qui nous intéresse (fig. 1). C'est le cas de Robert Mesuret (Mesuret, 1967) qui dénombre neuf cas de peintures murales comportant des dorures. En voici la liste :

- **Sorède (Sant Andreu de Sueda)** Pyrénées orientales, ~1400 : en haut d'une scène de crucifixion : soleil et lune de type byzantin : (or ?)
- **Garraux**, diocèse de Comminges, Haute Garonne, ~1300 : sur la voûte d'une travée, un semis d'étoiles (or ?)
- **Ciadoux**, diocèse de Comminges, Haute Garonne, milieu XVIe, face est de l'abside : sur la scène de l'Annonciation le fond est une galerie portée par des colonnes aux fûts de marbre blanc, aux chapiteaux et aux bases dorées.
- **Lagrasse**, Diocèse de Carcassonne, Languedoc, Aude, Chapelle abbatiale, XII-XIIIe : sur le mur est : traces de figures nimbées : ils sont dorés et gaufrés.
- **Toulouse**, église conventuelle des Frères Prêcheurs, Haute-Garonne, XIII-XIVe : Or sur les voussures de la voûte.
- **Bioule**, diocèse de Cahors, Tarn-et-Garonne, chapelle et salle du Château, fin XIVe : *Chapelle* : domination du bleu, rouge et or sur une esquisse tracée à l'ocre. Au sud : Annonciation, Visitation, Nativité, Adoration des bergers… A l'ouest : cheminement et adoration des mages ; massacre des innocents et fuite en Egypte. Au nord : une femme sur un âne. Au dessus, au sud : les 3 tentations du Christ ; à l'ouest : jugement devant Pilate ; au nord : Portement de croix, mise au tombeau et résurrection. *Salle du Château* : les preux à cheval peints à grandeur nature : cf. les bossettes des harnais en relief dans une sorte de mastic à base de résine : dorure ? fausse dorure ?
- **Albi**, Languedoc, siège épiscopal, église-cathédrale, face ouest, milieu XVe : sur les faces convexes des deux tours : au sud : en quatre registres sont les élus, les saints sont en tunique blanche et nimbés d'or. Peinture à tempera.
- **Albi**, Cathédrale, voûtes, chapelle, tribunes, XV-XVIe : « Toute l'église et les chapelles sont entièrement peintes et dorées en plusieurs endroits et spécialement sur la voûte, dont le fond est azuré et doré, et où plusieurs figures de l'ancien et nouveau testament sont peintes et relevées d'or ». Sur la voûte, Mérimée voyait « *d'admirables peintures qui se détachaient sur un fond d'azur et d'or* ».
- **Lafitte**, diocèse d'Agen, Lot-et-Garonne, Château de Saint-Sauveur, XVIe : peintures murales sur le manteau de la cheminée de la salle : adoration des mages, Melchior agenouillé présente une cassette d'or. Fresques sauf sur le nimbe et l'étoile.

On trouve un inventaire semblable dans le mémoire de Labouhume-Colas pour des périodes plus tardives (Labouhume-Colas, 1987) :

- **Saint-Pierre de Pervillac**, Tarn-et-Garonne, XVIe s. : sur le voûtain est : Christ en majesté, sa tunique blanche est galonnée d'or.
- **Eglise Saint-Martin de Moissac**, XVIe, détrempe : sur la paroi ouest, registre inférieur, côté ouest : anges de ¾ à la chevelure d'or. Vérifier le motif des fleurs noires sur fond d'ocre jaune côté est.

- **Saint-Pierre de Moissac,** 1ere chapelle latérale sud, fin XVe début XVIe, détrempe : 4 symboles évangélistes : aigle nimbé d'un cercle d'or ; Saint Jean a la tête nimbée d'or et St Luc a la tête nimbée d'un disque d'or.
- **Notre-Dame de Saux, Montpezat de Quercy**, XVIe, technique du lavis : Scène de l'éducation de la vierge : Sainte-Anne et la vierge enfant qui tient un livre et apprend les lettres dans la bible : ses cheveux sont dorés. Cf. également le collège apostolique.
- **Château de Bioule**, salle des Preux, XVIe, détrempe : Des cabochons ornent le harnais rouge des chevaux ?
- **Château de Piquecos**, chapelle, tour est, 1er étage, oratoire, XVIe, détrempe : Sibylle de Cumes, de profil, visage de ¾ noirci, vêtue d'une robe d'or décolletée dont les manches à crevés, sont lacées de fils d'or (présente un coquillage). Sibylle de Tibur : cheveux d'or, manches à crevés d'or, vêtement rebrodé d'or. Sibylle de Phrygie : porte une robe jaune d'or. Sibylle Européenne : cheveux dans une résille rehaussée de perles et de fils d'or.
- **Château de la Baratie à Bouloc,** chapelle, tour sud, fin XVIe début XVIIe, détrempe : Sibylle de la Baratie : la mieux conservée, robe d'or.



Figure 1 : Carte du sud-ouest de la France avec la localisation des sites référencés dans les sources monographiques cités ci-dessus. Les sites sont principalement localisés en Midi-Pyrénées.

Des ouvrages ou monographies, présentent également des études de cas. En général, les sites ont été étudiés d'un point de vue historique et certains ont fait l'objet d'une étude analytique qui, grâce aux analyses de micro-prélèvements, a permis d'identifier la dorure et la technique d'application. La rédaction et le traitement des résultats d'analyse et des rapports de restaurations deviennent plus systématiques afin de faciliter l'accès aux informations et témoigner d'une étude. Dans la majorité des cas, les rapports ne sont ni publiés, ni accessibles au grand public. Traitant de la dorure et des polychromies, un colloque s'est tenu à Amiens en 2000 sur *La couleur et la pierre. Polychromie des portails gothiques* (Vernet, Steyaert, 2002). Dans ce colloque étaient recensées les études menées par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) sur différents portails de cathédrales ayant mis en évidence la présence de dorures ou fausses dorures (tabl. 1).

Localités	Édifice	Localisation	Décors métalliques
Amiens (80)	Cathédrale	portail de la Mère-Dieu	feuille d'or sur blanc de plomb feuille d'or sur ocre rouge
		portail du Beau Dieu	feuille d'or sur (blanc de plomb + vermillon) feuille d'or sur (ocre rouge + blanc de plomb) feuille d'or sur résinate de cuivre ?
		Beau-Dieu	feuille d'or sur ocre jaune feuille d'étain sur mixtion sur azurite feuille d'or sur résinate de cuivre ? (repeint ?)
		portail de la Vierge dorée	feuille d'or sur ocre jaune + huile
Angers (49)	Cathédrale	portail ouest	feuille d'or sur feuille d'étain sur (résine + huile) sur blanc de plomb
Bourges (18)	Cathédrale	portail sud	feuille d'or sur (ocre rouge + vermillon)
Charlieu (42)	Église abbatiale	portails ouest	feuille d'or sur (ocre rouge + cire)
Clermont-Ferrand (63)	Notre-Dame du Port	portail sud	feuille d'or sur résine feuille d'argent sur laque rouge
Mimizan (40)	Ancienne église	portail ouest	feuille d'or
Paris (75)	Cathédrale	portail Sainte-Anne	feuille d'or sur (blanc de plomb + vermillon) feuille d'or sur (ocre rouge + carbonate de calcium + blanc de plomb) feuille d'or sur (ocre rouge + carbonate de calcium)
		portail de la Vierge	feuille d'or sur ocre jaune
Poitiers (86)	Église Notre-Dame-la-Grande	façade ouest	feuille d'or sur feuille d'étain sur résine végétale
Provins (77)	Église Saint-Ayoul	portail ouest	feuille d'étain sur vermillon
Reims (51)	Cathédrale	portail du cloître	feuille d'or sur couche jaune
Rouen (76)	Cathédrale	portail ouest (Saint-Jean)	feuille d'or sur (blanc de plomb + cire + résine) ?
Senlis (60)	Ancienne cathédrale	portail ouest	feuille d'or sur (blanc de plomb + vermillon + protéines) décors noirs sur or

Tableau 1 : Etudes stratigraphiques réalisées par le LRMH sur divers sites présentant des dorures (Vernet, Steyaert, 2002).

Sur ce tableau, on note qu'en extérieur, sur des portails, la dorure à la feuille d'or est la plus représentée (80%, soit 20 cas). Les feuilles d'argent (1 cas) ou d'étain (4 cas) sont très rares. Comme pour l'or, les feuilles d'étain sont posées sur une mixtion puis sur une couche colorée d'azurite ou directement sur la couche pigmentée avec du cinabre. On trouve également la technique du « *Zwischgold* », une feuille d'or collée sur une feuille d'étain.
On ne parle pas ici de cire ou de résine appliquée sur la feuille d'étain pour lui donner un aspect doré. Ces éléments organiques ont pu être fragilisés par les intempéries et ont disparu.

Il est donc très difficile, aujourd'hui, de retrouver des traces de « dorure » et les analyses n'apportent pas assez d'informations encore pour pouvoir facilement en préciser la technique d'application. Les principales analyses effectuées et publiées concernent des dorures d'extérieur d'édifices. Il serait très intéressant de pouvoir comparer les techniques de dorure en fonction de leur localisation dans un même édifice. Les analyses ont porté principalement sur des cathédrales des grandes villes et le risque est de penser que la dorure est exclusivement réservée à ce type d'édifices prestigieux.

Plus d'une trentaine de sites, relevés dans la littérature, présenteraient de la dorure. Une quinzaine sont attestés sur des portails de cathédrales, parfois par des analyses à l'appui. Une douzaine d'églises ou chapelles présentent de la dorure pour seulement quatre chapelles de châteaux. Nous pouvons nous demander si cet état des lieux est représentatif de la réalité matérielle de la dorure. Les châteaux étant privés, on peut imaginer que bien d'autres renferment de la dorure sur leurs peintures. Les cathédrales semblent avoir été dotées d'attentions décoratives particulières, cet inventaire nous apprend que la plupart des portails de ces édifices devaient avoir de la dorure. Les églises et chapelles relevées présentent également ce type de décor métallique et un inventaire très précis, dans chaque ville et chaque village, pourrait en révéler encore davantage.

Les sources - Rapports d'analyse et de restaurations menées dans le Sud-Ouest :

Les rapports d'analyse et de restauration peuvent être également des sources intéressantes d'informations. La plupart des exemples présentés ci-dessous ont fait l'objet de travaux et de mémoire de master menés au CRPAA, au LRMH ou dans des laboratoires privés avec qui travaillent les restaurateurs (tableau 2). Ces travaux dont la plupart n'ont pas été publiés, mériteraient une lecture critique. A travers leur lecture, on apprend simplement qu'une feuille d'or, d'étain ou d'argent était présente. Les résultats sont livrés bruts, sans véritable interprétation ou explication quant à leur relation avec le motif doré ou leur localisation dans la scène ou dans l'édifice.

Sur des échantillons provenant du **clocher porche de Mimizan (Landes, XIIIe s.)**, seul vestige d'une ancienne abbaye bénédictine datée du XIIIe siècle, le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques a réalisé des analyses sur les polychromies du christ en gloire. Deux types de dorures ont été identifiées : à la feuille d'or sur le manteau, barbe et cheveux du christ et à l'étain sur des motifs losangés de sa tunique et sur des étoiles du fond bleu de la scène. Des observations sous UV et sur coupes stratigraphiques ont révélé une fluorescence sur la couche d'adhésif de la feuille d'étain. L'analyse du liant a permis d'identifier un mélange de cire, résine et huile (Skowron, 2003).

Les analyses faites sur les peintures murales de la **tour de Veyrines à Mérignac (Gironde, XIVe s.)** (Rafaillac-Desfosse, 1987) suggèrent également la présence d'une dorure. Les peintures murales sont localisées sur la voûte du rez-de-chaussée de la tour. Elles représentent un Christ en Majesté, entouré d'anges musiciens aux visages devenus noirs. Ils tiennent des instruments de musique facilement identifiables (luth, psaltérion, harpe, rebec, trompette, cithare, timbale, chalémie, tambourin). Des prélèvements réalisés par le CRPAA en 1987 sur l'ange musicien jouant du luth présentent des résultats intéressants. Sur le luth de couleur orangé-brun, les résultats obtenus par des analyses élémentaires par spectrométrie de rayons X couplée au microscope électronique à balayage (MEB/EDS) indiquent la présence de plomb et argent. Sur le manche du luth trois éléments sont détectés : le fer, le plomb et l'argent. Enfin, sur la manche gauche de la robe de l'ange au luth de couleur brun-rouge, le fer et l'argent sont encore présents. Par la présence de ces trois éléments, on peut émettre l'hypothèse de la présence d'une ancienne dorure à la feuille d'argent. En effet, le fer est certainement à l'origine de la couleur brun-rouge que l'on observe et pourrait s'apparenter à une ocre rouge qui constituerait le bol nécessaire à l'application d'une feuille d'or. La présence de plomb peut venir du blanc de plomb mais aussi d'un agent siccatif utilisé en association à un liant lipidique pour réduire son temps de séchage. Ce mélange constitue une couche collante qui permet de faire adhérer la feuille métallique qui serait ici une feuille d'argent. La présence de dorure à la feuille d'argent sur les

instruments de musique (sur les cordes plus précisément) est une hypothèse tout à fait justifiable en faisant référence à la musique céleste offerte à Dieu.

Dans une lettre dorée dans le cartouche sur la hotte de la cheminée de la **maison Lambert à Périgueux**, les analyses ont montré qu'une feuille d'or a été appliquée sur une couche (noire) de magnétite (Fe_3O_4). Dans ce cas, l'identification du liant serait nécessaire pour pouvoir dire quelle technique a été employée (Goutenègre, 1987).

Les rapports de restauration sont également une source d'informations. Avant toute intervention, les restaurateurs prélèvent généralement dans les pigments médiévaux, les altérations qui peuvent leur poser des problèmes d'interprétation. Une trace des matériaux anciens est ainsi conservée pour éviter que les produits de restauration n'affectent les résultats d'analyse.

La restauration réalisée par Jean-Marc Stouffs sur les peintures murales de **l'église Notre-Dame-du-Taur à Toulouse** (Haute-Garonne, XIIIe s.) achevée en décembre 2004 a donné lieu à des analyses (Stouffs, 2004). Le fond des peintures représentant la généalogie de Jacob est peint *a fresco (traces visibles des giornates et pontates permettant l'organisation de l'avancée du travail)* et est parsemé d'étoiles dorées à la feuille d'or à l'origine, ainsi que les couronnes des personnages travaillées *a secco*.

Les peintures monumentales de la **chapelle Sainte-Anne de l'église paroissiale de Saint-Ybars** (Haute-Garonne, fin XIVe s.) présentent, sur les scènes de l'enfance de la Vierge notamment, des auréoles de saints incisées à la truelle dans le mortier frais, ornées de rayons également incisés et dorés[3].

En France, la plupart des cathédrales revêtaient des décors peints plus ou moins riches. La présence de dorures et de pigments onéreux est assez fréquente. Des monographies sont consacrées à certains décors comme les peintures murales de la cathédrale du **Puy-en-Velay** (Grandjean, Magne, 2005). La dorure est à la fois présente sur les peintures du porche occidental, à l'extérieur, à l'intérieur et dans la salle capitulaire de l'édifice. Dans le porche occidental, sur l'archange Saint-Michel et les évêques qui l'encadrent, les couleurs sont vives. Les rouges et bleus sont associés à l'or des nimbes.
Sur le tympan sud, dans la scène de transfiguration, le christ irradie Moïse et Elie, Saint Pierre, Saint Jacques et Saint Jean sont nimbés d'or et sont peints sur un fond bleu. Sur le tympan nord, la Vierge représentée entre Isaïe et Jean-Baptiste le Précurseur sont aussi nimbés d'or. Pour ajouter des reflets et jeux de lumières, des cabochons sont incrustés dans le trône de Marie. Dans l'ancienne salle capitulaire, la scène de la crucifixion est encadrée d'or et les personnages portent un nimbe doré. Ce type de décor apporte de la préciosité qui fait référence à un modèle de mosaïque byzantin. Les alvéoles sont creusées dans le mortier frais des nimbes dans le but d'imiter le jeu de lumière sur l'or et de suggérer la technique des cabochons.

L'étude plus précise des dorures du transept nord de la cathédrale du Puy montre que la technique de la dorure varie sur un site et sur une même scène. Le liant est soit un mélange de cire-colophane, soit de la chaux. La feuille d'étain est également employée. Elle est colorée par l'application d'un vernis ou sert de support à une feuille d'or. Elle est utilisée principalement pour des motifs répétitifs prédécoupés comme les cabochons ou les étoiles. Ces motifs étaient ensuite fixés sur le mur à l'aide d'un mélange oléo-résineux : huile de lin, résine, blanc de plomb et vert-de-gris. La dorure est souvent associée au lapis-lazuli (Grandjean, Magne, 2005).

[3] Restaurées par Hervé Langlois, restaurateur dans le grand sud-ouest (Auvergne, Limousin, Aquitaine, Midi-Pyrénées, Poitou-Charentes)

Comme dans beaucoup d'autres exemples, la dorure est localisée sur les auréoles, les bordures des manteaux des personnages importants, sur les étoiles qui parsèment le ciel. Plus rarement on trouve des éléments modelés en relief et dorés comme c'est le cas de la technique du *brocart appliqué*[4]*, des motifs peints sur or mat*[4]*, des motifs à sgraffito*[4] ou des *pastiglia*[4]. Ces exemples décoratifs emploient la feuille d'or et montrent toute la diversité et la richesse de l'utilisation de l'or dans les peintures ou sculptures médiévales. Ils seront développés dans la partie sur la technique de la dorure de ce travail de recherche.

Les exemples d'application de brocarts ou dorures sur sculptures ou retables sont nombreux. Quelques uns sont recensés dans un ouvrage issu d'un colloque organisé en 2001 par le musée du Louvre « Retables brabançons des XVe et XVIe siècles ». Ce collectif montre particulièrement l'apport des études pluridisciplinaires (historien d'art, physiciens, chimistes..) à la connaissance des polychromies des retables des Pays-Bas. Les retables médiévaux en pierre sont peu fréquents mais ils ont existé, aux côtés des retables en bois ou ivoire. Pour la plupart, ils ont été cachés postérieurement par des retables plus volumineux, couverts d'or. Peu à peu, ils sont mis au jour. C'est ainsi qu'un retable en pierre **de l'église d'Audignon** (Landes, XVe s.), situé dans l'abside centrale, a été découvert derrière un retable du XVIIIe siècle doré et polychromé. Il présente des restes de personnages placés sous des architectures typiques de l'art gothique de style perpendiculaire anglais (Gaborit, 2002), une copie fidèle du retable en albâtre de la cathédrale Lincoln (XIIe s.). Il serait le cadeau d'un occupant anglais de la Guerre de Cent ans.

De la dorure serait également présente sur le retable en pierre du XVIIe siècle de **l'église Sainte-Eulalie à Bordeaux**, identifiée lors de la restauration effectuée par Rosalie Godin. Ceci est moins étonnant car on se rapproche de la tradition moderne de dorer abondamment les retables. Aucune analyse n'a encore été réalisée mais, dans le cadre de ce travail, la communication orale a souvent donné des indices permettant d'identifier les sites à dorures.

C'est également le cas du portail extérieur de **l'église de Saint-Seurin de Bordeaux** où la restauratrice pense que de la dorure aurait été employée. L'étude est en cours et nous attendons le rapport préliminaire et la restauration pour confirmer ces hypothèses.

[4] *Brocart appliqué* : technique de peinture en relief qui utilise l'or et l'étain afin d'imiter le tissu.
Sgraffito : motif délicat gratté sur la peinture déposée sur ou sous la feuille d'or.
Motifs peints sur or mat : on ajoute des tracés avec un glacis sur une dorure à l'or.
Pastiglia : décoration en relief dorée, souvent en stuc.

Sites	Datation	Département	Localisation
Eglise de Sorde l'Abbaye	XIe	Landes	Sous enduit XIXe Auréoles ?
Chapelle de Moissac	Fin XIIe	Tarn-et-Garonne	Auréoles du christ et des symboles évangéliques
Eglise de Nogaro	XIIe	Gers	Voûte en berceau, absidiole sud, « ciel » étoilé
Chapelle abbatiale de Lagrasse	XII-XIIIe	Aude	Mur Est, figures aux nimbes dorés et gaufrés
Cathédrale de Cahors	Fin XIIIe	Lot	Façade de la cathédrale sur les voussures et le linteau
Clocher-Porche de Mimizan	XIIIe	Landes	Manteau du Christ, cheveux et barbe ; manteau et fond bleu
Eglise Notre Dame du Taur, Toulouse	XIIIe	Garonne	Etoiles et couronnes des personnages, scène de la généalogie de Jacob
Bloc couvent des Cordeliers d'Oloron-Sainte-Marie	XIII - XIVe	Béarn	Vierge, frises des côtés
Eglise des Frères Prêcheurs, Toulouse	XIII-XIVe	Garonne	Sur les voussures de la voûte
Cathédrale Saint André de Bordeaux	XIVe	Gironde	Chapelle Sainte Anne : Peintures d'Arnaud de Puylehaut Peintures de Pons de Pommiers
Eglise de Garraux	~1300	Haute Garonne	Voûte d'une travée semis d'étoiles
Eglise Saint-Sauveur de Saint-Macaire	XIVe	Gironde	Scène de l'Apocalypse, cul-de-four de l'abside centrale
Tour Veyrines, Mérignac	XIVe	Gironde	Voûte de la tour, scène des anges musiciens, sur le luth
Chapelle Château de Bioule	XIVe	Tarn-et-Garonne	Scène vie du Christ
Eglise Saint-Ybars, chapelle Ste-Anne	Fin XIVe	Haute-Garonne	Scène de l'Enfance de la Vierge : auréoles des saints ornés de rayons incisés et dorés
Eglise d'Audignon	XVe	Landes	Retable en pierre, abside centrale
Eglise Saint-André de Sorède	~1400	Pyrénées orientales	Soleil et lune autour de la crucifixion
Château de La Roque, Meyrals	XVe	Dordogne	Auréole du Christ Auréole de la vierge
Eglise cathédrale d'Albi	Mi XV XV-XVIe	Languedoc	Sur les tours : saints en tuniques blanches et nimbes d'or Sur les voûtes, chapelle et tribunes ; figures de l'ancien et du nouveau testament
Eglise Saint-Pierre de Moissac	Fin XVe – début XVIe	Tarn-et-Garonne	Symboles évangélistes nimbés d'or
Chapelle Saint-Exupère de Blagnac	Fin XVe – début XVIe	Haute-Garonne	Brocart des vêtements, auréoles des évêques

Chapelle profonde cathédrale de Cahors	XVIe	Lot	Niche Est, brocart Couronnement de la Vierge
Château de Montaigne	XVIe	Dordogne	Tour de Montaigne, cheminée de la chambre
Château de Saint-Sauveur à Lafitte	XVIe	Lot-et-Garonne	Sur manteau de la cheminée : adoration des mages : Melchior offre cassette d'or
Salle Château de Bioule	XVIe	Tarn-et-Garonne	Harnais chevaux des Preux
Eglise de Ciadoux	Milieu XVIe	Haute-Garonne	Face Est de l'abside : Annonciation chapiteaux et bases de colonnes
Eglise Saint-Pierre de Pervillac	XVIe	Tarn-et-Garonne	Voûtain Est : Christ en Majesté portant une tunique blanche galonnée d'or
Eglise Saint-Martin de Moissac	XVIe	Tarn-et-Garonne	Anges à la chevelure d'or + motif de fleurs noires : étain ?
Eglise ND de Saux, Montpezat de Quercy	XVIe	Tarn-et-Garonne	Scène de l'éducation de la Vierge : ses cheveux sont dorés
Château de Piquecos, chapelle	XVIe	Tarn-et-Garonne	Sibylle de Cumes, de Tibur, de Phrygie et Européenne : robes dorées, fils d'or sur les manches, cheveux d'or
Château de la Baratie, chapelle	XVIe - XVIIe	Tarn-et-Garonne	Sibylle de la Baratie : robe dorée
Château de Cadillac, cheminées	XVIIe	Gironde	Sur les cheminées monumentales
Eglise Saint-Eulalie de Bordeaux	XVIIe	Gironde	Sur le retable en pierre
Eglise Saint-Seurin de Bordeaux	XVIIe	Gironde	Portail extérieur

Tableau 2 : Quelques exemples de sites répertoriés selon leur ordre d'apparition chronologique présentant des dorures sur les peintures murales dans le sud-ouest ; certains d'entre eux ont fait l'objet de monographies ou d'analyses scientifiques menées par le CRPAA ou le LRMH.

1. « Cartographie » de la dorure en peinture murale

Répartition géographique de peintures murales comportant des dorures

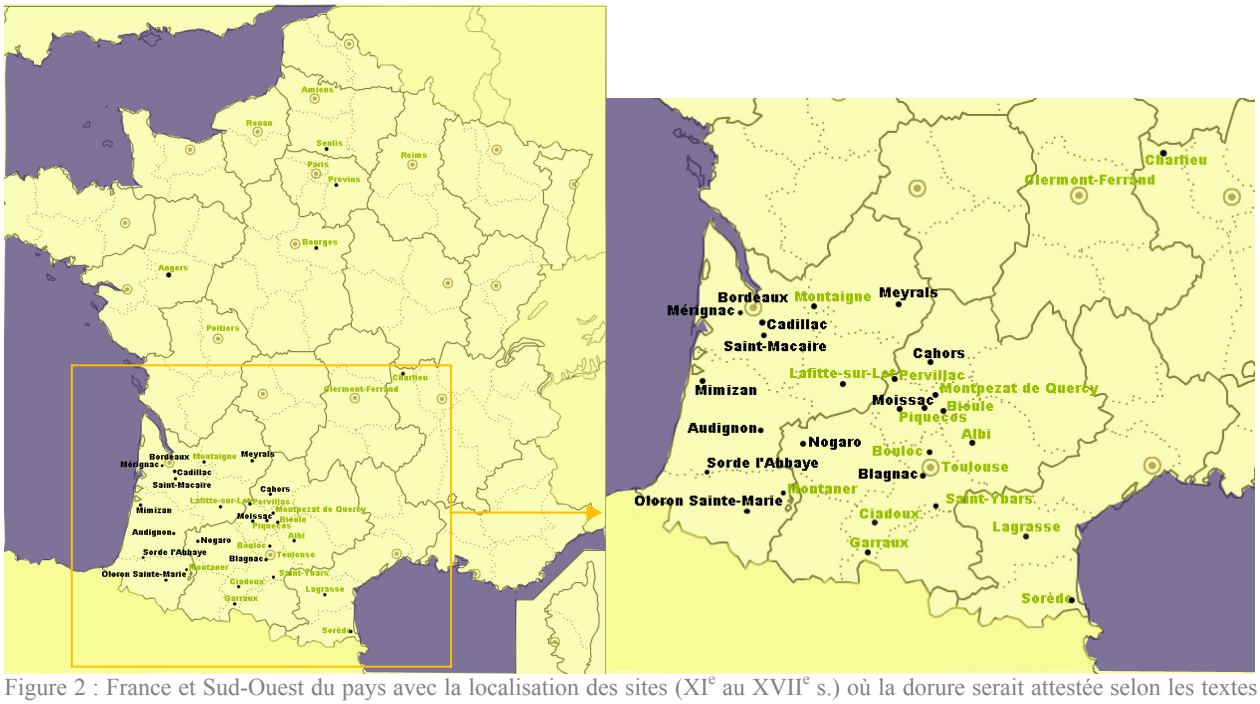


Figure 2 : France et Sud-Ouest du pays avec la localisation des sites (XI[e] au XVII[e] s.) où la dorure serait attestée selon les textes (en vert) et les sites que nous avons pu recenser et qui seront étudiés dans ce mémoire (en noir).

A partir des informations recueillies dans la bibliographie, de rapports de restauration et d'analyse, nous avons dressé une carte « inventaire », qui illustre la présence de dorure dans les peintures murales dans le quart sud-ouest de la France (fig. 2)[5].

Cette première approche de recensement des sites où la dorure est présente montre que les décors métalliques ne sont pas rares dans les peintures murales. La répartition de la dorure montre que toutes les grandes cathédrales, localisées dans les grandes villes de France (Angers, Paris, Amiens, Poitiers…) ont des décors peints et dorés. Très souvent, la dorure se localise en extérieur, sur la façade principale, ou sur le portail d'entrée (Cahors, Mimizan...).

En intérieur, la dorure est localisée dans le chevet, dans l'abside principale ou sur les personnages importants, comme le saint ou la sainte à qui est dédiée l'église ou l'abside (absidiole sud à Nogaro ou à Sorde-l'Abbaye). On retrouve également de riches décors comportant de la dorure dans les chapelles privées des abbés (Moissac, Lagrasse) ou les oratoires ou chapelles des seigneurs dans leurs châteaux. Ceci est accentué au début de la Renaissance où les chapelles et oratoires se couvrent de peintures et d'éléments dorés (château de Montaigne, de Bioule, de Meyrals, de Piquecos…).

La dorure à la feuille d'or est la plus représentée. On la trouve le plus souvent associée à d'autres types de dorures. La dorure à la feuille d'étain est également très représentée. L'étain a pu être employé pour sa couleur et donner l'aspect de l'argent ou bien recouvert d'un vernis jaune pour lui donner un aspect doré. La dorure à la feuille d'argent semble être la moins utilisée, probablement en raison des mauvaises qualités de conservation de ce métal.

[5] Les sites représentés en vert sont cités par les textes comme ayant des décors peints et dorés.

D'après cet inventaire, on peut noter que le type de dorure est employé et choisi pour renforcer les aspects symboliques et iconographiques, par souci de réalisme, pour des raisons économiques ou de conservation. Les soleils, étoiles, auréoles ou nimbes ont trait aux astres. Ils sont souvent couverts de dorure à la feuille d'or (Sorède, Garraux, Nogaro, Lagrasse…). Certains personnages sont mis en valeur par la dorure : le Christ (Nogaro, Pervillac) ou la Vierge (Oloron-Sainte-Marie) ; les évangélistes ou leurs symboles (Saint-Jean et Saint-Luc à Moissac). La dorure peut également être appliquée sur des représentations de natures mortes, d'objets, d'attributs (château de Montaigne, Saint-Macaire) ou sur des thèmes plus décoratifs : les décors floraux (cathédrale Saint-Etienne de Cahors).

En règle générale, les sites qui présentent de la dorure sont des lieux importants, leur statut leur confère une certaine richesse (une chapelle réservée à un abbé, un lieu de pèlerinage, le château d'un riche seigneur…).

La présence de dorure peut s'expliquer par l'histoire de la fondation, du type d'édifice (église, cathédrale, chapelle) et des rattachements des édifices à une congrégation (bénédictine, collégiale, paroissiale). Le prestige de l'édifice ou une communauté active, riche et créatrice pourrait expliquer l'existence de ce type de décors. Cette piste est restée infructueuse en raison de la trop grande diversité de sites. Pour n'en citer que quelques uns : le clocher-porche de Mimizan, l'église de Sorde l'Abbaye ou l'abbaye de Charlieu sont d'anciennes abbayes bénédictines ; les églises d'Audignon, de Saint-Macaire et de Saint-Ybars sont paroissiales ; Oloron-Sainte-Marie, un ancien couvent de Cordeliers ; Saint-Nicolas de Nogaro et l'église de Clermont-Ferrand des églises collégiales ; Saint-Etienne de Cahors, Saint-André de Bordeaux, Sainte-Cécile d'Albi des cathédrales… Leur fonction et leur ordre ne permettent pas de faire un lien direct avec la présence ou non de dorure.

Certains sont localisés sur les routes des quatre principales voies de pèlerinage vers Saint-Jacques de Compostelle (fig. 3). Sorde l'Abbaye, Mimizan et Bordeaux sont situés sur la voie Turonensis. Moissac et Cahors se situent sur la voie Podiensis, la plus fréquentée dès le XIIe siècle car les régions qu'elle traverse sont les plus peuplées et les villes d'accueil suffisamment vastes et riches pour accueillir les foules et émerveiller les fidèles avec de précieuses reliques. Oloron-Sainte-Marie, Toulouse, Albi… sont sur la voie Tolosana et la présence de décors riches dans ces sites peut trouver son explication par le passage pour la période médiévale. La population, les ateliers, les commerçants prenaient les routes de pèlerinage vers Saint-Jacques de Compostelle. Les marchandises et les idées circulaient énormément par ces voies. C'est une véritable aubaine financière pour les villes détenant la relique d'un saint, comme c'est le cas de l'église Saint-Seurin de Bordeaux qui fut la plus visitée par les pèlerins en raison des reliques conservées dans sa crypte. Ces villes attirent les foules et doivent se développer afin de leur offrir l'accueil et l'hospitalité. Les églises, hôpitaux, couvents et abbayes accueillaient les pèlerins, leur offrent des lieux de recueillement et de repos et certaines villes ou le clergé ont pu en tirer des bénéfices.

Les quatre voies allant vers l'Espagne du nord, passent par le sud-ouest et les voies d'échanges avec l'Espagne sont renforcées et nombreuses. De plus, les voies secondaires sont abondantes et l'on peut presque dire que tout le quart sud-ouest de la France est irrigué par les voies de pèlerinage.



Figure 3 : Carte présentant les quatre voies principales de pèlerinage menant vers Saint-Jacques de Compostelle. On remarque que de nombreux sites dans le sud ouest renferment également des dorures sur leurs peintures murales, d'après wikipedia.

Dès le XVe siècle, avec les prémices de la Renaissance, la dorure se développe. Le lien qu'elle entretient avec la symbolique se distend. On la retrouve sur des zones plus grandes, sur des cheminées de salles de châteaux (Montaigne), sur les bases des chapiteaux (Ciadoux), des retables (Audignon) ou sur des personnages comme les Sibylles (Baratie, Piquecos), les sculptures, les bas ou haut reliefs.

La question de la symbolique de la dorure est une donnée importante, qui doit être développée ici pour mieux comprendre son utilisation et son rapport avec les couleurs, les scènes représentées et les thématiques iconographiques.

2. Les couleurs et l'or : un rapport étroit au service de la symbolique

- **La couleur dans l'esthétique médiévale**

La peinture peut être considérée comme l'étape d'achèvement de tout édifice civil ou religieux. Notre regard est trompé par une architecture aujourd'hui totalement dénuée de couleur alors que ces édifices étaient très colorés. C'est à la Renaissance que la peinture s'est séparée de l'architecture. La plupart des intérieurs médiévaux étaient également peints, les plus riches comme les plus pauvres. On peint des tableaux sur des fausses tentures peintes (cabinet de travail du château de Michel de Montaigne) et les caissons en bois ou les poutres des plafonds sont mis en couleurs. Des motifs floraux, des rinceaux et fleurettes revêtaient l'extérieur des maisons médiévales, on peut encore en trouver des traces sur certaines façades mais ils sont difficilement détectables. La conservation de ces ensembles est aujourd'hui exceptionnelle et nous éprouvons une grande difficulté à imaginer cette profusion de peintures. Nous nous sommes habitués à ces badigeons clairs (blancs ou beiges) qui recouvrent nos murs. Un certain nombre de peintures murales médiévales sont d'ailleurs encore conservées ou trouvées sous des enduits qui ont recouvert ou caché ces couleurs. Jugées trop agressives, trop soutenues, le changement de propriétaire ou de mode…, la palette chromatique médiévale a fini par lasser et se perdre sous les murs blancs.

La perception des couleurs et leurs « règles » d'association au Moyen-âge sont très différentes des nôtres : l'opposition des couleurs froides et des couleurs chaudes n'est pas une valeur reconnue à cette époque (le code est également différent : le bleu est considéré comme une couleur chaude au Moyen-âge (Pastoureau, 2004)). On ne mélange pas les couleurs, on les juxtapose, on les superpose (on a horreur des mélanges, signe de la folie). L'œil médiéval lit les images, les surfaces, plan par plan en partant du fond vers le premier plan.

L'homme du Moyen-âge est sensible aux couleurs. Elles sont pour lui synonymes de lumière, richesse, joie et sécurité. Des couleurs variées, superposées, sur des plans différents, constituent un système harmonieux qui valorise le support. Ce qu'on appellerait aujourd'hui « polychromie[6] » a une connotation péjorative dans le système de valeur médiéval. Pour les gens du Moyen-âge, la polychromie est la juxtaposition de plusieurs couleurs (les fous du roi, par exemple, revêtent la polychromie car sur un même tissu, les couleurs sont variées et accolées). La superposition des couleurs est un système qui valorise. « *Pour ce regard, un individu qui porte une chemise blanche, une cotte verte, un surcot rouge et un manteau bleu, n'est absolument pas revêtu d'un vêtement polychrome »* (Pastoureau, 1989). Dans la vision médiévale, cet individu sera bien habillé et l'impression qui s'en dégage sera une harmonie colorée alors que pour nous, ce sera de mauvais goût.

Pour l'église, la couleur est un enjeu théologique puisqu'elle sert souvent à classer, distribuer, hiérarchiser et créer des articulations et des systèmes. Elle pose un problème de fond lié à la physique et métaphysique de la lumière et par conséquent à la relation entre l'homme et le divin. A l'époque médiévale, la lumière est le monde sensible et la couleur est lumière.
Ces concepts posent des problèmes scientifiques, théologiques, éthiques et sociaux. L'homme du Moyen-âge devait être perturbé par ces codes couleurs et sa relation avec le divin. L'individu se retrouve face à des problèmes existentiels puisque si la couleur est lumière, elle émane de Dieu (il faut

[6] « Polychromie » : qui a plusieurs couleurs. Désigne l'ensemble des couches (préparation, couleurs, revêtements métalliques, etc.) appliquées sur la surface d'un matériau (http://www.louvre.fr/llv/glossaire).

donc l'étendre à tout l'édifice) mais si la couleur est substance matérielle, elle recouvre l'objet et elle est perçue comme un artifice à exclure (Pastoureau, 1989).
Ces principes esthétiques vont amener les peintres à faire des choix en matière de matériaux et d'organisation des plans colorés.

Entre le XIe et le XIIe siècle, les débats sur le luxe, la couleur et l'image, sont omniprésents et de première importance.

- Certains pères « chromophiles » tel que Suger et les abbés de Cluny, pensent que la couleur est clarté, chaleur et soleil, il faut donc la glorifier. *« Toutes les techniques et tous les supports, peinture, sculpture, vitraux, émaux, étoffes, pierreries, orfèvrerie sont sollicités pour faire de la basilique, un temple de la couleur ».* Suger fera reconstruire l'église abbatiale de Saint-Denis selon ces préceptes en multipliant les matières brillantes et étincelantes « *pour dissiper les ténèbres et étendre la part de lumière* » (Pastoureau, 1989). La gloire de Dieu, qu'il s'agissait ainsi de proclamer, semble justifier toutes les dépenses[7], *« Plus les choses ont de prix, plus elles doivent être consacrées au Christ »* (Davy, 1977). Autrement dit, pour Suger, la contemplation « absolu », esthétique, suscitée par les matériaux entraîne une contemplation intellectuelle et religieuse, « *on passe d'une joie esthétique à une joie mystique »*. L'image semble se fondre avec les matières précieuses employées à la confection des œuvres ou objets cultuels de l'église. Pour Suger, les images et matériaux ne sont pas simplement perçus comme une allégorie à la présence divine. Allégorie, seulement comprise par une intelligence qui doit dépasser la vision réelle et matérielle pour atteindre l'immatériel. Ce sont juste des outils qui reflètent l'au-delà et qui assurent le lien avec l'ici-bas. Lorsque Suger célèbre une messe, même s'il œuvre pour faire le lien entre le monde sensible et le monde terrestre, il célèbre volontiers l'union harmonieuse du matériel et du spirituel, à travers tous ces précieux matériaux offerts à Dieu (Bonne, 1999). Ce qui caractérise le goût chromatique médiéval c'est l'immédiateté et la simplicité. Le rapprochement des teintes vives contribue à ce goût joyeux et coloré. Puisqu'au Moyen-âge, on appelle « belles » les choses qui ont des couleurs franches. L'effet final escompté est un effet lumineux qui se produit grâce à un accord d'ensemble (Eco, 1997).

- Bernard de Clairvaux, théologien, se méfie des couleurs qu'il juge dangereuses, séduisantes, des obstacles à la piété. Il proscrit le luxe. Pour lui, la couleur est matière avant lumière, c'est une « vanitas ». Saint Bernard prône avant tout l'ouïe et non la vue. Il n'aime pas ce qui brille, ni ce qui scintille, il éprouve un sentiment de haine pour l'or. *« Vous donnez à vos églises proportions gigantesques, les décorez avec somptuosité, les faites revêtir de peintures qui détournent irrésistiblement sur elles l'attention des fidèles, et n'ont pour effet que d'empêcher le recueillement »* (Erlande-Brandenburg, 1999). Les cisterciens construiront des édifices absents de toute touche colorée. Comme le souligne Umberto Eco, *« cette richesse n'est-elle pas là pour en attirer d'autres ? (donations…) ; Les yeux sont attirés par la vue des reliques couvertes d'or, et alors les bourses s'ouvrent. On montre quelques très belles images d'un saint ou d'une sainte, et les saints sont estimés d'autant plus saints qu'ils sont mieux coloriés. Les gens se précipitent pour embrasser, ils sont invités à faire des offrandes et ils admirent ce qui est beau plus qu'ils ne vénèrent ce qui est sacré »* (Eco, 1997).

[7] Roland Recht, Histoire de l'art européen médiéval et moderne, http://www.college-de-france.fr/media/his-art/UPL9833_res0304recht.pdf

« *La couleur joue un rôle cognitif, théologique, liturgique voire emblématique. Elle est tonalité, catalyse, symbole et rituel. L'essentiel est de penser la couleur dans l'église comme un tout. L'église fonctionne comme une machine complexe dont la lumière et la couleur sont les entreprises principales, les fluides opératoires »* (Pastoureau, 1989). Les couleurs et les matières s'associent pour ne former plus qu'un ensemble, une ambiance colorée, une ambiance lumineuse. Les couleurs s'animent, s'allument et s'éteignent au fil de la course du soleil à travers les ouvertures. La lumière transperce les vitraux colorés puis se réfléchit sur les couleurs des murs peints, fait étinceler les dorures, les mobiliers et objets liturgiques, les reliquaires, caresse les tissus, puis se perd dans les sols recouverts de carreaux de pavement glaçurés… Le fidèle est plongé dans un univers chargé de couleurs et de présence divine. Les couleurs sont en perpétuelle transformation et vibrations de tonalité. Elles articulent l'espace et le temps, expriment les rythmes et des accents, distinguent les acteurs et les lieux. A partir du XIIe siècle, il n'y a pas de culte sans couleur (Pastoureau, 1999). Les couleurs, dorures et autres riches décors ne pouvaient être perçus si les architectes n'avaient pas pensé et réfléchi l'architecture. Le traitement architectural de la lumière est l'un des apports le plus manifeste à l'époque romane afin d'assurer à la fois un bon éclairage et de la spiritualité. Les édifices étaient conçus pour laisser entrer la lumière dans les intérieurs. Les moines et architectes ont eu une grande réflexion sur les contraintes posées par les couvertures de pierres des murs et la lumière. Ils ont ménagé des baies afin d'inonder les nefs de lumière. Dans les petits édifices, bien souvent, tout l'apport de lumière est concentré dans le chœur, là où la spiritualité est la plus forte. « *Il s'agit d'une véritable mise en scène de la lumière ; le déambulatoire à chapelle rayonnante en est la réussite la plus magistrale* » N. Reveyron (2002). Ces aménagements créent un éclairage continu qui illumine les couleurs et décors à reflets métalliques. L'éclairage joue donc un rôle non négligeable dans la perception des décors colorés des édifices.

Les couleurs ne sont pas seulement réservées à l'ornementation des édifices, elles participent également à la liturgie à travers leur symbolique, leur localisation, les décors peints et les étoffes portées lors de la célébration du culte. Régine Pernoud a également étudié les couleurs du Moyen-âge et donne sa description des peintures qui sont *« une forme de culture dont la Bible était la base, et l'Image, l'expression »* (Pernoud, 1987). L'image prend le dessus sur les lettres. On parlait bien de « Bible des illettrés » à propos des fresques romanes. On entendait que ce langage de l'image pouvait être lu et compris directement par une foule de gens qui n'avaient pas suivi un enseignement à l'école.

Au XIIIe siècle, par exemple, le blanc représente la pureté, c'est pourquoi on le revêt pour fêter les anges, la Vierge ainsi que pour de nombreuses célébrations : Noël, l'Epiphanie, le Jeudi Saint… Le rouge est le sang du christ. Il est réservé pour fêter les apôtres, les martyrs, la pentecôte… Le noir sera préféré pour les enterrements, le temps de l'avent, la fête des Innocents (Pastoureau, 1989). Le blanc des badigeons de chaux blanche permet d'unifier les surfaces et offre une luminance maximale qui accentue la réflectance du bâti. La qualité de la surface blanchie magnifie l'éclairement de l'édifice et les rayons lumineux réfléchis illuminent l'architecture médiévale (Reveyron, 2011b).

Dans les icônes orthodoxes, l'or symbolise la présence divine, la gloire, la lumière spirituelle. L'or n'est pas considéré comme une couleur mais faisant partie d'un autre ordre d'existence. Aux XVIIIe et XIXe siècles, on assiste à la décadence de l'or dans les icônes, notamment dans les icônes Russes. Il ne sera plus qu'utilisé sur les lignes principales des vêtements alors qu'il revêtait les auréoles, les fonds, les arbres… (Hart A., 2007).

A l'époque médiévale, on privilégie la couleur, on use de superpositions colorées, vives et franches, ce qu'aujourd'hui on tolère difficilement. On multiplie les couleurs en revêtant l'église du sol (carreaux estampés, faïences) au plafond (vitraux, peintures, retables, icônes…) de décorations. Outre la multiplication et la juxtaposition des couleurs, les matériaux au service du sacré ont leurs propres propriétés comme la pureté, l'inaltérabilité, la brillance ou la matité, le poli… ce qui offre une palette d'effets très riche (Bonne, 1999).

- **Cohabitation de l'or et des couleurs**

Temple de la couleur, l'église est aussi temple de l'or et ce, dès l'époque paléochrétienne. A l'intérieur de l'église, l'or entretient des rapports étroits avec les couleurs. Il est à la fois matière, lumière et couleur. Mais aussi chaleur, poids, densité. Dans l'esprit général, l'or, par sa rareté, suscite le rêve, la magie et le mystérieux. Il est signe de richesse, de beauté, de pureté, il donne l'illusion de la présence divine. Seules les pierres précieuses lui sont supérieures à l'époque médiévale. Avec les couleurs et la lumière du jour, il favorise une ambiance spirituelle. Il ajoute de l'importance aux décors. Les décors dorés suscitent alors des reflets et contrastes de réflectance entre la matité des enduits et la brillance des feuilles métalliques ou verroteries inclus dans les peintures. Ces jeux de réflexion de la lumière sur les éléments inclus ou dorés donnent aux édifices une dimension cosmique (Reveyron, 2011a).

L'étude étymologique du terme « or » nous éclaire. En allemand, or se traduit par « gold », mot germanique formé sur la racine « *gelb* » qui signifie jaune. Le mot latin « *aurum* » insiste en revanche sur la brillance (*ausum)* de l'or. L'étymologie nous révèle donc les deux premières qualités de l'or, les plus évidentes : la couleur jaune et l'aspect brillant qui le caractérisent.

L'or est souvent associé aux pierres précieuses et on leur confère facilement un rôle de médiateur entre le monde d'en haut et le celui d'en bas par leur jeu de couleurs et d'éclats. L'emploi de l'or a une fonction artistique, esthétique (il harmonise les couleurs, réchauffe les rouges, met en valeur les bleus) mais aussi politique (signe de richesse, de puissance, d'autorité) et liturgique (on l'utilise pour la confection des objets qui participent à la messe : ciboires, ostensoirs, encensoirs).

Mais l'or pose des problèmes d'éthique, au même sens que les couleurs :
- Si l'or est conçu comme lumière, il participe à l'échange avec le divin : c'est le bon or. Il incarne la lumière qui réunit toutes les couleurs et qui dépasse par son éclat toutes les autres (Collectif, 2004).
- Si l'or est matière, il exprime la richesse, le luxe, la cupidité, c'est alors une « *vanitas* » (Pastoureau, 1989).

Evolution de cette cohabitation

Au XIIe siècle, l'or est autorisé pour simuler une broderie, avec la lumière, il donne du brillant aux décors ou pour les nimbes des personnages importants. Il est rarement utilisé comme fond à un décor en peinture murale. En revanche, sur les enluminures, il peut être appliqué comme fond d'une scène. Notons que le terme enluminure vient du latin *« illuminare »* qui signifie embellir, mettre en lumière, éclairer. L'emploi de l'or s'explique donc facilement. Les principales couleurs sont le jaune, le rouge, le vert et le bleu. Le blanc est employé pour rehausser les figures et le noir pour cerner les différents éléments.

Au XIIIe siècle, ce sont des couleurs franches qui dominent : le bleu et le rouge. L'or est employé en abondance sur les vêtements puis devient moins fréquent à la fin du XIIIe siècle. Les peintures monumentales apparaissent bien pâles par rapport aux vitraux colorés de tons d'une grande intensité. Pourtant, les artistes qui peignent les sujets tentent de donner un brillant et des tons supérieurs pour rivaliser avec les vitraux. La présence d'or sur de larges surfaces force les peintres à changer leur gamme de tons. L'or propose de multiples reflets, clairs, très vifs ou éclatants, des demi-teintes et des ombres de grande profondeur. La chaleur qu'il dégage ne s'harmonise pas avec toutes les couleurs. C'est pourquoi on lui associe plutôt des tons vifs : le bleu et le rouge.

Au XIVe siècle, l'or semble se faire plus rare, les couleurs pâlissent, le dessin l'emporte sur la couleur. Le XIVe siècle est marqué par la guerre de Cent ans et la crise économique doit se faire sentir. La circulation des marchandises et le déplacement des ateliers itinérants ont du être rendus difficiles et dangereux.

Dès le XVe siècle, un réel effort est accordé au modelé, le réalisme des sujets traités est recherché, parfois une perspective linéaire est légèrement esquissée. L'or se mêle aux vêtements, cheveux, détails et accessoires. Il se décline en relief, en brocart appliqué. On peint des motifs sur l'or mat ou on réalise des motifs *a sgraffito*. Son emploi s'intensifie sur les retables en bois ou pierre aux côtés des polychromies.
L'or est employé sur les voûtes, sur les nervures et chapiteaux, sur des colonnettes, des feuillages et toujours en plusieurs couches pour donner du relief. Le bleu et le rouge lui sont, la plupart du temps, associés. Il rehausse les vêtements, simule des broderies, des liserés sur les manches, les manteaux. Il constitue les cheveux ou la barbe du Christ ou de certains saints.

Evolution en lien avec la symbolique de l'or

L'or n'a pas été seulement employé sur des objets ou formes qui représentent l'irréel, le divin. En intensifiant son usage, le lien qu'il entretenait avec la symbolique se distend. Dès le début du XVe siècle, de nouveaux procédés et applications de l'or prennent forme. La technique du brocart appliqué[8] se développe du XVe au XVIe siècle dans la sculpture (quelques exemples sur des peintures sont connus également), surtout dans le nord de l'Europe. Le brocart appliqué peut être utilisé dans le fond des scènes pour imiter les tentures. On en trouve un exemple à la collégiale Notre-Dame au Puy-Notre-Dame où le fond d'une scène imite un riche tissu de brocart d'or orné de motifs à la grenade et fleurs de chardons, à la manière d'un drap d'honneur. Dans la chapelle du château de Montreuil-Bellay en Anjou également, le brocart est localisé dans le fond des figures de Sainte Catherine, Sainte Marguerite, Saint Adrien et Sainte Barbe. Le brocart appliqué permet de donner du relief et s'approcher au plus près de la texture d'un tissu. Il simule la richesse des vêtements, le côté fastueux du costume au XVe siècle (Leduc-Gueye, 2007).
A travers l'étude de l'évolution de l'utilisation de l'or dans les peintures murales, il apparait clairement qu'au début de l'époque médiévale, l'or n'est utilisé que sur de petites zones pour donner l'illusion de la présence divine et que le lien avec la symbolique auquel il est attaché est très fort. Avec

[8] Brocart appliqué : il s'agit d'un motif en léger relief, obtenus par moulage, puis appliqué sur une sculpture pour imiter des broderies ou des soieries brochées de fils en métal précieux. Le motif choisi est gravé dans du métal ou du bois. Une feuille d'étain est souvent déposée et tamponnée sur la plaque gravée afin de faciliter le démoulage. Un mélange à base de cire ou de colle protéinique chargée de craie est coulé ou appliqué dans le moule. Les fines feuilles en relief ainsi obtenues sont détachées, puis fixées, à l'aide d'un adhésif, sur la préparation ou la couche colorée. Elles sont rehaussées d'or, de couleurs ou de laque colorée. Les brocarts appliqués peuvent recouvrir entièrement une surface ou former des motifs isolés parsemés sur un fond uni (http://www.louvre.fr/llv/glossaire).

le brocart appliqué, l'or n'est plus employé pour les mêmes raisons. On l'utilise à plus grande échelle, sur de vastes zones à des fins plus prestigieuses, afin de montrer le faste et la grandeur du lieu.
A partir du XVIe siècle, l'or se « banalise » et on l'applique sur de grands zones, comme les retables. Le lien entre le support et la symbolique de l'or semble avoir changé, son emploi parait normal, automatique et plus seulement réservé à des zones importantes. Par son emploi, on ne cherche plus à donner l'illusion de la présence de Dieu ou à mettre en valeur un personnage ou un objet précis, il n'est plus porteur d'un message impalpable, immatériel.

Entre le XIIe et le XVe siècle, la couleur jaune est progressivement dévalorisée dans la sensibilité médiévale. Le jaune a mauvaise réputation et n'est pris en bonne part que s'il est identifié à l'or. Jusqu'au XIIIe siècle, l'or est souvent traduit par un pigment jaune mais au fur et à mesure, la dorure à l'or va prendre sa place (Pastoureau, 1982 ; Collectif, 2004).

La sensibilité de l'or se rapproche de celle du blanc, l'idée d'un blanc intense, d'un « super blanc ». On pourrait dire que plus blanc que le blanc, est l'or.

Le bleu intense étant dur et froid a souvent été verdi ou parsemé de semis d'or et accolé de rouge vif. L'or seul, par ses reflets métalliques, peut rétablir l'harmonie entre les tons, quand le bleu est utilisé sur une grande surface par exemple. Employé avec des tons rouges, il offre une chaleur particulière aux décors. Il devient un thème dominant des accords, un thème assez puissant pour maintenir l'harmonie entre des tons si heurtés qu'ils soient. « *Il empêche le rayonnement du bleu, il éclaircit le rouge par la chaleur extraordinaire de ses ombres ; il donne aux verts un éclat qu'ils ne pourraient avoir à côté de surfaces bleues… » (Viollet-Le-Duc, 1854)*
Selon Viollet-Le-Duc, l'emploi de l'or ne vient pas d'une vulgaire volonté de donner de la richesse à une peinture mais d'un besoin d'harmonie imposée par l'emploi du bleu sur une grande surface (Dès le XVe siècle, les voûtes se couvrent de bleu et de rouge et sont parsemées d'étoiles dorées). Son éclat jaune, brillant et métallique adoucit les tons bleus. Cette information est pleine d'intérêt puisqu'elle ajoute un élément de compréhension de l'emploi de l'or : il donne un équilibre, il joue le rôle de médiateur, de stabilisateur entre les différentes couleurs pour créer plus de puissance et une harmonie d'ensemble aux décors.

- **La place et le rôle du décor, de l'image, dans l'architecture médiévale**

Les programmes peints ou sculptés rythment l'espace de l'église (intérieur ou extérieur). Il semble exister une hiérarchisation des thèmes en fonction de leur localisation. Leur emplacement ne parait pas anodin mais réfléchi et construit (Palazzo, 2000).

Organisation des décors :

Après avoir longtemps étudié les peintures murales médiévales des églises landaises, **Jean-Pierre Suau** et **Michelle Gaborit** ont remarqué qu'il existe une certaine logique et continuité dans la disposition des thèmes iconographiques. Ceux représentés dans la nef centrale soutiennent la parole et canalisent concrètement par la vue leur enseignement, en opposant des scènes (le bien contre le mal…). Ces thèmes sont ordonnés par rapport au Christ. Cette juxtaposition et cette mise en parallèle d'images inquiétantes et apaisantes sont articulées autour de l'idée du Jugement dernier. Le thème de la résurrection, par exemple, se trouve en général au sud, du côté de la lumière. Cette disposition permet de mieux visualiser l'enseignement oral de l'église et de guider concrètement les fidèles dans leur préparation chrétienne à la gloire éternelle. Cette disposition des thèmes de chaque côté du Christ

est également régie par l'emplacement des hommes et des femmes dans l'église. A l'époque médiévale, les hommes et les femmes ne se mêlent pas pendant les offices. Du côté nord de l'église, qui correspond à la droite du Christ peint, sont les places destinées aux femmes. Les hommes s'installent dans le côté sud de l'édifice, à la gauche du Christ. Comme illustration, on peut prendre l'exemple de l'organisation des peintures murales de Saint-Aventin (XIIe s., Haute-Garonne). Le concepteur d'image ou le commanditaire a voulu montrer une bipolarité, l'équilibre entre le bien et le mal. Au nord, zone réservée aux femmes, sont représentées les scènes d'Adam et Eve, comme pour leur rappeler leur responsabilité dans le pêché originel. Ces scènes font écho à celle des élus et des damnés, lourdes conséquences du pêché ; celle d'Abel et Caïn, les enfants d'Adam et Eve, pour rappeler la généalogie. Au sud, dans la zone réservée aux hommes, des scènes de chasse, d'animaux affichent les activités masculines et mettent en avant leur virilité. Elles font écho aux scènes de la domestication, situées dans le transept. Ces peintures ont fait l'objet d'une réelle réflexion sur les thèmes et leur organisation spatiale. L'église de Saint-Aventin prône ainsi un parfait équilibre entre bien et mal, l'Eden et l'Enfer (Mounier, 2007)[9].

Cette opposition d'images positives et négatives montre également l'angoisse de la mort qui règne à la fin du Moyen-âge en raison des famines et de l'insécurité. L'homme du XIVe siècle est terrifié par le jugement dernier, et le châtiment dans l'au-delà. Il est convaincu que l'histoire de sa vie ne s'achève pas à sa mort mais que son âme sera pesée par le Juge Suprême. Les clercs sont torturés par l'obsession du péché, la crainte de perdre son âme, la hantise de la damnation éternelle (Gourevitch, 1997). C'est pourquoi, on trouve souvent les thèmes de l'Ancien et du Nouveau Testament dans les absides ; d'autres en relation avec la liturgie dans le transept, le Jugement dernier sur les revers de façades, car ils sont considérés comme des lieux de passage de l'enfer au paradis.

La vie des *saints* est un thème fréquent destiné à susciter des modèles de comportements pour les fidèles. Les saints sont représentés en posture de prière, de dévotion, dans leurs fonctions ou en position de martyr. Jusqu'au XIIIe siècle, l'architecte décide de la polychromie et de la distribution des décors dans l'édifice. « *Tout décor est image : il organise l'espace et l'environnement »* (Palazzo, 2000).

L'image a souvent été utilisée pour dénoncer les vices. Certaines images considérées aujourd'hui comme abjectes et choquantes ne l'étaient pas au haut Moyen-âge. Les églises étaient revêtues d'images pornographiques, de nus et elles ont longtemps été considérées comme des signes de fertilité, de protection mais ont vite été utilisées pour promouvoir une morale et dénoncer les vices. *« En réduisant le sexe à son pôle sensuel et érotique, l'Eglise a permis la naissance de la pornographie »* (Bartholeyns *et al.,* 2008). Ces images de nus dérangent au sein de l'espace sacré, progressivement, les corps sont « ravalés au rang d'objets de convoitise et de possession égoïste » ce qui entrainera plus tard une destruction massive de ces œuvres. Au mieux, on voilera la nudité. Au pire, on détruira des pans entiers de sculptures pour éliminer ces images.

Pour alléger cette pression morale, des thèmes profanes, plus rassurants et proches des fidèles, ornent les absidioles, les intrados… comme la représentation des travaux agricoles en fonction des mois ou des scènes de la vie quotidienne. Le travail a de fortes connotations pénibles, dévalorisantes. Travailler est synonyme de molester, tourmenter et souffrir. Ce terme vient du latin « tripalium » (trois pieux) qui désigne un instrument de torture ! Ce n'est qu'au XVIe siècle qu'on lui attribue son sens moderne (Martin, 2001). L'animal également joue un rôle important, c'est le principal miroir que Dieu

[9] *Techniques et matériaux de la peinture en relation avec la disposition, dans l'architecture, des éléments du programme iconographique »,* Colloque « El romanic de montaña : materiales, tecnicas y colores », Barcelone, 29 – 30 novembre 2007. En ligne : http://161.116.85.21/medieval

offre à l'homme. La représentation du bétail apporte un jugement positif (bœuf, cheval, agneau), il est signe d'élevage, de nourriture, du « bon pasteur ». Dans l'esprit de l'homme médiéval, le bétail fait le lien entre l'homme et Dieu (Le Goff, 2000).

Au sein des représentations, la hiérarchisation des personnages est visible. Quand on n'a pas d'or pour orner le nimbe du personnage principal, on joue sur la taille des figures ou on leur appose au pinceau des détails supplémentaires (deux traits suffisent pour le père nourricier du Christ alors que trois sont nécessaires pour la Vierge Marie et pour son fils) (Suau, Gaborit, 1998).

Fonction de l'image

Depuis une vingtaine d'années, nombreux auteurs, historiens d'art et sociologues se sont penchés sur la question des images médiévales en tentant de les replacer dans le contexte de leur époque : quel était leur rôle ? leur statut ? de quel message étaient-elles porteuses ? y a-t-il une cohérence entre les différents thèmes représentés ?

L'apport des sciences sociales est indéniable si l'on veut mieux comprendre l'individu de l'époque médiévale, ses croyances, sa façon de vivre et de penser, sa logique. On peut se demander qu'elle est la fonction des peintures des églises car, souvent, les décors sont localisés très haut ou à des endroits invisibles des fidèles. On peut y voir là, un héritage de la pensée Antique, où l'on revêtait l'ensemble des murs des temples de décors somptueux en offrande à Dieu. Les images et peintures sont peut-être là, pour elles-mêmes. Aujourd'hui, il ne nous viendrait pas à l'idée de réaliser un décor très riche pour une zone que personne ne verrait. La conception du décor a évolué et seules les sciences humaines peuvent nous aider à entrer dans une autre époque, à déchiffrer les codes d'une société et d'en donner les clés pour leur compréhension.

De longue tradition, l'image joue un rôle didactique. Elle est porteuse d'un message. Aujourd'hui, une bonne affiche publicitaire parle d'elle-même. Les couleurs, le jeu sur la taille des éléments représentés, créent une ambiance et l'on n'a pas besoin de texte ou de savoir lire pour comprendre le message, qu'il soit informatif, moralisateur ou préventif. Pour **Jacques Le Goff**, les images médiévales sont des témoins de l'activité pédagogique de l'Eglise qui sont rarement innocentes mais souvent moralisatrices, porteuses d'un message.

Jérome Baschet définit les images comme *« Bible des illettrés »,* véritable *« formule magique ».* Pourtant, l'analyse des images médiévales doit être nuancée.

Les artistes savent jouer sur les couleurs ou la hiérarchisation des personnages et des scènes pour orienter l'œil du spectateur, pour donner de l'importance à un détail, mettre l'accent sur un élément particulier.

Dans les représentations médiévales, il existe selon **J. Baschet** trois types de relations : l'équivalence, la hiérarchie et l'opposition pour montrer la connexion entre les différents thèmes et la relation entre les figures. C'est ainsi que l'on peut définir une série de couples de signifiants, unis par une relation hiérarchique par exemple : Dieu et l'homme, Adam et Eve, l'homme et la femme… ou par une relation d'opposition : homme/femme… La conception duelle est une configuration essentielle de l'image médiévale pour la cohésion du système.

L'art médiéval est fait d'un certain nombre d'images, de complexes d'images et rarement d'images isolées. Beaucoup de paramètres sont donc à prendre en compte pour comprendre cet art (Baschet, 1991). Pour comprendre l'image, elle doit être prise dans son ensemble et comprise dans son rapport aux autres images. Mais l'on peut se demander quelle est sa réelle fonction dans l'édifice.

Rares sont les livres ou écrits anciens qui ont traité cette question. Le seul document qui ait eu une véritable portée dans ce domaine est la lettre du pape Grégoire le Grand (590-604) à l'évêque

Serenus de Marseille. *« Réagissant précisément aux tendances iconoclastes de l'évêque, qui avait détruit des images, le pape attribue aux images peintes trois fonctions essentielles : elles rappellent l'histoire sainte, car elles racontent des faits de portée spirituelle ; elles attisent la componction des pécheurs ; enfin elles instruisent les illettrés, c'est-à-dire tous ceux qui ne connaissent pas le latin, en leur mettant sous les yeux ce que les Ecritures saintes contiennent »* (**Faure**, 2001).

Mais aujourd'hui, il faut nuancer cette fonction pédagogique de l'image religieuse médiévale pour plusieurs raisons : leur accessibilité, leur visibilité, l'initiation de chaque fidèle au décodage de ces images. Nous l'avons dit plus haut, il est vrai que les images ne sont pas toujours accessibles par les fidèles, elles peuvent être très hautes et les détails invisibles du sol. De plus, chacun n'a pas la même formation initiale et une connaissance des textes de la Bible suffisante à la compréhension de tous les messages ou morales sous-entendus à travers les représentations. « *Les hommes croient plus volontiers ce qu'on leur raconte que ce qu'ils voient »* (Davy, 1977).

Eric Palazzo évoque les questions de liturgie et de société au Moyen Age. Pour lui, les images sont là pour « faire beau » car la liturgie doit comporter des éléments esthétiques repérables. Il existe plusieurs niveaux de lecture et d'interprétation de l'image. Les peintures murales ne se comprennent pas seulement dans un rapport de fonctionnalité au moment du déroulement du culte. Mais elles participent, en quelque sorte, à la messe.

Idoles

L'iconographie doit faire place à l'analyse du « pouvoir des images », Jérôme Baschet confronte les notions d'images et d'idoles : les images chrétiennes ne sont-elles pas de nouvelles idoles qui viennent se substituer à celles des païens ?

Au XIIIe siècle, on note un intérêt accru pour l'idolâtrie intégrée dans des cycles de vices et de vertus, facilement reconnaissables par des traits caractéristiques : la nudité, les surfaces dorées, la gestualité. « Images et idoles s'opposent comme deux contraires mais se reflètent comme dans un miroir ». Les formes nouvelles du culte des images suscitent des soupçons d'idolâtrie. Au XIIIe siècle, un goût accru pour la statuaire antique réapparaît et sa réappropriation par l'art gothique esquisse un dépassement de la question de l'idole. Le problème fondamental qui est soulevé, est le statut et les pratiques de l'image au sein du christianisme (Baschet, 1991).

L'art est inscrit dans l'histoire, tout en participant à la production de l'histoire. Les œuvres sont « des images-objets » qui participent à une dynamique des rapports sociaux et contribuent à définir la relation des hommes entre eux et de l'homme avec le monde surnaturel. Baschet souligne que l'époque médiévale présente une extrême inventivité des œuvres. Selon **Emile Mâle** *« Le Moyen-âge a conçu l'art comme un enseignement ».* Il s'appuie sur les prémices de l'époque médiévale avec le pape Grégoire le Grand qui fait des images les substituts de l'Ecriture à l'intention des illettrés. Selon **Erwin Panofsky**, il est nécessaire de concevoir entre les textes et les images des relations complexes. « On pense en images ». Si les œuvres visuelles sont des actes de pensée, les procédés formels deviennent des signifiants et participent à la production du sens en image. C'est « l'indissociabilité de la forme et du fond». Il faut les articuler, les penser l'une par rapport à l'autre. Nous en faisons d'ailleurs l'expérience tous les jours. Quand nous parlons, décrivons quelque chose ou échangeons avec quelqu'un, indéniablement, des images envahissent notre esprit et ces images aident à la compréhension. Plus notre esprit est alimenté par des images, plus la compréhension est rapide et facilitée.

Une image est faite de couleurs qui jouent un rôle important puisqu'elles ont une valeur esthétique, une signification symbolique et des types de fonctionnements proprement syntaxiques

(vêtements, fonds…). L'objectif étant de donner de la profondeur, l'illusion de plusieurs plans, une hiérarchisation entre les figures dont les vêtements sont plus ou moins ornés et travaillés. Reste une part ornementale dont la fonction décorative et esthétique concourt à la cohérence et à la puissance visuelle de l'œuvre en la rendant plus efficace.
L'œuvre ne transmet pas seulement une signification à décrypter, elle produit aussi un effet. L'effet esthétique est bien souvent un rapport de pouvoir. L'art exprime en quelque sorte le discours de l'église, la morale chrétienne. Elle peut choquer (cf les scènes pornographiques, l'expression des vices, de l'inceste… notamment sur les portails d'entrée ou les modillons sculptés sur les absides à l'extérieur), montrer le mal, le bien, des scènes de la vie…

Ces notions dépendent aussi de leur réception. Si elles sont prises dans un ensemble ou observées dans le détail, cela n'aura pas le même impact. A cet égard, l'avis des auteurs diverge. Certains prônent l'étude par séries, dans leur ensemble, d'autres s'attardent sur les détails, analysent chaque geste, chaque scène pour en déceler des messages.

Selon **Jérôme Baschet,** la sérialité des images médiévales conduit à l'étude de réseaux formés par un ensemble de thèmes iconographiques : les « hyperthèmes ». Il s'agit des motifs (constituants d'une organisation thématique) et des thèmes (jonctions de plusieurs unités structurelles). *« L'approche sérielle permet d'articuler le régulier et le fulgurant, le singulier et le général, l'inventivité et la traditionnalité »* (Baschet, 1996). Les images sont vues comme des ensembles au lieu de s'attacher à l'étude de détails (nimbe, mandorle..).

Jean Wirth, par exemple, s'est intéressé à la représentation de l'image par l'image, phénomène qui défie l'opposition entre image et réalité à l'instar d'André Chastel qui posait le problème du tableau dans le tableau. La représentation de l'image n'est pas une curiosité marginale dans l'art médiéval mais un élément fondamental qui le structure. Pour Jean Wirth, c'est à travers l'histoire du *nimbe* que se met en place la représentation médiévale de l'image. Du IIIe au VIe siècle, l'image chrétienne se développe par la transformation de l'image païenne : tableaux fictifs ornant les parois (cf peintures pompéiennes et trompe-l'œil encadrés) ; nimbes lumineux (halo doré, disques concentriques avec ou sans rayons qui évoluent vers un disque d'or placé derrière la tête des personnages). A l'époque constantinienne, il est presque devenu l'attribut exclusif de l'empereur pour être, à la fin du IVe s., réservé au Christ puis plus tard aux Saints.) ; *l'imago clipeata* (*image-bouclier*, gravure du portrait du héros victorieux sur le bouclier) ; et le nimbe rectangulaire (ce n'est pas vraiment un nimbe car la lumière en est absente mais il signifie la perfection morale du défunt). Le nimbe permet donc de distinguer les portraits de personnes illustres et vénérables.

C'est à partir des Ve et VIe siècles que se diffuse la *mandorle* qui est un signe plus spécifiquement chrétien. C'est « un *imago clipeata* qui s'allonge en ovale pour contenir tout le personnage ». En réservant le privilège de la mandorle au Christ, l'artiste introduit une distinction entre Dieu et les Saints. Dans une mandorle, si une main ou un pied sort c'est pour montrer aussi son pouvoir sur le monde extérieur (c'est souvent le cas du lion, symbole évangéliste qui sort sa patte pour manifester son action hors du monde).

C'est au XIe siècle que se met en place la représentation de l'énonciation, sous forme de banderole, de *phylactère*, exhibé par le personnage qui parle en gardant la bouche close (Wirth, 1988) (cf les peintures du logis abbatial de Moissac, Tarn-et-Garonne). J. Wirth conclut que le sacré médiéval se fonde sur « une série d'équivalences symboliques entre la nourriture, le sexe et la parole ».

L'idée que l'image peut aussi être le simple reflet d'une société est possible. A ce moment là, elle montre des scènes de la vie quotidienne, présente des codes sociaux où chaque posture et chaque scène représente une idée.

« Situer l'image médiévale comme un rouage essentiel dans un vaste mécanisme instable d'un système social ». Pour **Jean-Claude Bonne**, la notion d'art n'existe pas au Moyen-âge, pas plus qu'une esthétique. C'est pourquoi, avant de les étudier, il faut se débarrasser de nos jugements contemporains. Comment une image peut-elle être vue comme un code ? J.C. Bonne évoque le cas du nimbe, élément répertoriable, codifiable mais qui admet de multiples variations : de couleurs, de texture et de taille (Bonne, 1991). La représentation du nimbe est à la fois signe et sens.

Nous venons d'évoquer l'organisation spatiale et le rôle des thèmes iconographiques dans une église. On a vu que les images sont porteuses de messages chargés, moralisateurs et que leur emplacement est réfléchi. Pour pouvoir harmoniser et lier ces différentes scènes, les peintres usent de frises décoratives, de formes plus ornementales, géométriques pour alléger le contenu sévère de ces thèmes.

Vers de nouvelles formes

L'apparition de formes ornementales fait naître de nouvelles représentations de l'homme et du sacré. Ainsi, selon **Caroline Guibaud**, il existe plusieurs niveaux de sens et de lecture possibles en rapport avec la connaissance et la sensibilité des diverses couches sociales.

Eric Palazzo rejoint cette idée et souligne que le caractère central de la figuration dans l'art chrétien ne doit pas faire oublier l'importance de la dimension ornementale dans l'image médiévale. Les motifs géométriques ou végétaux, échos formels ou chromatiques, sont en effet essentiels à la dynamique, au rythme, au symbolisme, à la fonction de l'image.

Le passage du XIIe au XIIIe siècle est une époque charnière pour la définition de la nature des images par la science scolastique pour la multiplication des usages laïcs de l'image dans le cadre de nouvelles pratiques de dévotion. Chaque individu évolue en une époque et en un lieu donné dans un environnement d'images qui lui est propre, qu'il appréhende et interprète de façon singulière (Guibaud, 1997).

A l'époque gothique et à la Renaissance, de nombreux changements s'opèrent. Les sujets profanes se développent en prenant appui sur la tradition médiévale. On met, par exemple, en avant les qualités guerrières des commanditaires. On représente des batailles, des chevaliers (châteaux de Bioule en Dordogne et de La Brède en Gironde par exemple). On montre des scènes de chasse, de pêche (Palais des papes d'Avignon, église de Lugaut dans les Landes). Les vêtements sont beaucoup plus fastueux et comportent des éléments héraldiques. On recherche de plus en plus le rendu du volume, de la perspective, des ombres. La couleur se libère du trait du cerne et des aplats. On développe les ornementations végétales, les paysages urbains. L'intérieur des voûtes se remplit parfois d'un fond parsemé d'étoiles dorées en référence à la voûte céleste. La présence d'un faux-appareil joue un grand rôle puisqu'il est considéré comme une preuve de l'importance qui est accordée à l'art de la taille de la pierre dans tout l'occident.

Déjà à l'époque romane, il existait une similitude dans le répertoire décoratif de la peinture et de la sculpture (grecques, bâtons brisés, rubans plissés, palmettes…), il en est de même à l'époque gothique où l'évolution du vocabulaire décoratif peint suit celui de la sculpture (liserons, lierre…).

La fleur-de-lys est une forme souvent représentée. Ce motif se développe et est largement utilisé pour représenter les rois capétiens. **Colette Beaune** en propose une interprétation plutôt

mariale, en écho au lys de la vallée dont les trois pétales désignent la triple virginité. Selon **François Garnier**, la fleur-de-lys désigne le Christ dans sa double nature : humaine et divine. Elle représente donc le Verbe, Dieu incarné, l'Eglise, la rédemption, la vie éternelle et le baptême. Le sens qui s'impose est celui que tout pouvoir vient de Dieu : par exemple, on voit souvent le Christ en majesté tenant une fleur-de-lys ; Charlemagne arbore un sceptre fleurdelisé qui est le symbole du pouvoir temporel conféré par Dieu (Martin, 1996). Ce motif devient aussi un symbole royal. C'est un motif décoratif qui prend des formes très stylisées et souples. Dans certains sites (portail de la cathédrale de Cahors, XIIIe s., Lot), elles sont mêmes dorées ce qui leur confère de l'importance. C'est le parfait exemple de l'évolution d'un simple motif floral qui va s'imposer pour marquer son importance iconographique. Un autre motif, les fleurettes hexalobes, subit la même évolution. Il est appliqué au pochoir de manière très répétitive. Par exemple, on le retrouve au centre de chaque « pierre » simulée par un faux-appareil, sur des frises ou des fonds de scènes (au 6 rue Notre-Dame à Périgueux par exemple). Sur certains sites ces fleurettes sont dorées. On leur accorde donc plus d'importance (portail de la façade de la cathédrale de Cahors, XIIIe s., Lot).

Les couleurs vives associées à l'or contribuent à former des images qui à leur tour forment des ensembles qui s'articulent et s'organisent de manière construite. Qui réalise ces décors ?

- **L' « artiste », le peintre imagier, l'artisan**

Un métier

Par ce titre, nous soulevons déjà un problème : comment nommer ces personnes qui mettent en couleurs les édifices ? Ils sont peu cités dans les livres, leur statut est vague et les informations sur leur origine, leur formation et leur façon de travailler sont rares. Le terme « artiste » semble peu adapté pour l'époque romane. Il est une projection de notre culture actuelle sur une époque où ce terme n'a pas de sens. A l'époque, ce sont des artisans, des peintres ou doreurs qui mettent de la couleur sur des images, qui finissent et embellissent la réalisation architecturale, la pierre. Les conditions de « l'artisan médiéval » jusqu'au XIVe siècle ne sont pas faciles. Il ne possède pas de papier, les moyens d'éclairage artificiel sont peu puissants et chers, les incendies sont nombreux. Les commanditaires surveillent de près la création dont l'imagination reste contrainte par un canon préétabli. De plus, les artisans doivent fabriquer leurs outils de travail (ils transforment une plume d'oiseau en « crayon », les poils d'animaux sont utiles pour faire les pinceaux…) (Regond, 2004). L'organisation de l'atelier, la mobilité des peintres, leur salaire et les conditions dans lesquelles s'effectue l'approvisionnement en pigments et feuilles d'or sont autant d'autres paramètres très peu connus pour l'époque médiévale. L'architecte dirige en général tous ces hommes qui apprennent à tirer le meilleur parti des matériaux locaux (pigments, bois, moellon, pierre…). Ils font face aux contraintes matérielles tout en préservant la spiritualité des édifices à réaliser (Reveyron, 2002). Au XIIe siècle, les artisans travaillent cinq jours et demi par semaine, de l'aube à la nuit avec une heure pour déjeuner. Par conséquent, les heures de travail diffèrent suivant les saisons. En été, les artisans font des journées de 12h30 contre 8h45 en hiver. Le salaire n'est donc pas le même suivant la saison. En parallèle, ils ont beaucoup de vacances (fêtes religieuses : Noël, Pâques, Toussaint…) et arrêtent de travailler pendant les offices. On constate également beaucoup d'absentéisme, les conditions de travail restant difficiles. Les artisans sont organisés en guildes. L'apparition de l'horloge (inventée par les Chinois dès le XIe siècle) n'est que tardive en Occident (au XIVe), elle a été la première machine technique moderne. « *L'église fut obligée de donner priorité aux intérêts temporels des bourgeois au détriment des exigences de*

l'éternité ». La sonnerie régulière des cloches apporta une régularité jusque là inconnue en occident. On s'adapta vite car on comprit son intérêt majeur : *« le temps, c'est de l'argent* » (Gimpel, 2002). Les heures effectives de travail doivent être comptées et payées.

Maisons, ateliers

Dans la ville, l'artisanat et le commerce de produits de luxe s'organisent autour du chantier, de la cathédrale. C'est ainsi que les orfèvres, monétaires, forgerons, drapiers, vendeurs de soies ou d'épices, se concentrent dans le centre urbain. Les rues deviennent le théâtre d'une activité économique intense. Les artisans du métal sont au sommet de la hiérarchie des métiers : les orfèvres (dont les batteurs d'or se déclarent membres) et les monnayeurs. Les artisans se regroupent en corps de métier, en guildes, et souvent même par quartier. On y trouve les maisons des orfèvres, des monnayeurs... Par maison il faut entendre : sous le même toit, demeure, atelier et boutique.

Les métaux ont des propriétés particulières et différents procédés sont nécessaires ainsi qu'une classe d'ouvrier pour chacun d'eux. Le travail de l'or et de l'argent fait exception, deux corps de métier se dissocient entre ceux qui réduisent le métal en fil et ceux qui le réduisent en feuilles (Boileau, XIIIe). Ce sont les peintres qui étaient tenus d'appliquer l'or sur l'argent. Quand ils appliquent de l'étain sans rien dire et que l'objet finit par verdir, les ouvriers sont punis d'une forte amende car les objets sont considérés comme des contrefaçons et les ouvriers ou les peintres sont obligés de gratter leur travail et de le refaire (Boileau, XIIIe). Si l'usurpation n'est pas découverte lors de la confection, les objets sont déclarés faux et jetés au feu.

Les femmes ont également accès à ces différents métiers mais elles sont moins payées que les hommes et doivent s'acquitter de droits d'entrée pour rejoindre une guilde.

Les métiers sont organisés en trois niveaux : les maîtres, les valets et les apprentis. Les apprentis sont liés à leur maître par des contrats d'un an qu'ils ne doivent pas rompre sous peine de grosses amendes. Mais ils peuvent aussi être oraux et pour une durée très courte (à la journée…) selon le chantier, la masse de travail à effectuer et l'argent disponible. C'est ainsi que sont nées les confréries pour lutter contre le contrôle total par les patrons des embauches et des salaires (Cassagnes-Brouquet, 2008).

Peu d'informations concrètes sur ces artisans

En Espagne, cette question a été plus largement étudiée et même si les informations sont minimes, elles restent intéressantes à exploiter. Elles sont extraites des livres de comptes des grandes cathédrales. Un article publié en 2002 par **Mélissa Katz** évoque le métier de peintre en Espagne qui est organisé en guilde. Une étude a été menée sur l'église collégiale de Toro, plus précisément sur les sculptures polychromes du portail entre 1284-95. L'effet général qui se dégage est une certaine homogénéité rendue possible grâce à la polychromie. Ce rendu était certainement anticipé et prévu par les concepteurs du portail. Malgré tout, les informations sont rares et peu détaillées en comparaison avec le travail d'architecture. Plusieurs raisons sont avancées : soit l'art du peintre n'est pas reconnu, soit les décors ont été réalisés après la réalisation de l'architecture et donc ne sont pas précisés dans les comptes. Une observation fine des enduits, mortiers, couches picturales a montré pourtant que les peintures murales ont été faites dès la fin de l'édification. L'examen de la polychromie et de la sculpture indique que deux corps de métier se sont succédés.

A travers une étude fine et des observations poussées des réalisations, on peut émettre des hypothèses sur la confection d'un édifice et ses différentes étapes (construction, décoration…) mais souvent, les données tirées des livres de comptes ou registres des églises, s'arrêtent à l'architecture,

voire à la sculpture. Y sont notés les conditions d'approvisionnement de la pierre, les coûts, l'avancée des travaux mais aucune information précise sur la décoration. Bien souvent, la peinture murale est conçue comme une finition du parti architectural mais n'est pas reconnue, comme aujourd'hui, au titre d'art à part entière. Le statut du peintre est par la même occasion remis en question. L'architecte définit avec le commanditaire le plan de construction et le projet. Pour réaliser les décors, on fait appel à un atelier, de surcroît itinérant et donc peu reconnu. Plusieurs personnes sont à l'origine des décors. La multitude d'individus à participer à la décoration semblent les fondre dans l'anonymat et explique certainement le manque de reconnaissance et d'informations dans les livres de comptes. Pourtant, un certain nombre de réalisations peintes, sculptées, illuminées ou d'orfèvrerie sont signées. C'est le cas de certains ciboires ou manuscrits où le peintre se représente lui-même en miniature avec l'inscription *pictor*, « peintre » (Reveyron, 2008). La lecture minutieuse des œuvres majeures minimise cet anonymat et laisse malgré tout penser que l'artiste connait sa valeur et l'exprime ouvertement sur l'œuvre par des phrases, représentations ou signatures l'associant, à jamais, à l'œuvre (Reveyron, 2008).

Ateliers itinérants

Avant le XVe siècle, les peintres se déplacent au gré des chantiers. La règle veut que ce soit un travail itinérant (Katz, 2002). Les ateliers font partie des classes artisanales. Il existe des ateliers locaux et régionaux et dans certains cas, une étude stylistique poussée permet de suivre un atelier et la réalisation par une même main de différents programmes iconographiques. Malgré tout, il ne faut pas espérer suivre un atelier seulement en se référant à une étude stylistique. De nombreuses peintures ont été perdues et parmi celles encore conservées, il est difficile de penser qu'elles ont toutes été réalisées par la même main. Les peintres acceptent tout type de décorations : peintures religieuses ou domestiques, chevaleresques, miniatures, bannières et peintures de bâtiment. Ils étaient certainement polyvalents et pouvaient travailler sur pierre, sur bois, sur torchis ou tout support à peindre puisque qu'ils doivent réaliser tous les travaux de peinture. L'artisan doit donc, suivant les chantiers et projets, adapter ses matériaux, les thèmes iconographiques et le style en fonction des directives du commanditaire. La diffusion de l'innovation technique est assurée par les ouvriers spécialisés (peintres, architectes…) qui se déplacent en Europe. La transmission des savoirs est également promue par les moines cisterciens qui sont aussi savants en technique qu'en agriculture (Gimpel, 2002). Certains peintres sont pourtant connus à l'époque et reconnus, ils signent leurs œuvres ou se retrouvent souvent cités dans les relevés de comptes des Rois (en Espagne, par exemple, Teresa Diez était connue pour ses réalisations de cycles iconographiques muraux dans les couvents dont elle avait fait sa spécialité). Dans les relevés des comptes et dépenses du Roi Sancho IV sont cités un certain nombre d'artisans ayant participé à la réalisation architecturale et des décors à sa demande. Trente cinq artisans sont mentionnés dont deux peintres et deux doreurs (information rare mais précieuse puisqu'elle indique que celui qui appose les couleurs est différent de celui qui met la dorure). A l'époque médiévale, les ateliers et peintres peuvent travailler sur différents chantiers, ils ne sont pas attitrés à un commanditaire comme ce sera le cas à l'époque moderne (Katz, 2002). Ne pas être « attitré » à un commanditaire peut expliquer le manque d'information sur ce corps de métier et leur façon de travailler. Malgré de rares mentions dans les textes, les ateliers restent anonymes et peu reconnus.

Après avoir passé en revue les principaux ingrédients (couleurs, lumière, or) et acteurs pour la réalisation des peintures murales, il est nécessaire de s'arrêter quelques instants sur la réception de ces décors. Comment étaient accueillies ces images ? Quels sont ses rapports avec l'observateur ?

- **L'image et son public**

Image mystique et dévotion

L'interaction entre forme et fonction est essentielle. Panofsky distingue l'image de dévotion de l'image représentative et de l' « historia » qui relèvent d'autant de fonctions. Il se réfère à la triade considérée comme fonction de l'image de dévotion : « représenter – instruire – faire partager l'émotion ». Panofsky associe l'image à la mentalité individuelle et l'expérience mystique à l'aptitude de l'individu. La dévotion serait donc quelque chose de personnel, où l'on éprouve de la compassion. Mais la dévotion peut également être un mode de religiosité affective collective qui suscite un mode analogue de contemplation des images. Elles sont censées répondre à l'état d'âme du spectateur, celui-ci et le personnage représenté étant en situation de mimétisme réciproque (Panofsky et al., 1967).
Les fonctions de la dévotion en tant qu'acte de contemplation et de la prière, en tant que moyen d'assurer le salut, se confondent lorsqu'une image incite à la contemplation par sa forme et à la vénération orante (à la prière) par son statut culturel.

L'image du Pantocrator est l'une des plus anciennes images produites par l'orient, elle véhicule un message simple en figurant Dieu sous l'apparence humaine du Christ.

La rhétorique picturale qui se met en place jette les fondements d'une instrumentalisation de l'image. Le « langage de l'image » prend une importance égale à celle de son « contenu ». Les images peintes plaident par des moyens visuels et s'adressent à l'affectivité du spectateur (Belting, 1981). Mais chaque geste peint n'est pas anodin ni fait au hasard, il a une signification, comme le langage des signes, et reflète par exemple la mentalité et la vie des cisterciens qui ne parlent pas et font seulement des gestes. Il existe véritablement une grammaire de l'image (Garnier, 1982).

Ce n'est qu'à la fin du Moyen âge que les images deviennent des supports privilégiés à la dévotion, à la prière. L'augmentation du nombre d'images et leur diversification va de pair avec leur miniaturisation qui s'observe dès le XIIIe siècle (icônes, objets précieux d'orfèvrerie, livres d'heures…).

L'image peut donc être perçue selon trois niveaux de signification que développe Panofsky : le motif, le thème et le contenu (Panofsky *et al*., 1967).
Le motif est le sujet de l'image, elle dépend de la capacité de l'observateur à identifier l'objet et ses réactions comme l'empathie ou la sensibilité.
Le thème est une signification plus conventionnelle qui relève de l'entendement et non du sensible. On rattache le motif ou la combinaison de motifs à des thèmes. On parle alors d'iconographie au sens strict du terme dans la mesure où l'on fait l'analyse des images, des histoires ou des allégories.
Enfin, on peut aller plus loin dans l'interprétation et s'appesantir sur le contenu, la signification intrinsèque qui est l'essence de l'image. Ce dernier niveau dépend principalement de la culture de l'observateur. Les images révèlent autre chose, une valeur symbolique, une sensibilité religieuse… L'interprétation de la dorure semble appartenir à ce registre. Sa localisation dans les peintures semble se comprendre et s'expliquer par le contenu de l'image. Lorsque de la dorure est présente sur un soleil par exemple, il faut comprendre que la représentation solaire permet de simuler la présence divine. L'emploi de dorures peut donc trouver une explication plus sensible qui sera interprétable par les observateurs qui détiendront cette culture.

Image « sociale »

Cette question de la perception et de la réception de ces images a trait à des questions sociologiques. Des comparaisons avec la relation que nous entretenons actuellement avec l'image peuvent s'avérer intéressantes.

Pierre Bourdieu, en tant que sociologue, s'est intéressé à la façon dont l'homme d'aujourd'hui appréhende une œuvre, la regarde, la comprend… La plupart du temps, nous ignorons une œuvre « mineure » pour nous ébahir devant une œuvre « majeure » (la Joconde). En revanche, les œuvres disposées dans une église ne sont pas toutes valorisées ni éclairées de la même façon. Cela influence le regard et le rapport du spectateur avec l'œuvre.
Certaines personnes ne s'intéressent pas à la question de l'esthétique de l'œuvre mais au personnage représenté. Ils vont prier devant le Christ, la Vierge ou un Saint mais pas devant d'autres images. Le tableau devient objet de culte, sa disposition dans l'édifice est en accord avec le recueillement, la prière (chapelle dédiée à la Vierge…). Bourdieu observe ce passage de la croyance religieuse à la croyance proprement culturelle (Bourdieu, 1994).

Daniel Arasse, évoque non sans humour et réflexion le « problème » de ces fresques situées si haut et souvent dans des parties d'édifices non visibles par le fidèle qu'il se demande quelle pourrait-être la fonction réelle de ces images. De plus, à l'époque, elles étaient éclairées par de simples cierges. Comment ces décors étaient-ils perçus ? Quel était leur rôle s'ils ne peuvent pas être vus ? Il répond simplement : « *l'important était la fonction de l'image, qu'elle soit là tout simplement »* (Arasse, 2004).

Pour poursuivre son raisonnement, pourquoi l'utilisation de l'or est-elle réservée à certaines zones ? Quelle était la fonction des dorures sur les façades et portails de cathédrales (Cahors, Paris, Amiens) ? Pourquoi peindre et dorer une fleur-de-lys de 10 cm de long à 4 m de hauteur sur le portail de la façade de la cathédrale de Cahors ? Qui la voyait sinon Dieu ?
Certainement invisibles à tout fidèle, puisque situées à des hauteurs impressionnantes, seul le soleil pouvait les révéler et faire ressortir tout leur éclat ! L'or et les couleurs de ces édifices peints pouvaient être offerts à Dieu. Mais l'on peut y voir également le don du geste, l'art de peindre la perfection.

« Force est d'admettre, contre les idées reçues, que l'artiste ou l'architecte ont bien existé au Moyen Âge, que l'image est tout autre chose que l'illustration des textes, que les hommes du XI-XIIe siècle étaient sensibles aux arts de leur époque et qu'ils en mesuraient les évolutions » (Reveyron, 2008).

II – Techniques de dorure à travers les traités anciens

Les sources médiévales décrivant les relations entre la dorure, les couleurs, l'édifice et la société sont rares, voire inexistantes. Pourtant, les moines, détenteurs de l'écriture, avaient besoin de transcrire et décrire les procédés techniques mis en œuvre pour la réalisation de peintures murales pour transmettre leur savoir-faire, comme s'il s'agissait de perpétuer un savoir qui participe à l'embellissement de la maison de Dieu. Les techniques de dorure sont connues et décrites dans de nombreux traités qui, rédigés en latin, italien, allemand ou français, ont fait l'objet de nombreuses traductions et rééditions. Ils apportent quantité d'informations sur les matériaux (pigments, liants, outils nécessaires, métaux…) et leur mise en œuvre.

La plupart du temps, ce sont des moines, peintres, artisans qui ont pratiqué ces techniques et qui en livrent la description. Mais il peut également s'agir d'une compilation de textes de différents auteurs regroupés dans un même ouvrage. A l'époque médiévale, les recettes sont déposées sur des feuilles volantes qui s'échangent. Ce sont des documents de travail et elles s'égarent facilement. Certains auteurs ont pris le temps de les rassembler et de les publier. Ces recettes doivent être prises comme des fils conducteurs mais ne remplacent en aucun cas les séances d'apprentissage données oralement dans les ateliers. Ces livres de recettes constituent une base à la réalisation d'œuvres d'art mais chacun était libre, selon son expérience et sa connaissance des matériaux, de les adapter en fonction de la disponibilité des matières premières.

Nous donnerons la définition de quelques termes techniques puis nous verrons comment à travers les textes anciens[10] ces techniques sont décrites. On trouvera une liste de manuels techniques dans l'article de Salvador Muñoz Viñas (Muñoz Viñas, 1998). Déjà, en 1920, G. Loumyer (Loumyer, 1996), citait : Pline l'Ancien (Pline, Ier s.) et Vitruve[11] pour l'Antiquité, Héraclius[12], le moine byzantin Denys (XIe s.) et le moine Théophile pour la 1ere moitié du Moyen âge, Cennino Cennini (« Libro dell'arte ») et Jehan Le Bègue (XVe s.) pour la seconde moitié.

D'autres textes apportent également nombre d'informations sur les techniques picturales anciennes : « Mappae Clavicula » (IXe-Xe s., texte de base sur les connaissances picturales italiennes (catalogue de recettes), dérivées en partie de la tradition classique de Théophraste, Pline et Vitruve. Le « Schedula diversarum artium » (conservé à la bibliothèque nationale de Vienne) du moine Théophile est la « bible » de provenance orientale pour la tradition des ateliers d'enluminure qui aboutit à l'art médiéval allemand. Théophile ne fait pas une simple énumération et juxtaposition de recettes mais apporte des détails, des conseils qui montrent qu'il pratiquait lui-même la peinture. Les traités sont nombreux, nous en citons quelques uns mais tous n'ont pas été étudiés ici. Au XVe siècle le « Liber magistri Petri de Sancto Audemaro de coloribus faciendis » de Pierre de Saint-

[10] Une gamme des produits utilisés dans l'Antiquité a été proposée à partir des traités de Pline et Vitruve.
Le traité d'Isidore de Séville de la fin du VIIIe siècle est également une source encyclopédique précieuse.
Parmi les nombreux réceptaires médiévaux, certains sont destinés spécifiquement à des pratiques artistiques. Celui de Jehan Le Bègue écrit à Paris en 1431 est d'un intérêt exceptionnel. Les premiers feuillets présentent les termes liés à la couleur : liste de produits avec leur origine, dénominations de nuances et mode d'obtention quand elle résulte d'un mélange. Les recettes elles-mêmes, soit proviennent de compilations de réceptaires, soit ont été recueillies par l'auteur lui-même auprès de peintres.
Enfin, l'étude de l'association de traités dans un manuscrit suggérant une complémentarité entre les documents est intéressante : le terme *Acetum* est présent dans les deux parties d'un manuscrit (Paris BnF ms. lat. 6830E) associant le *De re rustica* de Palladius à des traités de peinture. Cf. Claude Coupry, « D'une science à l'autre : Chimie et manuscrits médiévaux. Étapes d'une évolution », Bulletin du Centre d'études médiévales d'Auxerre, 10 (2006), http://cem.revues.org/document462.html

[11] Vitruve « De Architectura ». Septième livre. (1er siècle av. J.C.)
En ligne : http://www.bvh.univ-tours.fr/Consult/index.asp?numfiche=131&numtable=CESR_2994

[12] Heraclius, X^{e}, XIe s, « Liber de coloribus et artibus Romanorum ».

Omer (conservé à la bibliothèque nationale (BN) de Paris) ; le « De coloribus diversis modis tractatus, Ad Tingendam rosam » d'Alchérius ; « De pictura » de Alberti (1436). Au XVIe s., le « traité de la peinture » (Sulla Pittura) de Vinci ; « De coloribus libellus » de Antonio Tilesio ; « Plictho de l'arte de tentori » de Rosetti (1548, « bible » des travaux coloriques du XVe).

Le « De arte illuminandi » du XIVe s. (anonyme, copie conservée à la BN de Naples) décrit les techniques de l'enluminure et donne aussi quelques informations sur la manière de préparer les pigments et les liants ; « De clarea » du XIe s. (Anonyme de Berne) traite plus particulièrement de l'utilisation du blanc d'œuf en tant que liant pour réaliser les décors et ornements dans les enluminures ; « I1 libro dei colori », « Liber de coloribus illuminatorum sive pictorum », XIVe s. (conservé à la British Library de Londres) ; « Ricepte daffare piu colori » de Ambruogio di Ser Pietro da Siena, XVe s. ; Pierre de Saint Audomar, moine de Saint-Omer, dans « De coloribus faciendis » daté du XIIIe-XIVe s. donne les recettes pour préparer ses pigments, liants, vernis et dorures. Le dernier chapitre a probablement été ajouté postérieurement car on ne comprend pas vraiment le lien avec les autres recettes et ces pages sont placées à la fin de l'ouvrage ; « De coloribus, naturalia exscripta et collecta », XIIIe-XIVe s. (bibliothèque de la ville d'Erfurt). La plupart de ces traités, italiens, allemands ou français, permettent aux étudiants en art de fabriquer eux-mêmes leurs pigments et liants et de pratiquer les différentes techniques picturales. Un certain nombre d'auteurs se contentent de compiler des morceaux de textes de différents livres (Jehan Le Bègue). Inès Villela-Petit reprend d'ailleurs, dans un article, chacun des traités les plus cités et les plus connus et montre que beaucoup sont des compilations de recettes éparses et qu'il manque des parties. C'est le cas de Jehan Le Bègue, dont la contribution propre à l'ouvrage est modeste du point de vue des techniques. Par ailleurs, leur lecture incite à rester méfiants également face aux traductions qui ont été faites car beaucoup sont erronées (Villela-Petit, 2006). Malgré la quantité importante de ces récits, il faut bien garder à l'esprit que ces recettes se livrent surtout oralement et se perpétuent de génération en génération[13].

Dans l'Antiquité, la dorure est évoquée dès le 1er siècle, notamment avec **Pline l'Ancien** (réédité par Vittori, 1979) qui traite, dans un souci technique, social et matériel, des « matières inanimées » dont l'or et l'argent font partie. Il évoque notamment l'utilisation de l'or pour la réalisation de bijoux ou pour décorer le verre…

C'est en 142 que les premières traces de dorures sur boiseries sont visibles en Italie, sur les temples du Capitole à Rome. De là, ce matériau de luxe est passé aux voûtes et aux murs. La faveur de l'or n'est pas seulement due à sa couleur. Celle de l'argent est plus blanche et ressemble plus à celle du jour. L'argent est préféré pour les enseignes militaires en raison de son éclat métallique qui porte plus loin. Du reste, l'emploi de l'or n'est pas dû non plus à ses propriétés de densité ou de malléabilité. *« L'or est préféré aux autres métaux parce qu'il est le seul corps à ne rien perdre au feu. Plus il est passé sur la flamme, plus il gagne en qualité. De plus, l'argent, le cuivre et le plomb salissent les mains quand on veut tracer un trait »* (Pline, éd 1999). L'or est un métal pur qui se travaille aisément, qui ne produit pas de déchets. Les autres métaux dégagent, à la chauffe, des scories et un dépôt noir reste sur le métal qui salit les mains.

Pline évoque la technique de la dorure sur différents supports (marbre, bois, cuivre).
Sur le marbre, l'or est appliqué avec du blanc d'œuf.

[13] La seule lecture d'un traité ne suffira pas à maitriser la réalisation d'une peinture, d'une mosaïque ou à préparer le matériel. L'apprentissage des arts avec un maître reste la meilleure solution. On consultera avec profit le site Menestrel sur l'histoire des sciences et des techniques. On y trouvera au moins des illustrations intéressantes : http://www.menestrel.fr

Sur le bois, on l'applique avec de la colle que les Grecs appellent *Leucophoron* (il s'agirait d'un mélange de *sinopis* (ocre rouge) broyée avec du *sil* brillant (ocre jaune) et du *melinum* (argile blanche), aucune information concernant le type de colle employé, mais on peut penser au blanc d'œuf).
Pour dorer le cuivre, il préconise l'emploi du vif-argent (l'hydrargyre), l'ancien nom pour désigner le mercure. On attaque le cuivre en le faisant rougir au feu puis on l'éteint avec du sel, du vinaigre et de l'alun pour décaper sa surface. On recuit et polit avec un mélange de pierre ponce, d'alun et de mercure puis on dépose la feuille d'or. L'alun est un sulfate double d'aluminium et de potassium, il est souvent employé pour la teinture comme mordant. Ici, il a le rôle d'enlever les impuretés du cuivre, de même sorte que le plomb pour l'or quand on les chauffe. Le vinaigre est de l'acide acétique, il est connu pour être un corrosif pour le métal. Le cuivre réagit avec l'oxygène présent dans l'air, forme un oxyde de cuivre qui donne un aspect terne au métal. Le vinaigre dissout cette couche d'oxyde de surface. La réaction se produit plus rapidement si on ajoute du sel. La combinaison des deux éléments forme de l'acide chlorhydrique qui attaque la surface du cuivre. Avec l'alun, de l'acide sulfurique se forme. L'objectif recherché est le même : décaper la surface du cuivre afin de permettre une meilleure adhérence de la feuille d'or. La couche d'oxydes métalliques se reformant très rapidement, le dernier passage à la pierre ponce, l'alun et le mercure permet de nettoyer la surface juste avant la pose de l'or.

Imitation de l'or

Au IVe siècle, un papyrus écrit en capitales grecques provenant d'Egypte renferme un certain nombre de recettes sur la préparation de l'or, de la dorure à l'argent et autres métaux et préparation d'alliages. Ce document inclut des données du « *Physica et mystica* » du Ier siècle d'un certain Pseudo-Democritus, notamment des chapitres sur la manière d'imiter l'or et l'argent.
L'or était préparé en le faisant chauffer avec du sel et de l'alun. L'auteur donne deux techniques de la dorure :
- mélange d'or et de mercure que l'on fait chauffer dans un vase d'argent nettoyé préalablement avec de l'alun.
- pour donner au cuivre l'apparence de l'or : on mélange une part d'or avec deux parts de plomb que l'on réduit en poudre, on y ajoute de la gomme et l'on fait chauffer.

Pour écrire des lettres à l'or, on prend un peu de mercure et de l'or, quand l'or est dissout dans le mercure, on rajoute un peu de gomme et on laisse reposer (Hunt *et al.,* 1976).

Une autre méthode existe et est très utilisée pour donner un aspect doré : l'utilisation de l'orpiment - puisqu'il a « la couleur de l'or » (*auro pigmentum*). Il s'agit d'un pigment, composé de sulfure d'arsenic, provenant de Syrie.

Comme on le voit, les traités qui évoquent la dorure et les différents métaux sont nombreux depuis l'Antiquité. Nous allons présenter plus en détail, ceux traitant de la dorure en faisant référence autant que possible à des traités du Moyen-âge : « Le guide de la peinture. Manuel d'iconographie chrétienne, grecque et latine » du moine Denys de Fourna (Denys, XIe s.), « Essais sur divers arts » du Moine Théophile (Theophile, XIIe s.), Traité d'Abu'l-Qasim (1301) (Allan, 1973), « Il libro dell'arte » de Cennino Cennini (1390) (Cennini, XIVe s.).

Au XVIIIe siècle, d'autres textes décrivent les techniques de dorure : « L'art du peintre, doreur et vernisseur » de Watin, au XVIIIe siècle (Watin, 1773), « L'Encyclopédie » de Diderot et

D'Alembert (Métallurgie ; monnayage, travail de l'or), 1751-1772[14]. Ce sont les principaux traités que nous retiendrons et passerons en revue pour tenter de retracer l'évolution de la technique de dorure.

Nous ne considérerons que deux types de dorure employés à l'époque médiévale : à la détrempe et à la mixtion. D'autres méthodes existent qui, soit n'ont pas été employées sur les peintures (dorure au mercure[15]), soit n'ont été découvertes que plus tardivement, comme la dorure galvanique (Roseleur, 1873,[16]).

La technique de la dorure galvanique fait l'objet de nombreuses communications et études, son origine remonterait au XIXe siècle. En 1840 selon certains auteurs (Oddy, 1981), ce procédé nécessite des électrodes et divers « ingrédients » qui diffèrent selon les recettes. A Bagdad, la préparation des solutions des bains d'électrolyse est tenue secrète par les orfèvres pour le placage notamment de la dorure sur céramique (Eggert, 1995).

Par ailleurs à l'intérieur de chaque technique, on a employé plusieurs types de métaux : or, argent, cuivre, étain. Nous essaierons également de retracer l'histoire et les propriétés de chaque métal pour expliquer les choix. Enfin, pour un même métal, il existe des variantes (dorure à la feuille[17], à la coquille, bronzine,…). Nous verrons quelles sont les techniques les plus employées à l'époque médiévale.

[14] Editée entre 1751 et 1772 en France, sous la direction de Denis Diderot et Jean Le Rond d'Alembert, *L'Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métier*s est une vaste entreprise éditoriale, philosophique et scientifique menée dans le but de favoriser la diffusion de la philosophie des Lumières (d'Alembert et Diderot, 1751).
Ce vaste projet empreint de l'esprit des Lumières comprend au total 28 volumes, dont 11 tomes d'illustrations. Cent cinquante rédacteurs ont participé à sa réalisation, dont les plus grands scientifiques et hommes de lettres de l'époque tels que Charles de Montesquieu, Voltaire ou Jean-Jacques Rousseau.
Parmi les articles concernant l'or et les manières de le mettre en forme, l'un est consacré plus particulièrement aux différentes étapes du battage.

[15] Ce procédé consiste à appliquer sur le support parfaitement décapé par des acides un amalgame liquide, l'or ayant la particularité de se dissoudre dans le mercure. On chauffe ensuite l'objet, ce qui a pour effet de sublimer le mercure, laissant l'or seul au fond des moindres détails du support. Ce procédé donne une dorure très solide et durable, mais ne peut s'appliquer qu'à des objets de petite taille pour des raisons de manipulation, et supportant l'épreuve du feu. Il s'agit le plus souvent de bronzes d'art ou d'ameublement, ou d'autres métaux.
La dorure appliquée, on termine la surface par un brunissage, qui consiste à écraser la couche d'or dans les pores du support, à l'aide d'un outil appelé brunissoir constitué d'une pierre dure emmanchée : hématite, agate.
Une finition peut être réalisée grâce à diverses recettes afin de modifier le ton de la dorure.
C'est un procédé qui donne une dorure de grande qualité, durable, qui a été appliqué à la plupart des sculptures en bronze doré depuis la Renaissance. Il est aujourd'hui quasi-abandonné, car sa mise en œuvre dégage des vapeurs de mercure très toxiques et dommageables pour l'artisan et l'environnement.

[16] C'est le procédé technologiquement le plus récent. Il utilise la découverte de Galvani, qui consiste à plonger deux électrodes métalliques dans un bain de sel, formant pile électrique. Si on fait passer du courant, on provoque le déplacement d'ions métalliques d'une électrode vers l'autre, de l'anode vers la cathode. Ce procédé s'appelle galvanisation. L'objet, préalablement rendu conducteur à l'aide de plombagine (poussière de plomb) est immergé dans un bain conducteur, et sert de cathode. L'anode est constituée d'inox ou de platine. Ce procédé a été maîtrisé au XIXe siècle par l'orfèvre Christofle, dont la réputation est due à la dorure de l'immense statue, fort connue, qui couronne Notre-Dame de la Garde à Marseille, réalisée sous Napoléon III. Ce procédé est actuellement le plus répandu, à l'échelle industrielle, notamment en électronique. Il permet une dorure régulière, dont on maîtrise l'épaisseur. En ce qui concerne les bronzes d'art, il a l'inconvénient de se ternir un peu, et d'avoir un éclat métallique un peu froid, pas toujours heureux, le plus souvent mat.

[17] La dorure à la feuille, la plus ancienne, est toujours pratiquée, notamment pour des supports en bas-relief supportant mal d'autres procédés. L'or étant un métal très ductile, il est possible par martelage d'obtenir des feuilles très minces (quelques micromètres) tout en restant plastiques. Ces feuilles d'or sont alors posées à l'aide d'un pinceau sur le support préparé, parfois, à l'aide de blanc d'œuf pour assurer l'adhésion. Un lustrage assure l'aspect final.

Parmi les nombreux supports utilisés pour la dorure, les plus employés et populaires sont le bois et la pierre. Ils ne répondent pas aux mêmes exigences et font appel à des techniques sensiblement différentes. Si les couches préparatoires ont les mêmes rôles et finalités, en revanche, les matériaux sont différents. Les dorures exécutées sur support pierre ou sur bois ne sont pas confrontées au même type d'environnement. Les dorures sur bois sont exposées à l'intérieur, sur un support relativement pauvre en humidité, tandis que les dorures sur pierre peuvent être en extérieur et de ce fait sont soumises aux intempéries : chaleur, humidité (de l'air et des murs). Les couches préparatoires doivent donc, par leur composition, pouvoir résister aux altérations. Des essais de recréations des techniques de dorures à la détrempe et à la mixtion ont été réalisées afin de mieux les appréhender (annexe 1).

1. La dorure à la détrempe (à l'eau)

La dorure à l'eau s'effectue selon la technique de la détrempe (technique picturale où les pigments sont broyés à l'eau puis délayés avec de la colle de peau tiède ou de la gomme arabique). L'exécution doit être rapide. Voici les préparations indispensables pour faire de la dorure à l'eau :

L'**apprêt** est une couche de préparation du support avant la pose de l'assiette à dorer. Cet enduit se compose d'un solvant, d'un liant et d'une charge (Perrault, 1992). Pour l'époque médiévale, il est constitué d'eau, de colle de peau de lapin et de blanc de Meudon. Théophile nous indique que pour faire une colle de peau, il faut :

« Dessécher la colle de peau et des cornes de cerf, les découper en petits morceaux, les mettre dans une marmite à demi pleine, remplir d'eau et faire chauffer jusqu'à l'obtention d'une solution collante ».

La dorure à l'eau ou à la détrempe est le procédé traditionnellement utilisé sur le bois. Pour la réaliser, il faut disposer de relativement peu d'ingrédients : de la colle de peau, du blanc de Meudon (craie ($CaCO_3$) finement broyée), de l'assiette jaune ou rouge, de l'alcool, et bien sûr des feuilles d'or.
Tout d'abord, il faut préparer la colle de peau qui sera employée dans toutes les étapes de la dorure à l'eau. La colle de peau est extraite de peaux de lapin. Les peaux étaient autrefois chaulées pour éliminer les poils. Les fibres protéiniques du collagène forment un filet tridimensionnel, enveloppant chaque grain de la charge ajoutée (blanc de Meudon). Une recette, par exemple, préconise de porter à ébullition au bain marie 60 g de colle de peau avec 60 cl d'eau jusqu'à obtenir une consistance sirupeuse. Puis on laisse refroidir. La colle refroidit en environ deux heures. Lorsque l'on veut l'utiliser, il suffit de la réchauffer lentement au bain-marie.
La surface à dorer doit être très propre. Les auteurs préconisent l'application de la feuille d'or sur une couche préparatoire de *gesso*[18] (préparation à base de plâtre et d'une colle) notamment pour le bois (Oddy, 1981).
Voici les différentes couches :

- 1ère couche : ***la couche d'apprêt ou encollage***

Pour réaliser cette couche, on mélange une dose de colle de peau avec une dose d'eau, puis on tamise du blanc de Meudon pour teinter le liquide. On fait chauffer le tout au bain marie sans porter à

[18] Dans le langage courant, *gesso* signifie plâtre, comme en espagnol *yeso*, mais il s'agit d'une préparation, d'un mélange.

ébullition. Puis on enduit la surface à dorer avec ce mélange pour bien imprégner la fibre du bois. Enfin, on laisse sécher toute une nuit.

- 2ème couche : ***la couche de blanc de colle***

Cette couche se prépare à peu près de la même façon que la précédente. On mélange deux doses de colle de peau pour une dose d'eau. Hors du feu, on tamise le blanc de Meudon de façon à ce qu'il remonte à la surface du mélange. On remet sur le feu et on mélange délicatement. Le blanc de colle doit toujours être tiède au moment de l'application. Six à douze couches sont appliquées sur le support et poncées, en veillant à ce que chaque couche soit sèche avant d'appliquer la suivante. Lorsque l'apprêt est sec, il devient blanc. Ces couches d'enduit doivent être solides, denses, et suffisamment souples pour supporter, sans dommage, les variations dimensionnelles du support, et faire ainsi office de matériau tampon entre le bois et la couche picturale peinte ou dorée. L'enduit qu'utilisent les doreurs actuels est resté le même qu'il y a plusieurs siècles.

- 3ème couche : ***l'assiette à dorer ou bol***

Dans la littérature, le terme de « bol »[19] est utilisé pour désigner deux choses : l'argile rouge (le bol d'Arménie) et un mélange, une « mixtion », composée d'argile rouge et d'un liant. Cette couche sert de support aux dorures polies sur panneaux ou sculptures sur bois[20]. Or ce mot est souvent employé pour toute couche rouge (qu'il y ait des dorures ou pas) et l'on finit par penser que la dorure à l'eau ne peut se faire que sur un bol (Nadolny, 2006). Le bol, appliqué sous une feuille d'or, permet également de dissimuler les défauts de la feuille et son écaillage du à sa grande finesse.

Cette assiette peut être de différentes couleurs : rouge, jaune, noire.

Pour l'assiette **rouge**, on emploie essentiellement du bol d'Arménie, il s'agit d'une argile colorée par des oxydes de fer, rouge, très connue en dorure et utilisée depuis très longtemps, que l'on broie très finement. Pour être qualifiée de bol, la couche rouge doit contenir un certain pourcentage d'argile.

L'assiette **jaune** est faite d'ocre. Elle se prépare avec une dose de colle de peau pour une dose d'eau que l'on fait fondre au bain marie. On ajoute ensuite suffisamment d'ocre jaune pour que le mélange prenne la consistance d'une crème fraîche épaisse. Le même procédé est utilisé pour l'assiette rouge, sauf que l'on met deux doses de colle de peau au lieu d'une pour obtenir un mélange très poisseux.

Cependant, cette préparation ne correspond peut-être pas tout à fait à ce qui était réalisé durant la période médiévale. Pour s'en rapprocher il faut se référer à Cennini qui indique dans « Il libro dell'arte » plusieurs recettes :

Comment préparer la tempera nécessaire pour diluer le bol d'Arménie : *il s'agit d'un mélange de blanc d'œuf battu en neige et d'eau tiède que l'on laisse reposer jusqu'au matin. Le lendemain on broie du bol d'Arménie dans cette tempera. Le support à dorer est ensuite humidifié. Par la suite, le bol est appliqué en couches successives de plus en plus épaisses.* Cennini préconise ainsi l'application de quatre couches de bol plus ou moins diluées avec de la tempera (Chapitre CXXXI).

Deuxième recette pour une tempera qui peut également s'appliquer à la dorure sur panneau : *le bol est broyé sur une pierre de porphyre avec un blanc d'œuf jusqu'à former une pâte. Ensuite, il est détrempé avec de l'eau et appliqué en quatre couches sur la surface à dorer* (Chapitre CXXXII).

[19] Ce terme viendrait de la médecine : un bol était une composition d'argile rouge mêlée à du vinaigre puis mis au soleil trois jours, qui permettait de guérir certaines plaies et maladies de peau.

[20] Les dorures sur bois peuvent être brunies seulement si la couche sous-jacente est composée d'un liant aqueux (œuf ou colle animale) qui durcit une fois sec.

- 4ème couche : la détrempe

En dorure sur bois, on emploie le terme de mixtion à l'eau pour le mélange servant à faire adhérer la feuille d'or au support (Perrault, 1992). Ce terme et ce type de préparation sont récents et ne sont pas adaptés à l'époque médiévale. Nous parlerons ici de technique de la « dorure à la détrempe ». Le terme mixtion sera préféré pour la technique de la dorure à l'huile.
Pour la préparation de la détrempe à l'eau, on remplit un récipient d'eau froide jusqu'à mi-hauteur et on y ajoute de l'alcool puis on fait chauffer. On y verse ensuite une cuillère à café de colle de peau préalablement chauffée. Cette préparation est ensuite appliquée sur le support qui est alors prêt à accueillir la feuille d'or. Cette recette est cependant, comme la précédente, relativement récente (technique de dorure au XVIIIe), c'est pourquoi, nous devons nous référer à Cennini, qui explique dans son ouvrage comment poser une feuille d'or sur une « mixtion » à l'eau :

« *[…] Prends un verre presque plein d'eau claire bien propre : mets-y un peu de cette tempera de blanc d'œuf. Mélange-la bien dans le verre avec de l'eau. […] mouille le bol, seulement là où il doit recevoir la feuille d'or que tu as en main. Mouille uniformément : qu'il n'y ait pas plus d'eau à un endroit qu'à un autre. Puis, approche délicatement l'or de l'eau sur le bol. […]Si tu vois que l'or n'est pas entièrement en contact avec l'eau, prends un peu de ouate neuve et aussi légèrement que tu le peux, presse l'or* ».

Nous pouvons constater, d'après ce qu'écrit Cennini, que la technique de la dorure à la détrempe a peu évolué, les changements au cours des siècles portent surtout sur les matériaux employés, qui se sont perfectionnés.

- 5ème couche *: la feuille d'or*

La feuille d'or est extrêmement fine (0,3 µm dans l'Antiquité ; entre 0,1 et 0,8 µm aujourd'hui (Pacheco, 2007) et doit être manipulée à l'aide de ce que l'on appelle une palette à dorer (pinceau plat et large), ou à l'aide de pincettes quand elle est plus épaisse. La feuille d'or est posée délicatement sur la surface humide et pressée doucement avec un tampon de coton ou un appuyeux[21]. Enfin, on laisse sécher environ une heure.

- Dernière étape : ***le brunissage***

Si l'on veut que la feuille ait plus d'éclat, on peut la brunir à l'aide d'une pierre d'agate polie que l'on passe sur toute la surface de la feuille. Le brunissage est une étape qui ne peut se faire que sur une dorure à la détrempe.
Ce procédé utilisé sur du bois sculpté nécessite une vingtaine d'opérations successives et permet d'obtenir une finesse et un détail mis en valeur par le brunissage.

Dans « L'art du peintre, doreur, vernisseur » **[22]** Watin décrit les couleurs et matériaux utilisés en peinture ainsi que la technique de la dorure et les outils qui permettent de manier les métaux.
Pour lui, il existe trois grandes familles de techniques de dorure en fonction des supports : la manière d'appliquer l'or sur des métaux : la damasquinure ; la manière des doreurs sur cuir et les relieurs ; la manière des peintres.

[21] Un appuyeux est un pinceau très doux, en poil de petit gris, monté sur plume. Il permet d'appuyer l'or sur son support et de le faire adhérer.
[22] 1ere édition en 1733, Watin, 1773 (édition de 1913).

Watin expose les techniques de **l'imitation de la dorure**, de la **dorure**, comment effectuer des rehauts d'or en détrempe, à l'huile…

2. La dorure à la mixtion[23] (à l'huile)

La dorure à l'huile nécessite un liant, que les auteurs nomment « mordant », comme l'huile de lin pour faire adhérer la feuille métallique.
Pour la **dorure à la mixtio**n, le moine Théophile nous livre la recette de **préparation de l'huile de lin** :
« Prenez de la graine de lin que vous sècherez dans une poêle, sur le feu, sans eau ; puis mettez-la dans un mortier, et triturez-la avec le pilon en poudre très fine ; puis, la remettant dans la poêle et y versant un peu d'eau, vous ferez ainsi chauffer fortement… enveloppez-là dans un linge neuf ; placez-là dans un pressoir où l'on extrait habituellement l'huile d'olive, de noix… broyez avec le pigment » (chap. XX).
Il évoque également l'emploi d'un vernis utilisé comme mordant qui est un mélange de 2/3 d'huile de lin et d'1/3 de gomme arabique. Il conseille de *« broyer la gomme arabique, la mélanger à l'huile de lin puis les déposer sur les charbons, cuire sans faire bouillir jusqu'à réduction d'un tiers » (chap. XXI).* Ce vernis a la propriété de rendre les couleurs éclatantes, belles et durables.

Dans « Il libro dell'arte », Cennini explique une manière de faire de la dorure sur pierre et comment préparer la surface de cette dernière :
« Tout d'abord, la figure doit être parfaitement propre. Ensuite, on applique dessus à deux reprises un mélange de détrempe bouillie que l'on laisse bien sécher. Après cela, la statue est enduite d'une mixtion faite d'huile de graine de lin, de vernis liquide et de charbon préalablement passé au crible, le tout bouilli. La figure est mise à sécher puis on rajoute une couche de colle faite de détrempe et de jaune d'œuf. Enfin, la dernière consiste à fabriquer un plâtre constitué de jaune d'œuf, de détrempe et de poussière de brique que l'on applique en de nombreuses couches successives en réduisant le nombre d'œufs à chaque fois. La statue est ensuite reparée pour accueillir le bol détrempé et la dorure » (Chapitre CLXXIV). Cette technique est très étudiée par Cennini. En effet, les ingrédients utilisés ont une fonction précise dans la préparation, par exemple l'huile de lin et le charbon de bois présents dans le plâtre permettent de l'isoler de l'humidité de la pierre.

Il est possible de combiner la technique à la détrempe et à la mixtion sur un même support. La dorure à l'eau est faite sur les parties destinées à être brunies, et la dorure à l'huile sur les parties mates. L'association des deux techniques offre une meilleure mise en volume des profils sur lesquels les ornements sont modelés.
L'existence d'une technique de dorure à l'huile remet en question l'apparition de l'utilisation de l'huile dans les peintures murales. De tradition, on attribue à Van Eyck l'invention de la peinture à l'huile, ou au moins qui l'aurait porté à la peinture de chevalet occidentale depuis que G. Vasari a répandu cette idée. Van Eyck a véritablement systématisé l'usage de l'huile comme liant dans les peintures. L'huile est utilisée de tout temps, pour l'alimentation, l'éclairage, la médecine ou les cosmétiques mais aussi pour les papiers (accentue leur transparence) ou pour servir de liant dans les

[23] Définition de mixtion donnée dans le glossaire du site internet du Louvre : terme emprunté au latin *mixtio*, "mélange". Mélange d'huile, de résines et de pigments qui compose la sous-couche sur laquelle sont posées les feuilles d'or ou d'argent et qui sert à les fixer (dorure à liant huileux).

peintures. A l'époque médiévale, l'huile est employée dans les peintures murales des églises et châteaux, notamment à travers la technique de la dorure.
En appui à cette idée, la publication de la découverte de peintures murales à l'huile dans des grottes à Bâmiyân en Afghanistan des 6e et 7e siècles avant J-C (Taniguchi *et al.*, 2008), va dans le sens de l'apparition de l'huile comme liant pour les peintures murales bien avant le XVe siècle. Bâmiyân est un lieu de passage, de rencontre entre l'orient et l'occident où s'élaborent de nouvelles formes d'art gréco-bouddhique. Et l'on peut penser qu'en occident, la peinture à l'huile, par les nombreux voyages et échanges, a circulé avec les artisans et leur savoir-faire technique. Des « pseudo-dorures » à la feuille d'étain ont été identifiées sur ces très anciennes peintures et ces mêmes techniques perdurent au Moyen-âge.

Dorure sur pierre

La mixtion, ayant un pouvoir adhésif plus fort, est surtout utilisée pour la dorure en extérieur et notamment pour la dorure sur support de pierre.

A la fin du XIe siècle, dans un cloître près de Bad Karlshafen en Allemagne, le moine bénédictin Roger de Helmarshausen, connu sous le nom de Théophile, rédige le *Schedula diversarum artium (Essai sur divers arts)*. Cet ouvrage rassemble les connaissances de diverses techniques artisanales et artistiques, dont l'orfèvrerie. Théophile y livre de précieuses informations sur les procédés de fabrication et le travail des métaux, la fonte des cloches, la peinture ou le travail du verre, tels qu'on les pratiquait dans les monastères (Bachmann, 2006). Ce livre est considéré comme « l'expérience de sa vie ». Il y décrit les différentes techniques qu'il a lui-même pratiqué puisque certaines œuvres (retables, coffres dorés) sont signées de lui (Dodwell, 1971).

Malheureusement, d'après les analyses sur coupes stratigraphies faites sur des échantillons de dorures prélevés sur des façades de cathédrales, la réalité ne correspond pas vraiment à la description de Cennini. Les ingrédients (couches de plâtre, poussière de brique, détrempe bouillie souvent inexistante ou disparue) rencontrés sont différents, hormis l'emploi de l'huile de graine de lin dont l'usage est attesté, par exemple, sur les portails de la cathédrale d'Amiens, de l'église Saint-Pierre de Vitoria, à Saint-André de Vercelli (Verret, Steyaert, 2002).

Durant la période médiévale, les couches et les matériaux classiques rencontrés sont les suivants :

- 1ère couche : ***la couche d'apprêt***

L'apprêt est une couche de préparation du support avant la pose de l'assiette à dorer[24]. Comme pour la dorure sur bois, elle sert d'isolant et de couche préparatoire pour accueillir les prochaines couches. La plupart du temps, elle est à base de blanc de plomb lié avec de l'huile de lin. Le choix du blanc de plomb (carbonate de plomb) s'explique par ses propriétés. Il offre une bonne isolation à la couche picturale afin d'accueillir la feuille d'or (qui supporte mal l'humidité) et grâce à son pouvoir siccatif, il permet à l'huile de lin de sécher plus rapidement. Le blanc de plomb est, de loin, le plus siccatif des blancs. Il a une consistance épaisse et un bon pouvoir couvrant s'il ne contient pas de charges (agent opacifiant ou stabilisateur comme le carbonate de calcium). Dans les textes anciens, on nommait « céruse » le blanc de plomb mélangé à du blanc de craie, afin d'en abaisser le prix ; on nommait « blanc de plomb » celui qui était pur (Petit *et al.*, 2006).

[24] http://www.art-estherbrassac.com/francais/tech:h_dorure.html

- 2ème couche *: la couche de coloration.*

Le plus souvent, elle est faite à base d'ocre jaune ou rouge (souvent du bol d'Arménie) particulièrement fine, produite initialement en Orient (mais pas forcément en Arménie). On a également utilisé des termes tels que "bol oriental", "*bolus*", "bol de Sinope", etc.…, l'appellation ayant probablement des racines plus commerciales (conditionnement) que véritablement géographiques. On peut trouver des couches constituées d'une couche picturale colorée (bleue, verte…) ou à base de blanc de plomb mélangé à du vermillon ou à d'autres « pigments ».

- 3ème couche : ***la mixtion***

La mixtion peut être à base d'huile de graine de lin, de cire et de résine auquel on peut ajouter du blanc de plomb et de l'ocre. Cette couche a un fort pouvoir adhésif. Les « mordants » à base d'huile de lin (très collante pour faire adhérer la feuille d'or mais aussi pour constituer une couche imperméable à l'eau) sont généralement complétés avec un peu de blanc de plomb (fonction siccative), (Cennini, XIVe ; Watin, 1733 ; Petit *et al*, 2006) et un peu d'ocre qui donne la couleur à la sous-couche pour la dorure.
Cennini nous livre sa recette pour la mixtion :
« Il y a un mordant qui est parfait sur mur, sur panneau, sur verre, sur fer, partout ; on le fait ainsi : tu prendras ton huile cuite au feu ou au soleil, de la façon que je t'ai indiquée plus haut ; broie avec cette huile, un peu de blanc de plomb et de vert-de-gris ; quand ce que tu as broyé est devenu comme de l'eau, mets dedans un peu de vernis et laisse bouillir le tout, un petit moment. Prends ensuite un de tes pots vernissés, verse dedans et laisse reposer… » (Chapitre CLI).

Un mordant à l'ail semble également avoir été utilisé pour son fort pouvoir adhésif, le moine Denys nous livre sa préparation : « *Prenez une bonne quantité d'ail au mois de juillet ou d'août. Epluchez cet ail et écrasez-le dans un mortier…, et mettez-le au soleil jusqu'à ce qu'il soit bien coagulé (devient gluant)... Lorsque vous voudrez dorer au pinceau, vous mélangerez avec ce suc, en ayant pris soin de mettre une plus grande quantité de suc que de couleur afin que l'or adhère bien. Lorsque vous l'aurez appliqué sur un objet, vous le laisserez un peu sécher, et vous appliquerez l'or en chauffant avec votre haleine ; puis nettoyez avec la patte de lièvre… »* Première partie, p39.
Denys indique de choisir de l'ail récolté en juillet ou août. En effet, en France, il existe deux variétés d'ail : l'ail d'automne (récolté en juin) et l'ail de printemps (récolté fin juillet début août). Il semble que l'ail de printemps soit plus petit et que sa conservation soit meilleure[25].

Quant aux autres mixtions, il n'y a pas de recette établie connue, les analyses ont permis d'identifier soit des mélanges de cire-résine ou d'huile-résine, soit chacun de ces ingrédients employé seul. Le pouvoir adhésif de ces différents mordants est beaucoup plus important que celui de la dorure à l'eau. En effet, il est important que la feuille d'or soit maintenue sur la surface sculptée quelles que soient les intempéries.

La stratigraphie proposée, ci-dessous, serait en quelque sorte une stratigraphie idéale qui n'est pas forcément employée telle quelle sur les façades polychromées. Bien souvent il apparaît qu'il n'y a eu qu'une seule couche préparatoire déposée avant l'application de l'adhésif et de la feuille d'or.

[25] http://home.nordnet.fr/~slenfant/ail/ail3.htm

Pour résumer et simplifier, il existe deux grandes familles de techniques de dorure : à la mixtion (à gauche) et à la détrempe (à droite).



Ici sont représentées deux couches d'**enduit** : l'*arricio* et l'*intonaco* qui constituent les couches préparatoires de la technique de la fresque. On peut trouver des variantes et souvent une seule couche d'enduit composée de chaux et qui peut également être mêlée à du blanc de plomb ou à du gypse. Ensuite, une **couche pigmentée** est appliquée. Elle peut constituer le fond d'un décor ou être une couche spécifique à l'emploi d'un métal précis pour le mettre en valeur (du rouge sous de l'or). Généralement, on trouve des ocres, du cinabre et de l'azurite mais d'autres couleurs peuvent être employées. Ensuite, le peintre place **une couche adhésive**, collante, pour appliquer la feuille métallique. Le liant peut être de nature lipidique (huile de lin, cire, jaune d'œuf) ou protéinique (colles, blanc d'œuf…). Pour la dorure à l'or, la couche de mixtion est souvent mêlée à un pigment au plomb (blanc de plomb, minium) qui sert de siccatif et à une ocre rouge. Enfin, on applique la **feuille** d'or, d'étain, d'argent, de cuivre ou d'alliages (laiton, bronze).

Bien sûr, ces schémas ne sont que des propositions génériques de la technique de la dorure et il ne faut pas la limiter à cela. Chaque peintre était libre d'ajouter ses matériaux en fonction de la disponibilité matérielle et des moyens financiers. D'ailleurs, les recettes et variantes sont nombreuses dans les récits et encore plus quand on les compare avec ce que l'on trouve sur le terrain. Parfois, seule une couche d'enduit fait office de support à la dorure… Pour des raisons de conservation, il est rare d'identifier un mordant à l'ail ou à la colle. On ne retrouve pas non plus de feuilles d'étain couvertes d'une couche de vernis jaune pour lui donner l'aspect de l'or.

3. D'autres emplois de la feuille d'or à fins décoratives.

De nombreux exemples existent de l'emploi de feuilles métalliques appliquées sur des peintures murales, sculptures, retables, notamment afin d'enrichir et mettre en valeur le décor. L'emploi de la feuille d'or se décline sous de nombreuses formes décoratives (dont certaines seront

décrites ci-dessous) : le brocart appliqué, les motifs peints sur l'or mat, les motifs à *sgraffito*, les petits motifs en relief pour imiter la damasquinure, le poinçonnage ou la finesse de l'orfèvrerie, la *pastiglia*. Cette variété montre la richesse et la diversité de l'emploi de feuilles métalliques et l'étendue des problèmes de conservation que cela pose puisqu'aujourd'hui, on n'en trouve que peu d'exemples. On prend conscience de la perte d'informations du point de vue matériel, historique et/ou symbolique.

Le ***brocart appliqué*** est une technique de peinture en relief qui reproduit les fils d'or et d'argent des textiles, des « brocarts ». C'est une technique qui prend son origine dans le centre de l'Europe et qui se diffuse jusqu'en France, au Portugal et en Espagne. Son utilisation connaît un essor entre le milieu du XVe siècle et le milieu du XVIe siècle.

La technique du brocart doit être mentionnée car elle nécessite l'emploi de feuilles métalliques (or, argent et étain). De nombreux exemples sont connus et ont été étudiés par H. Broekman-Bokstijn (Broekman-Bokstijn *et al*., 1970), J. Nadolny (Nadolny, 2006), M. Hamsík (Hamsík, 1992), M. Frinta (Frinta, 1963), M. Serck-Dewaide ou encore J. Stanyova (Stanyova, 2002). La majorité des exemples connus sont des brocarts appliqués sur des fonds de scènes ou sur des vêtements, surtout dans les retables des Pays-Bas, de l'Allemagne, du nord de l'Espagne. On trouve aussi, plus rarement, des exemples en France ou en Italie. Ce type de décor pose les mêmes problèmes de conservation que les dorures puisque c'est un décor appliqué à sec, à l'aide de différents liants qui le rendent fragile et vulnérable aux conditions de conservation. Ils ont souvent disparu lors du décapage des couches successives de la peinture. De plus, le mauvais état de conservation des brocarts appliqués est le plus souvent dû aux restaurateurs qui n'ont pas su les voir et à des traitements non adaptés. Parfois, l'absence de traitements curatifs n'a pas permis de conserver ces décors fragilisés et altérés par le temps.

Afin d'aider à mieux voir et conserver ces décors, une équipe espagnole (Rodríguez-López et Bazeta Gobantes, 2008) a tenté de recenser les retables de la province de Gipuzkoa (communauté autonome basque) en mettant en place un système de fiches et de classification des brocarts appliqués. Leur classement est basé sur l'étude des techniques et des matériaux et sur l'évaluation de l'état de conservation, et cela, pour chaque couche stratigraphique qui compose le brocart : le support (souvent composé de deux couches) ; l'impression (couche colorée mêlée à un liant organique d'huile et protéines) ; la garniture (on trouve une grande quantité de composition et de mélange de pigments (minium, azurite, blanc de plomb, oxydes de fer…) et de liants (résines, huiles, colles et surtout cire d'abeille…) ; la feuille métallique (étain et or) et enfin les peintures ou glacis, déposés à la surface de la feuille de métal, qui offrent une grande variété de couleurs.

La technique du brocart appliqué se retrouve aussi sur de nombreuses statues polychromes sur bois et sur pierre. Les différentes études montrent une grande similitude avec les techniques de dorure : mêmes feuilles métalliques, mêmes pigments, emploi récurrent d'une couche rouge (bol) sous la feuille d'or, emploi d'huile, associée parfois à des liants protéiniques afin de faire adhérer les feuilles métalliques et l'ensemble du décor. La pratique de glacis est beaucoup plus développée sur les brocarts appliqués. Ces couches de peintures transparentes permettent de donner du relief à la feuille de métal et d'atténuer les reflets métalliques. On trouve principalement des glacis rouges sur l'or et verts sur la feuille d'argent mais on peut aussi être en présence de « faux » brocarts appliqués où l'on applique une couche rouge avec de la colle animale, par exemple, sur une feuille d'argent afin de donner l'illusion d'une feuille d'or (Broekman-Bokstijn *et al.*, 1970).
La technique du brocart appliqué a été mise au point au début du XVe siècle en Europe du Nord. On utilise un moule dont le fond est gravé et on y insère une feuille d'étain. On comble le creux avec un

matériau malléable (craie, pigments, colles). L'ensemble est ensuite démoulé et collé. En surface, on dépose une feuille d'or sur une couche de mixtion, le plus souvent jaune orangée et souvent rehaussée de glacis (Pagès-Camagna, 2002).

Sur les sculptures en bois polychrome, Frinta (Frinta, 1963) a montré que le brocart appliqué doit son adhérence à la cire d'abeille ou d'un mélange cire-résine. Les matériaux imitant le brocart sont préparés et mis en forme préalablement et appliqués comme un produit fini sur la sculpture. La feuille d'or est réservée aux parties en relief tandis que les autres sont peintes ou vernies. Pour donner une plus grande souplesse, un peu d'huile siccative est passée sur le motif terminé ce qui constitue également une couche protectrice à la surface. A la cire ou au mélange cire-résine est ajouté du sable fin, de l'huile avec habituellement un peu de blanc de plomb pour activer le séchage et augmenter la solidité et l'adhérence du décor sur les peintures.

Des exemples de brocart appliqué sont également visibles sur les peintures du XVe siècle situées dans les niches latérales de la chapelle Notre-Dame de la cathédrale de Cahors. Ces peintures étaient recouvertes au XVIIe siècle par d'autres décors puis redécouvertes dans les années 1980. La restauratrice, Françoise Tollon a effectué des sondages et une étude de ces décors (Rousset, Tollon, 1999). Elle évoque la présence d'étoiles dorées en relief certainement réalisées à base de cire dans les niches nord-est et sud-est, des restes de feuilles d'or, des motifs en relief évoquant les brocarts appliqués, dorés à l'or dans la niche sud-ouest... ainsi que des dorures sur les cadres sculptés, fleurs-de-lys et soleils.

Dans la littérature, trois types de brocart sont mentionnés : les *brocarts dit couvrants* revêtent la totalité de la surface. Ce sont des motifs complexes, figuratifs, végétaux, animaux… ; les *brocarts dit isolés,* les motifs sont dispersés sur un fond coloré uni, ils imitent les soieries italiennes ou les décors tissés (fig. 4) ; enfin *les brocarts en bandes étroites* sur les bordures des vêtements : pour simuler une broderie ou des galons (Cascio, Lévy, 2002).

On trouve aussi des décors ***a sgraffito*** (fig. 5 à 7). Avec un bâtonnet, on gratte pour réaliser un motif sur la peinture blanche, bleue et rouge déposée sur la feuille d'or ou d'argent poli qui se trouve ainsi mise au jour. On dessine des motifs délicats dans la peinture sur l'or des étoffes ou des accessoires (Sophie de Suduiraut, 2002). On peut également enlever la feuille d'or et laisser apparaitre la couche sous-jacente. Ce type de décor semble apparaître après 1500 sur des retables et n'a été que rarement observé sur des peintures murales.

Il existe aussi des ***motifs peints sur l'or mat***. Par exemple, sur des vêtements dorés à la mixtion, on ajoute des tracés au pinceau avec un glacis rouge, notamment (Sophie de Suduiraut, 2002).

On pourrait aussi évoquer le ***poinçonnage*** qui consiste à faire des petits motifs sur la bordure des robes et manteaux dorés sur bol, dans le but d'imiter l'orfèvrerie (fig. 8). On trouve aussi des imitations de **damasquinure** notamment sur les cuirasses, les bottes où des motifs sont dorés sur de l'argent (Cascio, Lévy, 2002).

La ***Pastiglia*** est une décoration en relief, qui peut être en stuc et qui sert à imiter les décorations métalliques (fig. 9). C'est une technique qui apparait au XIIIe siècle en Catalogne puis qui se propage vers Naples et le nord de l'Italie : Pise, Florence ou Sienne ; au XIVe siècle vers la Westphalie et l'Angleterre. Ce sont des ornements précieux, employant l'or, les pierres précieuses, pour servir un monde imaginaire. Les matériaux sont quasiment identiques à ceux employés pour le brocart appliqué ou la dorure, mais semblent moins diversifiés : de la chaux, des argiles riches en

silice, des pigments (ocres rouge et jaune, minium) et enfin des liants comme la colle, le blanc d'œuf et parfois de l'huile. Comme pour la technique du brocart, la technique consiste à appliquer une feuille d'étain dans le fond d'un moule en pierre, bois ou céramique préalablement gravé pour former un motif, le moule est ensuite rempli de *gesso* et le tout est fixé au mur à l'aide d'une résine. La dorure est effectuée sur une base à l'huile mêlée à du minium (Hamsík, 1992). Cette technique d'application de motifs en métal sur les œuvres a été énormément utilisée dans la réalisation des retables bruxellois. Une feuille de métal en cuivre ou en alliage comme du laiton est revêtu d'or puis découpée, emboutie à l'emporte-pièce et cela constitue un léger relief d'un ou deux millimètres. C'est ainsi que peuvent être réalisées des demi-sphères, des étoiles, des fleurs-de-lys… Les motifs sont minuscules et souvent appliqués sur du bleu d'azurite ou revêtus d'un glacis rouge. Ils sont collés sur la peinture avec de l'huile et souvent, avec le temps, ils perdent leur adhérence, sautent et l'on n'observe plus que des traces brunâtres (Cascio, Lévy, 2002).

Ces différentes techniques peuvent être employées séparément mais elles peuvent se retrouver aussi sur une même peinture. Sur le retable de la Parenté de Sainte-Anne provenant d'Auderghem, on trouve à la fois du brocart, des dorures et des glacis (Sanyova, 2002).
L'étude des brocarts appliqués a permis de réaliser une stratigraphie typique de cette technique. Bien évidemment, la technique est adaptée à sa localisation dans la représentation.



Sur le schéma ci-dessus, on observe les différentes couches qui composent la technique du brocart, il s'agit d'une stratigraphie type qui diffère selon les endroits où ce décor est appliqué et selon l'artisan. Sur une couche préparatoire qui peut se diviser en deux couches, on applique une couche adhésive, puis les matériaux de remplissage (gypse, ocre jaune, cire…) et enfin la feuille d'étain et la feuille d'or collée à la mixtion. Parfois, à la surface, on trouve un glacis, le plus souvent bleu ou rouge.

Les dorures mates sont appliquées sur une mixtion chargée d'ocre et de blanc de plomb, sur une autre couche colorée par du minium et de l'ocre.

Enfin, on peut rencontrer un glacis rouge sur de l'argent poli. Il est fait à base de kermès (extrait du chêne kermès qui donne une coloration rouge), laque de garance (rouge issu des racines de la garance) et bois rouge (divers bois dont on extrait un colorant rouge).

Si l'on confronte tous les types de dorures, d'application et utilisation de la feuille d'or, les mêmes matériaux sont employés : l'or, l'étain ou l'argent, les ocres, le minium, le vermillon, l'azurite, le blanc de plomb, les pigments verts au cuivre, les laques, l'huile pour la mixtion et les colles pour les couches préparatoires. Seul diffère leur agencement, les mélanges et leur présence.



Figure 4 : Sainte Catherine, chapelle du château de Montreuil-Bellay en Anjou. Des motifs de grenades réalisés selon la technique du brocart appliqué parsèment le fond de la scène (Leduc, 2007).



Figure 5 : Exemple de sgraffito et de brocart appliqué. Feuille d'or mise au jour sous la couche noire selon la technique du sgraffito (catalogue d'exposition, 1995).



Figure 6 : Détails de sgraffito : feuille d'or révélée sous la couche noire et sous une couche blanche (travaux pratiques à la Sorbonne dans le cadre du master de Conservation-Restauration des Biens Culturels, Mélissa Tapie).



Figure 7 : Autre exemple de sgraffito avec des couches rouge ou noire. Sur l'auréole de l'enfant, la technique du poinçonnage a été employée afin de délimiter l'auréole (catalogue d'exposition, 1995).

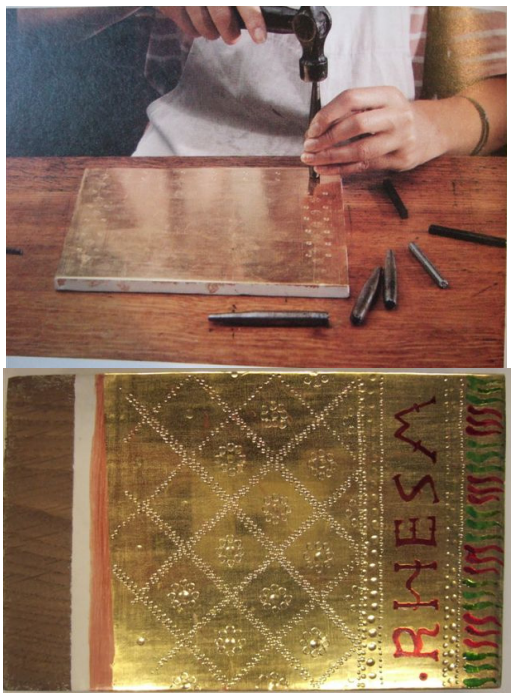


Figure 8 : Illustrations de la technique du poinçonnage. Une fois la feuille d'or posée, on emboutit des motifs pour former des frises décoratives (travaux pratiques dans le cadre du Master de Conservation-Restauration des Biens Culturels à la Sorbonne, Mélissa Tapie).



Figure 9 : Exemple de pastiglia. La décoration du fond de la scène est en relief, The Despencer Retable, 1380 (Nadolny, 2006). http://193.175.110.9/hornemann/german/dipl_abb/DespencerPastigliaSM.jpg

Règlementation de l'emploi de la dorure

Pour la confection de la polychromie sur des retables bruxellois, de nombreuses règles régissent l'emploi des matériaux. Par exemple, entre 1454 et 1470, l'usage exclusif de l'or fin est prôné par les règlements bruxellois et anversois. L'argent est interdit sauf si on lui applique un glacis coloré ou des « feuilles teintées » (de la fausse dorure pour imiter l'or). Il en est de même pour les ornements en plomb et étain qui peuvent être utilisé seulement si leur surface est doré (Pagès-Camagna, 2002). C'est une donnée intéressante car elle indique qu'au XVe siècle, dans les pays du nord, il n'est pas question pour le peintre imagier de fausser le regard du spectateur ou d'économiser l'or en employant des métaux plus accessibles et de leur donner l'aspect doré. Il a l'obligation d'employer de l'or fin ou de recouvrir les métaux « argentés » de doré. En ce qui concerne les pays du sud, nous n'avons pas d'information précise sur l'apparition de ce décor, ni de règlement qui imposerait l'emploi de l'or. Mais il est nécessaire de poursuivre les recherches et l'on peut imaginer que dans la France médiévale, l'utilisation de l'or pour les dorures était également réglementée.

III – Matériaux de la dorure

Afin de réaliser les décors métalliques, les peintres ont une gamme assez diversifiée de matériaux (pigments, liants, métaux) à leur disposition. Ils doivent donc faire des choix en fonction du coût, de la disponibilité, des thèmes à représenter, de l'esthétique, de la technique, des propriétés de conservation des matériaux et de leur savoir-faire. Nous parlerons des supports, liants, métaux et principales altérations des dorures. Bien évidemment, il manque à cette liste les pigments qui jouent un rôle important dans leur association au métal (or et sous-couche rouge (cinabre ou ocre) afin de rehausser la couleur dorée..).

1. Les supports

Les feuilles métalliques peuvent être appliquées sur différents supports : bois, pierre, céramique, stuc, métal ou verre. En ce qui concerne les peintures murales, le plus souvent elles sont réalisées sur le mur, sur diverses couches de préparation. Des couches « support » sont appliquées suivant la technique picturale choisie.

Pour une fresque, le mur est préparé et égalisé à l'aide de deux couches : l'*arriccio* (enduit grossier) et l'*intonaco* (enduit fin). Ces couches sont composées de chaux et de sable.

Il existe deux types de fresques : la fresque pure (matières colorantes + eau) et la fresque à chaux (matières colorantes + eau de chaux) (Stefanaggi, 1997). La fresque consiste à réaliser une peinture sur un enduit frais à base de chaux éteinte. D'abord, le mur est préparé par l'application d'une première couche de mortier, l'*arricio*, composé de 2/3 de chaux éteinte et 1/3 de sable. Cette couche est grossière et rugueuse pour créer une réserve d'humidité. Ensuite, on peut fixer une deuxième couche, l'*intonaco*, plus mince. Les proportions de chaux et de sable sont inversées. La couche est talochée pour obtenir une surface lisse et très fine destinée à recevoir les couleurs. Puis, les matières colorantes sont posées sur l'enduit encore humide.

Le dessin d'ensemble (composition, position des personnages…) est réalisé sur l'*arricio*. L'artiste dessine une esquisse à l'ocre rouge, c'est la sinopie. L'*intonaco* sert de support aux couleurs, il est préparé au fur et à mesure de l'avancement du travail pour rester frais, c'est pourquoi on y observe les *giornata* (les journées) qui sont des bandes horizontales préparées en fonction du temps de réalisation avant séchage, et les *pontates,* bandes verticales montrant la hauteur de l'échafaudage.

La solidité de la couche picturale est due à une réaction chimique qui se produit en surface et qui emprisonne les matières colorantes : c'est le phénomène de carbonatation. Lors de l'évaporation de l'eau (H_2O) présente dans les enduits de chaux ($Ca(OH)_2$), les cristaux de carbonate de calcium ($CaCO_3$) se forment par la réaction entre l'hydroxyde de calcium (présent dans l'enduit) qui va migrer vers la surface et le dioxyde de carbone de l'air (interaction avec le CO_2). Les matières colorantes sont alors emprisonnées en surface dans une croûte minérale très résistante et protectrice qui se fait en plusieurs mois, lors du séchage de la fresque. L'eau s'évapore en surface et transforme la chaux éteinte en carbonate de calcium qui cristallise en surface. Le durcissement de l'enduit se fait de la surface vers l'intérieur.

$$\text{Carbonatation : } Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CaCO_3$$

Une fois la carbonatation faite, rien ne sert de remouiller la surface de la peinture car on ne reviendra jamais à fresque. Les retouches ne sont possibles qu'avec une autre technique à sec, à l'aide d'un liant.

On trouve également des peintures à la chaux où l'on a généralement qu'une seule couche d'enduit à la chaux. Cette couche préparatoire peut aussi être constituée de gypse et d'une couche pigmentée (céruse, minium mêlé à de l'ocre). Ce type de préparation se trouve surtout pour des réalisations en extérieur.

2. Les liants

Un liant est une substance dite filmogène qui fixe les pigments entre eux et à leur support (mur, panneau de bois …) par la formation d'une pellicule solide appelée film ou feuil. Dans la littérature on rencontre souvent son synonyme, le terme agglutinant qui indique la même chose. Les plus anciens liants sont d'origine naturelle (cires, gommes, caséine du lait, résines, œuf…).
Parmi les liants organiques rencontrés en peinture murale, on peut distinguer trois types : les liants glucidiques, protéiniques et lipidiques.

Seuls les liants utilisés pour la reconstitution de dorure selon les techniques anciennes sont ici développés.

- **Les liants glucidiques**

Les principaux liants glucidiques sont les gommes polysaccharides, telles que la gomme arabique ou la gomme adragante. La gomme arabique est extraite aujourd'hui des acacias d'Afrique, d'Inde et d'Australie principalement. Le commerce de la gomme arabique existe depuis l'Antiquité mais elle concerne plutôt la gomme du Soudan. C'est à partir du XVe siècle que les portugais entament réellement un commerce important de la gomme avec l'Ouest de l'Afrique. Elle est connue et utilisée depuis la civilisation Egyptienne, par les Grecs et les Romains comme liant pour les peintures murales et sur papyrus. La gomme récoltée est un exsudat de sève descendante solidifiée naturellement par les blessures ou par incision du tronc de l'arbre. Sa couleur varie du blanc jaune au jaune brunâtre. Elle est ensuite préparée en mélangeant une part de gomme à deux parts d'eau que l'on porte à ébullition. La préparation doit être laissée à reposer, décanter avant d'être filtrée et utilisée.
Dans une moindre mesure, le miel pouvait être utilisé. Les traités médiévaux l'évoquent largement dans de nombreuses recettes de peintures en liant aqueux en mélange à la gomme arabique, le blanc d'œuf ou des colles (Cennini, XIVe ; Theophile, XIIe ; Perego, 2005).

- **Les liants protéiniques**

Les liants à base de protéines regroupent les colles animales (d'os, de peau, de nerf, de poissons, etc.), la caséine et le blanc d'œuf. La caséine est une protéine extraite du lait ; la principale source est le lait de vache. Le blanc d'œuf est constitué de protéines uniquement, tandis que le jaune d'œuf est un mélange de protéines et de lipides.

Le blanc d'œuf

Le blanc d'œuf se compose principalement d'eau (~ 87%) et de protéines (~ 12%), ainsi que d'une petite quantité de sucres (moins de 2%). Le blanc d'œuf est généralement battu afin de rompre ses membranes ; débarrassé de ses résidus solides, il est utilisé comme substance filmogène. Mais le film formé est très cassant, c'est pourquoi il est conseillé d'y ajouter un plastifiant comme la glycérine ou le miel qui joue le rôle d'assouplissant (Masschelein-Kleiner, 1992).

Les colles animales et de poissons

Les colles animales sont dérivées du collagène, principale protéine contenue dans la peau (colle de peau, de parchemin[26]), les os et les tendons des mammifères (colle de nerfs) entre autres. On trouve également des colles préparées à partir du collagène contenu dans les bois de cervidés ou des peaux et autres déchets de poissons, y compris les arêtes ou encore des vessies natatoires d'esturgeons (ichtyocolle).

Gélification

Les colles animales ont la propriété de passer aisément et réversiblement d'une solution visqueuse, le sol, à un état solide, le gel, sous l'effet d'un simple refroidissement. Il est préférable d'appliquer la surface à coller avant la phase collante intermédiaire de manière à former un film continu. Le film se solidifie rapidement grâce à la formation du gel et la diffusion de l'eau dans le support. Avec ce type de séchage à froid, même si l'on remouille à l'eau, le gel se reforme sans passer par l'étape collante. Pour obtenir des colles qui soient collantes au remouillage, il suffit de les sécher à chaud (au-dessus de leur point de gélification).

Afin d'empêcher la formation de gel de manière à utiliser des colles séchées à froid, il est possible d'utiliser des additifs perturbant la gélification. Le vinaigre et l'acide acétique ont été largement utilisés. L'ajout de sel, également, diminue fortement la force du gel. (Perego, 2005)

Les colles de poissons, en raison de leur faible masse moléculaire, ne forment pas de gel. Les feuils obtenus sont sensibles à l'eau chaude et peu solides. (Masschelein-Kleiner, 1992)

Les films de colle sont sensibles aux micro-organismes et aux insectes ainsi qu'au rayonnement ultraviolet qui peut les fragiliser en causant une dépolymérisation.

- **Les liants lipidiques**

Les lipides peuvent être à l'état solide (cires) ou liquide (huiles).

Les huiles

Les huiles utilisées en peinture sont d'origine végétale (extraites de graines). Les huiles dites siccatives sont privilégiées car, par oxydation à l'air, elles forment un film protecteur[27] de linoxyne (réseau poreux de molécules de glycérides partiellement oxydés et polymérisés). Elles sèchent et durcissent en augmentant de poids et de volume (Pincas, 1991).

La siccativation, caractéristique principale de la plupart des huiles, est liée à la présence d'acides gras insaturés, sensibles à l'oxydation. Plus précisément, c'est la présence de leurs doubles liaisons

[26] Anciennement utilisée, la colle de peau provenant de chutes, rognures et raclures de parchemins neufs est aujourd'hui très rare.

[27] Les huiles siccatives durcissent sous l'action de l'oxygène de l'air. Il ne s'agit pas d'un séchage au sens physique du terme mais d'une polymérisation oxydative aboutissant à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel (Petit *et al.*, 2006).

carbone = carbone qui permet les réactions de polymérisation oxydative responsables du durcissement du film (Masschelein-Kleiner, 1992). Cette sensibilité à l'oxydation dépend du degré d'insaturation des acides gras (tabl. 3). Elle est assez faible pour les acides monoinsaturés tels que l'acide oléique, beaucoup plus marquée pour l'acide linoléique et encore plus importante pour l'acide linolénique, par exemple (Perego, 2005).

Acides gras	**Exemples**
Acides gras saturés	Acide stéarique, acide palmitique
Acides gras monoinsaturés	Acide oléique (une double liaison C=C)
Acides gras polyinsaturés	Acide linoléique (deux doubles liaisons C=C) Acide linolénique (trois doubles liaisons C=C)

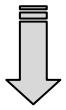


Tableau 3 : Sensibilité croissante des acides gras à l'oxydation selon leur degré d'insaturation et pouvoir siccatif croissant. Les seules huiles qui ne se dégradent pas sont celles qui contiennent les acides gras saturés.

Pour qu'une huile soit siccative, elle doit contenir plus de 60 % d'acides polyinsaturés (Perego, 2005) ; la présence d'acide linolénique est indispensable à un séchage relativement rapide (Masschelein-Kleiner, 1992).

Les huiles siccatives utilisées autrefois étaient peu nombreuses ; Mérimée dans son livre *De la peinture à l'huile* édité en 1830 en liste trois : les huiles de lin, de noix et d'œillette.

L'huile de lin

L'huile de lin provient des graines mûres de lin, *Linum usitatissimum*. Sa composition en acides gras peut varier en fonction des variétés de lin, du climat, de l'origine géographique… Elle se caractérise par un taux d'acides gras polyinsaturés élevé et une forte teneur en acide linolénique, ce qui lui confère une bonne siccativité mais implique également une forte tendance au jaunissement (Perego, 2005 ; Petit *et al.*, 2006). Sous l'effet du vieillissement, l'indice de réfraction de l'huile augmente et se rapproche de celui de certains pigments ce qui tend à augmenter la transparence de la couche picturale.

L'huile de noix

L'huile de noix est extraite des amandes, des noix, fruits du noyer royal, *Juglans regia*. C'est avec l'huile de lin la plus ancienne huile siccative utilisée dans les arts graphiques.

L'huile de noix est de type linoléique (72%) avec une teneur plus importante en acide linolénique que l'huile de lin. De ce fait, il s'agit d'une huile, qui sèche beaucoup plus vite mais qui jaunit davantage (Petit *et al.,* 2006). Le film de linoxyne sec est moins dur que celui donné par l'huile de lin, tout en étant résistant (Perego, 2005).

L'huile d'œillette

L'huile d'œillette est extraite des graines du pavot à œillette, *Papaver somniferum*, plante médicinale produisant l'opium d'où l'on extrait la morphine (Petit *et al.*, 2006). Dans les arts graphiques, cette huile ne semble pas utilisée depuis aussi longtemps que les huiles de lin ou de noix (Perego, 2005).

Il s'agit d'une huile essentiellement linoléique qui contient moins de 5 % d'acide linolénique, d'où sa faible siccativité. Elle jaunit très peu au cours de la siccativation et le film de linoxyne produit

reste assez mou et poisseux des mois durant, favorisant l'accrochage des poussières à sa surface. Ce film est sensible aux solvants ainsi qu'à la lumière solaire, ce qui peut engendrer une dégradation rapide.

Siccatifs

Afin d'augmenter la vitesse de séchage des huiles, ces dernières peuvent être chauffées ou simplement additionnées de sels métalliques.

Par chauffage, généralement en présence de faibles quantités de sels métalliques, on obtient une huile dite cuite. Les principaux siccatifs employés durant la cuisson des huiles pour les arts sont des composants à base de calcium, cobalt[28], cuivre, manganèse, plomb et zinc. Cennino Cennini, par exemple, conseille de mêler l'huile de lin à du vert-de-gris afin d'accélérer le séchage (en réalité c'est le cuivre présent dans le pigment qui accélèrera le séchage du liant). Ils accélèrent l'oxydation de l'huile en corrélation avec la température et la surface de contact avec l'air (Perego, 2005).

Les huiles cuites en présence de siccatifs prennent une couleur prononcée mais cuire ses huiles est fortement conseillé. Dès les prémices de l'époque médiévale, la première mention explicite de ce procédé est donné par Héraclius au Xe siècle, qui préconise de cuire l'huile avec de la chaux et de l'exposer au soleil en présence de blanc de plomb ; le moine Théophile au XIIe siècle également (chap XXI)[29]. Aujourd'hui, les entreprises comme Lefranc-bourgeois ou les siccatifs de COURTRAI indiquent de mettre entre 2 et 5% du poids de l'huile en siccatif. On n'a pas réellement de notion de temps de séchage d'une huile mais nous savons que des peintres comme Van Eyck pouvaient mettre des années à finir un tableau car il devait attendre que les couches sèchent avant de poursuivre.
Avec l'emploi d'un siccatif on peut imaginer réduire ce temps à quelques heures ou quelques journées.

- **Les liants mixtes**

Le jaune d'œuf

Le jaune d'œuf contient des lipides (17 à 38 %) associés à des protéines (~ 15 %) ; on parle communément d'une « émulsion d'huile dans une solution de protéines » (Masschelein-Kleiner, 1992; Perego, 2005). Le jaune d'œuf se solidifie assez vite mais le film formé reste mou ce qui peut le rendre sensible aux agressions mécaniques (Masschelein-Kleiner, 1992).

L'ail

Un bulbe d'ail frais se compose principalement d'eau (~ 63 %), d'une « essence » volatile (moins de 1 %), de protéines (~ 6 %) et de glucides (~ 28 %). L'ail peut être utilisé dans la préparation des colles probablement en raison de ses vertus vermifuges (Perego, 2005).

L'ail pouvait être utilisé comme agent collant des feuilles métalliques dans les dorures comme le montre l'étude d'I. Bonaduce *et al*. en 2006. Sur seize échantillons de dorure ancienne analysés, l'ail a été identifié dans cinq d'entre eux. La caractérisation d'échantillons témoin utilisant un mélange de jus d'ail, de blanc de plomb et de bol de manière à faire adhérer des feuilles d'or, a mis en évidence la stabilité des acides aminés des protéines contenues dans l'ail après vieillissement thermo-hygrométrique. Retrouver de l'ail aujourd'hui, lors d'analyses sur des prélèvements de dorure est très rare mais peut-être parce que les études analytiques ne sont pas systématiques et que les dorures sont

[28] L'ajout d'1% de siccatif au cobalt réduit à 7 heures le séchage (Pincas, 1991).
[29] Héraclius, X^{e} ; Théophile, XIIe ; Cennini, XIVe.

difficilement identifiables. Mais étant un mordant stable, qui s'altère peu, on peut imaginer le rencontrer plus souvent.

Les mélanges et/ou les utilisations des deux types de liants : une pratique très répandue

Beaucoup d'études ont montré l'emploi simultané de protéines et de lipides que ce soit dans la même couche ou pas. L'association de ces liants à divers pigments montre également la multitude de combinaisons possibles pour appliquer la feuille métallique.

En 2001, à la suite de la destruction des Bouddhas de Bâmiyân, en Afghanistan, par les Talibans à l'aide d'explosifs sur une durée d'un mois, des grottes ornées de peintures murales ont été découvertes. Ces peintures, datées des 6e et 7e siècles avant J-C, ont fait l'objet de micro analyses par synchrotron, micro FTIR et XRF ainsi que par GC/MS. Les décors sont dans un état de conservation critique mais les résultats sont tout à fait surprenants et intéressants. Cette étude remet en question la date d'apparition de l'huile dans les peintures murales. Plusieurs couches stratigraphiques constituent ces peintures : l'enduit de torchis, sur lequel est appliquée une couche marron, du blanc (blanc de plomb + huile siccative), une couche noire (noir de carbone et résines), du vert (composé de cuivre, de plomb et d'une terre verte) puis une couche jaune transparente qui peut être comparée à un glacis ou un vernis (composé de résines naturelles altérées en oxalates de calcium et weddellite[30]). Ces coupes, observées sous UV, présentent des fluorescences blanches dans les couches où les résines et l'huile sont utilisées, et bleutées dans la couche marron directement passée sur le torchis. Ces dernières sont le fait d'un liant protéinique de type colle ou blanc d'œuf qui a été employé pour isoler le mur des couches de peintures. Parfois, sur cette même stratigraphie, une feuille d'étain a été découverte. Elle est appliquée selon la technique de la mixtion à l'aide d'un mordant à l'huile. A la surface une couche de résine jaune est posée, certainement pour lui donner un aspect doré (Taniguchi *et al*., 2008).

Dans une étude récente (Rodriguez-Lopez *et al.,* 2008) sur la technique du brocart[31] appliquée sur les peintures et sculptures, technique très répandue entre les XVe et XVIe siècles en Europe, sur les retables principalement, met en évidence la grande variété des techniques pour réaliser ce type de « dorure ». De nombreuses techniques d'analyse[32] ont été mises en place afin d'identifier les matériaux et les échantillons ont été multipliés par deux dans chaque zone pour s'assurer de leur représentativité. Treize combinaisons différentes d'application du brocart ont été trouvées sur les six retables étudiés. L'utilisation de plusieurs pigments (azurite, blanc de plomb, minium, cinabre, ocres et gypse) et liants est avérée (huiles de type huile de lin ou cire, protéines de type colle). Dans ces assemblages de matériaux, très souvent, les protéines sont associées aux lipides puisque sept échantillons ont montré leur coexistence. La feuille d'argent est souvent déposée sur une couche de bol orange fait d'ocre liée à la colle. La feuille d'étain est également employée, sur une mixtion à l'huile, pour servir de support à la feuille d'or qui est appliquée à l'aide d'un liant protéinique. La gamme de combinaison est donc variée et les matériaux nombreux afin de réaliser ce type de décor

[30] Produits d'altérations d'origine micro biologique (algues ou colonisation de micro-organismes). La weddellite est un oxalate de calcium dihydraté. Il pourrait également s'agir d'un produit issu de l'oxydation des substances organiques comme l'huile. L'huile produit des acides oxaliques qui peuvent réagir avec le calcium largement présent dans les peintures pour former des oxalates de calcium (Lluveras *et al*., 2008).

[31] Brocard : étoffe de soie rehaussée de dessins brochés d'or et d'argent.

[32] Microscopie optique, stratigraphie, observation sous UV, MEB/EDXS en mode low vaccum, spectrométrie Raman, FTIR (+MALDI) et tests de coloration au noir amide 2 et à la rhodamine B ainsi que des tests micro biologiques.

cherchant à imiter le tissu, et ce, quel que soit le retable étudié et la localisation du décor au sein du retable ou sur le brocart lui-même (Rodríguez-López *et al.,* 2008).

Dans la littérature, une quantité assez importante de liants sont évoqués. On trouve des liants de nature protéinique, lipidique et glucidique. En ce qui concerne les descriptions des techniques de la dorure, les colles animales, l'huile de lin, les cires, les résines et la gomme arabique semblent être les plus utilisés. L'huile de lin siccative notamment est préférée pour ses nombreuses propriétés et ses possibilités à être employée en extérieur. Les colles animales et les sucres sont beaucoup plus fragiles et ne résistent pas aussi bien à l'environnement extérieur.

3. Les métaux et alliages

Sur les décors étudiés jusqu'à présent dans les peintures murales médiévales, ont été retrouvées des feuilles d'or (matériau le plus utilisé), d'argent (plus rare), et également des feuilles d'étain qui peuvent être utilisées seules ou bien couvertes d'or.
Au Moyen-âge, l'exploitation minière est importante, les besoins sont divers et conséquents en armures, cottes de maille, arbalètes mais aussi pour les outils agricoles, la construction architecturale,… Le territoire français n'a pas de filon d'or ou d'argent suffisamment riches. Seule l'Angleterre avec ses mines d'argent et d'étain peut rivaliser avec l'Europe centrale. En cinq ans, entre 1292 et 1297, les mines du Devon ont produit 4046 livres d'argent et 360 livres de plomb, en 1298, la production est doublée. Dès le XIVe siècle, les mines vont s'épuiser (Gimpel, 2002).
Nous tenterons, entre autre, à travers les métaux les plus usités dans la réalisation de décors métalliques (l'or, l'argent, l'étain, le cuivre, le bronze et le laiton), de voir d'où viennent ces métaux, leur nature, leur composition, leur extraction et l'approvisionnement.

- **Choix du métal : raisons physiques, chimiques, techniques, symboliques, esthétiques ?**

Les feuilles métalliques présentent des caractéristiques physiques propres à chaque métal (couleur, brillant, rugosité,…). De toutes les caractéristiques des métaux, l'un des plus saillants et facile à observer est leur **éclat.** Cet éclat dépend de l'opacité propre à ces corps et de leur facilité avec laquelle ils acquièrent tous un poli plus ou moins parfait. Ceci va en contradiction avec le fait que l'on admet que la feuille d'or très mince est transparente.
Tous les métaux sont susceptibles de **cristalliser**. La cristallisation est aussi une propriété physique de chaque type de métal.
D'autres paramètres entrent en compte : la **ductilité** et la **malléabilité** des métaux. Ceux employés pour réaliser des dorures (or, argent, étain, cuivre et plomb) sont considérés comme les plus ductiles et malléables.

La **ténacité** du métal est importante, le fer par exemple a une très bonne ténacité ce qui lui vaut une qualité précieuse. La ténacité d'un métal se mesure par le nombre de kilogrammes nécessaires pour rompre un fil de deux millimètres de diamètre : par exemple, le fer a besoin de 249,7 kg pour le rompre tandis que pour le plomb, 12,6 kg suffisent.
On peut également mesurer la **dureté** du métal. En comparaison, le manganèse et le chrome sont plus durs que l'acier trempé ; le fer se raye par le verre ; le cuivre, l'argent et l'étain se rayent avec du carbonate de chaux, le plomb par l'ongle et le mercure est liquide. On note ici, une grande disparité de dureté des métaux.
Pour terminer, on peut évoquer la **dilatation** des métaux. Le zinc et le plomb se classent au 1er rang de dilatation à la chaleur. La présence d'une impureté, le travail, chauffage, laminage du métal peut également entrainer une dilatation (Dumas, 1848).

A travers la description des principales propriétés et utilisations de certains métaux, nous verrons, plus en détail, sur quels critères ils sont choisis et mis en œuvre. L'accent est mis sur les trois métaux les plus utilisés dans la réalisation de dorures médiévales : l'or, l'argent et l'étain. Le choix de ces métaux s'explique par la symbolique qui leur est attachée, pour leur couleur et leurs reflets. Les alchimistes ont toujours essayé de transformer les métaux vils (plomb, fer, cuivre, étain…) en métaux nobles (or et argent) (la transmutation). L'or et l'argent en alchimie sont les métaux parfaits. Avec l'étain, ils constituent un trio puissant ou chaque métal à sa place, sa signification, son rôle à jouer. Ils s'opposent, se complètent et s'équilibrent.
L'or représente la perfection, la guerre, la puissance, en astrologie le soleil et le cœur. Il symbolise la vie et le principe masculin. L'argent est associé à la pureté, le ciel, en astrologie, la lune et le cerveau. Il représente le principe féminin[33].
L'étain quant à lui est choisi pour plusieurs raisons. Il peut servir de support aux deux autres métaux (zwischgold) mais également de substitut. Il peut, par sa couleur, donner l'illusion de l'argent et peut lui être préférée en raison de ses qualités de conservation bien meilleures. Il remplace l'or si on lui applique une couche dorée sur la surface. En alchimie, on l'utilise pour la transmutation de l'argent. Dans l'antiquité, on le nomme le *cassiteros* dont le sens a, aujourd'hui, changé. Dans Homère, le *cassiteros* semble être un alliage d'argent et de plomb. Plus tard, ce terme est réservé à l'étain et ses alliages avec le plomb. D'autres confusions existent, en hébreu, par exemple, « bédil » signifie tantôt étain, tantôt plomb. Par son éclat, sa résistance à l'eau et à l'air et ses propriétés, il constitue un intermédiaire entre le plomb et l'argent. A l'origine, on lui associe la planète Mercure et plus tard Jupiter (Berthelot, 1889). Chez les romains, Mercure (Hermès chez les Grecs) est le messager de Dieu, le dieu protecteur des commerçants, des médecins et des voleurs[34].
L'accent porté sur ces trois métaux parait donc se justifier puisqu'ils fonctionnent ensemble, ils constituent une composition solide et logique, véhiculant des messages, au service du divin.

❖ Or

Nature : L'or se rencontre dans la nature à l'état natif, sous forme de paillettes, de pépites, de cristaux, de filaments… mais il est peu abondant. Les plus grands gisements actuels sont situés en Afrique du Sud, en Russie, aux Etats-Unis et au Canada. L'or est rarement pur et est souvent associé à l'argent, au cuivre, au mercure, au fer ou au platine (Fourcroy, 1801, T6, p346-402). Il est peu présent

[33] http://fr.wikipedia.org/wiki/Symbolisme_des_m%C3%A9taux ; Sarzeau P. et A., 2002.
[34] http://www.rexresearch.com/alchemy5/berthelo.htm

dans la croûte terrestre (17,5 fois moins que l'argent ; 500 fois moins que l'étain ; 17000 fois moins que le cuivre). On estime son extraction depuis le début de l'humanité à 150000 tonnes (dont 50000 t transformées en bijoux et autant en lingots ou pièces).
L'or est un matériau recyclable : « l'or que nous utilisons provient peut être d'un ornement Inca ou d'une prothèse dentaire ! » (Perego, 2005).
Le terme « or » n'apparaît qu'au Xe siècle, il vient du latin *aurum* mais on lui a souvent attribué des synonymes : «safran du Pérou ». Il est considéré comme le « Roi des métaux »…

Historique : L'or a toujours été recherché et vénéré. Une forte symbolique est liée à ce métal et ce, dans toutes les civilisations qui lui accordent de nombreuses vertus et utilisations. On a toujours cherché à transformer les métaux moins nobles en or. L'alchimie, en quelque sorte l'ancêtre de la chimie, utilise les métaux (essentiellement le plomb et le mercure) pour fabriquer de l'or. Dans l'état actuel de nos connaissances, ce serait à Varna, ville de l'est de la Bulgarie (au Ve et IVe millénaire av. J.C.) que, pour la 1ere fois, l'or est produit et façonné. Cette orfèvrerie est basée sur la technique du martelage à froid. Certaines parures d'or sont faites d'épaisses feuilles d'or martelées et grossièrement polies (König, 2007). Les Egyptiens vont développer une orfèvrerie de grande qualité. Ils vont l'utiliser pour dorer les visages ou le corps des momies**.** Les Egyptiens avaient d'ailleurs un intérêt quasi obsessionnel de l'éternité et ils donnaient à l'or des propriétés divines en le définissant comme la chair des dieux. Ils savaient battre la feuille d'or. C'est du reste en or qu'ils façonnaient les masques funéraires qui avaient pour but de fixer à jamais le visage idéalisé du pharaon et de l'identifier aux étoiles. Le masque d'or de Touthankamon est réalisé à partir de 11 kilos d'or massif et on estime avoir retrouvé dans son tombeau plus d'une tonne d'or pur.
Dans certaines civilisations, l'or était également connu et utilisé pour ses propriétés médicinales. L'or était, par exemple, mangé par les alchimistes Chinois car il leur donne l'immortalité (Huaizhi, 2000). Le problème majeur est qu'en ingurgitant les paillettes d'or trop grosses, elles stagnent trop longtemps dans les intestins. Ils ont donc cherché à le rendre liquide en en faisant une « potion à boire ». Ils l'utilisaient aussi pour réaliser des peintures, des enluminures… On retrouve dans l'Inde ancienne ces mêmes types d'utilisation de l'or décrite dans des textes en Sanskrit du IVe-Ve siècle BC. Les Indiens trouvent que l'or a une couleur plaisante et présente une bonne résistance à la corrosion. Dans leurs textes est évoquée la technique de la dorure au mercure, de la réduction de l'or en feuille mais sans détailler les techniques qui sont gardées secrètes. En Inde, les croyances pour les effets guérisseurs de l'or sont importantes. Le traité de Susrauta décrit des compositions à base d'or pour augmenter l'énergie des enfants : mêler de l'or en poudre, du Kushtha[35], du miel, du beurre clarifié et du vaca[43] ; d'autres recettes sont indiquées dans le traitement de la tuberculose, des indigestions, de la jaunisse, des fièvres et des troubles respiratoires. Le vieillissement de l'homme est ralenti par l'or bhasma[36] avec du miel (Dube R.K, 1991).
A l'époque romaine, Pline relate l'utilisation à outrance de l'or par Néron (il fait recouvrir d'or le théâtre de Pompée). Aujourd'hui, on redécouvre la dorure sur les fresques romaines lors de fouilles. A Mané-Vechen par exemple, villa de luxe en Bretagne (Armorique), datée de la fin du IIe siècle, un décor tout à fait particulier, mêlant peintures, or et reliefs en stuc, a été mis au jour (Boislève, 2010). De la dorure a également été découverte sur les peintures du site gallo-romain de Tintignac en Corrèze. L'or est employé dans de nombreuses décorations, sur les tessons de mosaïques (Ravenne, Italie, 6e s.), les verres… Au XIe siècle, on connaît plusieurs recettes, d'alliages, de colorations et

[35] Préparation indienne à base d'herbes minérales très utilisées en médecine (Aziz, 2002), vaca : terme inconnu.
[36] Substance obtenue par calcination de poudre de métal (or) avec des herbes.

d'imitations. De nombreux traités évoquent les recettes employées et les manières de travailler l'or. Les peintres byzantins ont très vite su apprécier l'or et l'utiliser dans l'enluminure pour réaliser les fonds ou les rehauts. Cette pratique persista chez les primitifs italiens et les icônes des rites orthodoxe et chrétien d'Orient. Cennino Cennini montre également l'ampleur de l'utilisation et des techniques d'application de l'or sur les panneaux et les peintures murales. Souvent, l'or sera imité et remplacé par une couche d'étain ou d'argent recouverte d'un vernis jaune (Théophile, XIIe s. ; Cennini, XIVe s.).
Dès le XVe siècle, l'or quitte progressivement la peinture et est plutôt utilisé pour les emblèmes et pour dorer les cadres. Il est employé majoritairement sur les retables ou statues. On sent peu à peu que la symbolique autour de l'utilisation de l'or se dissipe et on l'emploie à plus grande échelle. La recherche d'or fut l'une des explications de la conquête de l'Amérique et surtout des mines d'or du Mexique. L'Espagne et le Portugal surent en tirer profit dès le début de la période moderne. Les Conquistadores s'emparèrent d'immenses territoires entre le XVe et le XVIIe siècle et envoyèrent beaucoup d'or sous la forme de bijoux vers l'Europe. Cet or refondu a pu connaître de nombreuses utilisations.

Composition : L'or est un matériau mou et malléable. L'affinage de l'or peut se faire par coupellation en le mélangeant à du plomb dans un creuset en cendre d'os afin d'éliminer les impuretés (comme l'argent) par chauffage (Dodwell, 1971). C'est un matériau onéreux. C'est pourquoi, il est rarement utilisé pur. Il est souvent allié au cuivre ou à l'argent et l'on peut ainsi faire varier sa couleur.
L'or pur vaut 24 carats mais il est souvent mélangé à d'autres métaux et titré à 12 ou 18 carats pour des raisons économiques ou pour jouer sur sa couleur.
De nombreux alliages sont connus pour frauder et tromper l'acheteur qui paye le prix fort de l'or pur. Les poudres de laiton, par exemple, sont souvent utilisées et vendues pour de l'or mais un test à l'ammoniaque peut révéler la fraude aisément (l'acide nitrique peut aussi être utilisé, il attaque tout métal différent de l'or) (Perego, 2005).

Propriétés : Avec le cuivre, ce sont les seuls métaux colorés. La couleur de l'or pur est jaune orangé. Il est un bon réflecteur de la lumière surtout dans les rayonnements proches de l'infrarouge. Par transparence, il apparaît bleu ou vert selon l'épaisseur. En poudre très fine, sa couleur peut varier du noir au rubis. La couleur des ors alliés peut changer légèrement en fonction de l'altération des autres métaux. C'est un métal noble, c'est-à-dire pauvre en électrons disponibles (électrons de valence) capables de former des liaisons chimiques.
L'or pur a une densité de 19,2 (les alliages sont plus légers). Sa dureté est de 2,5-3 sur l'échelle Mohs.
L'or est le métal le plus ductile à froid et le plus malléable. Il s'étire facilement, se file et se tisse sous forme de fils qui sont appliqués sur les vêtements (selon Pline, la 1ere utilisation de l'or en fil sur des vêtements se doit à l'invention des rois d'Asie) (Pline, Ier s.). La feuille d'or a une épaisseur inférieure au micron. Pour l'instant, c'est l'objet le plus fin que produit la main de l'homme directement. Il peut être étiré facilement (1g d'or peut donner 3240 m de fil d'un diamètre de l'ordre du µm). Selon Pline, l'or est le métal qui se réduit en le plus grand nombre de parties : avec une once d'or (31,1 g), on peut obtenir 750 feuilles (Pline, Ier s.). Avec 1 kg d'or on peut fabriquer 100 000 feuilles ce qui représente environ 600 m2, soit un carré de 25 m de côté (Pincas, 1991). L'or est insoluble dans l'eau et inoxydable. Il peut être soluble dans l'eau de chlore (une solution aqueuse de dichlore (Cl_2)) et les cyanures alcalins et dissout par le mercure (Perego, 2005). L'or est résistant au passage du temps, aux attaques bactériologiques, aux moisissures, parasites et rongeurs. Il n'est pas sensible aux intempéries ou corrosions atmosphériques et très tôt, les hommes découvrent l'effet protecteur de l'or et l'utilisent pour protéger monuments, livres, œuvres d'art… (Sülberg, 1991). Certains alliages peuvent ternir,

notamment ceux avec de l'argent (les ors blancs). Cennini précise : *« Garde-toi aussi de l'or, s'il est mélangé pour moitié (12 carats), car il devient tout de suite noir »* (Cennini, XIVe s., chapitre XCV). Aujourd'hui, l'or blanc français est composé de 20% d'or et 80% d'argent (3,6 carats). Ailleurs en Europe, il s'agit d'un alliage de 50% d'or et 50% d'argent (12 carats). Même si l'or se combine avec plusieurs métaux, il vaut mieux éviter de l'allier avec de l'étain, c'est un alliage redouté de tous les ouvriers qui travaillent l'or. Il lui ôte toute sa ductilité et le rend cassant. *« Cet alliage est en effet si fragile qu'on peut le réduire en poudre dans un mortier »* (Fourcroy, 1801, T6, pp. 346-402).

Préparation de la feuille d'or

L'élaboration de la feuille d'or a peu évolué entre le Moyen Age et la fin du XIXe siècle (fig. 4). La mécanisation de certaines étapes de confection de la feuille voit le jour avec la révolution industrielle. Après extraction, l'or est raffiné, c'est-à-dire qu'il est nettoyé de toutes ses impuretés éliminées sous forme de scories, en le faisant chauffer en dessous de sa température de fusion. L'or est fondu puis coulé dans une lingotière. Le lingot d'or est martelé, puis laminé en un ruban de 2/100 de mm (soit 20 µm) d'épaisseur sur 4 cm de largeur. Ce ruban est coupé en 800 quartiers, chacun est posé par le batteur entre des feuilles de parchemin. Le paquet est ensuite battu sur une table de granite, au rythme de 50 à 150 coups/minute, en partant du centre de la feuille d'or vers l'extérieur. Les Egyptiens battaient la feuille d'or au galet plat mais les feuilles étaient beaucoup plus épaisses. A l'époque médiévale, on plaçait les feuilles d'or à battre dans du papier préalablement ocré. « Si l'on considère une bible qui fait environ 7 à 8 cm d'épaisseur pour 2500 pages papier, quatre bibles imprimées sur feuilles d'or ne feraient qu'environ 7 à 8 mm d'épaisseur ! » (Pincas, 1991). Cela sous-entend qu'une bible mesure environ 2 mm d'épaisseur, soit 0,8 µm la feuille d'or. Cette information est vérifiable et va dans le sens des données historiques qui disent que les batteurs étaient capables de battre les feuilles d'or d'une finesse incroyable, inférieure au micron.

La feuille d'or la plus épaisse s'appelle de Préneste, elle doit son nom à la statue de la Fortune à Préneste qui est inaltérable. Les autres sont dites questoriennes (Pline, Ier s.). Pour la peinture, l'or est utilisé en feuille, en poudre, en or coquille ou en aventurine. Mais l'or doit le plus souvent être bruni car il perd de l'éclat avec des techniques de peinture à l'eau.

Feuilles d'or : Nous rencontrons ici un problème dans le choix du vocabulaire à employer selon l'épaisseur des feuilles d'or qui peut être très variable, allant des tôles jusqu'aux feuilles les plus fines. Si la langue française ne fait pas de distinction, la langue anglaise, au contraire, utilise trois termes selon les épaisseurs : ainsi, on parle de « sheet metal » pour désigner les tôles (or présenté en feuille épaisse), de « gold foils » pour des feuilles ayant environ l'épaisseur du papier et enfin de « gold leaves » pour des feuilles extrêmement fines, c'est-à-dire d'une épaisseur inférieure à 5 µm (Arminjon C., Bilimoff M., 1998).

Poudre d'or : Les feuilles d'or étaient broyées avec de la colle de peau (technique chinoise), du miel (en occident, au moyen âge), avec du blanc d'œuf (battu à l'éponge) broyé à la molette (Cennini, XIVe s.) ou au fiel qui seront éliminés par lavage à l'eau afin d'éviter que les particules d'or se ressoudent lors du broyage (Petit *et al.,* 2006). L'or pouvait être également réduit en poudre à l'aide de mercure, en le chauffant vers 400°C mais les vapeurs dégagées sont très dangereuses.

Le moine Théophile était orfèvre, le chapitre *De petula auri* (Théophile, XIIe, livre 1, chapitre XXIII) est consacré au procédé de **fabrication de la feuille d'or** (fig. 10). C'est un des premiers textes où est décrit le battage de la feuille d'or (Nicholson *et al.,* 1979).

L'auteur commence par présenter la **fabrication des parchemins** qui seront plus tard intercalés entre les feuilles d'or :

« Prenez du parchemin grec, qui se fait de coton de bois, et vous le frotterez de chaque côté avec du rouge qui s'obtient par la combustion de l'ocre, broyé fort menu et sec : vous le polirez très soigneusement avec une dent de castor, d'ours ou de sanglier, jusqu'à ce qu'il devienne glacé, et que la couleur adhère par le frottement et le poli. Coupez avec des ciseaux le parchemin en parties carrées, également longues et larges de quatre doigts [environ 7,6 cm]. *»*

Vient ensuite la **réalisation des fourreaux** qui iront se positionner autour du paquet formé des feuilles d'or et des morceaux de parchemin intercalés entre elles :
« Puis, dans les mêmes dimensions, vous ferez avec du vélin une espèce de bourse fortement cousue, et assez ample pour que vous puissiez y placer un grand nombre de morceaux du parchemin teint en rouge. »

Théophile décrit par la suite le **martelage de l'or** :
« Cela fait, prenez de l'or ou de l'argent pur, faites-le amincir au marteau, sur une enclume d'un poli si parfait qu'elle n'ait aucune fracture, et coupez-le par morceaux carrés, à la mesure de deux doigts [environ 3,8 cm]. *»*

Puis il expose la formation des fourreaux associés à l'or et aux parchemins :
« Vous mettrez dans la bourse un morceau de parchemin teint en rouge, et sur le milieu un morceau d'or ou d'argent, et ainsi de suite du parchemin et de l'or ou de l'argent. Vous ferez de la sorte, jusqu'à ce que la bourse soit remplie ; et que l'or ou l'argent se trouve toujours au milieu. »

Puis le **battage** proprement dit est décrit :
« Prenez un marteau coulé d'aurichalque [synonyme de laiton]*, étroit près du manche et large dans son plat. Vous en battrez la bourse sur une grande pierre unie, non à grands coups, mais à coups modérés. Regardant souvent, vous examinerez si vous voulez rendre l'or ou l'argent tout à fait mince ou médiocrement épais. Mais, s'il s'étendait trop en s'amincissant, et débordait la bourse, vous le couperiez avec des ciseaux petits et légers, faits seulement pour cet usage ».*

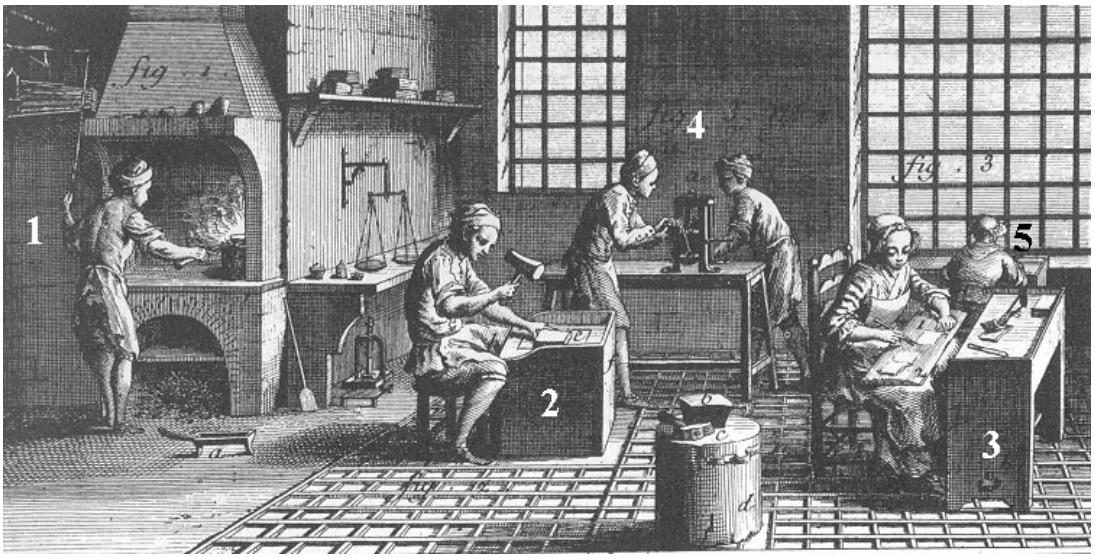


Figure 10 : Atelier de batteur d'or : ouvrier au fourneau (1), ouvrier qui bat (2), ouvrière qui retire les feuilles du chaudret (3), ouvriers qui passent au laminoir (4), ouvrière préparant les livrets de feuilles d'or (5). XVIIe - XVIIIe siècles (d'Alembert et Diderot, 1751).

La **feuille d'or** répond à quelques exigences : l'or doit être de bonne qualité et très pur. L'idéal était d'utiliser des feuilles d'or de 24 carats, donc de l'or pur. Elles sont en priorité utilisées pour dorer les statues, les églises… partout où les autres métaux ternissent (Nicholson *et al*., 1979).

Selon Cennini, il fallait se méfier des feuilles d'or de seulement 12 carats, ou de ce qu'il *appelle « l'oro di meta »* (« or de moitié ») qui a la faiblesse de noircir très rapidement après son application car il est mélangé avec de l'argent qui noircit au contact de l'humidité. Cependant il ne donne pas plus d'indication à ce sujet.

De plus, le terme or de moitié est ambigu car il désigne deux techniques différentes. L'une est celle que nous venons de citer, l'autre est, en fait, le placage d'une feuille d'argent ou d'étain sous une feuille d'or. Les deux feuilles semblent être battues ensemble. Cette technique est peut-être le précurseur de ce qu'on connaît aujourd'hui sous le nom de « **Zwischgold** »[37] et se pratique encore de nos jours en Allemagne où elle existait déjà sur la sculpture de la fin du Moyen-âge. C'est une technique qui confère plus d'épaisseur à la feuille d'or qui la renforce et qui implique une économie d'or car la feuille utilisée peut alors être beaucoup plus fine. Cependant, elle reste précaire car elle se conserve extrêmement mal. Les rares exemples qui subsistent et qui se trouvent sur des compositions intérieures sont dans un état de conservation très médiocre (par exemple, les panneaux de retable du maître de Burgo de Osma). Il paraît donc quasiment certain que si cette méthode a été utilisée en extérieur, il n'en reste aujourd'hui plus rien.

Cennini explique également, dans son chapitre CXXXIX, comment doit être choisie la feuille d'or selon le motif qu'elle occupera :
« *[…] Si tu veux être sûr de l'or, quand tu l'achètes, prends-le chez un bon batteur d'or et regarde-le : si tu vois qu'il est raide comme du parchemin de chevreau, considère-le, alors, comme bon.*
Sur les moulures et les feuillages, on dore mieux avec un or plus mince ; pour les frises délicates et les ornements faits au mordant, il faut un or très mince, léger comme une toile d'araignée ».

Le traité d'Abu'l-Qasim (1301) sur la céramique comporte un passage sur la préparation de la feuille d'or.
« S'ils veulent dorer des pièces transparentes ou opaques, ils martèlent un mithqal [unité de masse propre à l'or et à l'argent, 1 mithqal = entre 3,64 et 4,374 g] *d'or rouge pour en faire 24 feuilles, mettant entre elles du papier couvert de plâtre. Ils les découpent soigneusement [pour obtenir les morceaux demandés] avec des ciseaux et les collent à l'aide d'une plume à écrire sur les poteries avec de la colle dissoute, et ils les lissent avec du coton. »*
On apprend donc qu'à son époque en battant environ 4 grammes d'or, on obtient 24 feuilles en plaçant du papier couvert de plâtre entre chacune d'elles.

Remarque : Pline, dans l'Antiquité réalise avec 28 g d'or, 750 feuilles[38]. Donc avec 4 g d'or, cela sous-entend qu'il pouvait réaliser 100 feuilles d'or ! En combinant les différentes données et les

[37] Cette technique est à différencier du vermeil (anciennement l'or moulu) où l'on recouvre une feuille d'argent par un mélange d'or rendu en poudre et de mercure que l'on introduit dans un four à moufle ou que l'on chauffe afin d'évaporer le mercure laissant l'or adhérer à l'argent. On brunit ensuite à la pierre d'agate. Cette technique jugée dangereuse par l'émanation de mercure est remplacée dès 1827 par la technique à l'électrolyse.

[38] D'après ces informations, on peut estimer l'épaisseur de la feuille d'or selon Théophile. Si l'on considère la densité de l'or, 19,3 g/cm^3, une once d'or de 28 g correspond à 1,45 cm^3 ; avec un doigt de 18 mm, la surface d'un carré de 2 doigts de côté est de 13 cm^2 ; la surface totale de 750 feuilles identiques est donc de 1 m^2 ; chaque feuille mesure 1,45 µm d'épaisseur. D'après le raisonnement ci-dessus, Michel Pernot écrit que pour l'Antiquité, selon Pline, la surface d'une feuille d'or est un

différentes époques, même si la technique de battage semble être la même, des informations manquent sur leur savoir technique puisque avec une même quantité d'or ils produisent un nombre de feuilles très variable. La réponse se trouve peut-être dans la taille de leur feuille d'or. Théophile indique qu'il faut découper la feuille d'or en carré, à la mesure de deux doigts, soit environ 3,6 cm de côté. Aujourd'hui, les feuilles d'or en carnet sont des carrés de 8 cm de côté. La taille de la feuille d'or est donc une donnée importante mais dont les informations sont rares.

Il existe tout un vocabulaire spécifique pour caractériser l'or selon sa couleur et les métaux avec lesquels il est allié. Par exemple, l'or allié avec de l'argent ou du cuivre prend des couleurs très variées et nuancées allant de l'or rouge à l'or blanc en passant par l'or vert (tabl. 4). On peut donc faire varier les nuances de la dorure (fig. 11).

Couleurs	Or	Cuivre	Argent	Carats
Or jaune pur	100			24
Or rouge	97	3		23,5
Or foncé	94	2	4	22,5
Or demi-jaune vif	91,5	1,5	7	22
Or orangé	91	3	6	22
Or demi-citron	89		11	21
Or citron	75		25	18
Or vert pâle	66		34	16
Or vert d'eau	60		40	14,5
Or blanc	50		50	12

Tableau 4 : Les différentes tonalités de l'or en fonction de sa composition (d'après Perrault, 1999).

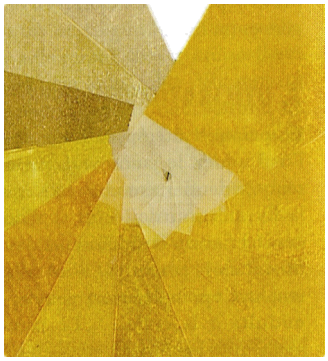


Figure 11 : Différentes couleurs de feuilles d'or provenant des Ets Dauvet (Perego, 2005).

L'application de l'or en feuille connait de nombreuses utilisations. L'or est inaltérable et semble rester un matériau cher. Le battage de la feuille d'or permet de la rendre extrêmement fine. Afin de l'économiser, elle peut être battue avec de l'argent ou de l'étain qui lui servent de support. La feuille d'or est le plus souvent posée sur une couche rouge qui met en valeur sa couleur, ses reflets et dissimule les lacunes.

❖ Argent

L'argent est assez peu présent dans l'écorce terrestre, à peine 17,5 fois plus répandu que l'or. L'argent à l'état natif est rare, les principaux gisements étant en Allemagne, Bolivie ou Norvège. Les minerais les plus répandus sont l'argentite et l'acanthite, deux sulfures d'argent. L'argent utilisé provient principalement de l'affinage électrolytique des métaux tels que le plomb, le cuivre, l'or….

carré de 4 doigts de côté, soit environ 52 cm^2. La surface de 750 feuilles est donc de 3,9 cm^2 pour une feuille de 0,37 µm (Pernot, 2009).
La taille de la feuille d'or semble avoir évolué entre l'Antiquité et le Moyen-âge. Son épaisseur semble avoir triplé : perte de savoir technique ou besoin de feuilles plus épaisses, plus facile à manier ? L'once n'avait peut être pas la même valeur puisqu'elle oscille entre 24 et 33 grammes.

Historique : Son utilisation apparaît vers 3500 av. J.C. au Moyen-Orient. Dès 1000 av. J.C., les mines de plomb argentifère du Laurion, près d'Athènes, sont exploitées.
Entre les XIe et XVIe siècles, le plomb mêlé à l'argent provient du Poitou, du Yorkshire, de la Bohème et du Tyrol (Mousnier, 2000). Dans une période plus courte (XIIe et XVe siècles), l'argent, extrêmement rare, est extrait en France également, dans le Massif central, les Pyrénées, les Alpes et les Vosges (Benoît, 1999). Entre 1590 et 1600, les mines du Mexique sont exploitées par les conquistadores. La mine de Potosi en Bolivie, exploitée par les Espagnols, produit jusqu'à 40 % de l'argent mondial (Perego, 2005).
Dans les arts graphiques, l'argent sera très employé mais noircit et nécessite l'emploi d'un vernis protecteur. L'argent sera utilisé en feuille pour les fonds, les armures, les auréoles… Jusque dans les années 1910, on vernit l'argent en jaune pour imiter l'or sur les cadres.

Composition : L'argent du commerce contient 99,9 % de ce métal mais il est souvent allié pour le rendre moins mou et moins déformable. L'argent a toujours fait l'objet de fraudes et donc de recettes permettant l'imitation de ce métal. Par exemple, l'argent mussif est un amalgame de mercure, étain et bismuth pour simuler le vrai métal.

Propriétés : C'est un métal blanc qui possède un excellent pouvoir de réflexion. En feuille très mince, il apparaît bleu par transparence. Sa dureté le fait placer entre le fer et l'or. Sa densité est de 10,5. Après l'or, il est le métal le plus malléable et ductile à froid (sa ductilité le place après l'or et le platine*). « On en fait des feuilles si minces que le vent les emporte facilement et des fils d'une finesse extrêmes »* (Fourcroy, 1801, T6, p. 295-346). On peut obtenir des feuilles de 3 à 5 µm d'épaisseur. Son élasticité est assez grande, il se place entre l'or et le cuivre et 50 mg d'argent permettent d'étirer un fil de 130 m de longueur.

Caractéristiques chimiques : Il est insoluble dans l'eau et insensible aux acides organiques mais se dissout aisément dans l'acide nitrique. Malheureusement, c'est un métal qui ternit et noircit facilement à l'air avec les gaz soufrés, notamment H_2S, l'hydrogène sulfuré. C'est un gaz acide qui rend certains métaux noirs lorsqu'ils sont longtemps exposés à une atmosphère polluée. Il est produit par la dégradation des protéines contenant du soufre (déchets humains, animaux, pétrole, gaz naturel, activités industrielles).

Extraction et préparation : Actuellement, on utilise le procédé de cyanuration, selon le même procédé que l'amalgame qui permet de séparer les métaux entre eux. Autrefois, le plomb argentifère était traité par oxydation du métal fondu ; la litharge formée entraînait les métaux étrangers et laissait une lentille d'argent au fond du creuset.
Les feuilles d'argent sont battues comme l'or ; pour les rendre en poudre, elles sont broyées puis additionnées de gomme arabique : on obtient l'argent **en coquille** (Perego, 2005). Son prix varie fortement et est déterminé suivant la nature de sa mine et le type d'extraction et de préparation qui doivent être engagés pour l'extraire.

Utilisation : Il est utilisé en feuille ou en poudre mais en raison de sa fâcheuse tendance à noircir, on lui préfère l'or blanc ou l'étain. A l'air, l'argent perd de son poli et de son brillant, il ternit.

Cennino Cennini nous informe que l'emploi de l'argent est à proscrire, car chaque type de feuille métallique répond à des exigences différentes pour son application sur le support. Par exemple, la **feuille d'argent** est extrêmement sensible à l'humidité et s'altère très vite, elle est par conséquent

peu utilisée et se retrouve peu fréquemment sur les façades. On la trouve plus souvent à l'intérieur des édifices où elle se conserve bien mieux.

Cennini lui-même l'affirme dans son ouvrage « Il libro dell'arte » dans le chapitre XCV :

« *Saches qu'avant tout, tu dois travailler avec le moins d'argent possible, car il ne dure pas et devient noir « vien negro*[39] *» sur le mur et sur le bois ; mais il perd plus vite sur le mur. A sa place on emploie de l'étain battu ou en feuille ».*

L'argent présente deux qualités : lorsque l'on chauffe de l'argent mêlé à de la limaille, s'il reste blanc : il est bon ; s'il vire au rouge, c'est de la deuxième qualité ; s'il devient noir, il ne vaut rien.
En 600, l'argent supplante l'or pour la réalisation de vaisselle, tableaux, bracelets….

Le moine Denys donne une recette pour « dorer » une feuille d'argent à l'aide d'un vernis : « *20 drachmes de sandaraque et 10 d'aloès : les piler afin de les réduire en poudre, les tamiser et les faire fondre dans une marmite. Ajouter du péséri*[40] *cuit au soleil : 50 drachmes. L'étendre avec du naphte*[41] *».*

Dans « L'art du peintre, doreur, vernisseur » Watin (1773) donne sa recette pour l'argenture[42] :

- *Appliquez une première couche de blanc de plomb broyé bien fin à l'eau et détrempé à la colle.*
- *Ensuite, broyez le blanc de plomb très fin à l'eau et détrempez le avec de la colle plus « faible », donnez-en deux couches sur les parties que vous voulez brunir, ce qui sert d'assiette.*
- *Argentez l'ouvrage avec de l'argent en feuilles*
- *Brunissez les parties*
- *Quand elles sont sèches, prenez de la colle, dans laquelle vous mettrez de l'argent moulu et vous en passerez sur tous les endroits que vous voulez qui soient mats, et dans les refends où l'argent en feuille n'aura pas pu entrer.*

Mais Watin évoque aussi la **manière d'imiter l'or** en appliquant un vernis sur la feuille d'argent (Watin, 1773, p.232) :

- *Piler séparément 4 onces de gomme laque, autant de gomme gutte*[43]*, autant de sang-dragon*[44] *que de rocou*[45].
- *Ajouter une once de safran*[46]
- *Laisser sécher 15 jours au soleil*
- *Les mélanger.*

Pour effectuer un vernis gras à l'or :

- *Faire fondre séparément 8 onces d'ambre et 2 onces de gomme laque.*

[39] « Vien negro » : « L'argent subit l'action des vapeurs sulfureuses, présentes en petite quantité dans l'air et noircit avec le temps, à cause de la formation d'une patine de sulfure d'argent » (Brunello n.1 p 103). « Il perd » au sens de il s'altère.
[40] Le *péséri* serait un type d'huile sèche, probablement de l'huile de lin (Lock Eastlake, 2001, p80), de l'huile de lin cuite (Loumyer, 1996).
[41] Produit issu de la distillation du pétrole. Pline emploie ce terme pour désigner le bitume.
[42] Voir p.165
[43] « Latex » végétal d'origine cambodgienne, sri lankaise, indienne ou africaine extrait des Clusiacées guttifères.
[44] Substance résineuse rougeâtre obtenue à partir de diverses espèces végétales. Il est utilisé comme pigment dans la préparation de vernis et d'encres.
[45] Fruit du Roucou, arbre ou arbuste d'Amérique du sud, aussi appelé « arbre rouge à lèvres ». Il est employé comme pigment ou aromate. On extrait la pulpe qui enveloppe les graines pour en retirer le colorant rouge.
[46] Epice tirée de l'espèce *Crocus sativus* de la famille des Iridacées, utilisée en cuisine et comme agent colorant.

- *Les mêler*
- *Ajouter ½ livre d'huile de lin et 1 livre d'essence en le colorant de gomme gutte, safran, sang-dragon et rocou.*

A propos de l'utilisation de l'**argent**, Watin écrit en 1773 :
« L'argenture est susceptible du mauvais air ; si on veut conserver sa couleur d'argent, il faut y passer un vernis à l'esprit-de-vin [alcool] » (p. 166).

L'argent peut s'allier facilement au cuivre ou à l'or. L'étain ôte toute la ductilité à l'argent. C'est un alliage redouté des orfèvres. En les mélangeant on obtient une masse cassante, très dure et qui s'aplatit peu au marteau (Fourcroy, 1801, T6, p. 295-346).

Enfin, l'argent s'emploie comme support à la feuille d'or selon la technique, déjà citée plus haut, du zwischgold (« or moyen », « or intermédiaire ») : feuille d'argent recouverte en surface, par battage, d'une fine feuille d'or (Guillot de Suduiraut, 1991).

L'argent est utilisé en dorure pour son reflet « blanc », sa couleur, selon l'objet à représenter et à mettre en valeur. Il peut être employé seul mais il possède une faible pérennité, il s'altère facilement et noircit rapidement. Il est aussi employé en support à la feuille d'or (zwischgold).

❖ Etain

Historique

L'**étain** semble être un matériau stable, qui résiste au temps et à l'humidité. Ce métal est moins cher que l'or et l'argent et est donc très utilisé à l'époque médiévale. Le principal minerai est la cassitérite. Le mot « étain » apparaît au XIIIe siècle, il vient du latin populaire *« stagnum »* qui est un mélange d'étain et de plomb (Pline), le terme *« stannum »* est plus tardif. C'est l'un des métaux les plus anciennement connus (3000 ans av. J.C.). Avec l'ambre, l'étain faisait l'objet d'un commerce maritime important entre l'Europe du nord et la Méditerranée (gisements en Angleterre (Devon, Cornwall), en Arménie, aux Cornouailles, en Lusitanie et en Galicie pour les romains : péninsule ibérique) (Perego, 2005).

Production et distribution

L'étain anglais est le plus pur et le plus abondant d'Europe jusqu'au XVe siècle. La production d'étain pur à Devon et Cornwall fluctue entre 750 et 500 tonnes par an au XVe siècle et reste instable. Les mines s'épuisent et d'autres prennent la relève comme la Russie, l'Italie ou la Bohème. Par l'exploitation de mines dans le centre de la France, on sait que l'étain se présente plus communément sous l'état d'oxyde sous la forme de petits résidus noirâtres.

L'étain anglais était commercialisé et diffusé par plusieurs routes. Au XIIe et XIIIe siècle, trois routes principales sont au moins utilisées : la première part d'Angleterre vers les ports de France et les Flandres ; la deuxième pour le marché du nord, du centre et l'est de l'Europe ; la troisième vers le sud de l'Europe et la Méditerranée, principalement vers l'Italie.

A cette époque, la France est en bonne santé et prospère, elle joue un rôle majeur dans la commercialisation et la distribution de l'étain vers les grandes villes et la Champagne. Des ports de Londres et du sud-ouest de l'Angleterre, l'étain transite par bateaux vers les ports de La Rochelle, Bordeaux, Bayonne et Oléron. Du port de la Rochelle, l'étain est redistribué vers le Poitou, l'Anjou et la Champagne ; de Bayonne vers le nord de l'Espagne et la Navarre et de Bordeaux vers Toulouse et la Méditerranée par la Garonne (vers Marseille, Arles et Narbonne) (fig. 12). Il se crée une véritable industrie de l'étain (Hatcher, 1973 ; Bapst, 1841). On imagine que l'approvisionnement en étain en Aquitaine se fait facilement à l'époque médiévale. D'ailleurs cela peut expliquer que l'étain ait été autant employé pour réaliser des dorures.

Au XIVe siècle, les routes changent et s'ouvrent directement de l'Angleterre vers l'Italie sans passer par la France qui redistribuait par la suite. Cette nouvelle route Angleterre – Méditerranée s'établit surtout au XVe siècle et la route par Bordeaux et Toulouse perd de son intérêt.

Au XVe siècle, l'Italie et les Flandres sont les plus gros importateurs d'étain. Le développement des routes de l'étain vers l'Espagne et le Portugal se fait plutôt aux XVe et XVIe siècles.

A la fin du XVe siècle, les exportations augmentent de 50 % puis doublent au début du XVIe siècle pour arriver à un pic à 1100 millier[47] par an (Hatcher, 1973).

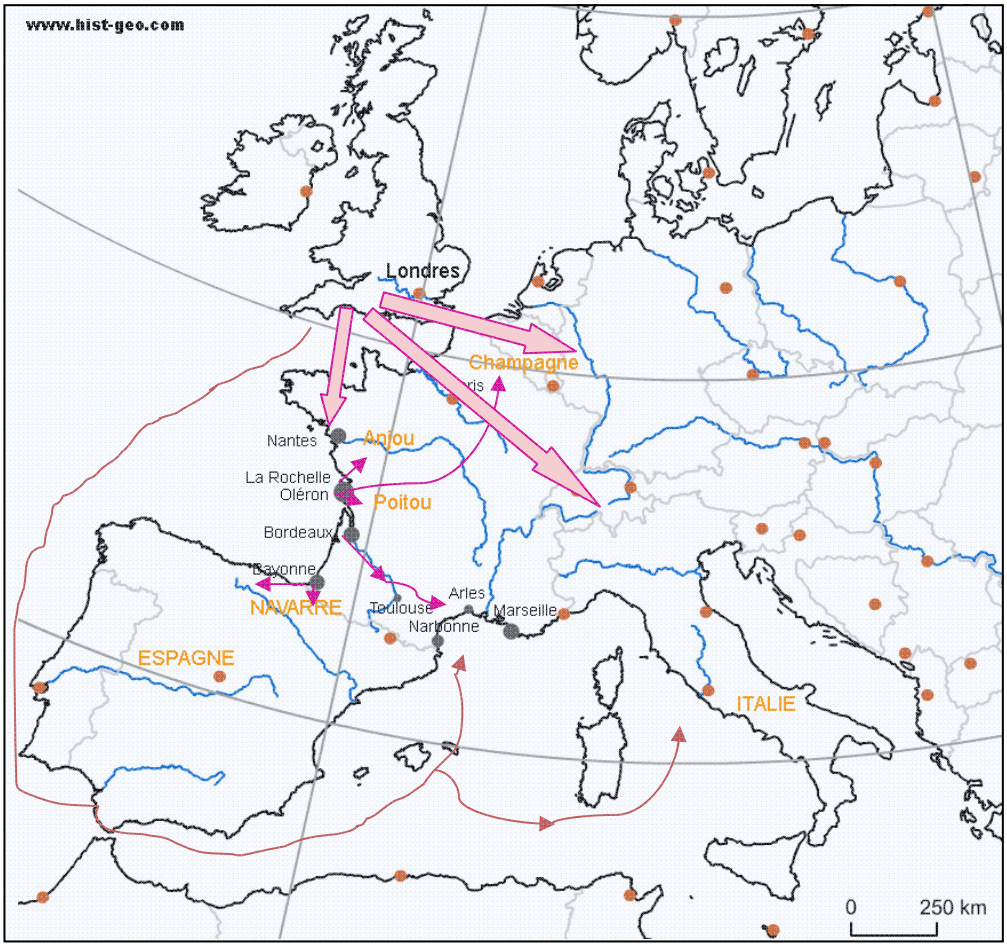


Figure 12 : Carte représentant les voies de circulation de l'étain aux XIIe et XIIIe siècles (trois routes principales en rose et les routes intérieures en rose fushia) et au XIVe siècle (route par l'océan en rouge bordeaux vers la Méditerranée et l'Italie).

[47] L'auteur emploi « *thousand weight* », terme du vieil anglais, traduction dans Boniface A., 1836, 6e éd., *Dictionnaire Français-Anglais et Anglais-Français*, Paris, Librairie classique-élémentaire de Belin-Mandar et chez Baudry libraire, p778.

Propriétés physiques et chimiques

L'étain existe sous deux formes cristallines : la forme courante β dit « *étain blanc* » ou « *blanc argent* » et la forme α dit « *étain gris* » (Perego, 2005). Aujourd'hui, dans le commerce, on trouve de l'étain pur à 99,8 % mais encore au début du XXe siècle, il contenait du plomb.

C'est un métal tendre (se raye à l'ongle, Fourcroy, 1801), très malléable : on peut le laminer, le battre en feuilles et le tréfiler en fils très fins. Sa température de fusion est la plus basse pour un métal (232°C). En dessous de 13°C, l'étain peut passer à la forme α et subit « *la peste de l'étain* », il se boursoufle, se déforme et peut devenir une poudre, ce qui est dû à des tensions internes causées par l'augmentation du volume de l'étain lors du passage de la forme β à la forme α ; la densité de l'étain (7,30) chute à 5,75 (Perego, 2005). Il se recouvre d'une couche grise d'oxyde quand il est trop longtemps exposé à l'air (Fourcroy, 1801).

Fabrication

Peu d'informations sont données dans la littérature afin d'évoquer le travail de l'étain. Nous savons qu'il se réduit et se bat en feuille comme la feuille d'or. Ce sont surtout les moines qui se sont livrés au travail de l'étain. Nous apprenons également que c'est la technique de l'étamage qui est la plus connue et la plus utilisée. L'étamage est une opération de traitement de surface qui consiste à appliquer une couche d'étain sur une pièce métallique. Nous savons aussi qu'il existait des corps de métiers qui devaient travailler l'étain mais là également, les sources manquent. Il est fait mention de « batteurs d'étain ». A Paris, par exemple, dans le quartier des orfèvres, autour du Pont-au-Change et du Palais-de-Justice, un « batteur d'étain » ainsi qu'une « batteuse d'étain » sont référencés en 1300 (Bapst, 1841).

Prix

Nous n'avons pas d'information sur les prix de l'étain. Il est juste fait la différence entre un étain noir, déjà un peu altéré, qui sera vendu 25% moins cher que de l'étain blanc. Certains vendeurs d'étain vendront leur étain 15 ou 16€ le millier (soit entre 16 et 18 euro) quand le prix de vente d'autres sera de 28 ou 30€ (soit entre 31 et 33 euro) le millier.

Utilisation

La feuille d'étain est utilisée depuis la haute antiquité. Elle peut être appliquée seule ou recouverte d'une feuille d'or, comme sur les portails de façades à Angers ou Poitiers (Verret, Steyaert, 2002). Elle est appliquée sur la mixtion encore humide et tamponnée au coton.

Au Moyen âge, nous savons aussi que l'étain était utilisé pour la vaisselle, les ustensiles, les baignoires et pour imiter les formes de l'argenterie en terre cuite ou de bois. Au sein de l'église, l'étain s'emploie partout : à la fabrication des calices et patènes, pour les chandeliers, les candélabres, les lampes, les crucifix, les cloches, les orgues, les vasques, seaux, plats, enseignes de pèlerinages… (Hatcher, 1973). De tous les métaux, sont préférés l'or, l'argent et l'étain pour réaliser la vaisselle car le bois, la pierre et l'ivoire sont trop poreux ; le verre est cassant ; le cuivre, le bronze, le fer et le plomb s'oxydent au contact du vin et provoquent instantanément « dégoût et vomissements » (Bapst, 1841).

Au XIVe siècle, dans le domaine de l'artillerie, la demande est massive et remplace le fer. Au milieu du XVIe siècle, il est utilisé dans les bijoux pour substituer les métaux précieux (sur les médaillons, les effigies, les badges). Il sera enfin employé dans l'imprimerie.

L'étain est utilisé par nécessité, quand l'église est trop pauvre pour employer l'or. Selon des règles liturgiques et des codes très stricts du clergé, un calice en argent ou en étain, par exemple, doit être doré à l'intérieur (pour recevoir le « sang » du Christ, sauf quand on est pauvre !).
Au XIVe siècle, quasiment tout le monde a une vaisselle en étain : les ouvriers, comme les monastères. Certains savants comme Jules Labarthe[48] et Paul Mantz donnent souvent le nom d'orfèvrerie de la bourgeoisie (celle à l'étain) par opposition à l'or et l'argent qui furent l'orfèvrerie de la noblesse et du clergé (Bapst, 1841).
En peinture, la feuille d'étain peut être utilisée pour sa couleur (afin d'imiter l'argent) mais le plus souvent les artisans recouvraient également les feuilles d'étain d'un vernis jaune ou rouge, l'*auripetrum* (un mélange de colle ou vernis avec du safran, du curcuma, du sang-dragon…) donnant un aspect doré (Pierre de Saint-Audemar, XVe s.).

Quand à la **feuille d'étain**, c'est sans doute la moins onéreuse des trois (or, argent, étain), c'est pourquoi elle est très souvent utilisée. La feuille d'étain pouvait être appliquée seule, en tant que telle, ou bien, selon les propos de Cennini, recouverte d'or. Nous avons donc ici une technique similaire à celle du « zwischgold », mais qui se conserve, peut-être, de meilleure manière car l'étain semble moins sensible à l'humidité que l'argent. Par contre l'étain est moins malléable que l'argent et l'or, les feuilles sont plus épaisses et ne peuvent pas être brunies (Nadolny, 2006).

Il apparaît de façon plausible que, de par leur expérience, les maîtres doreurs du Moyen Age aient fait l'usage de la feuille d'étain à la place de celle d'argent pour les réalisations extérieures sachant qu'elle se conserverait mieux. Jusqu'ici il existe deux exemples concrets d'application de feuille d'or sur feuille d'étain à Angers et Poitiers (édifices datant du XIIe siècle), les deux feuilles sont collées l'une à l'autre, sans mixtion, comme si elles avaient été battues ensemble.

Comme cela est vrai pour le « Zwischgold », cette méthode permettait de faire des économies (utilisation d'une quantité d'or moindre), tout en gardant le prestige du décor doré. Une autre finalité possible était de conférer à la dorure plus de relief, de la mettre en valeur ou d'obtenir des tonalités différentes.

Parmi les techniques permettant de produire un décor doré, il en existe une, mentionnée dans le traité du moine Théophile « De diversus artibus », qu'il nous paraît intéressant de citer car elle permettrait, selon son auteur, de réaliser une fausse dorure. L'avantage d'une telle technique est bien évidemment son côté économique.

Théophile nous explique comment travailler l'**étain** pour obtenir des feuilles.

« Vous amincirez soigneusement de l'étain très pur sur une enclume avec un marteau. Lorsqu'elles auront commencé à s'amincir un peu, vous les nettoierez d'un côté avec un morceau de laine et du charbon sec. Les battre de nouveau – refrotter avec du charbon et une étoffe… jusqu'à l'amincissement voulu. Les frotter doucement avec une dent de sanglier sur une table de bois unie pour qu'elles deviennent luisantes » (Chap. XXVI, p. 43).

Les doreurs savaient « dorer » une feuille d'étain quand ils n'avaient pas d'or.

« Les attacher au bois de la table avec de la cire et une couche de colle de vernis (huile de lin + gomme arabique). […] Prenez des baguettes de bois pourri, coupées en avril, fendues en deux, et séchées à la fumée.

[48] Il a notamment disserté sur l'abandon de la glyptique en Occident au moyen âge et sur l'époque de la renaissance de cet art à la fin du XIXe siècle.

Vous enlèverez la première écorce, et la seconde, qui est couleur de safran, vous la raclerez dans un vase propre, y ajoutant la cinquième partie de safran. Vous la macérerez abondamment dans du vin vieux ou de la cervoise : après avoir laissé reposer pendant la nuit, le lendemain, vous ferez chauffer jusqu'à tiédeur. Dans cet état, vous y placerez les feuilles d'étain séparément, et les retirerez fréquemment, jusqu'à ce que vous reconnaissiez qu'elles prennent assez la nuance de l'or » (Chap. XXVI, pp. 44-45, Théophile, XIIe).

Nous savons que les doreurs pouvaient donner à l'étain un aspect doré en le recouvrant d'un vernis ou d'un pigment jaune et ce, même jusqu'au XVIIe siècle. En effet, des analyses sur des échantillons de dorures provenant de la crypte de Sant Benet de Bages (Barcelone, Espagne) ont montré que l'aspect doré de certaines dorures venait de l'emploi de la dimorphite (As_4S_3), un pigment synthétique jaune proche de l'orpiment (As_2S_3) (Lluveras *et al*., 2008).

Choix du type de dorure en fonction des raisons économiques

Comme nous l'avons vu (Théophile, XIIe), la feuille d'étain, par sa couleur, était employée en substitut de l'argent pour des raisons économiques. Mais elle pouvait également être employée comme une fausse dorure en imitant l'or. Au XIVe siècle, Cennino Cennini explique comment employer l'étain, le découper et le dorer pour en faire des ornements :
« Quand tu ornes avec de l'étain, blanc ou doré, de sorte que tu dois le couper avec un petit couteau, prends d'abord une planche bien polie en noyer, en poirier, point trop fine, de la taille d'une feuille royale, dans toutes ses dimensions. Avec du vernis liquide[49], oins bien cette planche ; mets dessus ton morceau d'étain, bien étendu et lisse. Puis taille avec un petit couteau bien aiguisé ; avec la pointe et une règle, coupe tes petites bandes de la largeur dont tu veux faire les frises ; elles seront simplement en étain ou bien assez larges pour que tu les ornes ensuite de noir ou d'autre couleur » (Cennini, chap. XCVII, p. 189).

Cennini livre également la manière de colorer l'étain :
« Prendre du vert-de-gris broyé avec de l'huile de lin, le passer sur la feuille d'étain blanc ; cela fera un beau vert. Laisser sécher au soleil puis l'étendre sur la planche avec du vernis. Faire des motifs ; enduire la planche de vernis liquide et place des rosettes dessus ; fixer au mur. Si tu veux faire des étoiles en or fin ou appliquer des diadèmes [au sens d'auréoles] des saints ou faire des ornements avec un petit couteau, comme je te l'ai indiqué, il te faut d'abord mettre de l'or fin sur l'étain » (Cennini, chap. XCVIII, p. 191).

Son récit indique principalement deux techniques pour colorer l'étain : l'ajout d'une fine couche de pigment à la surface du métal ou d'une feuille d'or. Cette technique et la manière de faire adhérer l'or sur l'étain sont décrites ci-dessous.

Comment fait-on de l'étain doré et comment avec cette dorure met-on de l'or fin :
« L'étain doré se fait ainsi : fabrique une planche de 3 ou 4 bras de long, bien polie ; enduis-la de graisse ou de suif. Mets dessus un peu de cet étain blanc ; puis verse un liquide [« licore » : mordant] appelé dorure, sur cet étain, en étendant uniformément cette dorure partout. Laisse bien sécher au soleil. Quand elle est presque sèche et qu'elle poisse très peu, prends alors ton or fin et recouvres-en

[49] Jusqu'au XVe siècle, le vernis liquide est la sandaraque (résine tirée d'un petit conifère d'Afrique du nord et d'Espagne). Ici, il s'agit vraisemblablement d'un mélange d'1/4 de sandaraque et ¾ d'huile de lin car la sandaraque utilisée seule donne des pellicules plutôt fragiles.

méthodiquement l'étain. Polis avec du coton bien propre ; et détache l'étain de la planche. Quand tu veux l'utiliser, travaille avec le vernis liquide et fais-en des étoiles ou les ouvrages que tu souhaites, comme tu le fais pour l'étain doré » (Cennini, chap. XCIX, p. 192).

Il reste un point d'ombre en ce qui concerne cette technique, car Cennini n'explique pas la manière de réaliser ce liquide qu'il appelle dorure. D'après le texte, il pourrait s'agir d'un adhésif, sans doute à base d'huile de lin, qui permettrait à l'or fin d'adhérer à la feuille d'étain. De plus, nous avons l'impression que Cennini préconise de coller la feuille d'or sur la feuille d'étain à l'aide de ce mordant qu'il nomme dorure. Cette technique s'apparente à celle du zwischgold et pourtant, dans les textes, les feuilles métalliques doivent être battues ensemble pour les faire adhérer. Ici, Cennini indique que les deux feuilles peuvent être collées l'une au dessus de l'autre à l'aide d'un liquide. Sinon, quand il dit « *prends alors ton or fin* » on doit peut-être comprendre que cet or fin est le liquide qui lui sert de mordant (« sa dorure »).

Comment doit-on faire ou découper les étoiles et les fixer sur le mur :
« Tout d'abord tu dois découper toutes les étoiles à la règle ; là où tu dois les placer, mets de l'azur, à l'endroit où sera l'étoile, une petite boule de cire ; et fixes-y l'étoile, rayon par rayon, comme tu l'as découpé sur la planche. Sache qu'on fait beaucoup plus d'ouvrage avec moins d'or fin qu'on ne le fait en dorant au mordant » (Cennini, chapitre C, p. 193).

Cette information technique est intéressante car elle signifie que la dorure peut être faite directement sur l'enduit sec, sur le mur mais également préparée au sol puis fixée ensuite sur la voûte, par exemple, à l'aide d'une boule de cire. Cette manière de procéder se justifie étant donné la grande finesse des feuilles métalliques, nous savons que leur maniement requiert expérience et sang-froid et que le moindre vent ou souffle peut la recroqueviller et la rendre inutilisable. Cette description indique aussi que la peinture murale doit être sèche et finie avant l'application d'une dorure. Cette donnée soulève de nouveau la question de la datation de ces décors métalliques. Les étoiles ont pu être appliquées à n'importe quel moment, dès la fin du séchage de la fresque pour terminer la mise en valeur de certaines zones ou alors plus tard, voire des siècles plus tard, lors d'un changement de parti décoratif. Aujourd'hui, nous privilégions l'hypothèse que les dorures sont comme les finitions de la réalisation finale, une mise en valeur des auréoles, des fonds étoilés, du Christ…

Comment, avec cet étain doré à l'or, peut-on faire les auréoles des saints, sur un mur :
« Une fois fresque faite et que tu veux rajouter des auréoles sans mordant : prends un poinçon et gratte en suivant le contenu de la tête. Puis à sec, enduis l'auréole de vernis ; mets dessus ton étain doré ou couvert d'or fin ; applique-le sur le vernis et tape-le avec la paume de la main ; et tu verras les marques que tu as faites avec le poinçon. Prends la pointe du couteau, bien aiguisée et découpe délicatement l'or ; mets le reste de côté, pour d'autres travaux » (Cennini, chap.CI, p. 194).

Il en va de même pour la réalisation de ces auréoles, une fois que la peinture murale est sèche et finie, pour les dorer, il suffit d'enduire la zone à dorer d'un vernis et de plaquer la feuille métallique et vous obtenez un nimbe doré.

Comment doit-on faire en relief une auréole, avec du mortier, sur le mur :
« L'auréole doit être faite en relief sur l'enduit frais avec une truelle : dessinez la tête, prends un compas et faites un cercle pour l'auréole. Prends alors un peu de mortier bien gras ayant la

consistance d'un onguent ou d'une pâte et applique-le ; qu'il soit un peu épais, tout autour, vers l'extérieur et mince vers la tête… » (Cennini, chap.CII, p. 194).

Au vu des ingrédients mis en œuvre, on comprend que la plupart de ces fausses dorures aient aujourd'hui disparu. Tous les éléments employés sont d'origine organique et ont dû difficilement se conserver dans des lieux tels que les façades polychromées exposées aux intempéries. Pour ces raisons, nous ne pouvons affirmer que des fausses dorures ont été appliquées sur les façades du Moyen-âge. Cependant, nous pouvons avancer une hypothèse : tout comme nous pensons que les artisans doreurs étaient conscients du fait que l'argent ne pouvait se conserver en extérieur, ils devaient certainement savoir qu'une fausse dorure ne tiendrait pas non plus dans des conditions égales, c'est pourquoi ces dernières se trouvaient sans doute en intérieur si cette technique a été mise en œuvre. En tout cas, le vernis servant à imiter une dorure à l'or a dû disparaître mais l'on peut espérer retrouver des traces métalliques ou les couches préparatoires à ces décors.

L'étain peut donc être utilisé comme support à une autre feuille de métal (or ou argent, selon la technique du zwischgold) ou à un vernis jaune, l'*auripetrum*, qui permet de simuler une feuille d'or. Les fins s'expliquent par des raisons économiques en limitant l'emploi de l'or mais aussi pour des raisons pratiques puisque la feuille d'or appliquée sur de l'étain sera plus malléable et permet de donner plus de relief au motif. Pourtant selon certaines sources, cette technique coûte plus cher qu'une simple dorure à la feuille d'or.

L'étain peut aussi être utilisé seul pour imiter la couleur de l'argent et pour ses qualités de conservation bien supérieures à celle de l'argent. Le choix de ce métal est donc économique et qualitatif.

Les recettes sont donc nombreuses pour donner l'illusion de l'or. Si l'on considère que cette technique de « fausse dorure » était employée pour des raisons économiques, il faut nous pencher sur les prix des métaux, pigments et matériaux pour la réalisation de peintures. Pline, par exemple, nous apprend que dans l'Antiquité, le prix des matériaux varie selon les endroits, les coûts de la navigation et la récolte de l'année. Les informations concernant les prix, les achats et la provenance des matériaux, pigments, feuilles métalliques sont rares, cependant, elles méritent d'être étudiées de plus près.

Prix et rapports de prix des matériaux de la dorure

Les données concernant les prix des matériaux sont rares et concernent généralement des sites importants. A travers quelques exemples, nous tenterons d'appréhender les prix des pigments et des feuilles de métal au Moyen-âge.

Pour réaliser les fresques du palais des Papes d'Avignon, les données sont nombreuses et relatées dans un article de Roberte Lentsch (Lentsch, 1993). Pour la réalisation du décor de la *chapelle pontificale de Benoît XII,* l'azurite fine est achetée à Montpellier à des marchands allemands ou italiens à 21 sous la livre. Les douze feuilles d'or sont achetées 24 sous, les pièces d'argent sont achetées en moindre quantité et moins souvent. Le vermillon est acheté 2 sous la livre, l'ocre 7 sous la livre. Nous apprenons également que les liants choisis sont l'huile de lin, le vernis et les œufs.

Pour les peintures de la *chapelle Saint-Michel*, les matériaux choisis sont l'outremer, l'or et l'argent, pour cela deux achats de feuilles d'or : 150 feuilles d'or.

Pour le *grand tinel*[50], une voûte bleue outremer étoilée d'or est réalisée : 60 douzaines de feuilles d'or pour faire les étoiles, 33 livres d'azur et 65 livres de terres vertes, le tout pour 119 florins. La confection d'une vierge à l'enfant demande 41 onces d'azur fin d'outremer et 50 feuilles d'or et deux cent feuilles d'argent pour un total de 39 florins.

Pour la *chapelle du grand tinel* : 5 livres d'azur fin pour 58 florins et 21 florins pour cent feuilles d'or fin, 22 onces d'azur fin d'outremer (certainement du lapis-lazuli) pour 18 florins. Par la suite *d'autres commandes* seront effectuées : 7 livres huit onces d'azur fin d'Allemagne (azurite) pour 33 florins, puis 50 feuilles d'or et 33 feuilles d'or bruni et 50 d'argent pour une somme totale (travail + fournitures) de 103 livres 6 sous 3 deniers.

Le *consistoire*[51] sera décoré avec 100 feuilles d'or pour 24 florins, 2 sacs d'azur d'Allemagne. Seize personnes auraient participé à la réalisation du décor, trois Maîtres et les ouvriers. Les trois Maîtres sont payés 8 sous par jour. On ne parle pas ici d'achat de feuilles d'étain et pourtant une description de ce décor indique qu'il y en avait : « La somptuosité du décor partout manifesté dans le miroitement des centaines de feuilles d'argent ou d'étain doré, dans le scintillement de la poudre d'or fin ou d'azur d'Allemagne.. » (Lentsch, 1993). Ces données ne sont pas à généraliser mais elles donnent des précisions et une idée des prix pratiqués au XIVe siècle.

Pièce du Palais des Papes d'Avignon	**Matériaux : pigments et feuilles métalliques**	**Quantité**			**Prix**		
		nombre	**onces**	**livres**	**florins**	**sous**	**deniers**
Chapelle pontificale de Benoît XII	Azurite			1		21	
	Feuilles d'or	12				24	
	Vermillon			1		2	
	Ocre			1		7	
Chapelle Saint-Michel	Outremer						
	Feuille d'or	150					
	Feuille d'argent						
Grand tinel	Feuille d'or	720					
	Azur			33	119		
	Terre verte			65			
Grand tinel, Vierge à l'enfant	Azur outremer		41				
	Feuilles d'or	50					
	Feuilles d'argent	200					
Chapelle du grand tinel	Azur			5	58		
	Feuille d'or	100			21		
	Azur fin d'outremer		22		18		
Autres commandes	Azur			7,7	(33)		
	Feuille d'or	50					
	Or bruni	33			103	6	3
	Feuille d'argent	50					
Consistoire	Feuilles d'or	100			24		
	Azur	2 sacs					
	Main d'œuvre	*3 maîtres*				*8/ jour*	

Tableau 5 : récapitulatif de la quantité de matériaux nécessaire à la réalisation de la décoration des différentes pièces du Palais des Papes d'Avignon en référence à l'article de Lentsch, 1993. 1 once = 28,35 gr environ ; une livre = 450 gr environ ; la conversion du florin, du sou et du denier est difficile car les taux évoluent sans cesse selon les siècles et les régions. Jusqu'à la fin du XIIIe siècle, un sou = 12 deniers ; 1 livre = 20 sous ou 240 deniers (http://classes.bnf.fr/franc/nav/droite/dte_cour.htm).

[50] Ce terme est employé en Italie et dans le midi de la France pour désigner les salles à manger ou les réfectoires.
[51] Il s'agit de l'assemblée régulière où le pape reçoit et délibère des affaires majeures de l'Eglise. Il y reçoit les souverains, les légats et ambassadeurs de tous pays. http://www.palais-des-papes.com/grandtinel.html

Par cette description des matériaux nécessaires à la réalisation des différents décors du Palais des Papes d'Avignon, on constate que les commandes en feuilles métalliques sont importantes et se font par centaines. La commande la plus importante en feuille d'or est pour la réalisation des étoiles du fond de la voûte du grand tinel puisque environ 720 feuilles ont été nécessaires.
Il est intéressant de noter également que le nombre le plus important d'achat de feuilles d'argent est réservé à la réalisation de la Vierge à l'enfant du grand tinel. On retrouve souvent cette association, peut-être pour hiérarchiser les scènes : réserver l'or aux décors Christiques et l'argent à la Vierge ou bien par rapport à la couleur que le métal reflète. Dès le XIVe siècle, les moines et bientôt les laïcs vouent une admiration sans relâche à la Vierge. Elle est mise en avant, exaltée, dans tous les arts (peinture, sculpture, poésie…). Elle est signe de pureté, elle annonce le lever du jour, elle est douce, elle représente la beauté et soutient le Christ. Beaucoup de poèmes sont écrits pour elle par les moines qui usent les plus beaux mots. Les métaphores les plus magnifiques lui sont associées : les fleurs, le parfum, les métaux précieux, la couleur, les rayons de miel, tout ce qu'il y a de plus délicieux dans la nature (Mâle, 1995, chap. V, §VII, p. 205-221).
Les dépenses les plus importantes sont réservées au grand tinel alors que de premier abord, nous aurions plutôt imaginé que les décorations les plus somptueuses et les plus chères se localisent dans les chapelles pontificales. Pourtant, les dorures sont localisées dans le grand réfectoire. En effet, le grand tinel du Palais des Papes est le lieu où se déroulent les banquets organisés lors des jours de fête, de nomination des cardinaux ou du couronnement d'un pape. Les jours ordinaires, le pape est servi dans le petit tinel. Il apparaît que cette pièce est un haut lieu du palais où l'on y reçoit beaucoup de monde et sa décoration doit être à la mesure.

D'autres informations sont à tirer de la comparaison des prix des matériaux. Notre pouvons nous questionner sur le prix d'une livre d'ocre qui vaut 7 sous contre 2 pour une livre de vermillon. Il est pourtant souvent dit dans la littérature que le vermillon est un pigment onéreux et plutôt rare en comparaison à l'ocre qui est un matériau plus commun dont les carrières sont nombreuses. L'étude des comptes des Ducs de Bourgogne à la fin du XIVe siècle montre que les prix varient d'une région à l'autre, d'une époque à l'autre et d'un pigment à l'autre. Malgré tout, l'azur reste le pigment le plus cher aux côtés de *l'azur d'alemaigne* (l'azurite) et du *cinople* (le cinabre) pour la Bourgogne entre 1375 et 1402. L'ocre rouge extraite d'une carrière s'avère être le pigment le moins cher pour la Bourgogne: 5 deniers la livre (soit 60 sous) (Délivré, 2006). A la même époque, à Avignon, une livre d'ocre coûte 7 sous ! Par cet exemple on voit nettement que les rapports de prix sont très libres et variables. Le problème de terminologie se pose pour le bleu (l'azur, l'azur outremer, l'azur fin outremer) et les prix sont difficilement comparables puisque nous ne savons pas s'il s'agit du même pigment. On considère malgré tout que l'azur est de l'azurite et l'azur fin outremer du lapis-lazuli (Lentsch, 2003 ; Délivré, 2006). Si l'on compare le prix de l'azur (l'azurite) entre la Bourgogne et la Provence-Alpes-Côte d'Azur, on note également que dans le sud les prix sont plus bas. Dans le nord, le prix de l'azurite varie entre 240 et 11520 deniers la livre (Délivré, 2006) tandis qu'au sud, on la vend 21 sous (Lentsch, 2003), soit 252 deniers. Dans le nord, les prix appliqués sont quasiment dix fois plus élevés. L'approvisionnement ou la qualité des matériaux en sont peut-être les causes.
A Avignon, si l'on compare les prix des différents matériaux entre les différentes pièces, on ne voit aucune logique de rapport de prix.
Par exemple, pour le consistoire, 100 feuilles d'or coûtent 21 florins. Pour le grand tinel, 720 feuilles ont été achetées dont le prix devrait s'élever à environ 151 florins. Or, la totalité des dépenses pour le grand tinel s'élève à 119 florins ! Il en va de même si l'on fait des rapports sur le prix de l'azur. 33 livres d'azur ont été nécessaires pour le grand tinel. Sachant que 5 livres d'azur ont coûté 58 florins

pour la chapelle du grand tinel, le rapport est multiplié par 6 et on arrive à un montant de 358 florins environ pour le bleu du grand tinel. Si on ajoute ces 358 florins d'azur aux 151 florins de feuilles d'or, on dépasse les 500 florins alors que le coût de la réalisation du grand tinel s'élève à 119 florins.
De nombreux comparatifs peuvent être faits mais il montre une grande disparité des prix. Pour les expliquer, on peut penser que les commandes plus importantes engendrent une baisse des prix. La disponibilité des matériaux fluctuent également selon les époques. La différence de prix peut aussi venir de la qualité des matériaux qui est amoindrie. Les pigments onéreux comme le cinabre sont peut-être mélangés à d'autres plus communs ce qui peut faire baisser son prix. Il ne faut pas écarter non plus l'hypothèse du problème de terminologie et des traductions qui faussent la réalité matérielle des pigments. Jusqu'au Moyen-âge, il y a une forte confusion entre le minium et le cinabre par exemple (Nowik, 2007). En ce qui concerne l'énorme différence de prix entre les divers achats de feuilles d'or, on peut soulever la question de la fluctuation de la monnaie à l'époque. Une information qui s'avère primordiale et pourtant absente de ces récits : la taille de ces feuilles d'or. Aucune indication n'est donnée sur la taille de la feuille d'or et pourtant la différence de prix peut trouver là son explication. Les feuilles d'or ne sont pas pures mais souvent des alliages ce qui a certainement une influence sur leur prix de vente.

A titre comparatif, des indications sur les prix de dorures et fausses dorures à l'étain en Italie sont données dans un document Florentin de 1366. L'étain doré est de loin beaucoup plus cher que la feuille d'or. Ce qui démontre que dans certains cas, l'or appliqué sur l'étain est préféré parce qu'il offre une plus grande finesse et une meilleure malléabilité. Le prix n'est plus le seul critère déterminant. Les questions techniques et la facilité à manier les feuilles métalliques jouent un rôle non négligeable. Une autre source écrite du XIVe siècle par Sebastiano Ciampi, mentionne que l'étain était un matériau peu cher, économique tandis que le prix de l'or pouvait varier énormément en fonction de sa pureté, de son épaisseur et de la dimension de la feuille. Il nous apprend également que les dimensions de la feuille d'or les plus communes sont 7 x 7 cm ou 8 x 8 cm dans l'Italie du XIVe siècle (Tintori, 1982).

Toutes ces informations montrent une grande disparité de prix et il est difficile d'en tirer des conclusions sur le coût réel des pigments et feuilles métalliques. Nous ne savons pas si l'or est plus cher que l'argent. Les rapports entre les différentes sommes engagées ne suivent pas de logique, il est donc difficile d'appréhender de manière précise la question du prix des matériaux à l'époque médiévale. La dernière source montre également que, parfois, le choix du métal ou de la technique de dorure n'est pas seulement dicté par les possibilités financières mais aussi par les aspects techniques. Un « or parti » (or sur étain) peut être préféré à l'or seul pour sa plus grande malléabilité et facilité à manier les matériaux.
Toutes ces informations essentielles prouvent que les prix n'étaient pas fixes et relevaient certainement du vendeur, de l'approvisionnement, de questions techniques, des dimensions et de la quantité de feuilles métalliques ainsi que de leur degré de pureté.

❖ Cuivre

Bien que ce métal existe à l'état natif, il est principalement extrait de minerais (cuprite, malachite ou azurite). Il est nommé cuivre rouge en opposition au cuivre jaune (laiton). Le mot « cuivre » apparaît vers le XIIe siècle, il était principalement extrait de l'île de Chypre, réputée dans

l'Antiquité pour ses mines. Son nom vient de *kupros* en grec, *aes cyprium* en latin puis *cuprum*. C'est l'un des premiers métaux connus. On suppose sa découverte vers 6000 av. J.-C. en Turquie (Catal Hüyük).

A l'époque médiévale (XIe au XVIe s.), le cuivre provient des Ardennes et d'Aragon (Mousnier, 2000).

Aujourd'hui, on trouve du cuivre titré à 99,99% mais au Moyen-âge, il était beaucoup moins pur.

Le cuivre est coloré, comme l'or. Il est teinté rose. En s'oxydant, il devient rougeâtre.

Sa densité est de 8,96 pour le cuivre laminé. Il est très ductile et malléable à froid et se réduit facilement en feuille.

A température ambiante, il fixe l'oxygène et forme un oxyde rouge (CuO_2), puis un oxyde noir (CuO). Ce phénomène s'accélère en atmosphère humide, d'autant plus si la température est élevée. Il est très sensible au soufre qui le noircit. Dans un air contenant du gaz carbonique, il se forme un carbonate basique de cuivre (le vert-de-gris).

Il est également très sensible et altérable en présence de résines naturelles, cires ou huiles acides. Ces corps se colorent en vert suite à la formation de sels ou savons de cuivre. Il faut donc éviter le contact du cuivre avec des liants lipidiques qui s'acidifient trop pendant la siccativation ou le vieillissement (Perego, 2005).

La feuille de cuivre peut être utilisée pour les « dorures » bon marché.

❖ Laiton

Le laiton est un alliage de cuivre et de zinc. Plusieurs termes sont employés pour le désigner (cuivre jaune, tombac, chrysocale[52] [qui imite l'or], aurichalque [Etym. Or-cuivre], similor [comme l'or]…) et entraînent souvent des confusions avec les autres métaux ou alliages comme le bronze. En 1773, Watin écrivait : *« Ce qu'on appelle clinquant ou auripeau, est du cuivre jaune [laiton] battu jusqu'à ce qu'il ait été réduit en feuilles minces comme du papier : il sert aux Passementiers. L'or d'Allemagne est de l'auripeau rebattu, jusqu'à ce qu'il soit aussi mince que de l'or en feuilles : on le garde aussi dans des livrets de papier rougeâtre : la bronze est ce même or d'Allemagne broyé, on en met dans de petites coquilles, qu'alors on appelle or en coquille. »* Cet extrait montre parfaitement les confusions entre les termes or, bronze et cuivre.

Jehan Le Bègue, dans son traité évoque la manière de dorer le laiton et l'argent : *« Prendre trois parts d'atramentum[53] et une part de sel et mélanger le tout avec du vinaigre. Ensuite, mélanger avec du mercure. Prendre un vêtement, le tremper dans l'atramentum et frotter le laiton avec. Le mettre au feu, il devient rouge »* (Jehan Le Bègue, XVe).

« Laiton » apparaît au XIIIe siècle. Il a souvent été utilisé pour imiter l'or et les romains le connaissaient bien. Théophile, dans son traité, évoque la fabrication du laiton en décrivant le procédé

[52] *Chrysocolla* en français signifie aussi bien la malachite que la chrysocolle : litt. : « la colle pour l'or » (vient du grec : chrusìon = or et du latin collatìo = assemblage), un alliage utilisé pour souder (Nowik, 2007).

[53] Le mode de fabrication est décrit dans l'histoire naturelle de Pline, livre 35, paragraphe 41. Théophile le cite p. 272 : *« Le mot atramentum est souvent employé par Pline pour exprimer l'encre liquide et la matière charbonneuse dont il était composé ».* Mais Théophile semble l'employer pour du noir et non un vernis.

de cémentation (chauffer un mélange de cuivre, de carbonate de zinc et de carbone). Avant 1810, une seule fabrique est connue en France, celle de Landrichamps, dans les Ardennes (Perego, 2005).

Le titre des laitons est donné par la teneur en cuivre qui varie entre 55 et 95 %, le reste est du zinc et des impuretés (plomb, étain et fer).

Optiquement, la couleur du laiton passe du rouge au jaune à mesure que la teneur en zinc augmente. Entre 80 et 90% de cuivre, le laiton imite l'or, en dessous, la couleur devient verdâtre.

Le laiton destiné à être travaillé à froid (laminage, battage) ne doit pas excéder une teneur en zinc supérieure à 34%. Jusqu'à 30% de zinc, la résistance mécanique et la ductilité augmentent.

Le laiton est sensible au soufre et à l'ammoniaque et les feuilles de laiton ne sont pas durables, surtout en présence de liants acides qui la font verdir (Perego, 2005).

Bien que les feuilles de laiton soient laminées puis martelées elles ne permettent pas d'obtenir la finesse de la feuille d'or.

❖ Bronze

Le bronze est un alliage de cuivre et d'étain. Les bronzes étaient appelés, au XVIIIe siècle, « or faux ». Au XIXe, les dorures au bronze sont aussi appelées « dorures à l'or chimique ». Le terme « bronze » apparaît au XVIe en Italie, il est alors féminin.

Souvent, on rencontre le terme de bronzine dont la définition reste imprécise. Le Louvre met à disposition un glossaire des termes techniques (www.louvre.fr/llv/glossaire). On trouve pour « bronzine » cette définition : Poudre de bronze mélangée à un liant, appliquée pour imiter l'aspect de l'or (utilisée depuis le XIXe siècle).

D'autres emploient ce terme pour de la poudre de cuivre ou des « poudres à bronzer », terme également usité pour désigner des laitons. Ces poudres s'altèrent facilement et ne sont pas durables, en particulier, mêlées à des liants acides (vernis gras). Elles verdissent et brunissent en formant des savons de cuivre. Au microscope électronique, les « poudres à bronzer » ont l'apparence de fines galettes d'environ 0,25 à 0,50 µm d'épaisseur (Perego, 2005).

Le problème majeur rencontré quant à l'emploi du mot « bronzine » est qu'il s'agit d'un terme générique, employé pour définir toute poudre métallique mélangée à un liant organique. Il peut s'agir de cuivre, de laiton, et d'alliages suivant la couleur que l'on veut obtenir.

Résumé et codification en vue du classement des techniques

Il existe deux types de techniques de dorure : à la détrempe (souvent présence de blanc d'œuf (**D**)), à la mixtion (**M** le liant est une huile ou une résine (**R**),). Plusieurs métaux peuvent être utilisés : or (**O**), argent (**Ag**) et étain (**E**) et leurs combinaisons. La sous-couche peut être un bol (argile colorée par des oxydes de fer (**B**)), ou une couche d'autres pigments (**C**).
En ce qui concerne les techniques à la mixtion, on remarquera que le Moine Théophile décrit des liants (blanc d'œuf, huile+céruse) différents de ceux de Cennini (résines, huiles+céruse). Les deux décrivent des techniques de feuille d'or sur une couche d'étain ou de l'argent seul.
Il existe des cas particuliers de dorure au mercure.
Le tableau 6, ci-après, donne la description de la succession de couches pour faire une dorure, à l'aide des codes donnés ci-dessus, dans différentes peintures décrites dans la bibliographie.

	Ref biblio	Siècle	Site, référence	Or sur étain		Or sur argent		Etain seul		Or seul		Argent		Dorure au mercure
				OEB	OEM	OAgB	OAgM	EB	EM	OB	OM	Ag	AgM	OHg
		12	Théophile		OEDCM				EDCM		ODCM	Ag		
		14	Cennini								ORCM		AgRCM	
extérieur portails	Verret, 2002	13	Rouen								OR			
	Verret, 2002	12	Senlis								OCD			
	Verret, 2002	13	Amiens						EMC	OB	OM, OMC, OMB, ORC			
	Verret, 2002	12	Poitiers		OER									
	Verret, 2002	12	Provins					EC						
	Verret, 2002	13	Reims							OC				
	Verret, 2002	12	Etampes								OMC			
	Verret, 2002		Salisbury						CER					
	Verret, 2002	12	Angers		OERM									
	Verret, 2002	13	Bourges							OBC				
	Verret, 2002	12	Charlieu							OBC				
	Verret, 2002	12	Clermont								OR	Ag		
	Verret, 2002	12	Mimizan							O				
	Verret, 2002	12-13	Paris							OB	OMC, OBM			
intérieur	Fiorin, 2007	15								OB				
	Azo, 2004									OB				
	Lins, 1975	13-14												OHg
	Martin 1998	15				OAgBD				OB		AgCB		
	Katsibiri, 2004										OMCD			
	Favaro, 2005										OMB			
intérieur	Mounier et al.	12	Nogaro		OEMB						OMB			
intérieur	Mounier et al.	12	Moissac						EMB					
portail	Mounier et al.	13	Cahors						ECM, EAM		ORM			

Tableau 6 : Codification des techniques de dorure utilisées dans les peintures décrites en bibliographie : O : Or ; E : Etain ; Ag : Argent ; M : Mixtion ; R : Résine ; B : Bol ; D : Blanc d'œuf ; C : autre pigment ; Hg : Mercure.

Commentaires

Sur les 25 sites pour lesquels nous avons des informations[54], on constate que sur un même site peuvent cohabiter plusieurs techniques. La plupart sont des techniques à la mixtion, la détrempe est peu représentée. En général, il s'agit d'or seul (25 échantillons) ou d'or sur étain (4 échantillons). Un seul échantillon de zwischgold (or sur argent) et un seul de dorure au mercure. Quatre prélèvements toutefois sont de l'argent seul, malgré la mauvaise conservation de ce métal. Trois sites présentent l'utilisation de la feuille d'étain seule (Moissac, Cahors et Amiens) (fig. 13).

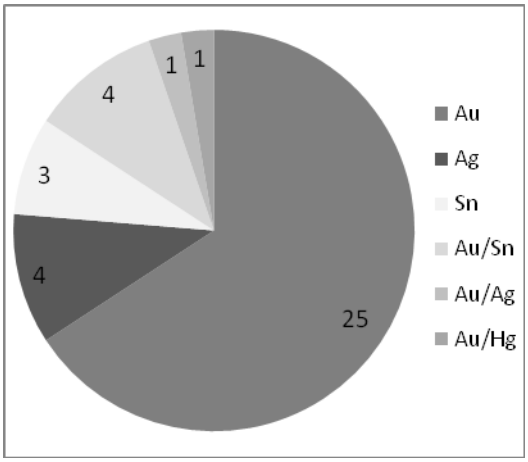


Figure 13 : Répartition des types de métaux employés selon les 25 sites étudiés précédemment. L'or est le métal le plus représenté. La dorure à la feuille d'argent et d'or sur étain puis d'étain employé seul arrivent ensuite. La dorure au mercure de l'or et d'or sur argent sont minoritaires.

Une autre étude récente de Katsibiri et Howe Russell (Katsibiri, Howe, 2008) sur l'étude et la comparaison des techniques de dorures de trois églises post-byzantines en Grèce, a montré que tous les échantillons sont constitués d'une couche adhésive marron d'épaisseur variable (entre 3 et 123 µm) permettant de coller la feuille d'or (2 à 7 µm d'épaisseur). Le rôle du bol rouge ou jaune est indéniable dans la mise en valeur de la couleur de l'or. Parfois, on trouve une couche de noir de carbone. Tous les mordants analysés contiennent de l'huile siccative de type huile de lin (mêlé au blanc de plomb) et la présence d'acide azélaïque est un bon indicateur de l'état d'oxydation de l'huile. Parfois des protéines sont identifiées (Katsibiri, Howe, 2008).

Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, des dorures en extérieur sont exécutées à la détrempe. Cependant, il se peut qu'on n'ait pas retrouvé la couche correspondant à la mixtion. De même, lorsqu'on trouve de l'étain seul, il se peut que la couche d'étain ait été colorée ou qu'elle ait été plaquée d'une couche d'or qui n'a pas été retrouvée. Ces conclusions sont issues de quelques résultats d'analyses effectuées. Elles sont tributaires de l'échantillonnage. Certaines couches ont pu exister mais ne sont peut-être pas représentées sur le prélèvement. De plus des choix de zones d'échantillonnage ont été faits et ne reflètent pas l'ensemble des éléments métalliques effectivement présents.

[54] 14 sont des résultats d'analyse du LRMH.

De la dorure, synthèse :

Histoire de l'emploi de la dorure en art

L'emploi de la dorure en art existe depuis l'Antiquité et a connu de nombreuses formes d'utilisations et d'applications. Le choix du métal s'explique par des raisons techniques, symboliques, iconographiques, économiques ou de prestige. La feuille d'or reste la plus usitée et ce, jusqu'à nos jours. Elle offre des aspects variés, des reflets métalliques inégalables, de la lumière, de la couleur ; elle harmonise les teintes et donne de l'importance à certains détails ou personnages. Aux côtés de la dorure à la feuille, on trouve une grande diversité de décors métalliques tels que le brocart appliqué, les décors *a sgraffito*, la peinture sur dorure à l'or mat… autant d'applications qui donnent de la richesse et de la lumière aux œuvres.

L'or fascine depuis toujours et la symbolique qui lui est attachée est très forte. Malgré tout, on constate une dépréciation de valeur (de cette symbolique) à partir du XVIe siècle avec notamment son application qui va s'étendre sur des surfaces de plus en plus importantes, sur les statues et les retables de l'époque Baroque. Le lien entre la dorure et le thème représenté va se distendre. L'or n'est plus forcément utilisé pour symboliser la présence divine. Il témoignera de la puissance et la richesse de nombreux rois (Louis XIV) en recouvrant boiseries, objets et tableaux dans les châteaux (Versailles).

Aujourd'hui, la feuille d'or s'utilise encore en art, sur les tableaux, les statues, pour la restauration d'œuvres… Mais ses champs d'application se sont élargis à de nombreux domaines (médecine, lettrines, verrerie, industrie…). D'autres métaux sont employés. Pour le Moyen-âge, on trouve l'étain et l'argent principalement ; mais aussi, dans une moindre mesure le bronze et le laiton.

Histoire des techniques de la dorure

La revue des traités anciens qui décrivent les recettes et techniques de la dorure de l'Antiquité à nos jours montre une certaine pérennité dans l'utilisation et l'application des feuilles métalliques. Pour l'époque qui nous intéresse, nous en retenons essentiellement trois : *Le guide de la peinture*. *Manuel d'iconographie chrétienne, grecque et latine* du moine Denys de Fourna au XIe siècle, *Essai sur divers arts* du moine Théophile au XIIe siècle et *Le livre de l'art* de Cennino Cennini au XIVe siècle. La tradition des savoir-faire semble se perpétuer au fil des siècles et l'on observe peu de grandes modifications techniques. Deux principales techniques de dorure se distinguent : la dorure à la détrempe et la dorure à la mixtion ou seul diffère le liant organique permettant l'adhésion de la feuille de métal. Dans le cas de la détrempe, un liant organique protéinique de type colle est nécessaire tandis que dans le cas d'une technique à la mixtion, de l'huile siccative est employée.

Les récits évoquent particulièrement trois métaux pour réaliser une dorure : l'or, l'étain, l'argent tout en précisant qu'il vaut mieux éviter de ce dernier car il noircit facilement. Les auteurs indiquent que l'étain et l'argent sont très souvent utilisés comme substitut à l'or. Ils donnent des recettes permettant de leur donner un aspect doré (en leur appliquant, par exemple, une couche de vernis jaune). Ces différentes techniques de dorure sont encore pratiquées aujourd'hui par les doreurs, orfèvres et relieurs.

Dans les traités, les seules choses qui diffèrent réellement sont les mordants mais surtout les recettes propres à chaque auteur qui pratique lui-même la dorure. L'emploi d'ail est recommandé comme mordant ; les feuilles d'étain peuvent devenir dorées en les faisant macérer dans du vin vieux… les secrets techniques en quelque sorte selon leur propre expérience.

Relations entre le coût, la disponibilité des matières premières, la symbolique et l'iconographie…

Pour l'époque médiévale, l'emploi d'une dorure est fortement lié à la symbolique, elle se localise sur la scène principale, sur les personnages importants, ceux que l'on veut mettre en valeur. Généralement, dans les édifices religieux, les décors métalliques se retrouvent sur le Christ (dans des scènes du Christ en majesté) ou sur le saint à qui est dédiée l'église (Saint-André, Saint-Exupère, Sainte-Marie…). Mais de nombreux exemples montrent également qu'ils peuvent être sur des zones secondaires comme des motifs floraux ou des étoiles. Ces décorations recouvrent les auréoles, les couronnes, des motifs sur les vêtements, des liserés sur les tuniques, les cheveux, barbes et voiles mais aussi les étoiles, soleils, instruments de musiques, fleurettes ou fleur de lys. Le plus souvent, l'existence d'une dorure indique la présence divine.

Le choix du type de dorure, de métal, est en lien direct avec l'effet symbolique recherché. La cohabitation sur une même scène de différents types de dorure (or sur le Christ et argent sur la Vierge par exemple) permet de hiérarchiser les scènes et la dorure facilite la lecture et la compréhension de la scène en dirigeant notre regard.

Parfois, le choix du métal peut s'expliquer par la disponibilité du matériau mais aussi pour des raisons économiques. Par souci d'économiser l'or, on préfère l'étain ou l'argent tout en ayant la possibilité de lui donner un aspect doré.

Cette première partie montre que l'utilisation et l'existence de dorures à la feuille d'or, d'argent ou d'étain dans les peintures murales médiévales sont régies par de nombreux paramètres qui sont difficiles à appréhender aujourd'hui. Les raisons et choix techniques peuvent être guidés par de nombreux paramètres que nous venons de citer mais d'autres doivent exister. Au vu de l'intérêt que porte cette étude, des questions diverses qu'elle pose et de la rareté de ces décors métalliques encore conservés, nous avons mis en œuvre des moyens pour les détecter plus facilement *in situ* afin de réaliser des micro-prélèvements et tenter d'en extraire les informations.

Cette partie a fait l'objet d'une communication orale et d'un article dans le cadre du workshop « Aurum ».

Mounier A, Daniel F., Bechtel F., 2009, **L'illusion de l'or - Imitation de dorures dans les peintures murales médiévales,** Colloque Aurum, Paris, 11-13 Mai 2009, C2RMF, *Archéosciences* 33 : *Authentification and analysis of goldwork*, pp. 397-403.

PARTIE 2

APPROCHES METHODOLOGIQUES POUR L'EXAMEN ET L'ANALYSE DES PEINTURES MURALES

L'objet d'étude particulier de ce travail, les œuvres peintes dorées, nécessite un certain nombre de techniques d'observation et d'analyse afin d'en extraire le maximum d'informations. Une méthodologie analytique a été mise en place afin d'étudier les traces de dorures anciennes matérialisées par des micro-prélèvements. Des techniques d'observation, d'examen, de caractérisation des matériaux (enduits, pigments et liants) et de mesure d'évolution dans le temps (dégradation, couleur…) ont été mise en œuvre et seront décrites succinctement.
Afin de déceler sur le terrain les anciennes dorures, une étude plus poussée sur la fluorescence des liants sous éclairage UV a également été développée.

I – Protocole analytique appliqué aux échantillons des sites étudiés

Dans le cas général, les échantillons de matière picturale présentent une grande complexité, tant dans la variété des matériaux constitutifs que dans la structure, à la fois stratigraphique et granulométrique, de la couche picturale. Cette complexité est particulièrement marquée dans le cas de matériaux ayant subi des transformations physico-chimiques désignées par le terme générique de « vieillissement naturel ». Il est donc fondamental, lorsque les analyses ont pour visée une meilleure compréhension des mécanismes d'altération, de pouvoir corréler les données relatives à un objet donné et obtenues à différentes échelles.

L'utilisation de plusieurs méthodes d'observation, parfois directement couplées aux techniques d'analyse, est donc indispensable. De même, le codage des couleurs, leur transcription « objective » est incontournable pour pouvoir les communiquer, les enregistrer et suivre leur évolution au cours du temps.

1. Analyse des matériaux inorganiques (enduits, pigments, feuilles métalliques)

Le protocole de caractérisation des micro-prélèvements repose sur la mise en œuvre de plusieurs méthodes complémentaires permettant l'étude d'un même objet selon différentes échelles et basées sur différents types d'interaction. Chaque micro-échantillon réalisé sur les murs peints a été étudié, depuis l'échelle globale jusqu'à l'échelle sub-micrométrique, à l'aide des techniques présentées ci-après (tabl. 7).

Méthodes d'analyse	**Système employé**	**Type d'information**	**Echelle**
Microscopie optique	Olympus BX51	Visuelle	Nanométrique
Micro-spectrométrie Raman	Renishaw RM 2000	Cristallographie / Moléculaire	Nanométrique
MEB/EDS	Jeol 6460 LV Oxford Inca 300	Texture/Densité atomique/Analyse élémentaire	Microscopique
IRTF	Nicolet Nexus 670/870 FT-IR	Identification des liants	Microscopique et nanométrique

Tableau 7 : Méthodes d'observation et d'analyses employées pour caractériser les matériaux des micro-prélèvements.

Préparation des échantillons

Plusieurs méthodes de préparation ont été employées pour permettre l'observation des phases minérales présentes dans les micro-prélèvements de peinture murale.
Afin d'accéder à la structure stratigraphique, les micro-prélèvements les plus gros sont inclus dans une résine d'enrobage polyester autopolymérisante (Sody 33) à laquelle est ajouté un durcisseur (3% de la

masse de la résine). Une première couche est appliquée, puis après polymérisation, l'échantillon est déposé sur une goutte de résine liquide que l'on laisse polymériser de nouveau avant de recouvrir d'une seconde couche de résine. Après séchage et démoulage, l'inclusion est coupée transversalement à la couche picturale à l'aide d'une scie à fil diamanté. La section est ensuite pré polie sur un tour muni de disques abrasifs (15 µm), la finition étant assurée par un polissage (6, 3 et 1 µm) à l'eau.

Observations en microscopie optique

Les observations en microscopie photonique constituent un outil indispensable pour la caractérisation des échantillons de matière picturale, tout particulièrement dans le cadre de l'étude d'un phénomène d'altération.

Le choix des prélèvements repose sur des observations visuelles à grande échelle de la surface peinte grâce à un monoculaire, qui informe sur les propriétés macroscopiques de la couche picturale (couleur, teinte, rugosité, reliefs, brillance, …). Les caractéristiques de chaque échantillon (dimensions, structure, état de surface…) sont ensuite déterminées par les observations à la loupe binoculaire (x6,7 à x40), complétées par la prise de photographies. Cette étape permet notamment de déterminer la zone où sera pratiquée la section transversale. Enfin, l'observation des sections transversales en microscopie photonique (x50 à x500) permet de déterminer la structure stratigraphique des échantillons dans l'ordre d'empilement des couches, du support à la surface (couleur, homogénéité, épaisseur des strates…) et de définir des zones caractéristiques qui seront analysées à l'aide des différentes techniques ponctuelles.

Spectrophotométrie en réflectance diffuse

L'apparence colorée d'un matériau dépend de la distribution spectrale de l'illuminant, de la courbe de réflectance spécifique au matériau et de la sensibilité de la « chaîne de détection » que constitue le système de vision humain. Ces caractéristiques, hautement subjectives, ont été traduites en termes de données physiques normalisées par la Commission Internationale de l'Eclairage, c'est le domaine de la colorimétrie. Selon le système de référence CIE 1931, l'apparence colorée peut être décrite par les coordonnées chromatiques X, Y, Z définies comme la combinaison des distributions spectrales correspondant à l'illuminant standard E(λ), la réflectance diffuse de l'objet R(λ) et les sensibilités spectrales des trois récepteurs rétiniens d'un observateur humain de référence x(λ), y(λ), z(λ). Ainsi, la coordonnée X est donnée par la formule :

$$\mathbf{X = R(\lambda).E(\lambda).x(\lambda).y(\lambda).z(\lambda)}$$

où λ désigne la longueur d'onde.

En 1976, la CIE définit à partir des coordonnées X,Y,Z le nouvel espace colorimétrique L*a*b*, dans lequel les coordonnées rectangulaires L*, a* et b* représentent respectivement la clarté, la composante chromatique rouge-vert et la composante chromatique jaune-bleu.

La mesure du spectre de réflectance diffuse de la surface d'un matériau* permet donc de lui assigner des coordonnées chromatiques univoques. Cette technique permet d'exprimer dans un système normalisé les différences de chromaticité, telles que l'écart de clarté ΔL* ou les écarts chromatiques rouge-vert Δa* et jaune-bleu Δb*.

La modification globale de la couleur d'un échantillon peut être exprimée par l'écart total de couleur ΔE* défini à partir des coordonnées chromatiques L*a*b* par la relation suivante :

$$\mathbf{\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}}$$

C'est écart ΔE est un paramètre particulièrement adapté à nos préoccupations concernant le suivi de l'altération des peintures murales.
Dans le cadre de cette étude, des mesures spectrales ont été effectuées sur certaines éprouvettes avant et après un vieillissement artificiel. Le système utilisé est un appareil portable de marque Minolta CM-2600d fonctionnant sous illuminant standard D65 (fig. 14). L'angle d'observation a été réglé à 10°. La surface analysée est un disque d'un diamètre de 3 mm. Le temps de mesure est de 1,5 secondes avec un intervalle de 3 secondes entre les mesures. Au niveau de la répétition des mesures, l'écart type, pour la réflexion spectrale, est de ±0,1% (±0,2% de 360-380 nm) ; pour la valeur de chromaticité ΔE*ab ±0,04% (en mesurant 30 fois sur une plaque d'étalonnage blanche à des intervalles de 10 secondes). Cet appareil portatif est facilement maniable et léger (69 x 96 x193 mm pour un poids de 670 g) ce qui est un point non négligeable pour les analyses *in situ*.
Trente mesures ont été effectuées pour chacune des éprouvettes. Chacune de ces mesures correspond à une moyenne de trois mesures pour les recréations ayant subi des vieillissements accélérés. Pour les recréations de dorures servant à définir le rôle de la couleur sous-jacente, trois mesures sur cinq zones sont réalisées.



Figure 14 : Spectrocolorimètre Minolta CM-2600d utilisé dans cette étude.

Spectrométrie d'absorption optique

Cet appareil permet de mesurer, pour chaque longueur d'onde, le rapport de flux de photons transmis (Iλ) au flux de photons incidents ($I_0\lambda$), appelé transmission (T) du matériau : $T(\lambda) = I/I_0(\lambda)$, souvent exprimée en pourcentage.
La transmission (T) et l'absorbance (A) sont liées par la relation : A = -Ln (T).

Principe

On envoie un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier. La longueur d'onde du faisceau évolue du visible vers l'ultra-violet et sera plus ou moins absorbé par l'échantillon. Dans le cas d'un spectrophotomètre à double faisceaux, l'un traverse l'échantillon témoin (une lame de verre dans notre cas) jusqu'à un photodétecteur et l'autre, l'échantillon (de l'or déposé par métallisation sur une lame de verre) jusqu'au second photodétecteur apparié au premier. Les deux signaux de sortie sont amplifiés et le logarithme de leur rapport est déterminé électroniquement. On obtient une courbe (exprimée en nm) qui permet de lire le maximum d'absorption. Cette technique a été utilisée pour caractériser les pigments ou colorants d'enluminures (Roger, 2005).

Appareillage

L'équipement utilisé au laboratoire est un spectrophotomètre UV-Visible double faisceau (Cary 1, Varian (fig. 15)). Le balayage spectral peut aller de 190 nm (UV) à 900 nm (proche IR) : une lampe de deutérium assure l'excitation dans l'ultra-violet ; une lampe au tungstène prend le relais à 310 nm.

Nous avons utilisé cette technique afin d'acquérir le spectre transmis à travers une feuille d'or. Une métallisation à l'or appliquée sur lame de verre selon différentes durées (1 minute et 30 secondes) a été réalisée et analysée en mode transmission. La calibration du système et la mesure du bruit de fond a été effectuée à partir de deux lames de verre afin de s'affranchir du support. La dimension de la zone analysée est égale à 1 cm^2.

Les spectres sont récupérés et traités sur Excel. Les coordonnées chromatiques (L*a*b et Yxy) de la zone analysée sont calculées à partir des spectres d'absorption optique grâce au logiciel « chromamétrie » de l'appareil.



Figure 15 : Spectromètre d'absorption optique disponible au CRPAA.

Microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie de rayon X en dispersion d'énergie (MEB/EDS)

La microscopie électronique à balayage est un outil d'observation basé sur l'interaction d'un faisceau électronique incident, d'un diamètre de 1 µm environ, avec la surface d'un échantillon. Dans le système utilisé ici (MEB Jeol 6460 LV), les électrons sont produits par un filament de tungstène. Les électrons sont extraits, accélérés et focalisés à la surface de l'échantillon par un système de lentilles électromagnétiques. Le balayage de la surface est assuré par des bobines de déflexion. Parmi les nombreuses interactions se produisant sous le faisceau incident, deux effets ont été exploités pour la formation des images électroniques.

- Les électrons secondaires, peu énergétiques, sont issus d'une interaction inélastique. Ils forment des images dont le contraste est lié à la topographie de l'échantillon. Cette méthode n'est donc pas appropriée pour l'observation de sections polies.
- Lorsque l'échantillon présente une bonne planéité, la détection des **électrons rétrodiffusés** permet la formation d'images de contraste de composition chimique. Le rendement de rétro-diffusion des électrons dépend principalement du numéro atomique moyen du matériau irradié.

Les observations au MEB sont couplées à un système d'analyse chimique élémentaire par spectroscopie d'émission de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

Le MEB/EDS permet en imagerie d'apprécier la texture des échantillons, de dissocier les différentes couches qui constituent les peintures murales et de voir leur agencement. L'analyse élémentaire permet ensuite d'identifier la nature chimique des différentes couches et de proposer des hypothèses quant à la nature des matériaux (pigments, métal…) employés. Ces résultats seront ensuite confirmés par spectrométrie Raman.

Appareillage :

Le laboratoire du CRPAA est équipé d'un MEB à pression variable JEOL JSM 6460LV, ce qui permet d'observer et d'analyser les échantillons sans métallisation préalable. Il est couplé à un système d'analyse élémentaire de spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie, Oxford INCA 300 (fig. 16). Les analyses qualitatives sont réalisées en mode low vaccum, à 20 Pa et 25 Pa, en raison du dégazage parfois important des matériaux (du à leur porosité) et limiter le phénomène de charge à la surface des échantillons (les électrons n'arrivent pas à s'évacuer de la surface des prélèvements). La tension d'accélération d'électrons est de 20 KeV. L'échantillon est placé à une distance de travail de 9 mm du détecteur[55] et les données se traitent grâce au logiciel INCA (Oxford Instruments).

Des analyses qualitatives ont été menées afin d'identifier les éléments présents dans les échantillons. La plupart des analyses ont été réalisées sur les micro-prélèvements bruts, collés sur des pastilles de carbone. Quand la quantité de matière le permettait, des coupes stratigraphiques ont été réalisées ainsi que des analyses par MEB/EDS. Les analyses quantitatives ont été écartées étant donné la faible quantité de matière qui ne permettait pas l'inclusion et la métallisation de la surface. Les mesures quantitatives, dans le cas de l'étude des dorures, auraient été intéressantes pour identifier les teneurs des métaux dans les alliages. Mais au vu de la taille des échantillons, des altérations et des restes de métal, nous avons choisi de ne pas réaliser ces mesures qui ne sont pas assez représentatives. L'extrapolation des résultats quantitatifs obtenus sur un micro prélèvement, où seuls subsistent des traces de dorures, à une feuille métallique n'est pas pertinente dans notre étude de cas.

L'inconvénient majeur de ce type d'appareil est la nécessité de prélever sur les peintures. L'autre alternative aurait été d'employer la fluorescence de rayons X portable afin d'éviter le micro prélèvement. Pour l'étude des peintures, la fluorescence peut s'avérer être intéressante pour identifier directement sur le terrain les éléments présents mais reste une analyse globale. Le MEB/EDS permet de mieux focaliser notre analyse et surtout d'étudier les peintures selon leurs couches stratigraphiques.



Figure 16 : Système de spectrométrie de rayons X en dispersion d'énergie couplé à un microscope électronique à balayage au CRPAA.

[55] Cette distance de travail dépend de la géométrie du système de détection et du faisceau d'électrons.

Micro-spectrométrie Raman

La micro-spectrométrie Raman a connu depuis les années 80 un grand développement dans le domaine des recherches qui concernent les matériaux du patrimoine culturel et artistique.
Dans le cas des œuvres peintes, cette méthode est généralement dédiée à la caractérisation des matériaux inorganiques constitutifs des couches colorées. Plus récemment, la détermination de la nature des liants organiques et des vernis utilisés en peinture a également été tentée par cette méthode, en réalisant une base de données de spectres Raman sur des huiles, des colles, de la gomme arabique, de la sandaraque, du dammar… en montrant à l'intérieur de chaque famille (lipide ou protéine) quelles sont les bandes qui diffèrent ou que leur intensité permet de différencier (Vandenabeele *et al.,* 2000).

Principe théorique : Du point de vue de la mécanique classique, un rayonnement et la matière peuvent interagir de différentes manières : absorption, réflexion, transmission, diffusion élastique (Rayleigh), diffusion inélastique (Raman). Dans ce dernier cas, des transferts d'énergie (positifs ou négatifs) se produisent entre le rayonnement et le matériau diffusant. La fréquence des photons diffusés présente donc des décalages par rapport à leur fréquence initiale :

$$\nu i = \nu 0 \pm \Delta\nu 1 \; ; \; \nu 0 \pm \Delta\nu 2 \; ; \ldots ; \; \nu 0 \pm \Delta\nu i$$

Une transition est active en Raman si le mouvement induit par l'excitation (vibration, rotation) entraîne une modification de la polarisabilité de l'édifice poly-atomique. Un matériau réagit à l'excitation laser en renvoyant une radiation constituée de la composante Rayleigh et de la composante Raman, seule porteuse d'information sur la composition du matériau, mais d'une intensité plus faible que la diffusion élastique.
La spectrométrie Raman, dans le cas général, est basée sur la mesure des décalages ($\nu i - \nu o$) entre les pics de diffusion Raman Stokes et la longueur d'onde d'excitation. Pour des raisons pratiques, les spectres sont généralement exprimés en fonction du nombre d'onde.

Matériel employé : *Système Renishaw*
L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre Raman Renishaw RM 2000 associé à un microscope Leica DMLM qui permet une large palette de grossissements (x5, x10, x20, x50, x100) et à un détecteur CCD (fig. 17). Un logiciel informatique (GRAMS 32) permet de traiter les spectres obtenus. Le microscope est doté d'une platine de déplacement électronique PRIOR très précise (à 2 µm près). Trois lasers sont disponibles : un vert (λ : 532 nm) à forte puissance, un rouge (λ : 632,8 nm) et un proche infrarouge (λ : 785 nm).
Avant toute analyse, l'appareil est calibré à l'aide d'une pastille de silicium dont le spectre présente un seul pic à 520,5 cm^{-1}.
Des essais ont montré que le laser à 532 nm provoque une décoloration des pigments et n'est le laser le plus adapté à nos échantillons. Nos analyses ont donc été réalisées avec un laser rouge (632,8 nm), x50, en mode extended (10 à 20 secondes) avec parfois plusieurs accumulations afin d'affiner le spectre si besoin et selon le type de pigment.
Les spectres obtenus et traités sont ensuite comparés à des bases de données afin d'identifier les espèces.

Tous les échantillons bruts ont été analysés par spectrométrie Raman. Afin de préciser les résultats obtenus, les analyses ont été réitérées sur les coupes stratigraphiques qui ont pu être réalisées. Lors de nos analyses, le problème majeur rencontré est la fluorescence. Lorsque l'on envoie la lumière sur l'échantillon, elle excite les électrons. Ils se trouvent à un état instable et vont revenir à l'état stable

en restituant l'énergie sous forme d'une fluorescence. Ce phénomène se produit en même temps que la diffusion Raman et peut la masquer. Pour éviter la fluorescence, on doit augmenter la longueur d'onde du laser pour faire baisser l'énergie. Dans le cas des dorures, la présence d'une fluorescence s'explique par la présence de liants organiques employés pour coller les feuilles métalliques. Les essais avec le laser à 785 nm ne sont pas assez concluants contre la fluorescence. L'utilisation d'un laser à 1064 nm permettrait de s'affranchir de celle-ci afin, notamment, d'identifier les liants organiques employés (Clark, 2002).
Cette technique s'est avéré incontournable et a permis dans tous les cas d'identifier les pigments employés. Elle ne nécessite aucune préparation particulière et l'obtention du spectre est rapide. De plus, cette méthode offre aujourd'hui la possibilité de réaliser des analyses *in situ* avec sa commercialisation en appareil portatif.



Figure 17 : Spectromètre Raman Renishaw RM 2000 associé à un microscope Leica DMLM du CRPAA.

2. Analyse des matériaux organiques (liants)

Observations sous lampe UV

L'observation de la fluorescence des échantillons de liants purs nécessite, d'une part, une source excitatrice UV, d'autre part un système de détection. Des observations *in situ* des peintures de la chapelle du logis des abbés de Moissac, par exemple, ont été réalisées grâce à un équipement spécifique. Il s'agit d'une caméra ARTIST (de la société Art Innovation), avec capteur CCD, équipée d'une lampe de longueur d'onde d'émission 365 nm[56]. Les photographies ont été prises avec un filtre placé devant la caméra, pour couper l'émission de la lampe dans l'UV. Nous n'avons pas pu avoir à notre disposition cette caméra sur tous les sites. Lorsque c'était possible, nous avons utilisé une lampe portative *Black Light Blue* avec une longueur d'onde excitatrice de 365 nm, modèle VL 215 BLB (Prolabo), d'une puissance de 15 W. Des photographies ont été réalisées lorsque les fluorescences étaient suffisamment intenses.

Pour l'observation de la fluorescence UV des éprouvettes de liants et des éprouvettes de dorure, nous avons réalisé un montage original comprenant une source UV couplée à un microscope optique (fig. 18). La source ultraviolette a été installée sur un microscope otique Olympus BX51 équipé de trois objectifs permettant des grandissements de x40, x100, x200 (dispositif 2). Ce dispositif a permis, comme avec la caméra ARTIST, de faire des photographies grâce à une caméra CCD. Ce montage comprend donc :

[56] Matériel du Critt-DIAC, Castres.

- une lampe mercure-xénon (Exfo, X-Cite series 120PC) émettant dans l'UV-visible.
- un filtre d'excitation (filtre passe-bas et filtre d'arrêt) permettant de sélectionner une bande passante de 360 à 370 nm.
- un miroir dichroïque renvoyant le faisceau excitateur sur l'échantillon à travers l'objectif du microscope.
- un filtre supplémentaire éliminant de la lumière émise par l'échantillon dans l'UVA de longueur d'onde inférieure à 400 nm.
- une caméra numérique (Olympus DP50)

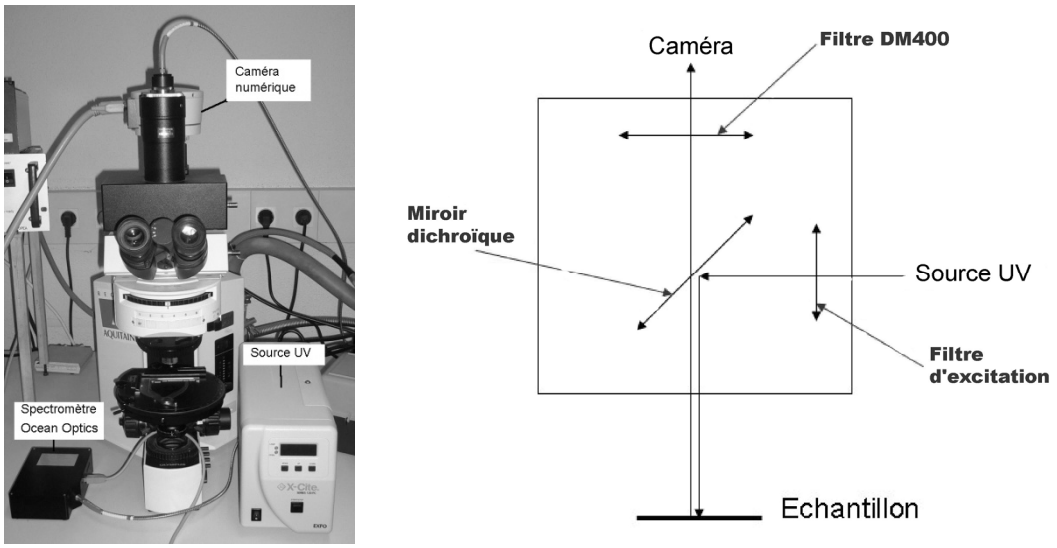


Figure 18 : Montage expérimental d'un système de microfluorimétrie, avec source UV, microscope et spectromètre (F. Daniel).

L'observation de la fluorescence d'une substance dépend, tout comme pour l'observation de la couleur d'un objet, de la source utilisée, de la substance étudiée et du récepteur (ou système de détection). Nous avons fait en sorte de nous trouver dans des conditions très proches des observations *in situ* afin d'obtenir sur les clichés des couleurs de fluorescence similaires. L'excitatrice utilisée pour les photographies de fluorescence à Moissac est, notamment, comprise dans la bande passante du filtre placé au niveau de l'excitatrice dans notre montage. De plus, dans les deux cas, le système de détection est constitué d'un capteur CCD, et un filtre a été placé en amont afin de couper la bande d'émission de la source UV.
L'observation de coupes stratigraphiques d'échantillons de dorures reste assez fréquente. Katsibiri et Howe Russell ont publié des images de coupes observées au microscope optique avec un système d'imagerie sous UV[57] (Katsibiri, Howe, 2008), images qui restent rares.

Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier[58] est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

[57] Le Système installé était un Osram HBO lampe à haute pression au mercure de 50, avec des filtres D Leica (excitatrice de 360 à 425 nm et émission supérieure à 460 nm).
[58] Ou FTIR = Fourier Transformed InfraRed spectroscopy.

Principe : Lorsque la longueur d'onde (où l'énergie) apportée par faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.
Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Cela dépend de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant son identification.
Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

• Informations qualitatives : les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

• Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption de la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Préparation des échantillons :
Trois types de préparation des échantillons sont possibles en infrarouge :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non transparent en infrarouge : montage de réflexion totale atténuée (ATR[59]).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission. C'est une technique courante de manipulation d'échantillons solides. On mélange environ un milligramme de l'échantillon finement broyé avec 100 milligrammes d'une poudre sèche de bromure de potassium. Le mélange peut être effectué dans un mortier à l'aide d'un pilon ou mieux, dans un broyeur à billes. Le mélange est alors pressé dans un moule spécial sous une pression de 5 à 8 tonnes par centimètre carré jusqu'à l'obtention d'un disque transparent. Les résultats s'avèrent meilleurs lorsque cette opération est menée sous vide, ce qui a pour effet d'éliminer l'air emprisonné. On place alors le disque dans un faisceau pour en relever le spectre. Les spectres ainsi obtenus présentent souvent des bandes d'absorption à 3450 et 1640 cm^{-1}, dues à la présence de vapeur d'eau absorbée. Les pastilles de KBr fournissent des spectres d'excellente qualité pour de nombreuses molécules (Skoog *et al.,* 2003)

Spectres de référence :
Un ouvrage réalisé en 1999 (Derrick *et al*.) établit des spectres de référence de différents liants (organiques, synthétiques) et différents pigments.

Par conséquent, nous avons à notre disposition les spectres de référence de :

• la gomme arabique, la gomme adragante,
• l'huile de lin, l'huile de noix, l'huile d'œillette,
• la gélatine, la caséine, la colle de peau,
• le jaune d'œuf.

[59] ATR : la spectroscopie par Réflexion Totale Atténuée est une technique qui permet d'obtenir le spectre infra rouge d'échantillons difficiles à manipuler tels que des solides à faible solubilité, des films, des fils, des pâtes, des adhésifs et des poudres. L'échantillon est placé sur les faces opposées d'un matériau transparent cristallin d'indice de réfraction élevé. On utilise souvent des lames de séléniure de zinc ou encore un diamant. Un réglage judicieux de l'angle d'incidence force le rayonnement à subir de nombreuses réflexions internes lors de sa traversée du cristal avant d'atteindre le détecteur. Une absorption et une atténuation se produisent à chacune de ces réflexions.

Les liants sont regroupés suivant leur composition chimique : les glucides, les lipides, les protéines et les émulsions. Ayant une composition chimique similaire, les liants d'un même groupe chimique donnent des spectres infrarouges similaires. Ainsi, un récapitulatif des bandes d'absorption de chaque groupe chimique a pu être établi (tabl. 8).

Groupes chimiques	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration (cm^{-1})
Glucides	O-H vibrations d'élongation	3600 - 3200 intense
	C-H vibrations d'élongation	3000 - 2800
	O-H vibrations de déformation	1650
	C-H vibrations de déformation	1480 - 1300
	C-O vibrations d'élongation	1300 - 900
Protéines	N-H vibrations d'élongation	3400 – 3200 intense
	C-H vibrations d'élongation	3100 - 2800
	C-N-H vibrations de déformation	1565 - 1500
	C-H vibrations de déformation	1480 - 1300
Lipides	O-H vibrations d'élongation	3600 - 3200
	C-H vibrations d'élongation	3000 – 2800 intense
	C=O vibrations d'élongation	1750 – 1730 intense
	C-H vibrations de déformation	1480 - 1300
	C-O vibrations d'élongations	1300 - 900

Tableau 8 : Récapitulatif des bandes d'absorption caractéristiques de chaque groupe chimique (Derrick *et al*, 1999).

A la lecture de ce tableau, on note que certaines bandes sont identiques. Par exemple, si l'on s'attarde sur les bandes d'élongation et de déformation des C-H (3100-2800 ; 1480-1300) on ne peut pas différencier les trois familles de liants. Par contre pour identifier des protéines, la présence des bandes des C-N-H autour de 1500 cm^{-1} seront de bons indices. Pour les lipides, la bande des C=O sera caractéristique de la présence d'une huile. Les lipides présentent également deux bandes vers 2950-2800 cm^{-1} qui corroborent la présence de ce groupe chimique dans l'échantillon. En réalité, c'est la combinaison de groupes spécifiques qui définie l'existence d'une famille de liant.

Avantages de la méthode :

Cette méthode présente l'avantage d'être simple d'utilisation. En montage ATR, il suffit de déposer l'échantillon sur une cellule puis de visser par-dessus, le socle qui porte le diamant.
Le mode KBr demande un peu plus de temps pour préparer la pastille, mais cette méthode de préparation des échantillons est également assez simple. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface. Enfin, cette méthode présente un temps d'analyse assez court : une analyse en mode ATR dure en moyenne deux minutes suivant le nombre de fréquences demandé.

Inconvénients de la méthode :

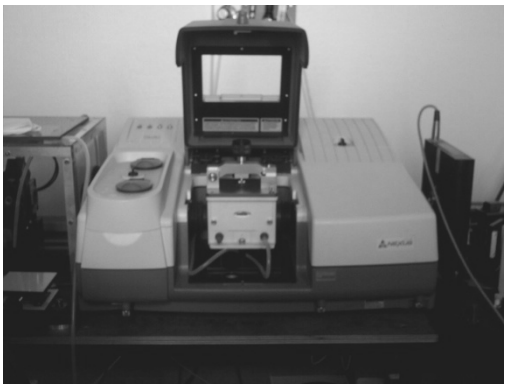
Cette méthode est dite non destructive pour l'échantillon dans le sens où ce dernier ne brûle pas et n'est pas solubilisé dans un liquide. Cependant, en mode ATR, la pression du diamant sur l'échantillon étant forte pour que l'analyse soit meilleure, l'échantillon est transformé en poudre rendant ainsi l'obtention de stratigraphies ou des analyses futures impossibles sauf pour les tests de coloration.

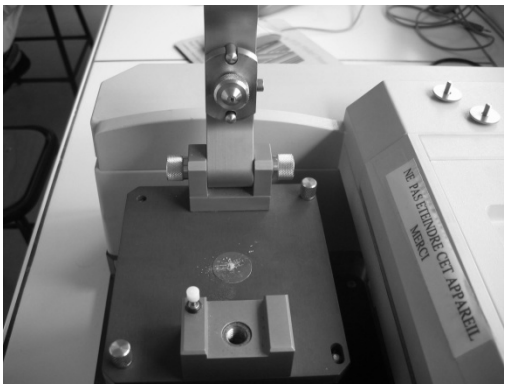
Matériel utilisé :

L'appareil d'infrarouge à Transformée de Fourier[60] est de type Nicolet Nexus 670/870 FT-IR permettant d'effectuer des analyses en mode réflexion (ATR) et également en mode transmission (KBr) (fig. 19 et 20). Cet appareil est associé à un système informatique d'enregistrement et de traitement des données, OMNIC.

Pour nos analyses, nous utilisons un montage en réflexion totale atténuée (ATR). Le temps de balayage de l'échantillon est de 200 secondes pour une analyse de 2 minutes et la résolution est de $4cm^{-1}$. Le balayage se fait entre 650 et 4000 cm^{-1}.

Avant de commencer les analyses, on lance une analyse de référence (blanc) afin d'éliminer les bandes de l'air et les bandes caractéristiques du support. On dépose ensuite l'échantillon sur une cellule, puis on rabat et on visse la partie supérieure du système en mode ATR portant le diamant. Le fait de plaquer le diamant contre l'échantillon écrase ce dernier, ce qui le rend totalement inutilisable pour d'autres analyses.





Figures 19 et 20 : Spectromètre IRTF de l'ISM et système de montage en ATR, l'échantillon est directement placé sur la cellule de diamant.

La spectrométrie IR est incontournable pour l'identification des liants organiques. Les études et applications sont nombreuses puisque cet appareil dispose de plusieurs modules et dispositifs.

Une étude par infrarouge en temps réel couplé à de la chimiluminescence a permis d'évaluer, par exemple, l'effet du siccatif métallique ajouté dans l'huile. Le siccatif choisi est le cobalt et la température a été contrôlée à 30, 70 et 100°C pour provoquer et accélérer le phénomène d'oxydation de l'huile. Les résultats ont montré que l'huile riche en acide linolénique réagit plus rapidement par rapport à une huile contenant plus d'acide linoléique. Elle s'oxyde tellement rapidement qu'une pellicule se forme et agit comme une barrière de diffusion avec l'oxygène de l'atmosphère. L'huile riche en acide linoléique montre qu'elle arrive aux mêmes propriétés de séchage mais seulement si elle contient un siccatif et une température élevée. Donc les huiles ne sèchent pas toutes au même rythme (Stenberg *et al*., 2005).

La spectrométrie IR est très utilisée pour montrer les phénomènes de dégradation des liants organiques, surtout des huiles en exerçant des vieillissements de ces huiles et en faisant plusieurs analyses à différentes étapes du vieillissement pour noter le déplacement des bandes.

L'étude des liants par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été écartée car la quantité de matière prélevée est trop faible et l'HPLC est une méthode destructive puisque nous ne pouvons pas récupérer les échantillons pour d'autres analyses.

[60] Les analyses des liants en infrarouge ont été réalisées au sein des locaux du Laboratoire de Chimie et de Physique Moléculaire (LCPM) à l'Université de Bordeaux I.

3. Exemple d'application : un site témoin présentant différents types de dorures (cheminées du château de Cadillac, Gironde, XVIIe s.)

Afin de déterminer l'importance quantitative des décors métalliques dans les peintures murales dans le sud-ouest et d'identifier les techniques et matériaux de la dorure, les méthodes analytiques précédemment présentées ont été appliquées sur une quinzaine de sites. Dans un premier temps, le choix du château de Cadillac (Gironde) a été régi par la grande diversité de techniques de dorure qu'il présentait. Les cheminées du château comportent un large panel des techniques de dorures utilisées jusqu'à nos jours.

Historique (Perrin et Gueullette, 1999) *:*

Le château de Cadillac, édifié en 1599, est un grand château d'apparat qui appartenait au Duc d'Epernon, Jean-Louis de Nogaret de La Valette (1554-1642), favori d'Henri III. Le château est l'un des plus grands de son temps. L'architecture est de style « sévère », organisé autour d'une cour d'honneur (fig. 21). Le 1er étage appartient au Roi, le décor y est très soigné, au rez-de-chaussée ce sont les appartements de la Reine.



Figure 21 : Vue aérienne actuelle du château de Cadillac, (http://www.monuments-nationaux.fr). On voit clairement le corps de logis central et les deux ailes qui ferment la cour d'honneur.

Ce château ne sera jamais vraiment fini, il sera pillé à la Révolution (pour récupérer le plomb). Napoléon le restitue aux Preissac en 1808 lequel s'empresse de le vendre. L'état l'acquiert en 1818 et le transforme en prison pour femme. Il devient « une maison centrale » de force et de correction. Entre 1819-22, l'architecte Poitevin adapte le château à sa nouvelle fonction : la galerie XVIIe est transformée en deux ailes, la cour d'honneur est fermée, la charpente est augmentée en 1865 pour faire des dortoirs supplémentaires car le nombre de détenues s'accroit. La salle des appartements de la Reine, la plus grande du château, devient la chapelle de la centrale ; la cheminée est transformée en retable et le motif central a été buché pour le remplacer par un tabernacle. La salle haute des appartements du Roi deviendra le dortoir de la prison. Des toilettes rudimentaires – un baquet hygiénique et un rideau – étaient installées dans chacune des cheminées.

Sous la IIIe République, la prison ferme et devient une école pour jeunes filles vivant dans une situation familiale difficile, à risque, c'est « l'école de prévention ».

Les fenêtres sont rouvertes mais un incendie en 1928 ravage une partie de l'aile royale, l'établissement ferme en 1952.

Repris par le secrétaire d'Etat, le château va peu à peu revivre grâce à une association dirigée par un architecte bordelais, Jacques d'Welles. Les Monuments Historiques le restaurent et lui redonnent son état XVIIe.

Les cheminées

Le château compte une vingtaine de cheminées réparties entre les appartements d'apparat, les offices, les combles et les communs. Neuf cheminées sont localisées dans les appartements d'apparat, en face de la porte d'entrée. Elles occupent toute la hauteur sous plafond (entre 5,60 et 6 mètres). Les cheminées sont les éléments majeurs des pièces, elles étaient mises en valeur par des dais de velours lors des grandes réceptions. Elles ont été exécutées d'après des dessins de Pierre Biard par des sculpteurs de son atelier. Les matériaux employés sont des marbres polychromes et plâtre, elles sont peintes et rehaussées d'or. Elles ont été construites en deux campagnes.

Les 1^{eres} ont été réalisé entre 1604 et 1605 : ce sont celles des chambres du pavillon royal démoli au XVIIIe siècle. En 1606 – 1607, Langlois et son équipe font celles de la salle et des antichambres hautes du Roi. Celle de la salle haute avait des ornements en bronze, un buste d'Henri III au centre et sur les piédroits des mufles de lion.

En plus des cheminées, les sols du rez-de-chaussée étaient des pavements de carreaux de terre cuite vernissé vert, jaune, brun, blanc, rouge, violet, de la brique et des marbres polychromes.
Dans l'aile Ducale, les cheminées sont moins ornées. Jean Roy, J. et G. Pageot les ont sculptées entre 1614-15. On trouvera une description et un récapitulatif des cheminées ayant fait l'objet d'un échantillonnage des dorures dans le tableau 9.

Problématique

Bien que le château ne corresponde pas chronologiquement à la période considérée, nous l'avons choisi pour la richesse des techniques de dorures mises en œuvre. La campagne d'échantillonnage a été rendue possible par la présence de deux restauratrices en charge de consolider et restaurer les cheminées (Jacqueline Laroche et Nathalie Pion). Les principales questions que posent les dorures de ces cheminées sont techniques : s'agit-il d'une technique à la mixtion ? à la détrempe ? de la peinture à l'or ? L'or a-t-il était bruni ?

Elles concernent également les altérations afin d'identifier le noir sur les dorures (altération d'un pigment ou du à l'incendie ?).

Echantillonnage

Quatre des cheminées des appartements d'apparat ont fait l'objet de prélèvements. Il s'agit des cheminées de la salle haute (3) et de l'antichambre haute des appartements du Roi (4), de l'antichambre haute des appartements du duc (8) et de la salle basse des appartements de la Reine (1) (fig. 22 et tabl. 9).

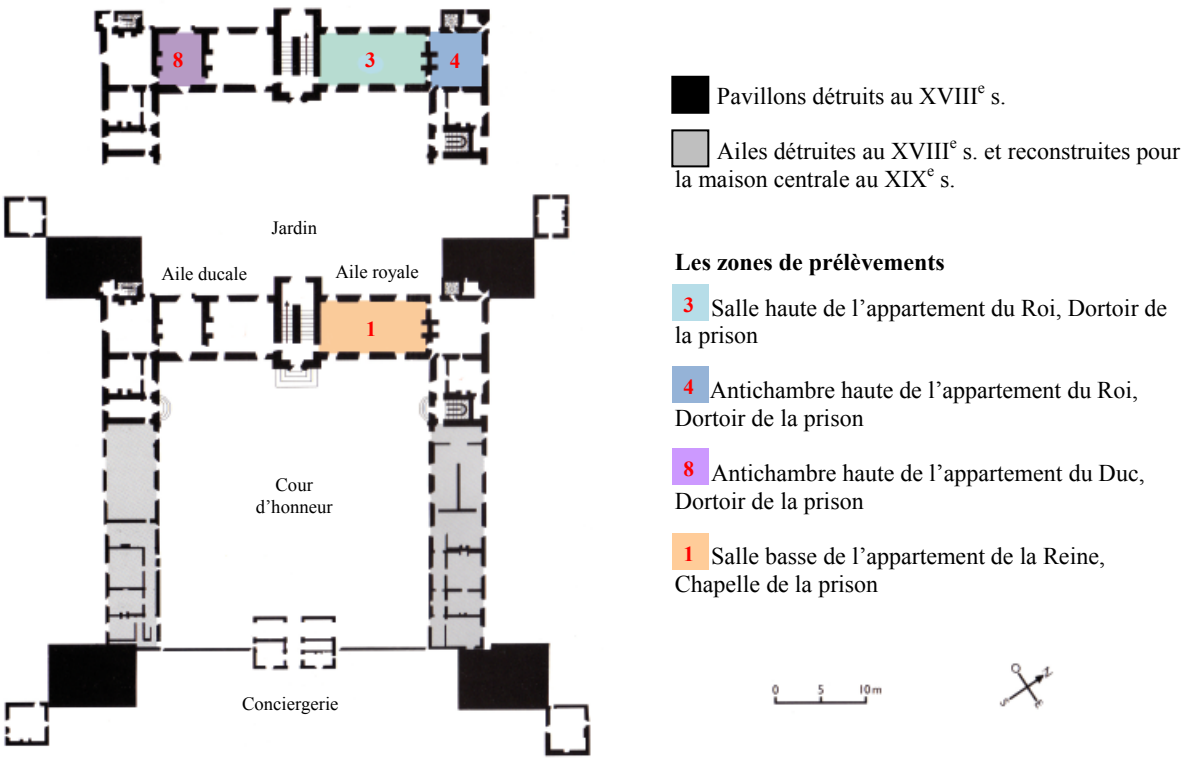


Figure 22 : Plan du château de Cadillac, modifications apportées selon les différentes occupations et cheminées prélevées (d'après Perrin et Gueullette, 1999).

Dorures de la cheminée de la salle basse de l'appartement de la Reine (salle 1) :

La dorure est présente sur l'ensemble de la cheminée (manteau, tablette, hotte, corniche, fronton), et plus particulièrement sur les moulurations (oves[61], fer de dards[62], rais de cœur[63] …) ainsi que sur les détails des sculptures du fronton (diadèmes par exemple) (fig. 23).

Les rapports de restauration conservés à la DRAC font mention de dorures de différentes époques. Une dorure du XVIIe siècle et une autre du XIXe siècle. Il s'agirait vraisemblablement de bronzine pour la dorure du XIXe siècle (Goutal, 2002). Ces rapports mentionnent également une éventuelle reprise des dorures lors de l'aménagement de la chapelle de la maison de détention en 1832 et lors de la restauration post-incendie en 1938 (Goutal, 2001).

Une restauration des dorures à la bronzine 19e et des compléments à l'aquarelle pour les dorures 17e ont été effectués en 2002 (Goutal, 2002).

Dorures de la cheminée de l'antichambre haute de l'appartement du Duc (salle 8) :

La dorure est très développée sur les fonds et les éléments figuratifs (fig. 24). Les dorures ont été complétées sur les zones altérées ou reconstituées lors de la restauration de 2001.

[61] Un ove est un élément en relief ayant la forme d'un œuf qui orne une corniche ou une moulure.
[62] Un fer de dard est un ornement qui sépare les oves.
[63] Un rai de cœur est un motif d'ornementation composé de feuilles en forme de cœur alternant avec des fers de lance. Ce motif était utilisé dans l'architecture grecque. Il a été repris à la Renaissance, abondamment au XVIIIe siècle.



Figure 23 : Cheminée de la salle basse des appartements de la Reine, RDC (salle 1)



Figure 24 : Cheminée de l'antichambre du Duc, 1er étage (salle 8)

Dorures de la cheminée de la salle haute de l'appartement du Roi (salle 3) :

Les dorures sont localisées sur les parties hautes de la cheminée (tablette, hotte et fronton) et plus particulièrement sur les détails des sculptures du fronton et sur les motifs sculptés (moulurations) (fig. 25). On peut noter que la dorure a été endommagée par l'incendie de 1928 : « la couche préparatoire rouge manque de cohésion et présente des déformations en « bulle » ou soulèvements, souvent recouvertes de suie » (Goutal, 2001).

Une restauration a été effectuée : dorure à la feuille, à la mixtion sur les parties anciennes altérées par le feu (en particulier sur les attributs guerriers du fronton) et les parties neuves (Goutal, 2005).

Dorures de la cheminée de l'antichambre haute de l'appartement du Roi (salle 4) :

Les dorures sont localisées sur les allégories (drapé, diadème, corne d'abondance …) et le cadre de la hotte ainsi que sur le fronton (tranches des cuirs, détails des fruits) (fig. 26). Les dorures ont été endommagées par l'incendie, il ne reste souvent que la préparation rouge pulvérulente. (Goutal, 2001).



Figure 25 : Cheminée de la salle des appartements du Roi, 1er étage (salle 3)



Figure 26 : Cheminée de l'antichambre du Roi, 1er étage (salle 4)

N°	Niveau	Affectation 17e s.	Affectation 19e s.	Date	Dessin Sculpture et Ornements	Interventions cheminées	Dorure
1	RdC	Salle basse royale Appt de la reine	Chapelle prison	1606-07	Pierre Biard Equipe de Jean Langlois	1838 : transformation de la cheminée en autel 1928 : importants dommages du fronton par l'incendie 2002 : restauration des dorures à la bronzine et compléments à aquarelle pour les dorures 17e	Plusieurs couches de dorure Dorure 19e rapportée sur dorure plus ancienne
3	Etage	Salle haute royale Appt du roi	Dortoir prison	1606-07	Pierre Biard Equipe de Jean Langlois	1928 : grande détérioration du fronton et des figures allégoriques due à l'incendie 2001 : dorure à la feuille à la mixtion sur les parties anciennes altérées par le feu et les parties neuves	Dorure sur les motifs sculptés des moulurations
4	Etage	Antichambre haute royale Appt du roi	Dortoir prison	1606-07	Pierre Biard Equipe de Jean Langlois	1928 : très graves dommages dus à l'incendie 1953 : chute de matériaux, dépose des statues de l'Abondance et de la Gloire 1950-60 : restauration complète	Rehauts de dorure sur moulures, rosaces et modillons
8	Etage	Antichambre haute ducale Appt du duc	Dortoir prison	1614-15	Pierre Biard Jean Roy	Aucune restauration au 20e s. 2001 : compléments de dorure sur zones altérées ou reconstituées	Rehauts de dorure sur les motifs sculptés Filets dorés autour des marbres

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des cheminées ayant fait l'objet de prélèvement (Castandet, 2008).

Vingt quatre échantillons ont été réalisés sur ces cheminées dans les zones où la dorure est présente tout en essayant de montrer la diversité de techniques de dorures utilisées (tabl. 10).

Salle	Ech.	BDX	Zone de prélèvement		Observations[64]
3	1	12 284	Fronton	volute	Bol rouge sur pierre, or bien bruni
	2	12 285		« canon »	Couche préparatoire 2 couches : 1 très noire et 1 grise au-dessus ; pas d'or
	3	12 286		drapé en haut, à gauche du médaillon	Peut-être pas d'or Couche posée directement sur la pierre
	4	12 287		pointe de flèche, à droite du médaillon	Pierre – bol – or – noir
	5	12 288		autour du médaillon	Bol rouge bien visible, or écaillé, très friable
	6	12 289		griffon en haut, angle gauche	Noir sur rouge
	7	12 290		liseré derrière médaillon	Dorure sur bol jaune, très friable, pulvérulent
	8	12 291	Hotte	cadre du tableau central	Or pas retouché mais a souffert : bulles, cloques, or épais
	9	12 292		oves de la frise du cadre	Couche noire sur bol
	10	12 293		frise encadrement extérieur à côté statue	Dorure
	11	12 294		volute côté latéral gauche cheminée	Grosse couche d'or craquelée sur couche préparatoire jaune écaillé, que feuille d'or
	12	12 295	Corniche	rosace	or, collé plus tardivement
	14	12 296			peinture grise
4	15	12 297	Hotte	lion en bas à gauche	Pierre, bol foncé et feuille d'or craquelée, très friable « beurre »
	16	12 298		putto sur la gauche du cadre, entre sa main et son visage	Bol rouge + or + noir
	17	12 299		corne abondance de la statue à droite	Bol rouge et or
	18	12 300		« coupe » fruits, côté latéral droit	Bol rouge + or
	19	12 301		encadrement feuille dans le coin, côté latéral gauche	Bol rouge + or
8	20	12 302	Manteau	feuille d'acanthe, côté latéral droit	Peinture à l'or coquille ?
	21	12 303	Hotte	extrémité basse de la guirlande de fruits sur la gauche	Or
1	23	12 304	Manteau	piédroit droit, autour ove noir droit	Ecaille sur fond jaune verdâtre
	24	12 305	Tablette		Vert – bronzine - dorure

Tableau 10 : Echantillonnage sur les cheminées des salles 3, 4, 8 et 1 du château de Cadillac, nos références (BDX), la zone de prélèvement et les observations faites sur le terrain.

Résultats

Sur la vingtaine d'échantillons prélevés sur les quatre cheminées, onze présentent des traces métalliques dorées sur une couche noire, parfois rouge, « boursoufflée ». Quatre ont une dorure à l'or sur une couche d'ocre rouge ou jaune mêlé à du blanc de plomb. Trois échantillons venant de cheminées différentes se distinguent par la présence de minium dans la couche de mixtion. Un seul échantillon présente une feuille d'étain. Un prélèvement ne présente pas de feuille métallique tandis qu'un autre montre une superposition de deux dorures (redorure plus tardive). Enfin, deux échantillons proviennent d'éléments rapportés au XIXe siècle, l'un doré à l'or, l'autre présentant une peinture grise à base de zinc. La dorure à la feuille d'or est largement représentée (18 échantillons).

Vous trouverez dans le tableau 10 un résumé des résultats obtenus avec le schéma des stratigraphies de chaque échantillon, les éléments trouvés par EDS et l'identification des pigments par spectrométrie Raman.

[64] Observations effectuées sur site avec le concours de la restauratrice Jacqueline Laroche.

Echantillons présentant une couche noire (BDX 12288, 12291, 12292, 12298, 12301, 12285, 12297 et 12300), voire rouge-noire (BDX 12289, 12287 et 12299)

Une grande partie des échantillons présente une couche noire (fig. 28 et 30) dont les analyses élémentaires révèlent la présence de plomb et de fer. Cette couche noire suscite un certain nombre d'interrogations sur sa nature et son origine.

- S'agit-il d'une altération « naturelle » d'une couche de blanc de plomb ($PbCO_3$) mélangé à un liant huileux (formation de plattnérite, β-PbO_2, ou de galène, PbS) ?
- La présence de cloques, de bulles pouvait s'expliquer par l'incendie de 1928. La chaleur dégagée par l'incendie aurait-elle provoqué le noircissement du mélange blanc de plomb – huile ?
- La présence de fer laisse penser que l'hématite aurait pu se transformer en magnétite si la température de l'incendie était suffisante (température supérieure à 1050°C – Delamare, 1987). Mais cette hypothèse semble peu probable, la couche colorée rouge sous jacente et contenant du fer aurait noirci également, ce qui n'est pas le cas.

La micro-spectrométrie Raman ne révèle la présence que de noir de carbone, parfois associé à de l'hématite (oxyde de fer) présente dans les ocres rouge, comme pour les échantillons prélevés sur le « canon » et le griffon de l'angle gauche de la cheminée des appartements du Roi (BDX 12285 et 12289).

Le noir de carbone ou suie, peut se former lors de la combustion incomplète ou du craquage thermique (la matière est portée à une température suffisamment élevée pour la décomposer en ses éléments constitutifs) de composés organiques sous forme gazeuse tels que l'huile (Perego, 2005).

L'hypothèse la plus plausible reste l'action de la chaleur de l'incendie sur le mélange blanc de plomb – liant. Reste à déterminer la nature du liant.

On remarque une différence au niveau des couches noires. Par exemple, les échantillons provenant de la coupe de fruit de la cheminée de l'antichambre du Roi (BDX 12300) et de la pointe de flèche de la cheminée de la chambre du Roi (BDX 12287) présentent une dorure directement apposée sur cette couche devenue noire appliquée sur un support blanc. Alors que pour d'autres échantillons provenant de ces deux cheminées (BDX 12288, 12291, 12292, 12298 et 12301), une couche de coloration rouge est présente entre le support et cette couche noire (fig. 27 à 30). La couche noire s'est-elle altérée partiellement en fonction de l'intensité de la chaleur dégagée par l'incendie ? Ces couches semblent bien distinctes, on peut alors penser à des procédés différents d'application de la dorure. Un premier procédé où la dorure est directement apposée sur une couche noire, une couche rouge mélangée à un liant et un support de blanc de plomb. Un second, où la couche noire n'existe pas. La dorure est donc apposée sur une strate de coloration rouge mélangée à un liant. Enfin, on peut voir un troisième procédé où la couche rouge est inexistante.



Figure 27 : Echantillonnage sur le putto de l'antichambre du Roi (BDX 12298), or sur bol rouge et noir.

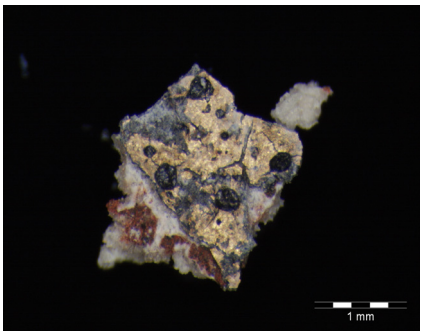


Figure 28 : Micro-prélèvement (BDX 12298) x25 : feuille d'or appliquée sur une couche noire boursoufflée, sur un bol rouge et du blanc.



Figure 29 : Echantillonnage sur l'encadrement de la hotte de l'antichambre du Roi (BDX 12301), angle, côté latéral gauche, or sur bol rouge et noir.

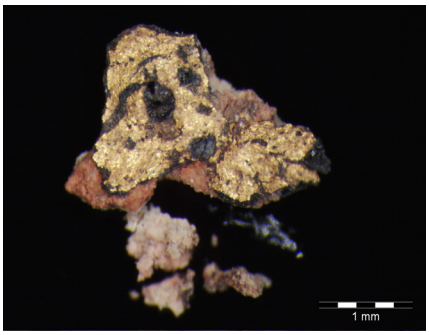


Figure 30 : Micro-prélèvement (BDX 12301) x25 : feuille d'or appliquée sur une couche noire boursoufflée, sur un bol rouge et du blanc.

L'échantillon venant du « canon » (BDX 12285) présente une couche de coloration rouge (ocre rouge) au-dessus de la couche noire (noir de carbone) (fig. 31). S'agit-il d'une redorure ? Le degré d'altération de dorure visible est tel qu'une telle hypothèse semble peu probable d'autant plus que la nouvelle dorure serait postérieure à l'incendie (1928).

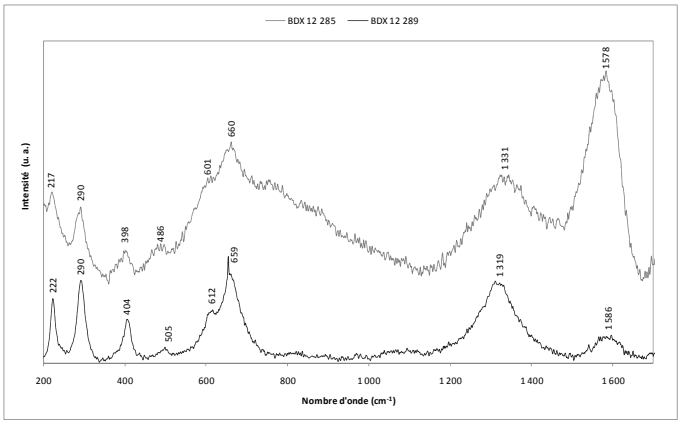


Figure 31 **:** Spectres Raman obtenu pour la couche noire de l'échantillon prélevé dans le canon et le griffon (BDX 12285 et 12289). Les raies obtenues sont caractéristiques de l'ocre rouge et du noir de carbone.

En ce qui concerne la couche support de ces échantillons, les analyses élémentaires mettent en évidence la présence de soufre et de calcium, le gypse est détecté par micro-spectrométrie Raman (BDX 12285 et 12301), parfois en association avec la calcite (cadre du tableau central, cheminée de la

chambre du Roi (BDX 12291)) (fig. 32 et 33). Il peut s'agir d'un enduit de gypse « naturel », minéral de genèse sédimentaire de formule $CaSO_4.2H_2O$, qui peut contenir des impuretés telles que l'argile, le carbonate de calcium ou la silice, ou bien d'un enduit de plâtre, obtenu par chauffage modéré du gypse, de formule $CaSO_4.\ ½H_2O$ (qui après la prise redevient du gypse).

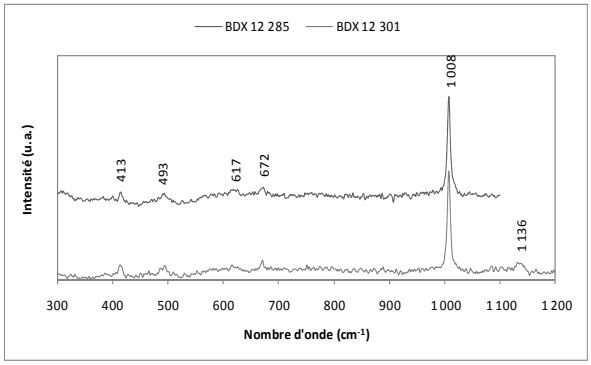


Figure 32 : Spectres Raman des couches blanches des échantillons du « canon » (BDX 12285) et de l'encadrement (12301) : raies caractéristiques du gypse (413, 493, 617, 672, 1 008 et 1136 cm^{-1}).

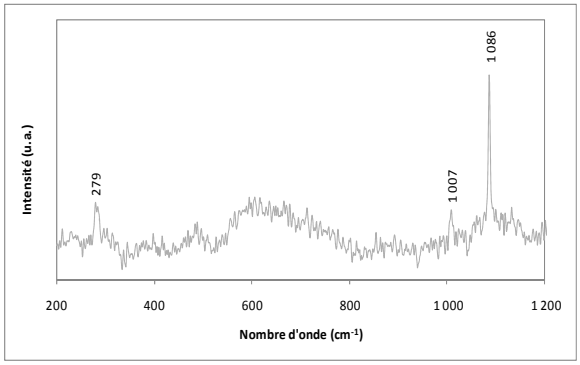


Figure 33 : Spectre Raman de l'échantillon venant du cadre central (BDX 12291) : raies indiquant la présence de la calcite (282 et 1086 cm^{-1}) et du gypse (1007 cm^{-1}).

Un grand nombre d'échantillons de ce groupe présente une couche de coloration rouge. La matière colorante employée était vraisemblablement l'ocre rouge. En effet, les analyses élémentaires mettent en évidence la présence de fer, de calcium, de silicium, d'aluminium et la micro-spectrométrie Raman la présence d'hématite pour l'échantillon de l'encadrement à la feuille (BDX 12301), or les ocres sont généralement un mélange d'oxydes de fer et d'argile, et d'ocre rouge pour l'échantillon du « canon » (BDX 12285) (fig. 34 et 35). La présence de plomb suggère l'adjonction de blanc de plomb ou la migration de blanc de plomb contenu dans la couche supérieure.

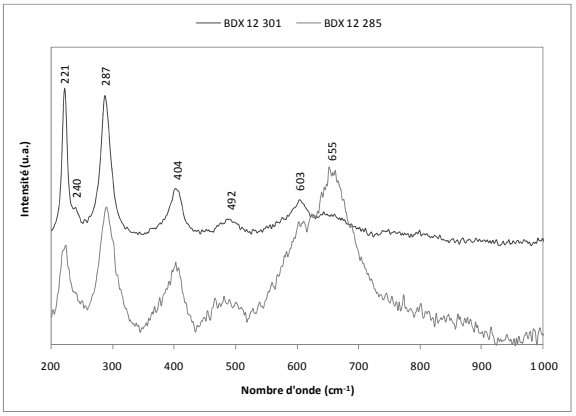


Figure 34 : Spectres Raman obtenues pour des grains rouges des échantillons du « canon » et de l'encadrement : spectre de l'ocre rouge (BDX 12285) et de l'hématite (BDX 12301).

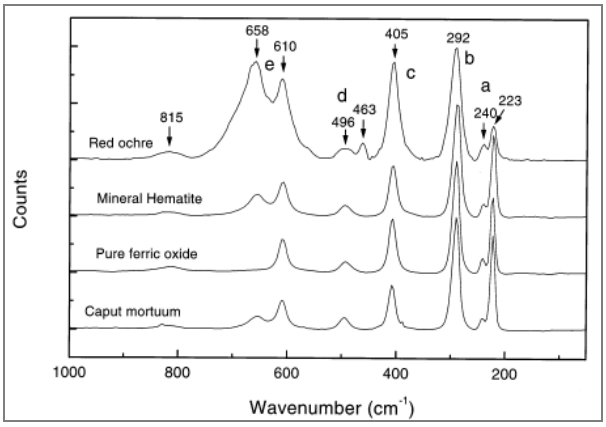


Figure 35 : Spectres Raman de référence de différentes matières colorantes rouges (Bikiaris *et al.,* 2000).

L'ensemble des échantillons de ce groupe présente une dorure à la feuille d'or. L'or utilisé semble allié ; on trouve souvent la présence d'argent et/ou de cuivre. Un seul échantillon présente des restes d'étain, celui prélevé dans le griffon (BDX 12289). La feuille d'étain a pu être employée seule afin de donner un aspect « argenté » ou recouvert d'un vernis pour « dorer » sa surface.

Echantillons présentant une dorure sur une couche de coloration rouge ou jaune avec un support blanc (BDX 12284, 12293, 12294 et 12304)

Ces quatre échantillons (provenant de volutes, d'une frise ou d'un ove) présentent une dorure à la feuille d'or. L'or utilisé est allié à l'argent sur les volutes et l'ove (BDX 12293, 12294 et 12304) et/ou au cuivre sur la frise (BDX 12293). Ces dorures sont appliquées sur un support blanc recouvert d'une couche de coloration rouge ou jaune (tabl. 11).

Comme pour les échantillons précédents, la couche rouge de la frise (BDX 12293) correspond à une couche d'ocre rouge. Les analyses élémentaires mettent en évidence la présence de fer, de calcium, de silicium et d'aluminium, éléments constitutifs des ocres, et la micro-spectrométrie Raman, la présence d'hématite.

En ce qui concerne la matière colorante utilisée pour la volute côté gauche de la cheminée de la chambre du Roi (BDX 12284), la présence d'aluminium et de silicium à des teneurs inférieures à 1 % ainsi que l'identification de l'oxyde de fer pur par micro-spectrométrie Raman suggère l'utilisation d'une ocre rouge « lavée » de ses impuretés (fig. 36).

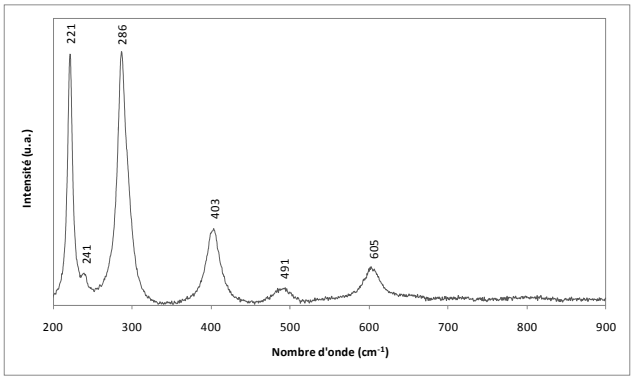


Figure 36 **:** Spectre Raman obtenu pour un grain rouge présent dans l'échantillon de la volute (BDX 12284). Les raies sont caractéristiques de l'oxyde de fer pur (Bikiaris *et al*., 2000).

Les éléments constitutifs des argiles sont également présents dans les couches de coloration jaune sur la volute et l'ove (BDX 12294 et 12304) (fig. 37). Les analyses Raman mettent en évidence la présence d'ocre jaune (fig. 38).

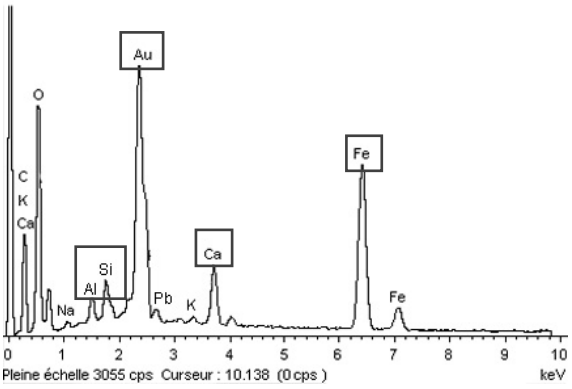


Figure 37 : Spectre EDS obtenu pour la couche jaune de la volute (BDX 12294) montrant les éléments constitutifs d'une argile.

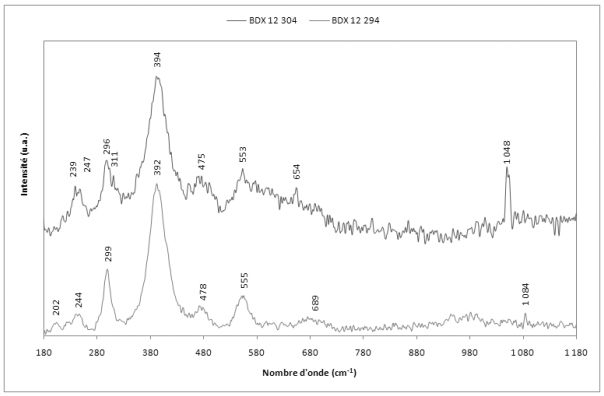


Figure 38 : Spectres Raman obtenus pour des grains jaunes de la volute et de l'ove (BDX 12294 et 12304) : raies caractéristiques de l'ocre jaune. Raie à 1048 cm^{-1} spécifique du blanc de plomb pour le BDX 12304 et bande à 1084 cm^{-1} de la calcite pour le BDX 12294.

Parmi ces quatre échantillons, on distingue trois types de support. La volute de la cheminée de l'appartement du Roi (BDX 12284) présente un support gypse. La frise (BDX 12293) et la volute (12294) ont un support calcaire, et la couche support de l'ove (BDX 12304), un mélange de calcite et de blanc de plomb. Les trois premiers échantillons présentent des supports différents alors qu'ils appartiennent à la même cheminée. Mais cette différence peut, peut-être, s'expliquer par la provenance des échantillons au sein de cette même cheminée. En effet, un prélèvement (BDX 12284) provient du fronton, alors que les autres (BDX 12293 et 12294), de même nature, proviennent de la hotte.

Nous nous heurtons à l'imprécision de la notion de stuc désigné plus par sa fonction décorative, sa texture que par sa matière. Le plus souvent enduit à base de chaux, il peut aussi se réaliser avec du plâtre (gypse).

Echantillons présentant du minium : BDX 12290, 12302 et 12303

Trois échantillons ont la particularité de contenir du minium (Pb_3O_4) dans la couche sous jacente à la feuille d'or (fig. 39). L'échantillon de la guirlande de fruits (BDX 12303) présente une première couche composée de minium mélangé à du blanc de plomb puis une seconde couche où le minium est cette fois-ci mélangé à de l'ocre jaune. On peut s'interroger sur l'intérêt d'un tel mélange. Est-ce pour jouer sur la coloration de la feuille d'or ? Visuellement cet effet ne peut être constaté en raison de la présence très lacunaire de la dorure sur ces échantillons. Il ne s'agit pas d'un procédé isolé ou « récent ». Le minium contenant du plomb, sa présence peut s'expliquer par le besoin d'un agent siccatif pour le liant organique employé dans la technique à la mixtion. S'il s'agit d'huile, la présence de plomb est nécessaire afin d'accélérer le séchage de l'huile.

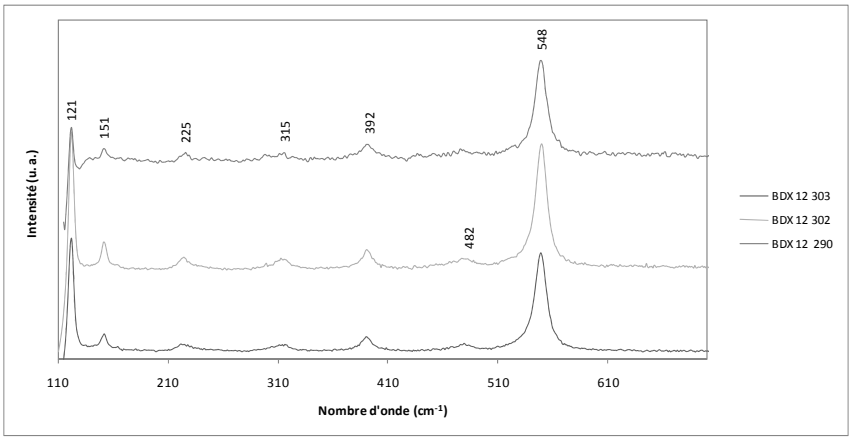


Figure 39 : Spectres Raman obtenu pour des grains orange du liseré derrière le médaillon (BDX 12290), de la feuille d'acanthe (12302) et de la guirlande de fruits (12303). Les raies à 121, 151, 225, 315, 392, 482 et 548 cm^{-1} sont caractéristiques du minium.

Echantillon sans dorure : drapé, cheminée de la chambre du Roi (BDX 12 286)

Cet échantillon ne présente pas de dorure et les analyses élémentaires ne révèlent pas la présence de « traces » d'or, d'étain, d'argent… Deux couches jaunes se superposent, l'une plus claire que l'autre. Il s'agit d'ocre jaune. Des cristallisations de calcite sont présentes à leurs surfaces.

Cet échantillon a été prélevé dans le creux d'un pli de drapé, ce qui peut expliquer l'absence de dorure. En effet, généralement les creux ne présentent pas de dorure en raison de la difficulté d'apposer une feuille métallique. Ils sont simplement recouverts d'ocre jaune afin de s'harmoniser avec la dorure.

Echantillons provenant d'éléments rapportés : BDX 12295 et 12296

Ces deux échantillons ont été prélevés sur une rosace de la corniche, élément postérieur au XVIIe, afin de déterminer la nature des matériaux plus récents. Le premier échantillon (BDX 12295) présente une dorure à la feuille d'or, vraisemblablement allié, apposée sur une couche composée de gypse mélangé à du blanc de plomb (fig. 40). Le second échantillon (BDX 12296) présente une couche grise contenant du zinc (fig. 41). S'agit-il d'une couche de peinture grise pour imiter le marbre comme le suggère M. Goutal dans ses rapports de restauration, ou pour imiter une dorure à l'étain ou à l'argent ? Nous pensons qu'il s'agirait plutôt d'une peinture grise au zinc.



Figure 40 : Micro-prélèvement réalisé dans la rosace rapportée dans la zone « dorée » (BDX 12295). La feuille d'or est appliquée sur un support blanc.

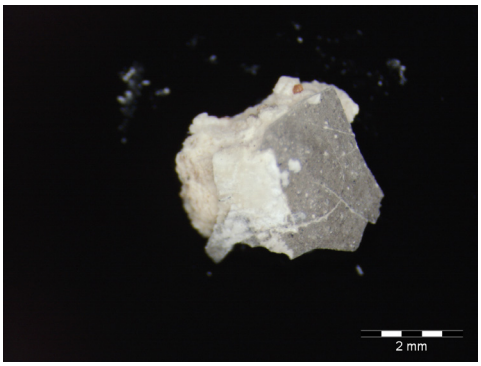


Figure 41 : Micro-prélèvement réalisé dans la rosace rapportée dans la zone « argentée » (BDX 12296). La couche grise est appliquée sur un support blanc.

Echantillon présentant deux dorures : tablette cheminée de l'appartement de la reine (BDX 12305)

Cet échantillon présente, sur une couche support de nature calcaire, une couche préparatoire de blanc de plomb qui reçoit une première dorure au laiton (fig. 42) : présence des éléments cuivre et zinc lors des analyses élémentaires (fig. 43). Cette dorure au laiton présente une altération de couleur verte. La présence des éléments cuivre et chlore aurait pu faire penser à l'atacamite, mais rien de tel n'a été identifié au Raman.
Les feuilles de laiton pouvaient être utilisées pour imiter l'or, mais leur emploi avec un liant lipidique tel que l'huile peut conduire à la formation de complexes cuivriques de coloration verte (Gunn et Martin, 2000). Le laiton ne semble pas avoir été utilisé en feuille mais plutôt en paillettes comme le montre la figure.

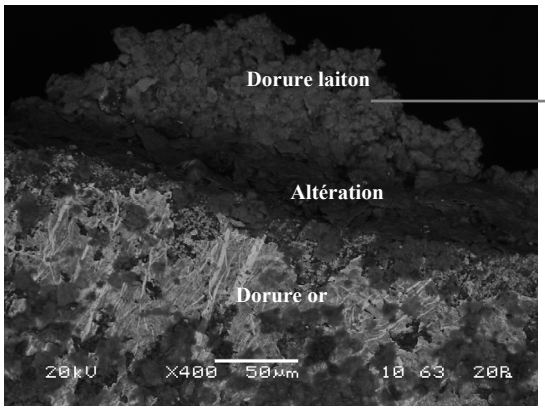


Figure 42 : Image MEB (mode électrons rétrodiffusés) d'un détail de l'échantillon provenant de la tablette (BDX 12305) mettant en évidence la superposition de deux dorures.

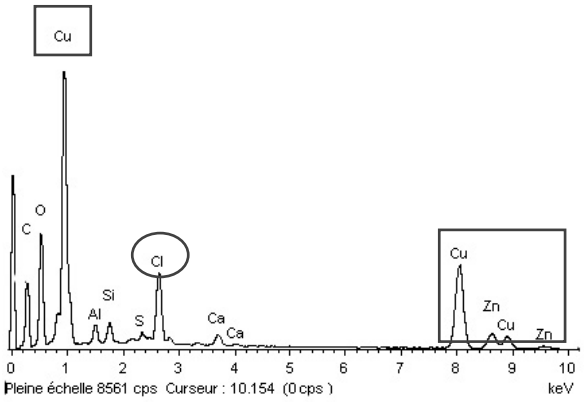


Figure 43 : Spectre EDS obtenu pour la dorure supérieure montrant la présence d'un alliage cuivre-zinc, éléments constitutifs du laiton.

Cette feuille de laiton a été recouverte d'une couche, à priori, d'ocre jaune et de blanc de plomb avant d'appliquer une nouvelle dorure, cette fois-ci à l'or.
La dorure au laiton pourrait être XIXe, époque à laquelle certaines dorures ont été reprises à la bronzine. La dorure à l'or pourrait, quant à elle, dater de 1832 ou 1938 lors de l'aménagement de la chapelle ou de la restauration post-incendie (Goutal, 2001).

BDX	Localisation de la dorure	Stratigraphie reconstituée	Identification ou hypothèse
12 288	Salle 3, fronton, autour du médaillon	dorure noir rouge support blanc	feuille d'or (noir de carbone) (ocre rouge) -
12 291	Salle 3, hotte, cadre du tableau central	dorure altérée noir rouge support blanc	feuille d'or (noir de carbone + ocre rouge) (ocre rouge) calcite + gypse
12 292	Salle 3, hotte, oves sur la frise du cadre	dorure altérée noir rouge support blanc	feuille d'or (noir de carbone) (ocre rouge) (gypse + blanc de plomb)
12 298	Salle 4, hotte, putto	dorure altérée gris - noir rouge support blanc	feuille d'or + cristallisations d'anglésite gypse + anglésite ocre rouge gypse
12 301	Salle 4, hotte, encadrement	dorure altérée noir rouge support blanc	feuille d'or noir de carbone ocre rouge gypse (+ blanc de plomb)

12 285	Salle 3, fronton, canon	dorure altérée rouge noir support blanc	feuille d'or + (cristallisations de gypse) ocre rouge noir de carbone + ocre rouge + gypse

12 287	Salle 3, fronton, pointe de flèche	dorure altérée marron - noir support blanc	feuille d'or + cristallisations d'anglésite (noir de carbone) -
12 297	Salle 4, hotte, lion	dorure altérée gris - noir	feuille d'or + cristallisations de calcite et de gypse (noir de carbone)
12 299	Salle 4, hotte, corne abondance	dorure altérée noir - rouge	feuille d'or noir de carbone + (ocre rouge)
12 300	Salle 4, hotte, coupe de fruits	dorure altérée noir support blanc	feuille d'or noir de carbone (gypse + blanc de plomb)

12 289	Salle 3, fronton, griffon	gris rouge - noir support blanc	feuille d'étain + cristallisations de calcite noir de carbone + ocre rouge gypse (+ blanc de plomb)

12 284	Salle 3, fronton, volute	dorure altérée rouge support blanc	feuille d'or ocre rouge + (blanc de plomb) gypse
12 293	Salle 3, hotte, frise de l'encadrement extérieur	dorure altérée rouge support blanc	feuille d'or (ocre rouge) calcite
12 294	Salle 3, hotte, volute	dorure altérée jaune foncé support blanc	feuille d'or ocre jaune + (blanc de plomb) calcite
12 304	Salle 8, manteau, autour de l'ove	dorure jaune support blanc	feuille d'or ocre jaune + blanc de plomb calcite + blanc de plomb

12 290	Salle 3, fronton, liseré derrière le médaillon	dorure jaune orangé	feuille d'or + cristallisations de gypse minium + (ocre jaune)
12 302	Salle 8, manteau, feuille d'acanthe	dorure altérée rouge-marron support blanc	feuille d'or minium + (ocre) blanc de plomb + calcite
12 303	Salle 8, hotte, bas de la guirlande de fruits	dorure altérée jaune-marron orange	or + cristallisations de calcite ocre jaune + minium minium + blanc de plomb + anglésite
12 286	Salle 3, fronton, drapé	jaune clair jaune foncé	ocre jaune + cristallisations de calcite
12 295	Salle 3, corniche, rosace	dorure blanc support blanc	feuille d'or blanc de plomb gypse
12 296	Salle 3, corniche, rosace	gris blanc support blanc	(peinture grise au zinc) blanc de plomb gypse
12 305	Salle 1, tablette	dorure jaune vert dorure blanc support blanc	feuille d'or (ocre jaune + blanc de plomb) altération feuille de laiton blanc de plomb (calcite)

Tableau 11 : Résumé des résultats obtenus représentés sous la forme de schémas des stratigraphies de chaque échantillon.

Différentes structures stratigraphiques et techniques ont pu être mises en évidence par le biais des observations et des analyses physico-chimiques (Castandet, 2008).

- Une première technique où la dorure est apposée sur une couche de coloration d'ocre rouge ou jaune mélangée à du blanc de plomb et vraisemblablement à un liant, ce mélange étant appliqué sur le support (4 échantillons). La couche intermédiaire a parfois noirci (formation de noir de carbone) en raison de l'incendie de 1928 (5 échantillons).

- Une seconde technique où une couche de coloration d'ocre rouge est recouverte d'un mélange d'ocre rouge, de blanc de plomb et vraisemblablement d'un liant afin d'apposer la feuille métallique. Cette dernière couche a noirci sous l'effet de l'incendie de 1928 (6 échantillons).

- Un échantillon sans dorure se compose de couches d'ocre jaune, ce qui est normal car il est localisé dans un creux (pli d'un drapé). En raison de la difficulté d'apposer des feuilles métalliques dans les zones en creux, ces dernières sont simplement recouvertes d'ocre jaune afin de s'harmoniser avec la dorure.

- Trois échantillons, provenant de cheminées différentes, se distinguent par la présence de minium. Ce dernier est localisé dans la couche sous-jacente à la feuille métallique. Dans un des échantillons, le minium est présent dans deux couches (dans une première couche en mélange avec de l'ocre jaune et dans une seconde couche, en mélange avec du blanc de plomb). On peut s'interroger sur son emploi ; le minium n'est pas cité dans les textes anciens en tant que matériau de la dorure, pourtant son utilisation n'est pas spécifique à Cadillac puisqu'on le retrouvera également dans les dorures de Cahors.

- Deux échantillons provenant d'éléments rapportés. Si leur support est identique à celui utilisé au XVIIe siècle, la technique de dorure diffère. Aucune couche de coloration sous-jacente n'a été appliquée, seulement une couche contenant du blanc de plomb sur laquelle est apposée la « dorure » (or pour les bords de la rosace et peinture au zinc au cœur).

- Un échantillon présente deux dorures différentes superposées ; une première au laiton appliquée sur blanc de plomb, une seconde à l'or appliquée sur un mélange de blanc de plomb et d'ocre jaune. La présence d'une dorure au laiton sous forme de paillette s'apparente à la technique de la bronzine, technique utilisée au XIXe pour reprendre certaines dorures.

La répartition de ces groupes ne répond pas à une logique particulière. Par exemple sur le fronton de la cheminée de la salle haute des appartements du Roi, fortement endommagé par l'incendie, on trouve des échantillons comportant du minium, des échantillons sains aussi bien qu'altérés (couche noire), ainsi que celui présentant des restes d'étain. La présence d'étain ne trouve pas d'explication. S'agit-il d'un cas isolé ? Sa localisation sur un griffon à l'extrémité du fronton l'abritait-il des regards ? (rappelons que les cheminées mesurent environ six mètres de hauteur).

Les matériaux utilisés pour les dorures (ocres jaune et rouge, blanc de plomb) sont conformes aux recettes anciennes. La présence de deux couches superposées pour certains échantillons, comprenant la même matière colorante, pourrait permettre d'intensifier la nuance donnée à l'or.

Les analyses ont permis d'identifier les matériaux et de reconstituer la stratigraphie de la dorure, donc de comprendre les techniques utilisées. Le protocole est au point.

Mais que faire lorsque toute trace de dorure a disparu sous l'effet de l'altération ? Comment déceler *in situ* des indices de présence d'anciennes dorures ?

L'observation des peintures à l'aide d'une lampe UV est devenue aujourd'hui incontournable afin de repérer les vernis, les repeints ou les produits de restaurations. Les études sont nombreuses et montrent que les liants ont leur propre fluorescence. Dans l'étude du cas de la dorure, nous avons vu que les feuilles métalliques sont la plupart du temps collées à l'aide de liants organiques (huile, colle, cire…). Sur le terrain, seule subsiste la couche adhésive qui contient le liant. Cette couche sous-jacente à la feuille de métal présente sous éclairage UV des fluorescences jaunes, plus ou moins intenses (observées sur de nombreux sites : chapelle du logis des abbés de Moissac, cathédrale Saint-André de Bordeaux, chapelle Saint-Exupère de Blagnac…). Ces fluorescences pourraient-elles aider à détecter les zones anciennement dorées ? Nous avons voulu étudier plus précisément la propriété des liants à fluorescer sous un éclairage UV.

II – La fluorescence moléculaire des liants

1. La fluorescence moléculaire appliquée à l'étude des peintures

Depuis les années 1970, nombre de références bibliographiques traitent de l'application des UV pour l'examen des liants dans les peintures (Johnson, M., and E. Packard, 1971, Martin E., 1977, Messinger J.M., 1992, Simpson Grant M., 2000…). Nous essaierons ici de retranscrire les informations principales qui nous permettront de mieux comprendre nos observations et nos résultats.

- **Relation entre nature chimique du liant et les propriétés de fluorescence**

La présence de fluorescence jaune sur les auréoles de certains personnages des peintures de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac s'est révélée être un indicateur de l'existence d'une fausse dorure à la feuille d'étain. Plusieurs études montrent que des fluorescences de ce type ont déjà été observées sur d'autres sites où la dorure est également présente. De plus, chaque type de dorure, selon le métal employé et le liant utilisé, peut avoir une incidence sur la couleur de la fluorescence observée.
En règle générale, une fluorescence jaune à jaune pâle est souvent observée sur des dorures à la feuille d'or avec l'emploi d'un liant de type huile (Fiorin, Vigato, 2007). Les analyses IRTF faites dans ces zones jaune pâle, ont révélé la présence d'acides gras et d'acides aminés et c'est l'huile de lin qui a été identifiée (Toniolo, 1998). Parfois deux fluorescences peuvent être observées sur coupe stratigraphique. Les analyses réalisées sur des micro-prélèvements des peintures du XIIIe s. de Saint-François d'Assise d'Apulia en Italie ont montré qu'une feuille d'étain a été directement collée sur le fond des peintures à la colle de peau. Sous UV on voit une fluorescence bleue pâle qui a révélé des colles animales. La feuille d'étain a ensuite était recouverte d'une couche de « mecca » : vernis jaune composé d'huile, de résine et de jaune de safran pour imiter l'or. Cette couche fluoresce en jaune orange sous UV (Van der Werf *et al.,* 2008).
L'observation sous UV d'une fluorescence bleu pâle indique plutôt la présence d'un corps protéinique (colle animale). Souvent, cette fluorescence apparaît dans la couche de mixtion pour faire adhérer la feuille d'étain (Fiorin, Vigato, 2007).

René de la Rie a étudié la fluorescence de films d'huile de lin et de différentes résines (De la Rie, 1982 b) (sandaraque, dammar, mastic, térébenthine de Venise) qui entrent précisément dans les recettes anciennes de dorure à la mixtion.

L'influence de l'environnement de conservation et le rôle joué par l'association avec divers matériaux (pigments) sont également des paramètres importants à prendre en compte. Beaucoup de pigments ont un effet inhibiteur sur la fluorescence. Parmi eux, les ocres, le vert de gris, les résinâtes de cuivre, le minium, la malachite, l'azurite, le bleu de Prusse et les terres vertes. Cependant, d'autres pigments mêlés particulièrement à l'huile de lin, stimulent le développement de la fluorescence. Cet effet a été observé avec le blanc de plomb, notamment. Dans des peintures préparées avec ce pigment, la fluorescence stimulée par UV est observée directement après séchage. Les peintures présentent une fluorescence blanc bleuâtre avec une bande qui couvre l'ensemble du spectre visible. L'intensité de la fluorescence augmente avec le stockage à la lumière du jour tandis que le maximum va vers les longueurs d'onde plus courtes. En revanche, après stockage dans le noir ou après un traitement à l'ammoniaque, l'intensité augmente tandis que le maximum de fluorescence va vers les longueurs d'onde plus élevées (la couleur de fluorescence va du blanc bleuâtre vers le blanc jaune) (De la Rie, 1982 c). Certaines études ont montré également que les colorants organiques naturels pouvaient être discriminés par fluorimétrie. L'appareil peut être portatif et employé *in situ*, dans les musées et s'avère être un bon outil d'identification des colorants (Clementi *et al*., 2009). Les pigments employés en peintures murales sont plutôt inorganiques et limitent donc l'apport d'une fluorescence supplémentaire.

L'examen sous UV peut être réalisé *in situ*, à l'aide d'une lampe UV portative pour observer des fluorescences qui indiquent la présence de repeints, d'un rehaut appliqué à sec ou la présence d'un liant organique. En laboratoire, les coupes stratigraphiques des micro-prélèvements de peintures peuvent être observées au microscope optique sous lumière UV réfléchie qui révèle la présence d'un produit organique, dans certaines couches, par l'émission d'une fluorescence. Enfin, un spectrofluorimètre permet de visualiser la fluorescence en donnant le spectre d'émission de fluorescence afin de déterminer la longueur d'onde maximale et de déduire la couleur de cette fluorescence.

- **Principe de la fluorescence**

La fluorescence est une propriété des molécules qui ne dépend que de la chimie de la zone considérée : une molécule fluorescente absorbe l'énergie d'un photon d'une longueur d'onde donnée et restitue en une fraction de seconde cette énergie sous forme d'un photon de longueur d'onde différente (supérieure, bleue par exemple) et caractéristique de cette molécule.

Le phénomène de fluorescence : Quand une radiation électromagnétique comme la lumière ultra-violette interagit avec la matière, une partie peut être absorbée, causant des transitions électroniques dans les molécules du matériau. Ces molécules excitées perdent leur excès d'énergie en le convertissant sous d'autres formes d'énergie (de vibration, par exemple) ou par émission sous forme de rayonnement. La plupart des molécules sont, avant l'excitation, dans un état fondamental (S_0), et l'absorption se produit entre cet état fondamental et un état permis, dit excité (S_1, S_2, etc.). Normalement, une molécule excitée retourne immédiatement et sans émission de rayonnement au

premier état vibrationnel excité S_1 (en 10^{-12} secondes). La transition de S_1 à S_0 se produit avec émission d'une radiation. Ce processus s'appelle la fluorescence (environ 10^{-8} sec), (fig. 44).

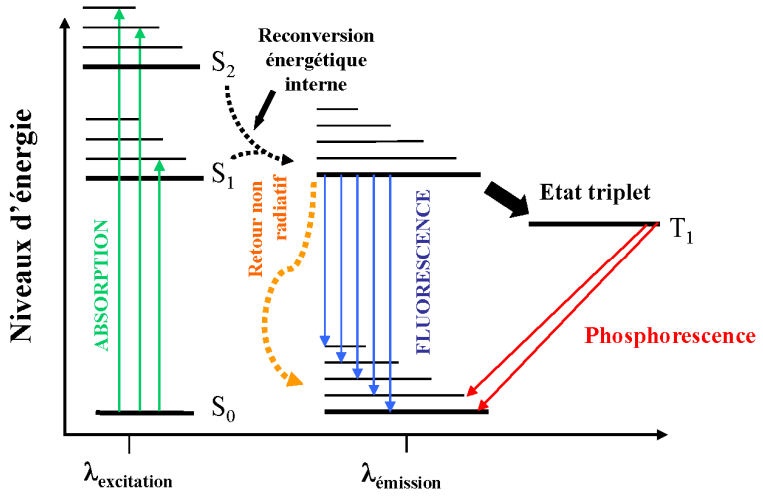


Figure 44 : Diagramme de Perrin-Jablonski et illustration des positions relatives des bandes d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence.

Ainsi, la fluorescence se trouve dans le domaine d'énergie plus faible que le domaine de l'absorption. Il faut remarquer que la plupart des substances ne fluorescent pas dans le visible.
Une troisième possibilité se produit quand il existe d'autres niveaux d'énergie dans le système (passe de S_1 à T_1) et que le 1er état de triplet excité prend place. Cet état se trouve entre S_1 et S_0. A partir de cet état, également, la molécule retourne à l'état initial S_0, avec ou sans émission de radiation. Ce phénomène est appelé phosphorescence. Le processus de phosphorescence est plus lent que celui de la fluorescence et peut prendre plusieurs secondes ou plus. Il peut y avoir une perte d'énergie entre S1 et S0 mais sous une forme d'énergie non radiative (sous forme de chaleur, par exemple).

La plupart des composés fluorescents sont organiques. Dans les composés organiques, les électrons Π (doubles liaisons) et parfois, les électrons non liés (n-), en particulier ceux des systèmes aromatiques et conjugués, sont ceux qui entrent en jeu dans les processus d'absorption et d'émission dans le proche ultra-violet (> 200 nm) et dans le visible (De la Rie, 1982 a).
Pour les peintures murales, sous éclairage UV, on observe la fluorescence du domaine du visible à l'œil nu mais la compréhension de celle-ci demande une étude spectrale.

- **Les différents types de liants employés dans les peintures**

Les liants employés dans la réalisation de peintures sont nombreux. Le liant est un produit rendu à l'état liquide, qui a pour rôle d'agglomérer les pigments à l'origine sous forme solide.
Seuls les liants employés dans les techniques de dorure seront abordés ici. La connaissance de la chimie des liants est nécessaire afin de comprendre leur dégradation.

On distingue en général les liants en fonction de la nature de leurs composants principaux, les protéines, les lipides et les glucides. La nature chimique de ces macromolécules est décrite ici. Nous verrons par la suite la composition plus détaillée de chaque liant, leurs propriétés, leur utilisation ainsi que leur comportement au cours du temps, phénomène qui, ici, est nommé « vieillissement » de façon générique. Par ce terme, on entend tous types de réactions entraînées par des temps longs d'exposition aux conditions naturelles (variation de température, humidité relative, de l'atmosphère, etc.).

Protéines

Les liants à base de protéines sont tous d'origine animale. Il s'agit des colles, de la caséine et du blanc d'œuf. Les colles peuvent être diverses et variées, colles d'os, de peau, de poissons, etc. La caséine est une protéine extraite du lait. Le blanc d'œuf se distingue du jaune par une composition en protéines uniquement, tandis que le jaune d'œuf est un mélange de protéines et de lipides.

Description générale des protéines

Les protéines sont des polypeptides, macromolécules composées de chaînes d'acides aminés. Les acides aminés, ou aminoacides, possèdent à la fois une fonction amine (—NH_2) et une fonction acide carboxylique (—COOH), sur une chaîne carbonée qui diffère pour chaque acide de par sa longueur et les radicaux latéraux qui lui sont rattachés.

L'association de plusieurs acides aminés se fait par réaction de condensation, qui conduit à la formation de liaisons peptidiques CO—NH. On parle de polypeptides à partir de l'association de plus de 50 aminoacides environ, et de protéines au-delà de 100. Certaines protéines ne sont pas constituées uniquement d'acides aminés, et peuvent contenir divers groupements. Ainsi on trouve des protéines qui contiennent des sucres, les glycoprotéines telle l'ovomucine du blanc d'œuf, des protéines avec des groupements phosphates, comme la caséine, et également des protéines avec des lipides, les lipoprotéines, très abondantes dans le jaune d'œuf.

Vieillissement des protéines

La dégradation des protéines dans le cadre de leur utilisation comme liant n'a à ce jour pas ou peu été étudiée spécifiquement pour chaque type de liant protéinique. De plus, les phénomènes physico-chimiques à l'origine de leur dégradation peuvent être décrits de manière similaire pour l'ensemble des protéines. C'est pourquoi une seule et unique partie est dédiée au vieillissement des colles, de la caséine et du blanc d'œuf.

En premier lieu, les dégradations que subissent les protéines sont liées au séchage, c'est-à-dire, au sens premier du terme, à la déshydratation. En effet, au cours du séchage, la couche picturale à tendance à perdre de l'eau afin de tendre vers l'équilibre avec le taux d'humidité de l'air environnant. Cette perte d'eau va créer des lacunes dans les interstices entre les protéines. Or, en solution, l'organisation de la protéine dans l'espace est telle que les groupes hydrophobes se retrouvent à l'intérieur de la structure, tandis que les groupes hydrophiles sont en surface. La diminution de la teneur en eau entraîne donc des modifications importantes de la structure tridimensionnelle des protéines. Celles-ci auront tendance à combler les vides laissés par les molécules d'eau et à se déplier. Ces modifications constituent une première dénaturation des protéines. Les changements de structure entraînent en effet des changements de liaisons internes à la protéine, et modifient également leurs

propriétés physiques. D'un point de vue chimique, les groupements fonctionnels qui, en phase aqueuse, étaient protégés à l'intérieur de la structure, se retrouvent disponibles et augmentent la réactivité de la protéine (Karpowicz, 1981).

L'exposition de films de protéines à la lumière est un deuxième facteur de dégradation. Il s'agit dans ce cas de phénomènes d'oxydation qui surviennent en présence de composés photosensibles, qui permettent l'initiation de réactions radicalaires.

Certaines protéines sont relativement stables à la lumière, en particulier la gélatine qui ne possède pas de groupements à base de soufre. L'exposition aux UV, cependant, peut provoquer des dégradations des molécules de collagène, en particulier des changements importants de structure. Les liaisons hydrogène peuvent être détruites, puis des ruptures de chaînes peuvent survenir, suivant un mécanisme radicalaire (Rabotyagova *et al*., 2008).

Les protéines sont susceptibles de réagir avec d'autres composés, comme les lipides et les sucres. Les réactions entre protéines et lipides peuvent avoir lieu pour le jaune d'œuf, ainsi que dans le cas de mélanges de colles ou de caséine avec de l'huile, soit par mélange dans une même couche, soit pour des couches picturales superposées. Les protéines ne réagissent pas directement avec les lipides, mais avec les lipides oxydés. Le mécanisme d'oxydation des lipides produit des radicaux libres de type peroxy, alkoxy, ou par capture directe d'un hydrogène de la chaîne carbonée. Ces radicaux libres induisent des réactions similaires à celles provoquées par l'exposition à la lumière. Ils peuvent également être à l'origine de la polymérisation des protéines par formation de radicaux à partir des protéines. Une autre hypothèse pour la formation de ces radicaux est la formation de complexes entre les protéines et les lipides oxydés en hydroperoxydes (fig. 45). Concernant plus particulièrement le jaune d'œuf, des réactions peuvent avoir lieu entre le groupement amine (NH_2) des protéines et le carbone des groupes carbonyles (C═O) ou hydroperoxydes (R—OOH). Le composé résultant de ces réactions est une imine (R—N═CH—R), composé qui peut être responsable du brunissement des peintures à tempera.

Formation de radicaux

(a) $\left.\begin{matrix} LOO^\circ \\ LO^\circ \\ L^\circ \end{matrix}\right\} + PH \longrightarrow \left.\begin{matrix} LOOH \\ LOH \\ LH \end{matrix}\right\} + P^\circ$

(b) $LOOH + PH \longrightarrow PH \cdots HOOL \longrightarrow P^\circ + LO^\circ + H_2O$

Polymérisation

$P^\circ + P^\circ \longrightarrow P—P$

$P—P^\circ + P^\circ \longrightarrow P—P—P$

Figure 45 : Représentation des réactions radicalaires entre les protéines et les lipides oxydées, et de la polymérisation des protéines (d'après Karpowicz, 1981).

Des réactions sont également possibles dans les mélanges d'oses[65] (carbohydrates) et de protéines. La réaction la plus connue dans ce cas est la *Réaction de Maillard*. Cette réaction est, en effet, très connue dans le cadre de la cuisson des aliments, car elle est à l'origine de l'apparition de nouveaux composés aromatiques et du brunissement des aliments au cours de la cuisson. C'est une

[65] Les oses sont les monomères des glucides. Ils possèdent un pouvoir sucrant et sont solubles dans l'eau.

réaction cependant très complexe, qui comporte plusieurs étapes et de nombreuses variantes, étudiées principalement dans le domaine de l'agro-alimentaire (Machiels et Istasse, 2002). *In vivo*, cette réaction joue un rôle très important dans le vieillissement des cellules et dans le développement du diabète. La caséine, les glycoprotéines de l'œuf, et les mélanges de gommes ou de miel avec des composés protéiniques peuvent être concernés par cette réaction. Ainsi, le jaunissement du blanc d'œuf au cours du vieillissement s'explique par des réactions de type *Réaction de Maillard* (Karpowicz, 1981 ; Perego, 2005).

❖ Les colles

On parle en général de colles pour désigner les colles animales et les colles de poissons utilisées comme liants. Les colles peuvent être diverses et variées, on trouve ainsi la colle de peau, dont la plus citée dans les ouvrages anciens est la colle de peau de lapin, on trouve également la colle d'os, de nerf, de poisson, de parchemin, etc. Les colles sont associées à la gélatine de par leur similarité de composition.

Composition

Les colles sont principalement constituées de dérivés du collagène. Cette protéine est la plus abondante des protéines des vertébrés supérieurs. On la retrouve aussi bien dans la peau (colle de peau), les os (colle d'os), les cartilages, les tendons (colle de nerfs), etc. Les colles de poissons, fabriquées à partir de la vessie natatoire de certaines espèces de poissons, ou de divers déchets tels la peau ou les arêtes, contiennent aussi du collagène, mais sont souvent classées à part des autres colles. En effet, la composition en protéines de leur collagène est légèrement différente de celle des colles dites « animales » (Perego, 2005 ; Masschelein-Kleiner, 1992).

Le monomère de collagène est constitué de trois brins en hélice liés entre eux par liaisons hydrogène. Les brins peuvent être identiques ou différents. On a donc en réalité plusieurs types de collagènes (type I, type II, etc.). Les triple hélices du monomère de collagène forment entre elles des fibrilles, reliées par liaisons hydrogène et liaisons covalentes, fibrilles qui constituent l'édifice de l'ensemble du collagène. A noter que le collagène se classe parmi les glycoprotéines. En effet, une molécule de sucre, formée d'une molécule de glucose et d'une de galactose (disaccharide), est fixée sur l'hydroxylysine (un des acides aminés qui forme le collagène).

L'application d'un traitement thermique doux en présence d'eau conduit à l'hydrolyse de l'édifice de collagène, qui se sépare d'abord en fibrilles, puis en monomères de collagène, et enfin en brins d'hélice. Les chaînes peuvent également être rompues. La préparation des colles, qui passe classiquement par une cuisson, provoque donc une dénaturation du collagène. Il en résulte une composition mixte à base de collagène et de ses nombreux produits d'hydrolyse. Si l'hydrolyse du collagène reste peu intense, on parle de gélatine. On parle généralement de colle en cas de traitement plus drastique (Masschelein-Kleiner, 1992). Quelques impuretés sont également à signaler dans la composition globale des colles. On retrouve des triglycérides (graisses), des sels d'acides gras et de calcium (savons), ainsi que des sels minéraux.

Propriétés et utilisation

En général les colles sèches sous forme de films sont mécaniquement résistantes. Les colles dégradées ont tendance à être plus cassantes et deviennent particulièrement sensibles à l'humidité. Leur couleur varie du jaune ambré au brun foncé dans le cas de colles de mauvaise qualité. La colle a

la faculté de gonfler dans l'eau froide sans se dissoudre, et forme dans celle-ci un gel colloïdal. Elle se dissout totalement dans l'eau lorsqu'on augmente la température, en général au-delà de 30°C. Lorsque la solution refroidit, elle reprend l'état de gel. Elle se solidifie ensuite rapidement.

Les colles sont utilisées comme liant pour les enduits à la craie et le *gesso* pour la préparation de panneaux. Elles entrent aussi dans la préparation des dorures, dans la couche dite « assiette à dorer », servent pour la restauration, pour la peinture à la détrempe, etc. (Perego, 2005 ; Masschelein-Kleiner, 1992).

❖ La caséine

Le lait est un mélange complexe de lipides, de sucres (lactose) et de protéines telle la caséine. La teneur en caséine dans le lait est variable selon les espèces. Dans le lait de vache par exemple, elle représente 75 à 80% de la teneur globale en protéines. Elle se trouve, dans le lait, associée à l'acide phosphorique et à du calcium. Elle est extraite par précipitation du lait, selon divers procédés : présure, ajout de ferment lactique, ou ajout d'acide. Selon le type d'extraction, on parle dans le commerce de « caséine présure », « caséine lactique », ou « caséine à l'acide » (Perego, 2005). Cette caséine vendue dans le commerce est une caséine pure, débarrassée de l'acide phosphorique.

Composition chimique

La caséine est une phosphoprotéine, constituée en réalité de trois types de protéines, α, β, et γ caséine, qui contiennent des groupements phosphates. Elle contient tous les acides aminés communs, et est particulièrement riche en acide glutamique (22% environ). La caséine la plus riche en sels minéraux est la caséine présure avec une teneur de 8%, tandis que la caséine lactique en contient jusqu'à 3% et la caséine à l'acide en moyenne 4%. On trouve également, à l'état de traces associées à la caséine, du beurre, des acides et du lactose (Perego, 2005 ; Masschelein-Kleiner, 1992).

Propriétés et utilisation

La caséine pure se trouve sous forme de poudre blanche à blanc crème, amorphe, insipide et inodore. Elle se dégrade à la chaleur et brunit vers 140°C, sauf si elle se présente sous forme de dispersion où dans ce cas elle ne peut pas se dénaturer à la chaleur. Les films de caséine sont secs et cassants (Masschelein-Kleiner, 1992).

Utilisée dans la réalisation de peintures intérieures, dans la catégorie des badigeons, elle n'a cependant presque pas été utilisée en peinture sur chevalet. Elle aurait été utilisée par les artistes dans l'ancienne Egypte, la Grèce et la Rome antiques. Au Moyen-âge, elle a été beaucoup utilisée comme colle (Petit *et al.*, 2006).

❖ Le blanc d'œuf

Le blanc d'œuf est en réalité constitué de trois couches, une couche liquide externe, une couche de consistance épaisse, et une dernière couche liquide également entourant le jaune. L'ensemble de ces trois couches est appelé *albumen*. Un petit cordon ou tortillon appelé *chalaze* relie le jaune à la coquille à l'intérieur de l'albumen.

Composition chimique

Le blanc d'œuf est constitué principalement d'eau (87%) et de protéines (12%), ainsi que d'une petite quantité de sucres (moins de 2%). Parmi les différentes protéines présentes, beaucoup sont des

glycoprotéines (ovalbumine, conalbumine ovomucoïde et ovomucine). Les teneurs des différentes protéines varient selon les sources. Ces teneurs sont données dans le tableau ci-contre (tabl. 12).

Protéines	*Masschelein-Kleiner, 1992*	*Perego, 2005*
Ovalbumine	65%	54%
Conalbumine	9 à 17%	13%
Ovomucoïde	9 à 14%	11%
Globulines (famille de protéines)	6%	-
Autres	-	13%

Tableau 12 : Composition en protéines du blanc d'œuf, selon les auteurs.

L'ovomucine possède une structure fibreuse, qui confère à la partie épaisse du blanc sa consistance, du fait de sa plus forte teneur dans cette couche. Contrairement aux colles, le blanc d'œuf contient beaucoup d'acides aminés soufrés. Les sucres rencontrés sont soit combinés aux protéines, comme déjà mentionné, soit sous forme libre, et dans ce cas il s'agit presque uniquement de glucose. On lui trouve enfin une infime quantité de lipides.

Propriétés et utilisation

Le blanc d'œuf peut être considéré comme une solution colloïdale de protéines globulaires baignant dans l'ovomucine fibreuse. C'est un bon tensioactif et un bon colloïde protecteur. Le film de blanc d'œuf est très cassant. Malgré ce défaut, il a été très utilisé comme liant de retouche ou comme vernis (Perego, 2005 ; Masschelein-Kleiner, 1992).

Lipides

On classe parmi les liants à base de lipides, les huiles siccatives, une des familles de liants les plus répandus, dont par exemple l'huile de lin, l'huile de noix ou l'huile d'œillette, ainsi que les cires. Le jaune d'œuf contient lui aussi des lipides.

Description générale des lipides

On appelle « lipides » des esters d'acides gras. Ils sont en effet constitués d'une molécule d'alcool sur laquelle sont liés un ou plusieurs acides dits « acides gras » par une fonction ester : R—CO—OR'. Les acides gras forment une famille de molécules très vaste. Ils sont constitués de chaînes carbonées longues (16 à 20 atomes de carbone pour les plus répandus), avec un nombre d'atomes pair, et une fonction acide en bout de chaîne. Ils peuvent être totalement saturés, c'est-à-dire ne pas posséder de doubles liaisons, ou insaturés, lorsqu'ils possèdent une ou plusieurs doubles liaisons. L'acide palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$) et l'acide stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$) par exemple sont des acides à chaîne saturée (tabl. 13). Parmi les acides gras à chaîne insaturée se trouve l'acide oléique, monoinsaturé (C18:1), l'acide linoléique avec deux doubles liaisons (C18:2) et l'acide linolénique avec trois doubles liaisons (C18:3). Ces acides gras sont appelés dans le langage courant « omegas » du fait de la nomenclature utilisée pour les classer (ω3, ω6, ω9, etc.). Dans cette notation, les atomes de carbone sont comptés à partir de la fin de chaîne, d'où la lettre ω, et le chiffre indiqué correspond au premier carbone qui porte une double liaison.

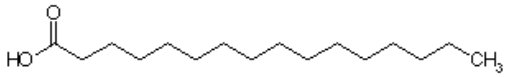
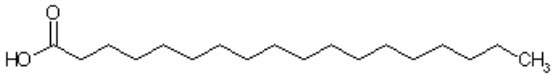
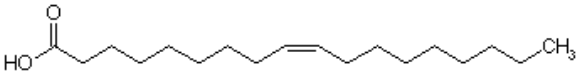
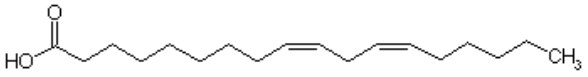
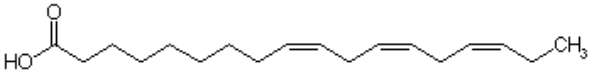
Nom	Représentation
Acide palmitique	
Acide stéarique	
Acide oléique (ω9)	
Acide linoléique (ω6)	
Acide alpha-linolénique (ω3)	

Tableau 13 : Représentation chimique de quelques acides gras.

On distingue les lipides simples, constitués uniquement d'un alcool et d'acides gras, des lipides complexes, tels les phospholipides possédant un groupement phosphate et les glycolipides qui résultent de l'association de sucres et d'acides gras ou d'esters d'acides gras (Perego, 2005 ; Petit *et al.*, 2006).

❖ Les huiles siccatives

On différencie les huiles *siccatives* des huiles *non siccatives* de par la propriété des premières à former des films qui durcissent par « séchage », c'est-à-dire par oxydation. Cette propriété caractéristique s'explique par leur composition chimique.

Composition chimique

Les huiles siccatives sont principalement constituées de glycérides, c'est-à-dire d'esters de glycérol. Le glycérol, plus connu sous le nom de glycérine, est un trialcool constitué d'une chaîne de trois atomes de carbone. Les trois fonctions alcools (—OH) permettent l'estérification de cette molécule par la fonction acide des acides gras (—COOH). Les produits obtenus sont appelés triglycérides (fig. 46).

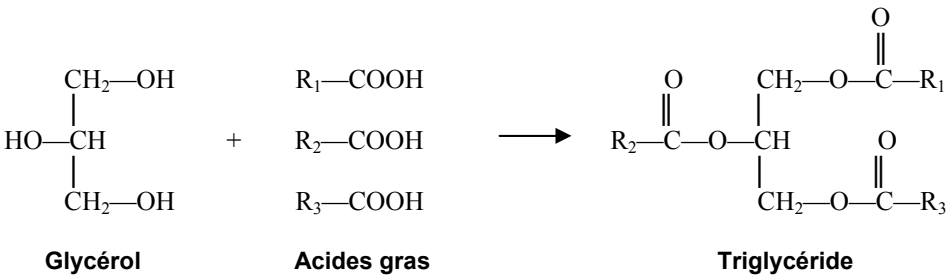


Figure 46 : Représentation de la molécule de glycérol et de la molécule de triglycéride après estérification par des acides gras.

On donne pour les huiles, de manière schématique, une composition de 5 à 15% en acides gras saturés et de 85 à 95% en acides gras insaturés. Parmi ces derniers, c'est la composition en acides gras polyinsaturés qui nous intéresse pour les huiles siccatives (acide linoléique et acide linolénique en particulier). On définit en effet une huile siccative à partir d'un taux d'acides gras polyinsaturés de 60 à 65% (Masschelein-Kleiner, 1992 ; Perego, 2005). En deçà de ce seuil, on considère que les huiles restent généralement liquides même après rancissement à l'air (oxydation). Les réactions d'oxydation qui conduisent à la solidification des huiles siccatives sont bien connues. Elles correspondent à une réticulation, assimilée dans le langage courant au « séchage » de l'huile.

Les huiles des artistes

Huile de lin : L'huile de lin est extraite des graines du *Linum usitatissimum* L. Sa composition est variable, comme pour toutes les huiles, et dépend également du mode de raffinage. Afin d'obtenir une huile propre à l'utilisation pour la peinture, les graines doivent être récoltées uniquement à maturité. La composition en acides gras de cette huile est donnée par plusieurs sources, comme indiqué dans le tableau ci-dessous (tabl. 14). On constate de fortes variations. Toutefois des huiles qui auraient une concentration en acides polyinsaturés globale faible ne seraient pas considérées comme des huiles siccatives propres à l'utilisation en peinture.

Acides gras	*Petit et al., 2006*	*Masschelein-Kleiner, 1992*	*Perego, 2005*
Acides saturés	8-11%	-	6-13%
Acide oléique	14-15%	-	14-39%
Acide linoléique	20-25%	15%	7-24%
Acide linolénique	48-58%	52%	35-66%

Tableau 14 : Composition en acides gras de l'huile de lin, selon les auteurs.

Huile de noix : L'huile de noix est extraite du fruit mûr du noyer, *Juglans regia* L. La réalisation d'une huile de noix de bonne qualité pour les artistes est délicate. En effet, si les noix sont mal cueillies, mal conservées, ou l'huile mal extraite, des réactions d'hydrolyse peuvent avoir lieu provoquant le « détachement » des acides gras. Or lorsque la quantité d'acides gras libres est trop importante, l'huile ne peut se solidifier. Tous ces paramètres influencent également la composition de l'huile, qui par conséquence est très variable. Un aperçu de cette composition est donné dans le tableau suivant (tabl. 15).

Acides gras	*Masschelein-Kleiner, 1992*	*Perego, 2005*
Acides insaturés	-	7-11%
Acides oléiques	-	14-23%
Acide linoléique	61%	50-65%
Acide linolénique	12%	9-15%

Tableau 15 : Composition en acides gras de l'huile de noix, selon les auteurs.

A noter qu'on dit souvent que l'huile de noix contient généralement plus d'acide linolénique que l'huile de lin, et qu'elle sèche plus vite et jaunit plus (Masschelein-Kleiner, 1992). Cependant les pourcentages massiques d'acide linolénique indiqués par les différents auteurs ne semblent pas confirmer ce fait.

Propriétés

Leur composition en triglycérides donne aux huiles un certain nombre de propriétés caractéristiques comme, par exemple, une insolubilité dans l'eau ou une forte sensibilité à l'oxydation des molécules contenant des doubles liaisons (Petit *et al.*, 2006). D'un point de vue chimique, les

huiles peuvent réagir avec les bases alcalines (potasse : KOH, ou soude : NaOH) pour former ce qu'on appelle un savon, c'est-à-dire de la glycérine et un sel alcalin d'acide gras (réaction de saponification). L'hydrolyse des glycérides conduit à la formation de la glycérine également, avec des acides gras libres (Masschelein-Kleiner, 1992).

L'huile peut subir différents traitements afin d'augmenter la vitesse de séchage. L'huile cuite, par exemple, s'obtient en chauffant l'huile à 150-160°C en présence le plus souvent de sels de plomb, de cobalt ou de manganèse. La matière formée est plus visqueuse et sèche plus rapidement.

Vieillissement

Ce qu'on appelle vieillissement pour une huile est en réalité une suite de phénomènes d'oxydation et d'auto-oxydation que l'on décrit généralement en plusieurs étapes. Il s'agit dans un premier temps de phénomènes d'auto-oxydation qui mènent au séchage l'huile par réticulation. On parle également de siccativation. Dans un deuxième temps, les processus d'oxydation peuvent donner lieu au phénomène inverse, à savoir la rupture des chaînes carbonées et donc le démantèlement du réseau préalablement formé. On constate enfin une tendance au jaunissement. Tous ces phénomènes sont régis par un mécanisme complexe, en plusieurs étapes intermédiaires. Ce sont la nature des acides gras présents et les conditions de séchage et de vieillissement qui déterminent les proportions des différents produits finaux.

La première étape du vieillissement de l'huile, l'auto-oxydation, est associée au processus de séchage. Ce séchage est toujours très long, et se traduit par la formation d'un réseau tridimensionnel par réticulation des macromolécules qui composent l'huile. Au début du séchage, le film est plutôt mou et de résistance mécanique et chimique faible. Puis au fur et à mesure que le séchage se poursuit, le film d'huile durcit (Masschelein-Kleiner, 1992). Le mécanisme de la réaction d'auto-oxydation est basé sur la formation de radicaux. Les hydrogènes en position *allylique*, c'est-à-dire sur un carbone situé entre deux doubles liaisons non conjuguées[66], sont les plus réactifs. Après initiation de la réaction, ils peuvent être arrachés facilement. Le radical formé, très instable, réagit alors avec le dioxygène, pour donner lieu à un autre radical, le radical peroxy. Ce radical peut capter un proton d'un autre acide gras, oxydés ou non, pour former un hydroperoxyde. Enfin, dans la première partie du mécanisme, ce dernier se décompose en radical alkoxy, par perte d'un radical ˚OH (Lazzari *et al*., 1999 ; Stenberg *et al.*, 2005).

Dans la deuxième partie du mécanisme, le radical alkoxy peut subir différentes réactions (fig. 46) :

- une scission ou une réaction avec ˚OH qui donne lieu à des groupements carbonyles ;
- une addition aux doubles liaisons d'un autre acide gras, conduisant à la réticulation de la molécule ;
- un apport d'hydrogène capté sur une autre chaîne carbonée qui donne lieu à un alcool.

[66] On retrouve cette configuration dans les acides linoléiques et linoléniques.

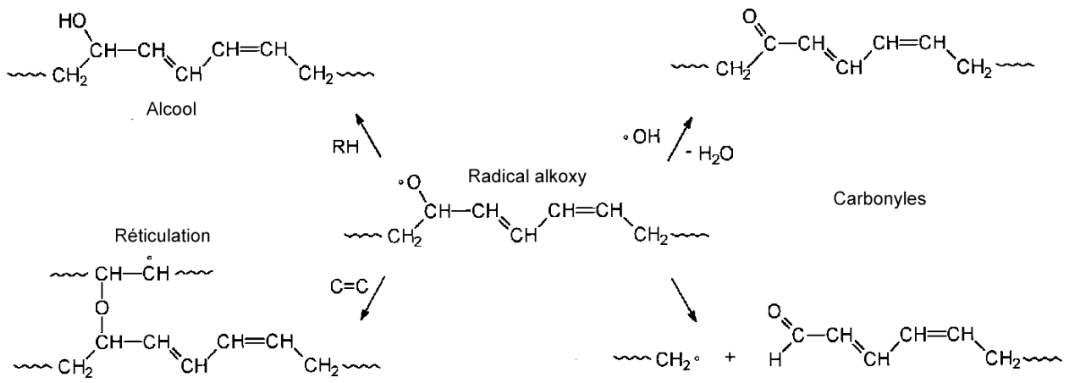


Figure 46 : Deuxième partie du mécanisme d'auto-oxydation d'une huile siccative, et produits finaux obtenus après séchage de l'huile (d'après Lazzari et al., 1999).

La réticulation, dans ce mécanisme, peut intervenir à plusieurs niveaux : soit par la combinaison bimoléculaire de n'importe quels radicaux présents dans le système, soit par leur addition directe sur une double liaison. Au final, l'auto-oxydation d'une huile siccative conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel stable, dans lequel les chaînes carbonées contiennent principalement des doubles liaisons conjuguées, ainsi que quelques doubles liaisons non conjuguées résiduelles. En dehors de ce réseau, on trouve des composés volatils de faible poids moléculaires : alcools, cétones, aldéhydes, etc.

Suite au séchage complet de l'huile, une deuxième étape d'oxydation a lieu pour des temps de vieillissement plus longs. Dans cette seconde étape, on assiste à la dégradation lente du réseau polymérisé de l'huile sèche. Des vieillissements accélérés par photo-exposition ont mis en évidence que cette dégradation s'explique par l'oxydation des chaînes alkyles. Les doubles liaisons résiduelles semblent les premières oxydées. Les sites des ponts C—C ou C—O—C, créés par réticulation, semblent également des sites sensibles à l'oxydation sur des temps très longs. Cette oxydation, lente et progressive dans les conditions naturelles de vieillissement, conduit majoritairement à des scissions de chaînes et à une augmentation des composés oxygénés de faible poids moléculaire, principalement des acides carboxyliques (Lazzari *et al.*, 1999 ; Mallégol *et al.*, 2000). Cette dégradation du réseau tridimensionnel du film d'huile est irréversible.

Différents facteurs influent sur le vieillissement d'une huile. L'augmentation de la température accélère les processus de séchage et de réticulation de l'huile. Par la suite, l'huile sèche apparaît comme relativement thermostable. L'emploi de pigments siccatifs, sels de métaux tels le plomb, le cobalt ou le fer, accélère aussi le séchage de l'huile. L'épaisseur du film, enfin, peut jouer un rôle. Des différences de polymérisation à l'intérieur d'un film d'huile sont en effet observées en fonction de la profondeur (Mallégol *et al.*, 2001b).

Les effets de la lumière sur le processus de vieillissement d'une huile siccative sont plus complexes. On constate tout d'abord qu'un film d'huile de lin laissé à la lumière sèche plus rapidement et jaunit. Cependant, on a observé qu'un film placé à la lumière puis ensuite placé à l'obscurité continue de jaunir, mais redevient incolore lorsqu'il est à nouveau exposé à la lumière (De la Rie, 1982). Le même phénomène semble avoir été observé sur des tableaux, qui s'assombrissent lorsqu'on les place dans l'obscurité puis paraissent retrouver leur teinte d'origine lorsqu'ils sont exposés à la lumière (Masschelein-Kleiner, 1992). Parallèlement à ces observations, des vieillissements accélérés ont été réalisés afin d'étudier le jaunissement. Ils ont permis de montrer que le jaunissement est corrélé à une augmentation de l'absorbance de l'huile dans le domaine de 300 à

400 nm et une augmentation de l'intensité de fluorescence vers 500 nm. Au contraire, le blanchiment qui intervient suite à des temps longs d'exposition à la lumière, est accompagné d'une diminution de l'absorbance en dessous de 400 nm (Mallégol *et al.*, 2001a). Il est généralement admis que le jaunissement est du à l'apparition de composés photo-instables, en particulier des polycétones conjuguées, au cours de l'oxydation. Une hypothèse plus récente propose que l'oxydation des impuretés contenues dans les huiles puisse participer dans un deuxième temps au jaunissement (Mallégol *et al.*, 2001a).

Polysaccharides

Les principaux liants à base de polysaccharides sont les gommes, comme la gomme arabique, la plus connue, ou la gomme adragante[67]. On trouve plus rarement le miel. Les gommes se définissent comme une substance végétale, animale ou synthétique, soluble dans l'eau ou formant un gel avec celle-ci, et insoluble dans les solvants organiques (au contraire des résines). Elles sont constituées de macromolécules, des polysaccharides, dont les éléments de base sont les molécules de sucres simples.

Description générale des polysaccharides

Les polysaccharides sont formés de nombreuses unités de « sucres simples », les oses, aussi appelés hydrates de carbone ou carbohydrates, ou de dérivés d'oses. Les oses contiennent plusieurs groupements hydroxyles (—OH) et une fonction cétone (R—CO—R') ou aldéhyde (R—COH), d'où leur nom de cétose ou aldose.

Les oses se retrouvent sous forme linéaire, mais également sous forme cyclisée. En effet, le groupement carbonyle peut réagir avec une des fonctions alcool pour créer des cycles hétérogènes de l'oxygène, à 5 (furanose) ou 6 sommets (pyranose). Pour un ose seul, on parle de « monosaccharide ». L'association de plusieurs unités de sucres est possible lorsqu'ils sont sous forme cyclique, par réaction de condensation. Il s'agit alors de disaccharides lorsqu'ils sont au nombre de deux (saccharose), ou de polysaccharides (amidon, cellulose) quand ils sont en très grand nombre. Les liaisons regroupant les oses sont appelées « liaisons glycosidiques ».

- **La gomme arabique**

D'origine végétale, cette gomme est produite à partir de nombreuses espèces d'acacias, plus d'une centaine d'espèces au total. Ce type de substances est sécrété par l'arbre ou l'arbuste. Parmi les espèces qui donnent la gomme arabique on trouve l'*acacia senegal*, *acacia laetia,* et *acacia seyal,* l'*acacia varek*, etc. qui poussent sous les tropiques, en Afrique et en Inde. L'*acacia senegal*, est le plus exploité. C'est un petit arbre épineux de 5 à 10 m de haut, qui pousse sur un large territoire allant du Sénégal jusqu'aux Indes. Parmi les gommes arabiques, il existe plusieurs dénominations, comme « gomme du Soudan » ou « gomme du Sénégal », qui font référence à des lieux de productions différents ou des espèces d'acacias différentes (Perego, 2005).

[67] La gomme adragante, encore appelée tragacanthe ou gomme de dragon, est un exsudat obtenu à partir de la sève d'une vingtaine d'espèces de plantes du genre *Astragalus* originaires du sud-est de l'Europe et du sud-ouest de l'Asie. Elle est produite principalement en Iran mais aussi, à plus petite échelle, en Turquie et en Syrie.
(http://fr.wikipedia.org/wiki/Gomme_adragante)

Composition

La gomme arabique est composée principalement d'acide arabique. Il se trouve à l'état brut sous forme de sel de calcium, de magnésium ou de potassium. Cet acide organique est constitué de plusieurs oses et acides uroniques, dont les proportions sont données dans le tableau ci-dessous (tabl. 16).

Oses	Masschelein-Kleiner, 1992	Perego, 2005
L-arabinose	30,3%	17-34%
D-galactose	36,8%	32-50%
L-rhamnose	11,4%	11-16%
Acide D-glucuronique	13 ,8%	13-19%

Tableau 16 : Composition en unité de sucres de l'acide arabique.

Elle contient également quelques protéines comme impuretés, principalement des enzymes, ainsi que des tanins. Elle conserve également une certaine teneur en eau même après séchage, avec une humidité de l'ordre de 10 à 20 %.

Propriétés et utilisation

Fraîchement exsudée, la gomme arabique est incolore, puis au contact de l'écorce qui libère des tanins, elle se colore en jaune-rougeâtre. Elle se présente généralement sous forme de morceaux ou larmes friables et cassantes. Les films de gomme sont également cassants, et nécessitent ainsi l'emploi de plastifiant. La gomme arabique est soluble dans l'eau, elle se dissout lentement pour une masse d'eau deux fois supérieure à la masse de gomme (concentration de 33 % massique). Il est possible toutefois de préparer des solutions concentrées à plus de 50 %. Le chauffage des solutions provoque une dégradation qui commence aux alentours de 135° C. La décomposition complète se produit vers 200° C.

La gomme arabique est un excellent colloïde protecteur, d'où son utilisation comme stabilisateur d'émulsions ou de dispersions. Sa solubilité élevée dans l'eau par rapport à d'autres gommes explique son emploi comme liant dans les peintures à l'eau comme la gouache ou l'aquarelle. Elle sert également d'adhésif pour papier, on la trouve notamment sur les enveloppes et les timbres.

Vieillissement

La dégradation de la gomme arabique commence dès le chauffage des solutions. En effet, le chauffage provoque un début d'hydrolyse qui libère les sucres. D'autres facteurs peuvent provoquer cette dégradation, en particulier la présence d'acides, de sels, ou l'exposition au rayonnement UV. Un broyage mécanique prolongé peut aussi entraîner des dégradations irréversibles. Devenant acides, elles sont alors susceptibles, d'après les ouvrages de lithographie, de « ronger » la pierre (Perego, 2005).

Les mélanges naturels

Le jaune d'œuf, et par conséquent l'œuf entier, est l'un des seuls liants naturels qui soit un mélange de protéines et de lipides. On trouve également dans les peintures des mélanges artificiels de liants de nature différente, tels l'huile et l'œuf.

❖ Le jaune d'œuf

Composition

Le jaune d'œuf est souvent considéré comme une émulsion huile dans eau. Il contient en réalité des complexes lipides/protéines. On donne pour le composé global une composition de plus de 51 % d'eau, 15 % de protéines, et dans sa partie grasse de 17 à 38 % de lipides, dont 65 % de triglycérides pour un œuf de poule, 28,3 % de phospholipides, et 5,2 % de cholestérol (Masschelein-Kleiner, 1992 ; Perego, 2005).

Les protéines du jaune d'œuf constituent l'essentiel de la partie aqueuse. Elles sont différentes de celles présentes dans le blanc d'œuf. Parmi celles-ci, on trouve :

- la livétine, protéine riche en soufre (4-10% de l'extrait sec)
- la phosvitine, protéine riche en phosphore (5-6%)
- la vitelline (4-15%)
- la vitellénine (8-9%)

La partie grasse, quant à elle, se compose d'acides gras déjà rencontrés dans les huiles, à savoir acides saturés (acide palmitique) et insaturés (acide oléique, linoléique, linolénique, etc.) et de phospholipides comme la lécithine ou la céphaline.

Le jaune d'œuf contient également de la vitamine E et des colorants de la famille des caroténoïdes qui lui confèrent sa couleur jaune.

Propriétés et utilisation

Bien que ce ne soit pas tout à fait exact, on considère le jaune d'œuf comme une émulsion. La phase externe peut être allongée par l'eau, tandis que la phase interne peut être grossie par l'ajout d'huile ou de toute autre solvant hydrophobe. La forte capacité émulsive du jaune d'œuf semble due à la présence de complexes protéines/phospholipides. Ces émulsions sont très stables. En tant que liant appliqué en film, il se solidifie très vite, et présente une certaine souplesse. Le pouvoir filmogène du jaune est plus fort que celui du blanc, qui a tendance à devenir cassant.

Le jaune d'œuf est un liant très ancien. Il est la base de la peinture traditionnelle *a tempera*.

Vieillissement

Le jaune d'œuf, sous forme de film, a un comportement complexe au cours du séchage et du vieillissement. Contrairement à l'huile, il n'y a pas « siccativation » dans le cas du jaune d'œuf ou de l'œuf entier malgré la présence de lipides. La première étape du séchage est l'évaporation de l'eau. Une fois toute l'eau évaporée, le film reste poisseux et gras et de l'huile peut en exsuder. Dans un second temps, les lipides présents commencent à s'oxyder. L'oxydation est en effet freinée au départ par la présence d'anti-oxydants, comme la vitamine E ou les groupements phosphate des phospholipides. Malgré l'oxydation, le jaune d'œuf reste longtemps gras et « mou ». Afin qu'il devienne résistant, il doit « perdre » toute solubilité. L'insolubilité peut survenir suite à des réactions entre les produits d'oxydation des lipides (aldéhydes notamment) et les protéines. En se poursuivant, les phénomènes d'oxydation peuvent aller jusqu'à la dégradation des acides aminés des protéines. Au final, presque tous les composés du jaune d'œuf sont dégradés lorsque le vieillissement devient important.

Le vieillissement de l'œuf entier est encore plus complexe que celui du jaune d'œuf. Les mécanismes mis en jeu restent cependant similaires (Perego, 2005).

2. Conditions opératoires et mises en œuvre de la fluorimétrie à travers la bibliographie

- **Etat de la question**

La fluorimétrie est une technique employée depuis les années 1980 pour mesurer l'intensité de l'émission de fluorescence. Elle emploie les lasers qui sont, aujourd'hui, des techniques de pointes qui présentent de nombreux avantages et de nombreuses applications. Les lasers ont beaucoup été utilisés notamment dans le domaine de la restauration (nettoyage des pierres, enlèvement des couches de repeints, par exemple). Ils permettent une multitude de réglages et de puissance et s'avèrent être de bons outils dans le domaine de la restauration. D'ailleurs, de nombreuses études traitent de l'application des lasers à l'allègement des vernis, pour l'étude des parchemins afin de valider la longueur d'onde d'utilisation et l'impact du laser sur la décoloration des pigments et des liants (Athanassiou *et al.,* 2000 ; Castillejo *et al.,* 2003 a et b ; Teule *et al*., 2003 ; Walczak *et al*., 2008). Dans la plupart des études, des éprouvettes d'échantillons ont été réalisées, vieillies et traitées par laser afin de déterminer les meilleures conditions opératoires, la longueur d'onde, la profondeur et la puissance du laser à utiliser pour préserver l'œuvre.

Ses applications sont diverses mais nous allons retracer brièvement ici, l'utilisation de la spectrofluorimétrie appliquée aux liants et pigments des peintures et lister, notamment, les conditions opératoires afin d'orienter le choix de nos paramètres.

En 1982, De la Rie étudie la fluorescence de plusieurs pigments et liants mesurée par un spectromètre à fluorescence. L'incidence de la lumière est réglée à 90° par rapport à l'échantillon. Le spectre est acquis en mode transmission ; l'appareil est un spectromètre Zeiss PM Q3.

Ajo en 2004 a employé une longueur d'onde excitatrice de 633 nm (NEC GLG 5730), He-Ne, un spot de 200 µm, relié à un spectromètre Jobin Yvon HR 640, refroidi au nitrogène liquide du détecteur de Ge. Dans cette étude, la photoluminescence a permis de différencier l'ultramarine naturelle de l'artificielle.

Mathieu Thoury dans le cadre de sa thèse soutenue en 2006, traite de l'étude de la couleur sous UV de la résine Dammar, la mastic et la sandaraque + huile de lin et essence de térébenthine. Pour cela la réalisation de films vernis gras et maigres sont observés sous UV à l'aide d'un spectrofluorimètre Jobin-Yvon.

Nevin et son équipe en 2006 étudie les liants à base de protéines : blanc d'œuf, jaune d'œuf et colle animale par LIF (fluorescence induite par laser). L'appareil est un spectrofluorimètre Jobin-Yvon / Horiba fluoromax-P avec un lampe au xénon ; le film analysé est à 30°, la longueur d'onde excitatrice est de 248 nm, c'est un laser excimère à fluorure de krypton (KrF).

Karoui et son équipe en 2006, a également travaillé et validé la fluorimétrie comme étant une méthode fiable, sensible et rapide. Le but de l'étude était de définir le potentiel de la méthode en mode front face (angle d'incidence de 22,5°) pour trouver les indices révélateurs de la fraîcheur des coquilles d'œuf et ce qu'il se passe pendant le séchage. L'appareil employé est un spectrofluorimètre Jobin-Yvon Horiba. Deux longueurs d'ondes excitatrices ont été utilisées (290 et 360 nm). Trois spectres ont été réalisés sur chaque échantillon.

En 2007, Moura étudie une lettrine dorée sur un manuscrit. La fluorescence est obtenue grâce à un SPEX-fluorolog 212 de Jobin-Yvon avec une fibre optique. L'aire d'analyse a un diamètre de 0,4 mm.

Une autre étude récente (Nevin *et al*., 2007) évoque l'étude des protéines (liants dans les peintures) par fluorescence. Le spectrofluorimètre (Jobin-Yvon / Horiba-fluoromax-P) employé a une

lampe excitatrice au xénon. Les longueurs d'ondes excitatrices varient de 220 à 450 nm avec un pas de 5 nm. Le spectre d'émission est enregistré de 250 à 800 nm avec une résolution de 1 nm. Trois types de liants ont été étudiés : l'œuf entier, le blanc d'œuf et la colle de bœuf. Suivant la longueur d'onde excitatrice on n'obtient pas le même signal. Pour les protéines, dans la littérature, trois sources différentes sont responsables pour la plupart des émissions des liants : la tyrosine, le tryptophane (acides aminés dans l'œuf entier qui émettent à 310 nm et 335 nm) et plusieurs produits de dégradation qui fluorescent. Par exemple, le collagène, présent dans la colle de bœuf, contient la tyrosine mais pas le tryptophane. Cette étude a montré que la fluorescence relative aux différents liants peut être mise en évidence selon un choix varié des λ excitatrices.

- **Les spectres de fluorescence et leur interprétation**

Comme présenté ci-dessus, certains liants ont déjà fait l'objet d'analyses par fluorescence. Dans le cadre de la peinture, ont notamment été étudiés par fluorescence l'huile de lin, la caséine, le blanc d'œuf, la colle d'os ou le jaune d'œuf.

Ces études prennent de plus en plus d'importance, plusieurs systèmes de fluorescence sont utilisés, la spectrofluorimétrie classique, la fluorescence par excitation laser (LIF : Laser Induced Fluorescence), où encore la microscopie couplée à un spectromètre de fluorescence. Les spectrofluorimètres, en plus de l'acquisition de spectres d'émission, permettent de faire de la spectroscopie d'émission totale (*Total Emission Spectroscopy*), qui consiste à donner la longueur d'onde d'émission en fonction de la longueur d'onde d'excitation comme dans le cas de l'étude vu précédemment par Nevin *et al* en 2007 pour le jaune d'œuf et la colle de peau de lapin (Nevin *et al.,* 2006) (fig. 47 et 48). L'intensité émise est représentée, dans ce cas, par une échelle de couleur. Cette technique a pour avantage de permettre de déterminer tous les maxima d'émission d'une espèce, et les longueurs d'onde excitatrices les plus efficaces pour l'émission de fluorescence.

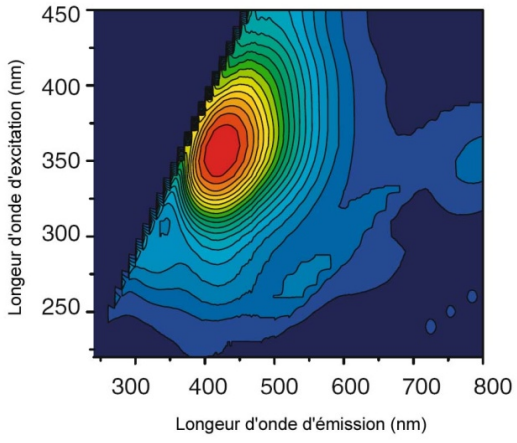


Figure 47 : Spectre d'émission totale d'un film de jaune d'œuf analysé 4 mois après préparation (maximum en rouge) (d'après Nevin *et al*., 2007).

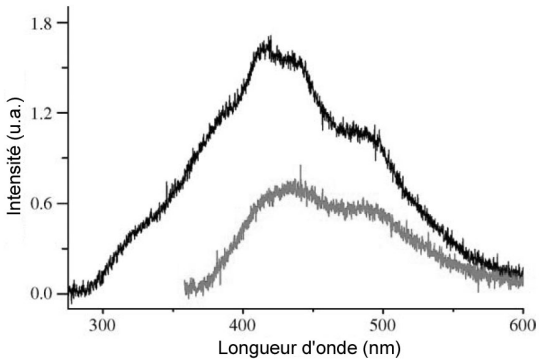


Figure 48 : Spectre LIF de la colle de peau de lapin, excitation à 248 nm (noir), et à 355 nm (gris) (d'après Nevin *et al.,* 2006).

La longueur d'onde maximale d'émission a été mesurée pour plusieurs liants dans le cadre de ces études. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant (tabl. 17). Les conditions d'analyse varient souvent d'une étude à l'autre. Deux conditions particulièrement importantes ont été indiquées

ici : l'angle d'analyse et la longueur d'onde d'excitation. L'angle d'analyse conventionnellement utilisé pour les solides est proche de 20 ou 30°. Le spectre d'émission pour des mélanges de composés fluorescents dépend également de la longueur d'onde d'excitation. Lorsqu'on compare des échantillons entre eux, il est nécessaire d'utiliser une excitatrice similaire. Nous remarquons que cette longueur d'onde excitatrice est toujours centrée autour de 360 nm qui correspond à la lampe de Wood utilisée pour les observations de peintures sur le terrain ou dans les musées. La réponse de fluorescence pour une telle excitation est généralement dans le domaine des longueurs d'onde supérieures à 400 nm, le visible. Lorsque les auteurs de l'étude le précisent, il a été indiqué si les spectres ont fait l'objet d'une correction pour que ceux-ci soient indépendants de l'appareil utilisé.

Liant	Source	Caractéristique de l'appareillage	Préparation	λ_{exc} (nm)	$\lambda_{ém}$ (nm)
Huile de lin	De la Rie, 1982b	- Spectrométrie de fluorescence - Angle d'analyse 30° - *Spectres non corrigés, appareil calibré avant chaque mesure*	Film frais	**365**	**Environ 470**
			Film conservé 1 mois à la lumière et 7 mois dans l'obscurité	**365**	**Environ 540**
			Film vieilli 1 mois à la lumière, 10 min sous NH_3, 1 mois dans l'obscurité	**365**	**Environ 530**
	Chryssoulakis, 1989	- Microspectrofluorimétrie - Angle d'analyse non précisé	Film frais	**366**	**486**
			Film « vieux »	**366**	**493**
	Larson *et al.*, 1991.	- Spectrométrie de fluorescence - Angle d'analyse 45° - *Spectres corrigés*	Film sec (1 an)	**363,8**	**493**
			Film préparé en 1934 avec essence de térébenthine	**363,8**	**685**
	Mallégol *et al.*, 2001	- Microspectrofluorimètrie	Film traité à 100°C pendant 11 semaines	**395**	**500**
Jaune d'œuf	Larson *et al.*, 1991.	- Spectrométrie de fluorescence - Angle d'analyse 45° - *Spectres corrigés*	Film préparé en 1937	**363,8**	**581**
	Nevin *et al.*, 2006	- Spectrofluorimétrie - Angle d'analyse 30°	Film de 3 mois	**355**	**440**
	Nevin et Anglos, 2006	- Spectrométrie d'émission totale - Angle de 90°	Film de 1 an	**355**	**425**
		- LIF - Angle d'analyse 60°	Film de 1 an	**355**	**425**
	Nevin *et al.*, 2007	- Spectrométrie d'émission totale - Angle d'analyse 90°	Film de 4 mois	**350**	**425**
		- LIF - Angle de mesure 45-60°	Film de 4 mois	**355**	**420 (470)**
	Nevin et al., 2008	- Spectrométrie d'émission totale	Film de 1 an (obscurité)	**360**	**430**

Blanc d'œuf	Karoui *et al.*, 2006	- Spectrofluorimétrie - Angle d'analyse 22,5° - *Spectres corrigés*	Liquide frais (29 jours après la ponte)	**360**	**438 (414)**
	Nevin *et al.*, 2006	- Spectrofluorimétrie - Angle d'analyse 30°	Film de 3 mois	**355**	**420**
		- LIF - Angle d'analyse 60°	Film de 3 mois	**355**	**435**
	Nevin et Anglos, 2006	- Spectrométrie d'émission totale - Angle d'analyse 90°	Film de 1 an	**355**	**425**
		- LIF - Angle d'analyse 60°	Film de 1 an	**355**	**420**
	Nevin *et al.* 2007	- Spectrométrie d'émission totale - Angle d'analyse 90°	Film de 4 mois	**350**	**425**
		- LIF - Angle de mesure 45-60°	Film de 4 mois	**355**	**420 (470)**
	Nevin et al., 2008	- Spectrométrie d'émission totale	Film de 1 an (obscurité)	**350**	**425**
Colles/collagène	Chryssoulakis, 1989	- Microspectrofluorimétrie - Angle d'analyse non précisé	*Gélatine* Film	**366**	**471 (450)**
	Nevin *et al.*, 2006	- LIF - Angle d'analyse 60°	*Colle de peau de lapin* Film de 3 mois	**355**	**435**
	Nevin *et al.*, 2006	- Spectrofluorimétrie - Angle d'analyse 30°	*Colle de parchemin* Film de 3 mois	**355**	**415**
		- LIF - Angle d'analyse 60°	*Colle de parchemin* Film de 3 mois	**355**	**415**
	Nevin *et al.* 2007	- LIF - Angle de mesure 45-60°	*Colle d'os* Film de 4 mois	**355**	**420 (470)**
	Wisniewski *et al.*, 2007	- Spectrofluorimétrie	*Collagène* Film. Extrait de tendons de rat.	**350**	**Environ 415**
	Nevin et al., 2008	- Spectrométrie d'émission totale	*Colle d'os* Film de 1 an (obscurité)	**345**	**400**
Caséine	Larson *et al.*, 1991.	- Spectrométrie de fluorescence - Angle d'analyse 45° - *Spectres corrigés*	Film frais	**363,8**	**456**
	Nevin *et al.*, 2006	- LIF - Angle d'analyse 60°	Film de 3 mois	**355**	**435**
Gomme arabique	Larson *et al.*, 1991.	- Spectrométrie de fluorescence - Angle d'analyse 45° - *Spectres corrigés*	Film frais	**363,8**	**451**

Tableau 17 : Longueurs d'onde maximales d'émission des liants déterminées dans la littérature, conditions d'analyse et préparation des liants correspondant aux résultats donnés.

Les analyses faites sur des échantillons d'huile de lin montrent que la longueur d'onde maximale d'émission dépend des conditions d'éclairement et du temps de vieillissement. L'huile fraîche produit un signal de fluorescence faible, avec une longueur d'onde maximale proche de 470 - 480 nm (De la Rie, 1982b ; Chryssoulakis, 1989). Par la suite, la longueur d'onde maximale a tendance à augmenter lorsque l'huile est placée dans l'obscurité ou chauffée à 100°C, devenant supérieure à 500 nm. Fait très intéressant, une huile de lin mélangée à de l'essence de térébenthine et

vieillie naturellement pendant près de 60 ans donne un maximum de fluorescence vers 685 nm, c'est-à-dire dans le rouge, avec un décalage de la longueur d'onde très grand par rapport à une huile fraîche (vers 440 nm) (De la Rie, 1982 b). D'un autre côté, une huile de lin dite « vieillie » (temps et conditions non spécifiés) produit une fluorescence avec un maximum à 493 nm (Chryssoulakis et Chassery 1989). L'augmentation de la longueur d'onde avec le vieillissement n'est donc pas systématiquement montrée.

Pour l'œuf et les protéines, la longueur d'onde d'émission semble être toujours inférieure à 470 nm. Seul le jaune d'œuf vieilli (préparation en 1937), présente une longueur d'onde supérieure, vers 580 nm (Larson *et al.,* 1991). Les changements observés sur la longueur d'onde maximale après des temps d'attente différents, 3 mois, 4 mois ou 1 an, sont peu marqués. En fonction de la méthode utilisée, on constate, par contre, que pour un même échantillon, dans une même étude, la longueur d'onde émise varie quelque peu. On peut se demander dans ce cas si les spectres ont bien été corrigés pour toutes les méthodes concernées.

Enfin, des vieillissements accélérés par exposition à la lumière, non présentés dans le tableau, ont été réalisés afin de simuler 50 et 100 ans de conditions d'éclairement dans un musée (Nevin *et al*., 2008). Dans ce cas, les liants étudiés (colle d'os, blanc d'œuf et jaune d'œuf) présentent un domaine de fluorescence aux mêmes longueurs d'onde que les liants laissés une année dans l'obscurité, mais cette bande s'élargit fortement.

Ces études montrent donc que la fluorescence des huiles siccatives se situe pour des longueurs d'onde plus élevées que celles de la fluorescence des liants protéiniques et de la gomme arabique. De fortes variations de la fluorescence des huiles sont toutefois observées, ainsi que pour le jaune d'œuf entre les échantillons vieillis et non vieillis. Il faut noter que sur les corpus de liants présentés, aucun ne propose l'analyse de plus de quatre liants simultanément. Les conditions choisies sont différentes pour chaque étude (angle d'analyse et longueur d'onde excitatrice), rendant la comparaison beaucoup moins facile que si tous les liants avaient été étudiés dans les mêmes conditions. De plus, très peu des articles cités ne précisent si les spectres ont été corrigés. Si ce n'est pas le cas, les données sont inutilisables pour des comparaisons avec toute autre donnée obtenue avec un appareillage différent.

Concernant la préparation des liants, on constate que la plupart de ceux vieillis naturellement n'ont pas plus de un an, ce qui reste très jeune devant les temps de vieillissement naturel des dorures médiévales. Des vieillissements artificiels ont été effectués pour simuler des temps d'altérations plus longs, en jouant notamment sur l'exposition à la lumière, à la température ou préparés dans une solution d'ammoniac (Nevin *et al.*, 2006). Ce type de vieillissement reste cependant peu développé.

3. Couleur et fluorescence

La couleur est un paramètre très important dans notre étude, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut lorsque nous nous sommes intéressés aux dispositifs d'observation visuelle de la fluorescence. La couleur d'un objet quelconque dépend de la propriété d'un objet à absorber et/ou réfléchir une partie de la lumière qu'il reçoit dans le visible. Il s'agit de phénomènes d'interaction matière-rayonnement, avec un rayonnement électromagnétique induit de longueur d'onde caractéristique de la lumière visible. L'aspect coloré dépend également de la source utilisée pour éclairer l'objet et de l'observateur. Chaque source possède en effet une répartition spectrale qui lui est

propre, tandis que l'observateur est plus ou moins sensible à certaines longueurs d'onde. Dans le cas de la fluorescence, il ne s'agit pas de lumière réfléchie, mais de lumière émise.

On considère en général que notre œil est sensible aux longueurs d'onde comprises entre 380 et 780 nm. Cette gamme du spectre électromagnétique correspond donc, par définition, à la lumière visible. Dans cet intervalle, on retrouve l'ensemble des couleurs dites « saturées », du violet au rouge. Les couleurs se caractérisent en effet par la teinte, reliée directement à la longueur d'onde, la clarté, qui définit les proportions de blanc et de noir dans la couleur, et la saturation, qui définit son degré de « pureté ». De manière arbitraire, des intervalles de longueurs d'onde plus petits ont été définis afin de faire correspondre à chacun une couleur saturée. Pour définir ces domaines de couleur, une table a été choisie parmi celles proposées dans la bibliographie (tabl. 18)

Couleur	Intervalle de longueur d'onde
Violet	380-420 nm
Bleu pourpré	420-460 nm
Bleu	460-482 nm
Bleu-vert / Vert -bleu	482-497 nm
Vert	497-530 nm
Vert-Jaune / Jaune-vert	530-570 nm
Jaune	570-575 nm
Jaune-orangée / orange-jaune	575-585 nm
Orange	585-600 nm
Orange-rouge	600-630 nm
Rouge	630-780 nm

Tableau 18 : Intervalles de couleur correspondant aux différentes couleurs utilisées dans le langage courant (d'après Kelly et Judd, 1976).

Nous considérerons, par la suite, que la perception de la couleur, ne dépend dans notre cas, que de l'objet, de la fluorescence émise et de l'observateur puisque la longueur d'onde d'excitation (source) se situe dans l'UV, en dehors du domaine du visible, et a été choisie constante. Ceci est valable aussi bien pour les observations visuelles (longueur d'onde d'excitation : 360-370 nm) que pour les analyses (longueur d'onde d'excitation : 366 nm).

L'étude de la couleur peut se faire par des mesures physiques. Il s'agit alors de colorimétrie. En colorimétrie classique, l'échantillon est éclairé par une source calibrée, et le flux réfléchi est mesuré. Plus précisément, c'est la réflectance qui est calculée, c'est-à-dire le rapport flux réfléchi / flux incident, le flux incident étant mesuré à l'aide d'un blanc étalon, qui diffuse la lumière avec une même intensité quel que soit l'angle d'incidence. La mesure se fait également en fonction de l'espace de référence choisi. La plupart des espaces de référence se basent sur les paramètres teinte, clarté, et saturation de la couleur. Un des systèmes les plus utilisés est le système CIELAB (1976). Dans ce système, les couleurs sont représentées dans l'espace par les coordonnées L*, a* et b*. L'axe L* représente la luminance (liée à la clarté). Les axes a* et b* représentent respectivement l'axe rouge-vert et l'axe jaune-bleu. La proportion de vert est représentée de -100 à 0 sur l'axe a*, la proportion de rouge de 0 à 100, la proportion de bleu de -100 à 0 sur l'axe b*, et la proportion de jaune de 0 à 100. Cet espace a l'avantage d'être pseudo-uniforme, ce qui permet une comparaison de couleurs en fonction de la distance géométrique qui les sépare dans l'espace (Chrisment, 2006).

L'utilisation des coordonnées chromatiques peut nous être utile pour décrire de manière objective la couleur de fluorescence des liants. Pour cette étude, il a donc été choisi d'entrer les données des spectres d'émission de fluorescence dans le logiciel CSS1W du spectroradiomètre, nous permettant de calculer les coordonnées a* et b* associés à la fluorescence des liants dans une certaine zone de longueurs d'onde. Nous pouvons entrer directement ces données, étant donné que la fluorescence est un phénomène d'émission de lumière, et que la calibration par un blanc n'est donc pas nécessaire. Ces coordonnées correspondent à des mesures physiques qui permettent une comparaison objective de la « couleur » de fluorescence des liants.

Certaines limitations de la méthode doivent être prises en compte. Certains pigments sont des inhibiteurs de fluorescence (les ocres, notamment), d'autres au contraire apportent une fluorescence supplémentaire. C'est pourquoi il est difficile de travailler sur des mélanges. Il faut tenir compte également de la fluorescence du support. La comparaison de la fluorescence des liants sur des lames de verre et sur pierre calcaire montre que l'on n'observe pas les mêmes résultats. Le calcaire a sa propre émission de fluorescence (rose violet) qui varie selon sa teneur en eau. On peut penser que la fluorescence du support a une influence sur la fluorescence émise finale observée.

L'objectif est de comparer les couleurs de fluorescences observées *in situ* avec celles visibles sur les coupes stratigraphiques des échantillons prélevés dans les zones qui fluorescent sur le terrain et enfin d'interpréter ces phénomènes de fluorescences grâce à la spectrofluorimétrie.

Le protocole mis en place traduisant les émissions de fluorescences en coordonnées colorimétriques permet une comparaison objective de la couleur de fluorescence des liants. Cela nous offre la possibilité de les différencier, de les identifier et de localiser leur présence *in situ*.
Comme certains liants sont utilisés préférentiellement pour coller les dorures. Ne pourrait-on pas utiliser leur luminescence sous excitation UV comme traces éventuelles de décors dorés disparus et piste de recherche ?

III – Effet du vieillissement des liants organiques sur leur fluorescence

Des études par fluorimétrie ont donc été envisagées afin de comparer les données bibliographiques et les résultats que l'on pouvait obtenir, pour approfondir l'étude de la fluorescence des liants spécifiquement employés dans les techniques de dorures et voir les limites de la technique. Nous avons également pour objectif de valider notre choix de la longueur d'onde excitatrice pour le terrain.

1. Le vieillissement accéléré – remarques préalables

- **Le vieillissement accéléré, aspects théoriques**

En préambule, il n'est pas inutile de faire une distinction entre vieillissement artificiel et vieillissement accéléré[68].

Le premier consiste à soumettre, dans une enceinte climatique, des échantillons à des conditions thermo-hygrométriques similaires à ce qui est relevé dans un site, une église par exemple. Mais ce n'est quand même pas un vieillissement naturel. On va utiliser les données recueillies dans l'environnement réel des peintures sur une année, par exemple, afin de soumettre les éprouvettes aux mêmes variations de l'humidité relative et de la température mais en jouant sur des phases très courtes et des changements brutaux. Ces vieillissements sont plus drastiques afin d'accélérer les phénomènes de dégradation des matériaux. L'étude de recréations de peintures par ce type de vieillissement est intéressante car il permet d'expliquer l'état actuel de certains décors. Le vieillissement dit « naturel » serait de laisser des recréations de peintures pendant 800 ans afin de se rapprocher des altérations observées.

Le second est basé sur les lois d'Arrhenius qui établissent que la vitesse des réactions chimiques dépend de la température. En d'autres termes, si on soumet des matériaux, en enceinte climatique, à différentes températures élevées, il est possible de mesurer la vitesse des réactions à chacune de ces températures et d'extrapoler ce qui se passerait à la température ambiante. Il existe cependant dans leur utilisation un certain nombre de contraintes, de facteurs non pris en compte dans la loi d'Arrhenius qui conduisent à des extrapolations abusives. Des contraintes car l'élévation de température ne doit pas modifier les caractéristiques physicochimiques des matériaux (par exemple elle ne doit pas dépasser la température de transition vitreuse pour un polymère). Des extrapolations abusives, car en conservation, la plupart du temps, on cherche à extrapoler la durée d'une propriété physique or, outre qu'il n'y a pas toujours de lien direct entre une propriété physique et une propriété chimique, il est possible que d'autres facteurs interviennent dans le mécanisme de vieillissement comme l'humidité relative, les réactions photochimiques, l'effet de polluants atmosphériques, par exemple, qui ne sont pas pris en compte dans les lois d'Arrhenius.

Dans tous les cas, ce n'est pas un vieillissement naturel des matériaux et les deux termes sont employés couramment et sans réelle distinction puisque l'objectif final est d'accélérer et d'observer la dégradation des matériaux. Par contre, le terme « vieillissement » peut être ambigu puisqu'il est

[68] Les aspects théoriques du vieillissement accélérés sont décrits dans l'ouvrage de Robert L. Feller "Accelerated Aging. Photochemical and Thermal Aspects", publié par le Getty Conservation Institute.

généralement appliqué à l'être humain qui perd peu à peu ses aptitudes. Dans notre cas, le vieillissement correspond à l'étude de la dégradation des matériaux dans des conditions non naturelles.

- **Les conditions de vieillissement et leurs principaux effets, à travers la bibliographie**

Peintures et dorures

Les conditions de vieillissement artificiel de peintures murales ont été étudiées, notamment dans une étude[69] sur le noircissement des pigments au plomb. Les conditions de vieillissement basées sur des variations simultanées de l'humidité relative et de la température ont été obtenues dans une enceinte climatique (Vötsch, modèle VT 4034). Ces paramètres ont été choisis sur la base de mesures thermo-hygrométriques effectuées dans la cathédrale d'Aix-en-Provence. Pour l'expérience, une série d'éprouvettes a été réalisée selon différentes techniques picturales classiques. Le support choisi est un calcaire coquiller (pierre du Gard) découpé en pavés de dimensions 10 cm x 10 cm x 3 cm. Hormis sur une éprouvette réalisée *a fresco,* les pigments ont été appliqués avec un liant organique (huile de lin, jaune d'œuf, colle de peau) ou minéral sur un enduit sec à base de chaux.
Les éprouvettes ont subi de février à mai 2000 une série de 350 cycles de 8 heures, chaque cycle étant constitué d'une succession de quatre phases climatiques extrêmes, d'une durée de 90 minutes chacune, avec des transitions linéaires d'une durée de 30 minutes : Phase de forte humidité (HR=85%, T=18°C) ; Phase de basse température (HR=0%, T=-10°C) ; Phase de chaleur sèche (HR=25%, T=40°C) ; Phase de chaleur humide (HR=60%, T=30°C).

Dans la bibliographie, rares sont les références qui traitent d'expériences de recréations de dorure soumises à des vieillissements accélérés afin de mieux comprendre les processus de dégradation de ces dorures.

- Un seul article, dans l'état actuel de nos connaissances, s'est penché sur la question (Bonaduce *et al*., 2006). Des dorures (à la feuille d'or) ont été réalisées pour prouver que l'ail pouvait être utilisé comme agent collant de la feuille métallique. Les échantillons ont été réalisés, analysés, vieillis, ré analysés puis comparés avec les informations recueillies à propos d'anciennes dorures du XVIe siècle.
Le protocole expérimental de vieillissement accéléré était le suivant : variation cyclique de la température, de 80°C à 4°C, trois fois par jour, pendant 17 jours, avec une humidité relative comprise entre 50 et 60% (Bonaduce *et al*., 2006).

Liants

Les vieillissements accélérés (température, sous UV) de liants employés en peinture permettent de comprendre le phénomène de dégradation des liants et d'interpréter les analyses réalisées sur les échantillons anciens (observations sous UV de la fluorescence des liants, spectres d'infrarouge à transformée de Fourier ou de spectrofluorimétrie).

[69] Thèse de Sébastien Aze (Aze, 2005) effectuée au Centre Interrégional de Conservation et Restauration du Patrimoine (CICRP).

- En 1980, Rasti et Scott décrivent une technique simple : la méthode à la pastille de chlorure de sodium comme technique de vieillissement accéléré. L'échantillon posé sur une pastille de chlorure de sodium permet de contrôler la perte du liant dans un medium de peinture. Les échantillons sont placés horizontalement pendant une semaine à température ambiante. Cette technique permet de prédire les effets des pigments et leur sensibilité spectrale en infrarouge sur la détérioration physique du liant.

- En 1990, (Meilunas *et al,* 1990) des recréations sur lames de verre de liants (huile de lin, jaune d'œuf, et émulsion d'huile de lin puis œuf) ont été soumises à des vieillissements accélérés à l'air et à 120°C pendant 24h puis refroidis à 25°C. Les spectres IR (pastilles de Kbr) des échantillons vieillis artificiellement et naturellement ont été comparés.
Afin de voir l'effet du pigment sur ces différents liants, de l'hématite, du blanc de plomb mêlé à l'huile de lin, l'huile en émulsion et du jaune d'œuf leur ont été mélangés. Ces échantillons ont été chauffés à 60°C et 120°C pendant plusieurs cycles et refroidis à 25°C.

- Messinger en 1992 vieillit l'huile de lin dans une chambre noire à 60°C pendant 2 à 3 semaines.

- En 1999, Lazzari *et al.*, ont travaillé sur la question du séchage et de la dégradation de l'huile de lin. L'huile a été déposée sur une lame de verre et traitée à une température constante de 80°C. Les observations des changements sont analysés par IRTF (sur pastille KBr), thermogravimétrie, thermométrie et par chromatographie d'exclusion stérique. L'huile a également subi des vieillissements sous lampe UV au xénon avec une longueur d'onde de 295 µm qui correspond à l'éclairement de la lumière extérieure.

- En 2001, Mallégol *et al*., publient une étude sur la cause du jaunissement des peintures à l'huile en analysant des huiles siccatives par iodométrie (pour déterminer le degré d'oxydation) et par colorimétrie.
Diverses hypothèses concernant le jaunissement ont été avancées. Pour les analyses infrarouges, UV et de fluorimétrie, les échantillons ont été dispersés dans 20 µm sur une pastille de Kbr. Les échantillons ont été chauffés à 60°C dans un four d'une puissance de 400 W. Pour l'UV un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 5 est employé. Le spectrofluorimètre est un microspectromètre Hitachi U 6000 basé sur un microscope Olympus (BHT 2). La longueur d'onde excitatrice est de 395 nm. La même équipe a publié la même année dans la continuité sur l'étude de l'huile de lin siccative, des résultats sur l'observation des profils d'oxydation et a montré que l'épaisseur du film de liant augmente. L'huile de lin déposée sur lame de verre a subi un vieillissement pour sécher l'huile à 60°C pendant 45 jours. Plus le film d'huile est épais plus le séchage est long. L'oxydation de surface augmente en continu. La photo-oxydation des huiles siccatives est fortement dépendante de l'épaisseur de l'échantillon. La variation de l'intensité de fluorescence selon la distance avec la surface exposée montre des profils d'oxydation qui correspondent, en IRTF, à la disparition de deux bandes.
L'échantillon d'huile de lin séchée est chauffé à 100°C puis les trois analyses sont réalisées.

- En 2004, Centeno *et al.,* a tenté de montrer, grâce à la spectrométrie IR que le pigment mêlé à un liant influence les résultats obtenus et l'apparition ou la disparition de bandes. L'étude a été menée à la demande des restaurateurs qui ont constaté que la présence de blanc de plomb sur des manuscrits médiévaux ou des peintures murales présentaient des craquelures ou des soulèvements de la couche picturale. Des échantillons de différents liants (protéines : gélatine, colle de peau de lapin, colle d'os et

huile de lin ont été préparés seuls et mélangés à du blanc de plomb puis vieillis pour comprendre les phénomènes d'altération. Les éprouvettes ont été placées dans un cabinet d'humidité et vieillis à 20°C pour 55%, 70% et 90% d'humidité relative, pendant 4 jours.

- Dans sa thèse, Mathieu Thoury (2006) effectue des vieillissements thermiques de la résine mastic, la dammar et la sandaraque (qui ont également été mêlé à de l'huile de lin et de la térébenthine) en les plaçant dans une étuve en suivant deux protocoles : 70°C pendant 168 heures et 75°C pendant 330 heures.

- Une étude récente menée par Ropret *et al*. en 2007 met en avant la nécessité d'effectuer des recréations et des expériences de vieillissement pour mieux comprendre les altérations afin d'orienter les problèmes que rencontrent les restaurateurs face au choix des pigments, liants et produits de consolidation pour restaurer des peintures murales. Un certain nombre de matériaux (klucel, caséine, gomme arabique, colle de poisson, liants synthétiques) et combinaisons avec des pigments (cinabre, terre verte) ont été vieillis en enceinte climatique (température entre 20°C et 50°C pour une humidité relative variant de 50 % à 90%) pendant un mois selon trois cycles par jour (-20°C ; 0°C ; 20°C pour 50% HR ; 50°C pour 90% HR). Les échantillons ont également été exposés sous UV et lumière visible pendant un mois.

- En 2008, l'équipe de Rabotyagova a travaillé sur la dégradation de la structure du collagène. Cette étude fait suite à des recherches antérieures sur l'influence des UV sur la fluorescence du collagène menée par Kaminska et Sionkowska en 1996 et 1999. Elles ont travaillé sur l'influence de la radiation UV sur la forme des spectres IR du collagène venant de tendons de rat. L'objectif dans un premier temps était de valider l'IRTF comme étant une méthode suffisamment fiable et sensible pour détecter les changements photochimiques des structures du collagène. Des échantillons à partir de queues de rats ont été préparés pour récupérer le collagène et l'irradier à l'air dans une chambre sous UV avec une longueur d'onde de 253,7 nm et une intensité I = 0,263 J/cm^2 min, source disposée à 3 cm des échantillons pour l'étude la plus ancienne et 25 cm pour la plus récente, avec une résolution de 4 cm^{-1}.

Cette revue bibliographique concernant quelques protocoles expérimentaux de vieillissements, de liants et pigments employés dans les peintures, montrent qu'aucun chercheur ne travaille dans les mêmes conditions (tabl. 19). Les paramètres choisis dépendent de l'échantillon et de la problématique posée. En effet, on peut s'intéresser à la dégradation du liant, d'une famille de liants (protéiniques ou lipidiques), à leurs mélanges entre eux ou avec des pigments. Enfin, on peut également chercher à observer l'évolution de la dégradation des matériaux selon leur exposition à la lumière, à la température ou en faisant varier ces deux paramètres. Dans le domaine de la conservation restauration, les études tendent à observer la pérennité des produits utilisés pour la restauration des peintures ou l'impact des lumières employées dans les musées. Dans tous les cas, chaque chercheur ou équipe de chercheurs adapte son protocole.

	Type de vieillissement	
Auteurs	**Thermo-hygrométrique (T et HR)**	**Lumière**
Rasti, Scott 1980	Pastille de chlorure de sodium	
Meilunas et al, 1990	A l'air A 120°C pendant 24h et refroidis à 25°C Chauffés à 60°C et 120°C plusieurs cycles et refroidis à 25°C.	
Messinger, 1992	Chambre noire à 60°C pendant 2 à 3 semaines	
Kaminska, Sionkowska, 1996 1999		Exposés sous lampe au mercure Philips TUV-30, λ = 253,7 nm, pour une intensité de 0,263 J/cm^2 min. Source à 3cm
Lazzari *et al*., 1999	80°C	Sous UV, lampe xénon, λ = 295 µm.
Mallégol *et al*., 2001	Chauffage à 60°C, four de 400 W Huile séchée à 60°C pendant 45 jours puis chauffée à 100°C.	
Centeno *et al*., 2004	20°C pour 55%, 70% et 90% d'HR	
Aze, 2005	350 cycles de 8h ; 4 phases de 90 minutes : Forte humidité (HR=85%, T=18°C) Basse température (HR=0%, T=-10°C) ; Chaleur sèche (HR=25%, T=40°C) Chaleur humide (HR=60%, T=30°C)	
Thoury, 2006	70°C pendant 168h 75°C pendant 330h	
Bonaduce, 2006	Variation de température de 80°C à 4°C pour une humidité relative entre 50 et 60%. Cycle répété 3 fois par jour pendant 17 jours.	
Ropret *et al*., 2007	Trois cycles par jour : -20°C ; 0°C ; 20°C pour 50%HR ; 50°C pour 90%HR pendant un mois	Exposés sous UV Lumière visible
Nevin *et al*., 2008	Dans le noir pendant une année.	
Rabotyagova *et al.*, 2008		Exposés sous UV à 254 nm pour une intensité de 7,3 x 10^{-3} W/cm^2 Echantillons à 25cm de la source

Tableau 19 : récapitulatif de quelques protocoles de vieillissements relevés dans la bibliographie, concernant les liants employés dans les peintures.

Les effets des vieillissements diffèrent autant que les choix préalables de protocoles et de la problématique. Nous avons listé ci-dessous les principaux effets observés sur les lipides (huile de lin) et les protéines (collagène, colles) puisque ce sont ces deux familles de liants qui vont principalement

nous intéresser par la suite. Dans les diverses études, l'infrarouge à transformée de Fourier et la spectroflurométrie se sont avérés être les outils les plus utilisés afin d'observer les dégradations et changements moléculaires subis par les liants. Les divers exemples suivants nous permettront de mieux comprendre nos observations et nos résultats.

- **Exemples d'effets du vieillissement sur les huiles**

Les études de vieillissements sont nombreuses et souvent, la spectrométrie infrarouge est utilisée pour suivre la dégradation des liants.

L'Université de Tartu en Estonie propose sur son site internet des bases de données sur des analyses par IRTF sur divers liants, notamment sur de l'huile de lin vieillie. Les spectres sont réalisés au centre de test de l'Université et au département de chimie des liants. Ils montrent, notamment que les bandes d'absorption varient selon le temps de vieillissement (une semaine, six semaines, dix semaines et vingt semaines, tabl. 20). L'huile de lin a subi un chauffage à 80°C pour un taux d'hygrométrie de 40%. Dans le tableau ci-dessous, on note que certaines bandes disparaissent (entre 518 et 1028 cm^{-1}), d'autres n'évoluent pas ou peu et certaines apparaissent (vers 1414-1418 cm^{-1} et 1713-1717 cm^{-1}). Ces expériences sont faites sur pastille KBr.

							C-O			CH_3	CH_2	N-H	C=O	C-H		O-H
Huile fraiche	577	721	871	914	968	1028	1099	1162	1236	1377	1462	1651	1745	2853	2924	3009
1 semaine		724	875				1097	1168	1245	1377	1418 1459	1654	1740	2854	2926	3434
6 semaines		726					1096	1175	1247	1380	1418 1459	1663	1734	2855	2928	3436
10 semaines		725	875		975		1096	1175	1244	1379	1414 1462	1651	1717 1734	2854	2927	3442
20 semaines	518	725					1095	1175	1238	1378	1414 1461	1642	1713 1737	2854	2930	3441

Tableau 20 : Bandes des spectres IRTF d'huile de lin dispersée sur pastille KBr selon divers temps de vieillissement, http://www.ut.ee/katsekoda/IR_Spectra/.

- Dans le mélange huile + blanc de plomb vieillis par Meilunas et son équipe, chauffés à 60°C et 120°C et refroidis à 25°C, les bandes obtenues en infrarouge sont à 1746 cm^{-1} (carbonyles), 1239, 1164 et 1101 cm^{-1} (esters triglycérides) et 2958, 2927 et 2853 cm^{-1} (CH_2). Ces dernières bandes sont en accord avec l'oxydation sur la réaction des chaînes. Le blanc de plomb est très utilisé pour les peintures blanches à l'huile au XIXe siècle car il accélère le séchage et constitue un film très résistant. Peu de différences ont été observées entre le spectre de la peinture du XVe siècle et ceux des recréations vieillies naturellement depuis 50 ans (Meilunas *et al*, 1990).

- En 1999, Lazzari *et al*, fait subir à de l'huile de lin, un traitement isotherme à 80°C. Ce chauffage provoque des modifications de structures après 5 et 6h d'exposition pendant le passage à l'état liquide- visqueux à un film « dur ». En infrarouge, on note des pics à 3011 et 1654 cm^{-1} avec une baisse d'intensité pour la bande à 723 cm^{-1}. Deux bandes à 3430 (groupes hydroxyles) et à 1633 cm^{-1} sont apparues. Le traitement après 400h d'exposition sous UV n'apporte aucune modification. Les auteurs considèrent qu'un vieillissement de 420h correspond à deux ans de vieillissement naturel. Des mesures IRTF après 7h de vieillissement, 487h et 1987h ont été réalisées et ce que l'on observe

principalement c'est une moins bonne résolution, des bandes plus larges et les deux bandes vers 2900 cm^{-1} commencent à se regrouper, l'intensité de la bande à 3600 cm^{-1} augmente.

- Centeno *et al*, en 2004, ont mis en avant des changements chimiques de l'huile de lin mélangée au blanc de plomb, caractérisés par IRTF et attribués à la saponification des esters à l'issu d'un vieillissement à 20° C pendant 4 jours pour 55%, 70% et 90% d'humidité relative. Le blanc de plomb induit des modifications dans l'environnement autour des peptides carbonyles C=O et des groupes CNH en réduisant le nombre de molécules d'eau.

- Ropret et son équipe (Ropret *et al*., 2007) a montré que les vieillissements thermo-hygrométrique et à la lumière UV de différents pigments et liants ou produits de restauration provoquent un certain nombre de dégradations.

Les principales observations sont :

- les liaisons peptidiques sont toujours rompues par la lumière UV
- en IRTF des modifications ont lieu sur le paraloïd B72 : la chaleur associée à la lumière entraîne une altération de l'additif ajouté à l'adhésif commercial.
- le cinabre augmente la photo-oxydation du film de l'huile de lin et les impuretés alcalines de ce pigment le transforment en métacinabre noir.
- les colles s'écaillent après un vieillissement et ce, avec tous les pigments.
- l'UV-VIS influence l'auto-oxydation et des pics en IRTF apparaissent.

- **Effets du vieillissement sur les protéines**

Kaminska et Siokowska ont travaillé sur la dégradation de la structure du collagène. Après un vieillissement à la lumière, sous ultraviolets, on observe un déplacement de la bande à 3324 cm^{-1} car la longueur d'onde à 254 nm est capable de casser la liaison des C-N et cause la scission des bandes peptidiques. La bande des amides I pour le collagène natif est à 1660 cm^{-1}, quand on chauffe l'échantillon, la bande se déplace à 1635 cm^{-1} et quand on le vieilli sous UV, la bande est à 1646 cm^{-1} et son intensité augmente. Pour l'amide II, le pic à 1549 cm^{-1} décroit sous UV et un pic apparait à 1515 cm^{-1} ce qui indique la première étape du photo-vieillissement du collagène, plus particulièrement de la tyrosine. L'étude de 99 avait surtout montré les variations des spectres de fluorescence avec l'apparition d'une bande d'absorption des aromatiques à 420-500 nm. Ces observations ont permis de montrer que les échantillons ne contenant pas de β carotène présentent plus de changements et d'apparition de bandes. Donc le β carotène entraine une meilleure stabilité du collagène et empêche la photo transformation. Les réactions photochimiques du collagène sont donc moindres par la présence du β-carotène.

Sionkowska *et al*, ont montré, en 1999, que la radiation sous UV cause la destruction irréversible du tyrosyl et phenylalanyl du collagène.

D'autres études traitent de l'influence du pigment mêlé au liant sur les spectres IRTF, notamment l'étude de Nevin *et al* en 2008. Ils ont également tenté d'étudier les mélanges de la caséine, de colles et œufs avec de l'ocre jaune, du blanc de plomb ou encore avec la malachite. Les films de peintures ont été vieillis dans le noir pendant une année. L'objectif était de voir les effets que produit l'exposition à la lumière dans les conditions de musée. Les résultats ont montrés que la

fluorescence des protéines dans les peintures est influencée par l'exposition à la lumière avec l'oxydation progressive des acides aminés. Les modifications les plus importantes sont dues à l'oxydation des phospholipides du jaune d'œuf. Les acides aminés sont peu affectés par la présence d'ocre jaune, de blanc de plomb et de malachite. Par contre on observe des changements avec l'œuf entier mêlé aux pigments. Ces résultats sont obtenus grâce à un spectrofluorimètre Jobin-Yvon/Horiba Fluoromax-P.

Au vu de tous ces résultats, nous avons pu mieux orienter notre choix de protocoles de vieillissements en fonction de nos matériaux et des problématiques posées.

2- Choix des conditions expérimentales et appareillages

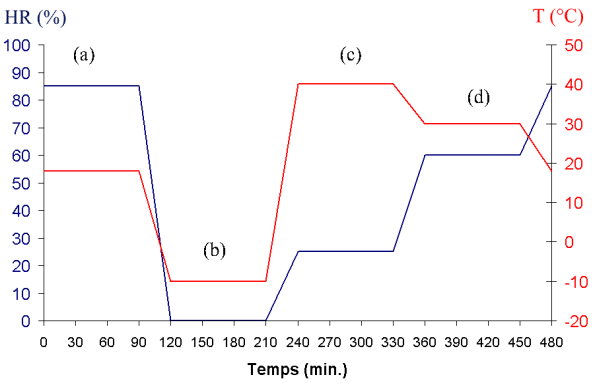
Vieillissements

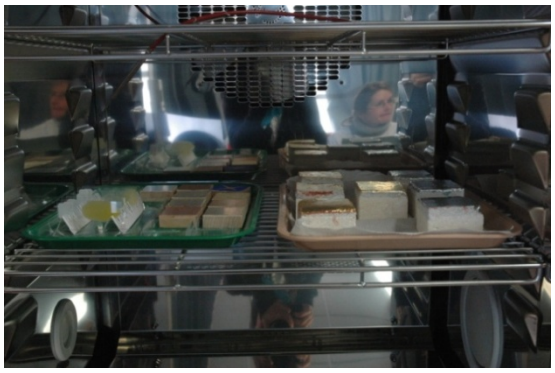
Différents types de vieillissements ont été choisi en accord avec la bibliographie et par rapport aux problématiques posées par l'étude des dorures dans les peintures murales. Afin d'étudier les liants utilisé pour faire adhérer les feuilles métalliques, des tests de vieillissement en enceinte climatique ont été mis en place, selon le protocole établi par Sébastien Aze (Aze, 2005) (fig. 49). Nous aurions pu choisir les conditions thermo-hygrométriques mesurées dans la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac puisque une étude du microclimat sur douze mois a été menée pour comprendre les altérations spécifiques de ce site (Partie 4).
Deux types de vieillissement ont été choisis et mis en place : thermo-hygrométriques et à la lumière UV.

Vieillissement thermo-hygrométrique (V_{HT})

Les vieillissements thermo-hygrométriques ont été effectués au CRPAA.

La durée de notre vieillissement thermo-hygrométrique a été d'un mois (fig. 49 et 50). Ce vieillissement sera noté V_{HT}.





Figures 49 et 50 : Variations programmées de la température et de l'humidité relative déterminant un cycle de vieillissement. Quatre phases de 90 minutes + 30 minutes de transition entre elles se répètent pour former un cycle de 8 heures. (a) Phase de forte humidité (HR=85%, T=18°C) ; (b) Phase de basse température (HR=0%, T=-10°C) ; (c) Phase de chaleur sèche (HR=25%, T=40°C) ; (d) Phase de chaleur humide (HR=60%, T=30°C).

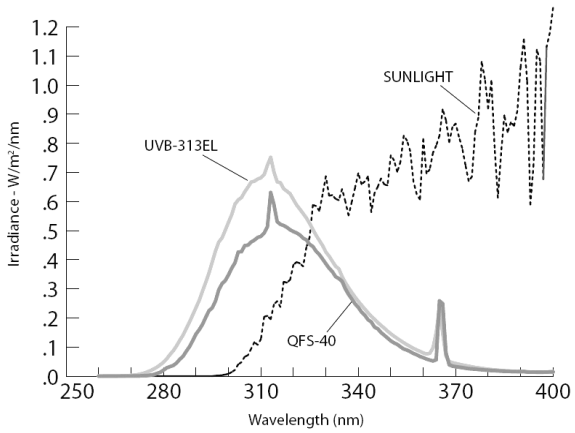
L'enceinte climatique du CRPAA (Vötsch VC 4018) peut faire varier la température de -45°C à 180°C. La contenance de la chambre d'essai est de 190 litres.

L'enceinte fonctionne grâce au logiciel « SIMPATI ».

Vieillissement à la lumière sous UV en enceinte climatique (à 313 nm noté V_{313c})

Au CICRP, le vieillissement sous UV a duré 17 jours, soit 400 heures d'éclairement. L'exposition aux rayonnements UV est contrôlé, ce sont des UVB de longueur d'onde 313 nm. La température est maintenue constante à 45°C (QUV Accelerated Weathering Tester) (fig. 51 et 52). L'irradiance de la source est de 0,71 W/m^{-2} lorsque l'échantillon est situé à la distance imposée par la configuration de l'appareil de 4,5 cm. Ce type de vieillissement est contrôlé et sera noté par la suite V_{313c}.





Figures 51 et 52 : Appareil (QUV-Panel de Q-LAB) (http://www.labomat.eu/images/photos/img_60.jpg) fournit des UVB centrées autour de 313 nm 400 heures, avec une température constante de 45°C. Irradiance spectrale de 0,71 $W/m^{-2}.nm^{-1}$ pour une distance normale par rapport aux tubes de 4,5 cm.

Vieillissement par irradiation UV (VIr)

A l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux 1, divers vieillissements sous UV ont été réalisé à l'aide d'une lampe à irradier (fig. 53).

Les expérimentations d'irradiation photochimiques des échantillons ont été réalisées grâce à une lampe à haute pression Hg/Xe équipée d'un monochromateur (Jobin-Yvon), puissance réglée à 1760 W. La zone d'irradiation mesure 1,3 cm de haut sur 0,6 cm de large et l'échantillon est placé à 17 cm de la source pour des fentes de 10 mm (fig. 54).

Trois longueurs d'onde furent choisies : 296, 313 et 366 nm (VIr_{296}, VIr_{313} et VIr_{366}) en fonction des données recueillies dans la bibliographie.

Les échantillons ont été irradiés dans une pièce noire à une température ambiante de 25°C à 29°C et un taux d'hygrométrie de 20% ; la température mesurée sur l'échantillon, grâce à un thermocouple, est de 26 à 29°C (intervalle donné à partir de 3 mesures faites par jour).

Les lux ont été également mesurés selon les différentes longueurs d'onde utilisées et plusieurs fois par jour. Aucune différence n'a été observée, le luxmètre indique dans tous les cas 0,06 Klux.



Figure 53 : Lampe à irradier de l'ISM de Bordeaux 1. Le système d'irradiation UV permet de choisir les longueurs d'onde d'irradiation et les focalisateurs.

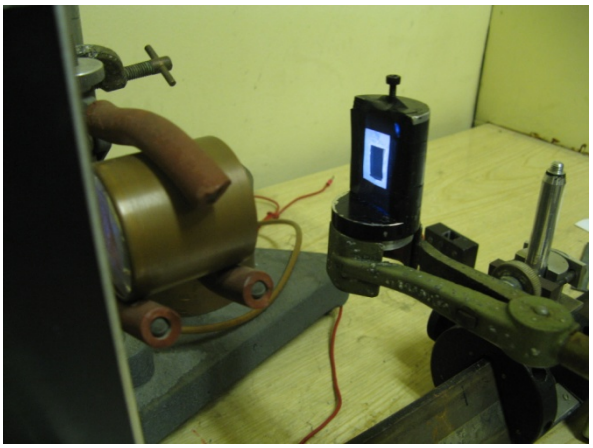


Figure 54 : Mise en place de l'échantillon face au faisceau UV. L'échantillon, ici l'huile de lin sur lame de verre est placée sur un porte échantillon situé à 17 cm de la source UV.

Appareillages d'observation et de caractérisation du signal de fluorescence

Imagerie in-situ

Sur le terrain, une lampe de Wood[70] (366 nm) est utilisée. C'est une technique non destructive, facilement transportable, donnant une information directe. Cette lampe est un outil intéressant pour les fluorescences observées sur le terrain mais elle doit être comparée à d'autres outils plus performants, en laboratoire, afin d'étudier précisément la fluorescence des liants. Vous trouverez en annexe une petite étude sur la fluorescence observée à l'aide de cette lampe qui montre qu'un outil calibré est nécessaire pour expliquer les phénomènes de fluorescence (Annexe 2).

Microfluorimétrie

Afin d'observer la fluorescence sur les échantillons de dorure, nous avons installé une source UV sur un microscope optique pour préciser les couches où un liant organique a été employé. La lampe employée est au mercure-xénon (Exfo, X-Cite series 120PC) avec un filtre d'excitation permettant de sélectionner une bande passante de 360 à 370 nm. Cette lampe a été montée sur un microscope optique équipé d'une caméra (Olympus DP50) (cf Partie 2, I, 2).

Enfin, nous avons cherché à expliquer les couleurs des fluorescences observées sur le terrain et sur coupes par une étude approfondie de la fluorescence des liants purs par spectrofluorimétrie (λ_{ex} = 366 nm), technique plus sensible. L'étude a permis d'évaluer les possibilités et limites de ces méthodes et de valider ou non leur utilité pour l'étude des dorures.

Spectrofluorimétrie

Afin de comprendre les fluorescences observées, à la fois avec la lampe de Wood sur le terrain et sur les coupes stratigraphiques des échantillons prélevés dans ces zones, nous avons étudiés une dizaine de liants récurrents dans les techniques de dorures par spectrofluorimétrie.

[70] C'est un outil de diagnostique qui est notamment utilisé par les restaurateurs afin de localiser les repeints et les liants, grâce à la production d'une source ultraviolette (à 365 nm environ).

La fluorescence est donc une émission de lumière dans l'UV-visible (voir dans le proche infrarouge) par un matériau lorsque celui-ci est excité par l'absorption de lumière d'énergie plus élevée. Les appareils de spectrométrie de fluorescence sont toujours composés d'une source excitatrice, d'un compartiment échantillon et d'un système de détection du signal. On distingue deux types d'appareils classiques :

- les fluorimètres à filtres qui permettent une sélection discontinue de longueur d'onde,
- les spectrofluorimètres à monochromateur qui permettent une sélection continue de longueur d'onde.

L'appareil utilisé dans cette étude appartient à la deuxième catégorie (Annexe 3).

Plusieurs types d'appareils et méthodologies ont été mises en place afin d'étudier la fluorescence des liants. L'objectif étant de faire le lien entre les fluorescences observées *in situ*, celles observées sur les micro-prélèvements faits dans ces zones et de comprendre plus théoriquement la fluorescence des liants utilisés dans les techniques de dorure. Pour cela, trois types d'instruments seront utilisés.

Pour que les spectres soient comparables entre eux et plus conformes aux conditions opératoires des études publiées dans ce domaine, un spectrofluorimètre calibré a été utilisé. L'appareil est un spectrofluorimètre SPEX Fluorolog, modèle 212[71] (fig. 55 et 56). Il se compose de :

- une source à arc xénon à haute pression de 450 W, donnant un rayonnement polychrome continu,
- un double monochromateur constitué de réseaux plans pour l'excitation (1200 traits par mm, blazés à 250 nm),
- un compartiment thermo staté avec un porte-échantillon,
- un second double monochromateur à réseaux pour l'émission (1200 traits par mm, blazés à 500 nm),
- un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) refroidi par effet Peltier.

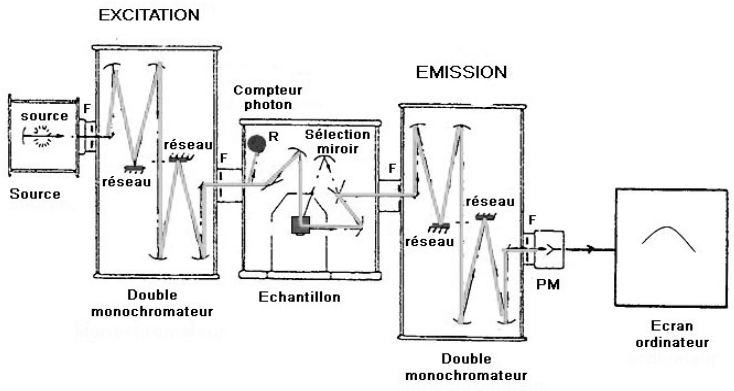


Figure 55 : Architecture du spectrofluorimètre (SPEX Fluorolog) employé dans cette étude.

[71] Les analyses de fluorimétrie ont été réalisées au laboratoire de l'Institut des Sciences Moléculaires à l'Université de Bordeaux 1 avec l'aide de Colette Belin.

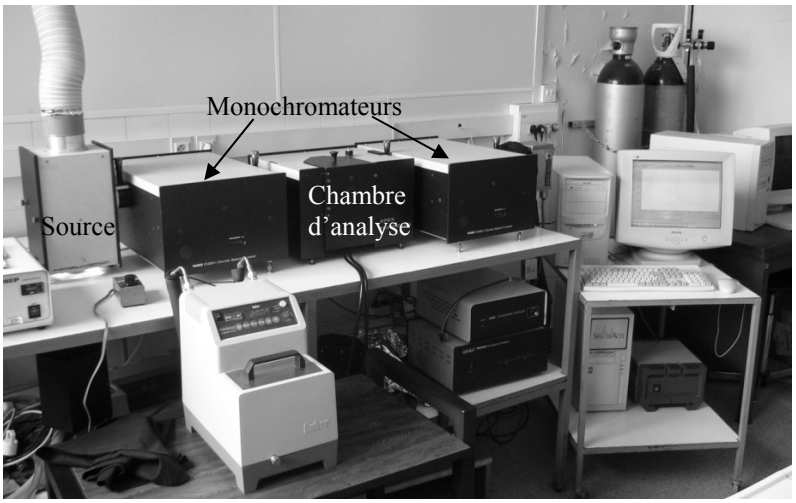


Figure 56 : L'appareil Spex Fluorolog 212 utilisé pour les analyses de spectrofluorimétrie à l'Institut des Sciences Moléculaires (Université Bordeaux 1).

Des fentes sont placées à l'entrée et à la sortie des monochromateurs. Le traitement du signal est ensuite réalisé par une interface informatique, à l'aide des logiciels SpectrAcq et Datamax. Les paramètres d'acquisition choisis sont les suivants :

- angle de 22,5° entre le faisceau incident et le faisceau étudié, soit position « Front face »,
- excitatrice de 366 nm,
- largeurs de fente de 2,2 mm, ce qui correspond à une bande passante de 4 nm,
- une incrémentation de 0,5 nm par pas pour un temps d'intégration de 0,5 s,
- intervalle d'analyse de 380 à 700 nm,
- mode S/R (signal/référence), c'est-à-dire à flux excitateur constant.

L'excitatrice a été choisie fixe pour tous les liants afin d'obtenir des spectres comparables entre eux. La valeur de 366 nm a été retenue, entre autres, parce qu'elle a déjà été utilisée dans la bibliographie, cette valeur ou des valeurs très proches (rappelons que nous avons choisi une bande passante de 4 nm, 366 nm n'est donc que le maximum de cette bande) et parce qu'elle est similaire à celle de la lampe UV testée plus haut, ainsi qu'à la lampe UV utilisée lors des examens, *in situ*, des peintures de l'ancien logis abbatial de Moissac. Nos échantillons étant tous des solides, la position « Front Face » a été choisie. La zone d'analyse est à peu près équivalente à un rectangle de 8-9 mm de longueur sur 2-3 mm de largeur.

La correction des variations du flux excitateur (mode S/R) s'effectue grâce à une cellule de rhodamine (fluorophore à fluorescence rouge). Le logiciel permet également d'introduire des facteurs correctifs afin de s'affranchir des contraintes liées à l'instrumentation (réseaux, PM, etc.). La fonction corrective de cet appareil a été déterminée à partir d'une solution dont le spectre de fluorescence est parfaitement connu. C'est pourquoi on peut parler dans ce cas de spectrofluorimètre « calibré ». Seuls les spectres corrigés sont exploitables.

Il est important pour l'ensemble de l'étude et dans l'état actuel de nos appareillages de différencier l'observation de la fluorescence *in situ* (caméra ARTIST, lampe de Wood), l'observation de la fluorescence de micro-prélèvements (montage du CRPAA), et l'analyse de la fluorescence (spectrofluorimétrie à l'ISM). L'utilisation d'un spectrofluorimètre calibré est nécessaire pour déterminer par des critères objectifs (mesure de la longueur d'onde maximale par exemple) les caractéristiques de la fluorescence de chaque liant ou famille de liants, et pour comprendre l'influence de leur dégradation sur la fluorescence. Dans la pratique, toutefois, les spectrofluorimètres ne sont pas adaptés à l'étude de prélèvements de dorures ou de peintures. Etant donné l'appareillage dont nous disposons, la fluorescence des liants contenus dans les échantillons de dorures ou de peintures ne peut être observée que par l'intermédiaire de coupes stratigraphiques au microscope optique, sous rayonnement UV. Il sera donc intéressant de comparer les observations faites à partir de ce montage aux résultats de fluorimétrie.

3- Résultats de spectrofluorimétrie appliquée à l'étude de la dégradation des liants organiques

- **Echantillons**

Un certain nombre d'échantillons a été choisi et mis en œuvre afin de subir les différents types de vieillissements.

Des échantillons de liants purs ont été déposés sous forme de films (sur des lames de verre). Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des échantillons étudiés (un choix de 9 types de liants parmi les plus utilisés à l'époque médiévale pour la réalisation de dorures).

Les liants purs ont été achetés dans le commerce. La colle d'os (colle d'os en perles), la colle de nerf (colle de nerfs en grains), la caséine, la gomme arabique brute et l'huile de noix ont été fournies par la société Okhra (Roussillon). L'huile de lin (huile de lin clarifiée) provient de la société Lefranc et Bourgeois (Le Mans).

Une première série de films déposée sur une lame de verre a été laissée à sécher. Le « séchage » des huiles correspond à une réticulation et demande plus de temps que les liants protéiniques, c'est pourquoi elles ont été laissées à vieillir naturellement pendant deux ans (Vnat). Quatre séries de liants purs sur lame de verre ont été préparées. Les vieillissements accélérés de ces liants ont été réalisés selon les deux protocoles décris plus haut (thermo-hygrométrique (V_{HT}) ou sous UV (V_{313c})). Les échantillons codifiés V_0 correspondent à nos références : soit il s'agit de l'échantillon frais, soit d'échantillon laissés à sécher 1 an ou 2 ans pours les recréations de dorures (tabl. 21). Ces mêmes liants ont été déposés sur pierre calcaire afin de voir l'influence du support sur la fluorescence. Des vieillissements faisant varier à la fois la température, l'humidité relative et la lumière UV ont été testés également mais l'étude n'est pas présenté ici (Dayet, 2008).

Les huiles ont été également mêlées à du blanc de plomb, souvent présent et utilisé comme siccatif dans les peintures sur sites.

Des éprouvettes de dorures ont été réalisées et ont subi des vieillissements thermo-hygrométriques et sous UV afin de faire le lien entre la dégradation du liant seul et les peintures murales des édifices. Ces recréations sont présentées dans la Partie 4 puisque les vieillissements ont surtout aidé à comprendre l'état de dégradation des dorures.

Echantillons	Préparation	Conditions de conservation	Vieillissement subi	Temps de vieillissement
Colle d'os (co)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante	Vnat V_0 V_{HT} V_{313c}	2 ans Film frais 720h 400h
Colle de nerf (cn)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante	Vnat V_0 V_{HT} V_{313c} VIr_{366}	2 ans Film frais 720h 400h T159h
Caséine (ca)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante	Vnat V_0 V_{HT} V_{313c}	2 ans Film frais 720h 400h
Gomme Arabique (ga)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante	Vnat V_0 V_{HT} V_{313c}	2 ans Film frais 720h 400h
Jaune d'œuf (jo)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante	Vnat V_0 V_{HT} V_{313c}	2 ans Film frais 720h 400h
Blanc d'œuf (bo)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante	Vnat V_0 V_{HT} V_{313c}	2 ans Film frais 720h 400h
Œuf entier (oe)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante	Vnat V_0 V_{HT} V_{313c}	2 ans Film frais 720h 400h
Huile de noix (hn)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante pendant 1 an	Vnat V_0 V_{HT} V_{313c} VIr_{296} VIr_{313} VIr_{366}	2 ans Film frais 720h 400h T0, T17h T0, T17h T0, T17h
Huile de lin (hl)	Etalé au pinceau sur lame de verre	Pièce sombre pour Vnat Lumière du jour, température ambiante pendant 1 an	Vnat V_0 V_{HT} VIr_{296} VIr_{313} VIr_{366}	2 ans 1 an 720h T0, T17h T0, T17h, T159h T0, T17h, T159h
Huile de noix + blanc de plomb (hl+bp)	Etalé au pinceau sur lame de verre et sur calcaire	Lumière du jour, température ambiante pendant 1 an	V_0 V_{HT} VIr_{296} VIr_{313} VIr_{366}	1 an 720h T0, T17h T0, T17h T0, T17h
Huile de lin + blanc de plomb (hl+bp)	Etalé au pinceau sur lame de verre et sur calcaire	Lumière du jour, température ambiante pendant 1 an	V_0 V_{HT} VIr_{296} VIr_{313} VIr_{366}	1 an 720h T0, T17h T0, T17h, T159h T0, T17h, T159h
Blanc de plomb (bp)	Déposé sur lame de verre		VIr_{313} VIr_{366}	T0, T17h, T159h T0, T17h, T159h
Recréations de dorures (PM5)	A la mixtion	Température ambiante à l'abri de la lumière pendant 2 ans	V_0 V_{HT} V_{313c}	2 ans 720h 400h
Pour Vnat = 2 ans, lames conservées dans une pièce sombre ; $\mathbf{V_0}$ = notre référence ; $\mathbf{V_{HT}}$ = vieillissement thermo-hygrométrique ; $\mathbf{V_{Ir}}$: vieillissement par irradiation à 296, 313 et 366 nm et $\mathbf{V_{313c}}$: pour vieillissement à la lumière contrôlée (313 nm) en enceinte climatique.				

Tableau 21 : Récapitulatif des échantillons, des traitements subis, de leur préparation et de leur dénomination

Ces échantillons ont été étudiés par spectrofluorimétrie et infrarouge à transformée de Fourier avant et après chaque vieillissement. Les spectres d'émission de fluorescence ont permis d'extrapoler les données spectrale en coordonnées colorimétriques afin de se rapprocher de la couleur de la fluorescence observée sur le terrain par l'œil.

- **Etude pratique sur la fluorescence des liants**

Problématique posée

Au Moyen-âge, les peintures murales étaient parfois agrémentées de rehauts, de décors métalliques, d'incrustations de verre afin de donner plus de volume et de relief, et d'ajouter à la couleur, reflets et brillance. Ces ajouts étaient apposés à sec, à l'aide d'un liant organique, ce qui leur confère une plus grande fragilité. Souvent, ne subsistent que les restes de liants organiques qui ont servi à faire adhérer la feuille métallique et c'est par leur détection qu'il nous est possible de situer aujourd'hui l'emplacement d'une dorure ancienne.

C'est ainsi que des traces de dorure ont été découvertes dans certaines zones de peintures murales grâce à la fluorescence jaune provoquée par un éclairage sous lampe UV.

Sur les peintures murales de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac, des fluorescences jaunes très intenses ont été observées sur les auréoles des personnages importants (fig. 57), notamment celle du Christ. Cette fluorescence a orienté notre échantillonnage et l'analyse des micro-prélèvements a montré la présence d'une ancienne dorure à la feuille d'étain collée grâce à une couche de mixtion composée d'huile de lin et de blanc de plomb.

A la cathédrale Saint-André de Bordeaux, une source UV a permis de détecter également les traces d'une ancienne dorure sur la couronne de la Vierge à l'enfant dans les peintures funéraires d'Arnaud de Puylehaut. La fluorescence était jaune pâle, peu intense. Le prélèvement et les analyses effectuées monteront que la couronne était « dorée » à la feuille d'argent sur une couche de minium et d'huile de lin.



Figure 57 : Fluorescence jaune sur l'auréole d'un des personnages représentés sur les peintures murales de la voûte de l'ancien logis abbatial de Moissac. Cliché CRITT DIAC de Castres.

Cette approche empirique s'est vite révélée insuffisante. Il était nécessaire, pour une étude plus systématique des décors métalliques dans les peintures murales, d'étudier plus précisément le phénomène de fluorescence des liants. En effet, deux principales techniques de dorure sont utilisées : à la détrempe et à la mixtion. Dans le premier cas, le pigment est mêlé à un liant organique de type colle ou gomme arabique qui permet de faire adhérer la feuille métallique. Dans le second cas, on emploie un liant lipidique, comme l'huile de lin, associé à un siccatif comme la litharge (PbO).

Nous avons tenté, dans un premier temps, de déterminer si la couleur de la fluorescence est caractéristique d'un type de liant et si l'observation *in situ* peut donner des indications sur la technique de dorure employée.

Nous verrons que les résultats d'analyse des sites étudiés (Partie 3) montrent que c'est la technique à la mixtion qui est la plus fréquemment rencontrée, avec l'emploi de l'huile de lin mêlée le plus souvent au plomb. Le plomb se présente le plus souvent sous la forme d'un pigment (blanc de plomb, minium…). Nous avons donc cherché, dans un second temps, à étudier l'influence de la dégradation de l'huile de lin sur la fluorescence. L'objectif étant d'observer la dégradation du liant à la lumière et le rôle joué par le blanc de plomb. Cette étude permet également de discuter de la pertinence de la longueur d'onde utilisée pour l'observation (366 nm) *in situ* avec les appareils habituellement employés à cet effet.

Pour l'exploitation des données seront pris en considération la longueur d'onde à l'intensité maximale (λ_{max} à ± 2 nm) et la couleur. La longueur d'onde maximale est un caractère quantifiable, très souvent utilisée pour comparer des spectres de fluorescence entre eux. Les longueurs d'onde correspondant au maximum d'intensité ont été déterminées pour chaque liant, ainsi que le domaine de couleur correspondant.

- **Résultats et discussion**

A - Discrimination de la couleur de la fluorescence des liants

Fluorescence des liants avant les vieillissements

Selon la bibliographie, les huiles sèches ont une longueur d'onde maximale (λ_{max}) supérieure à 500 nm, les protéines et les glucides ont une λ_{max} < 450 nm, ce qui est confirmé par nos résultats obtenus sur les colles protéiniques, la gomme arabique et les huiles séchés naturellement (tabl. 22). Nous avons, en plus, mené notre étude sur de l'œuf. La partie la plus riche en lipides (jaune d'œuf) a une λ_{max} > 500 nm, la plus riche en protéines (blanc d'œuf) est inférieure à 450 nm.

Deux groupes parmi les liants non vieillis se différencient (tabl. 22 et 23) :

- Les liants protéiniques (caséine, colles et blanc d'œuf), la gomme arabique et l'huile de noix ont une émission de fluorescence dans le bleu-pourpré, avec une longueur d'onde comprise entre 430 et 456 nm. L'œuf entier peut également être placé dans ce groupe, avec une longueur d'onde maximale d'émission à 423 nm, dans le domaine du violet.

- L'huile de lin et le jaune d'œuf ont une λ_{max} supérieure à 500 nm, c'est à dire dans le domaine du vert et vert-jaune.

	Liants	λmax (bibliographie) en nm		λmax (nm) mesurée, Vnat
Lipides	*Huile de lin*	540 (Chryssoulakis *et al,* 1989 ; Larson *et al*., 1991)		545
	Huile de noix			526
	Jaune d'œuf	520 (Gaspard *et al*., 2008)		555
Protéines	*Blanc d'œuf*	*420-440* (Nevin *et al*., 2006 ; 2007 ; 2008)		*433*
	Colles protéiniques	*400-475* (Chryssoulakis *et al*, 1989 ; Nevin *et al.,* 2006 ; 2007 ; 2008)	*Colle d'os*	*435*
			Colle de nerf en grains	*436*
	Caséine	*435* (Larson *et al.,* 1991 ; Nevin *et al.*, 2006)		*456*
Glucides	*Gomme arabique*	*451* (Larson *et al.,* 1991)		*439*

Tableau 22 : Longueur d'onde maximale d'émission donnée par les analyses de fluorimétrie sur les liants purs. On constate que la longueur d'onde d'émission maximale pour les lipides est supérieure à 500 nm et pour les protéines, inférieure à 450 nm pour les échantillons vieillis naturellement pendant 2 années.

	L*	a*	b*
Lipides			
Huile de lin	93,2	29,7	28,1
Huile de noix	88,5	37,2	7,5
Jaune d'œuf	85,9	44,0	60,3
Mélange			
Œuf entier	51,4	-0,2	-55,0
Protéines			
Blanc d'œuf	50,7	-30,7	-65,8
Colle d'os	62,8	-37,9	-56,8
Colle de nerf	57,8	-2,5	-62,7
Caséine	48,6	-1,3	-45,5

Tableau 23 : Coordonnées chromatiques déterminées à partir du spectre de fluorescence UV des différents liants purs.

L'émission de fluorescence du jaune d'œuf est connue et due à la présence des acides aminés aromatiques des protéines, des phospholipides et des produits dérivés. Les protéines contiennent trois acides aminés qui contribuent à la fluorescence : la tyrosine, la phénylalanine et le tryptophane. L'observation de l'émission de fluorescence du jaune d'œuf excité à 436 nm montre, par exemple, un maximum de fluorescence entre 520 et 570 nm (Gaspard *et al*., 2008). Dans notre étude, le jaune d'œuf excité à 366 nm montre un maximum d'émission de fluorescence centré à 555 nm, ce qui va dans le même sens que la bibliographie (fig. 58).

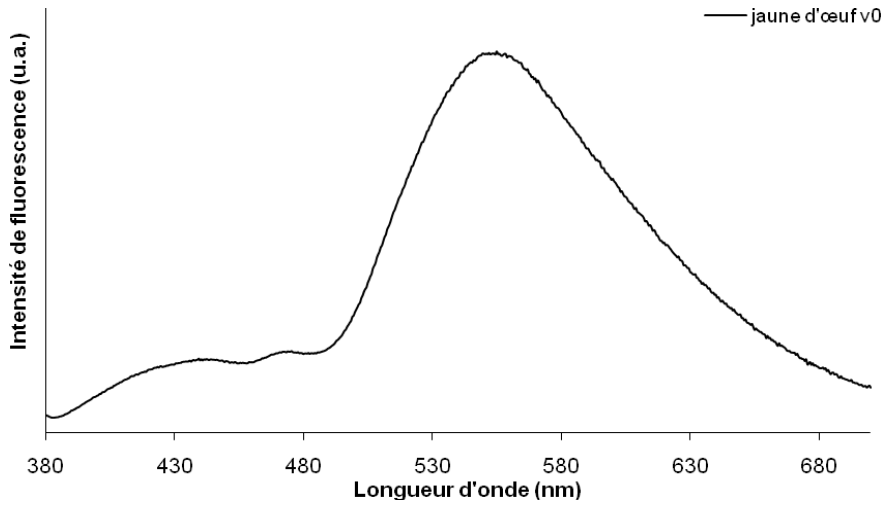


Figure 58 : Spectre d'émission de fluorescence du jaune d'œuf vieilli naturellement. Le maximum de fluorescence est centré vers 555 nm.

Nous avons constaté cependant que pour ce dernier, l'épaisseur du film a une influence sur l'intensité relative des différentes bandes du spectre (Castillejo *et al.,* 2002). Le nombre de familles de fluorophores, la provenance et la fraicheur des œufs sont autant d'indices à prendre en compte. Une étude plus poussée serait nécessaire pour mieux comprendre les différences entre nos résultats et ceux présentés dans les études antérieures.

La fluorimétrie est donc un moyen fiable de discriminer les grandes familles de liants. Les protéines et les lipides n'ont pas la même allure de spectre d'émission de fluorescence et leurs longueurs d'onde maximales sont différentes.

Exploitation des coordonnées chromatiques

Les données chromatiques semblent plus appropriées que la longueur d'onde pour définir ce que l'on voit visuellement sur le terrain notamment et permet de donner la gamme chromatique de la fluorescence. A l'intérieur de ces diagrammes, les échantillons se distinguent par une valeur de b* positive (jaune) ou négative (bleu), a* étant toujours négative (vert).

Si l'on transpose les spectres d'émission de fluorimétrie en coordonnées chromatiques L*a*b*, deux grandes familles se distinguent : les huiles (dans le quart jaune vert) et les protéines (dans le quart vert bleu) (fig. 59).

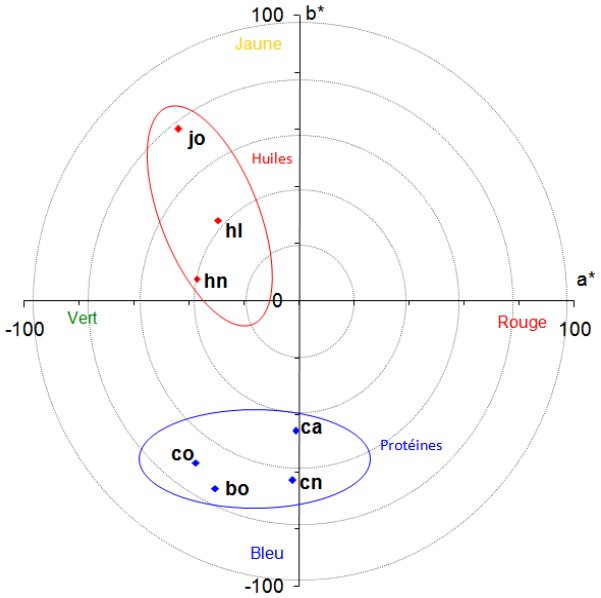


Figure 59 : Diagramme de chromaticité des longueurs d'ondes maximales des différents liants étudiés. Les huiles (jo : jaune d'œuf ; hl : huile de lin ; hn : huile de noix) fluorescent avec une λmax dans le jaune-vert. Les protéines (ca : caséine ; cn : colle de nerf ; co : colle d'os ; bo : blanc d'œuf) avec une λmax dans le bleu.

Influence de la dégradation des liants sur leur fluorescence après les vieillissements

Protéines

Si l'on considère les échantillons vieillis naturellement, les vieillissements ont un effet négligeable pour les colles et la gomme arabique, la λ_{max} ne variant pas de plus de 20 nm (tabl. 24). Pour le blanc d'œuf, l'œuf et la caséine, on note un déplacement de la longueur d'onde maximale vers les grandes longueurs d'onde et un élargissement de la bande d'émission pour certains protocoles de vieillissement. Pour tous ces liants, la longueur d'onde maximale est toujours inférieure à 500 nm, et comprise dans les domaines du bleu pourpré au bleu-vert.

Pour les échantillons frais, la longueur d'onde maximale d'émission est plus petite, notamment pour la colle d'os et la caséine. Ces résultats sont logiques puisque les liants précédents ont déjà 2 ans d'âge. Dans tous les cas, on observe une augmentation de λ_{max} d'émission pour les protéines. C'est le vieillissement à la lumière qui semble avoir le plus d'effet sur la dégradation des protéines ce qui rejoint les observations faites à travers la bibliographie (Rabotyagova *et al*., 2008). On mesure, par exemple, un décalage de 40 nm pour le blanc d'œuf vers les grandes longueurs d'onde. La caséine se distingue et enregistre les plus forts déplacements de la longueur d'onde maximale. De plus c'est le vieillissement thermo-hygrométrique qui dégrade le plus la caséine et donne un déplacement de 66 nm.

Lipides

Que ce soit pour les échantillons vieillis naturellement ou frais, on observe un déplacement de λ_{max} vers les courtes longueurs d'onde (jusqu'à 140 nm pour le jaune d'œuf vieilli naturellement à la température et humidité relative). La régression des λ_{max} est plus importante pour les lames vieillies naturellement, conservées dans le noir. L'exposition à des conditions thermo-hygrométriques et de lumière entrainent des modifications importantes et perturbent la dégradation naturelle des liants de nature lipidique (tabl. 24).

Ces résultats s'expliquent par les phénomènes d'oxydation de l'huile. Nous verrons plus loin que les conditions de stockage (lumière, noir) influencent le déplacement de λ_{max}. De plus, ces conditions de stockage, liées aux délais d'analyses par fluorimétrie et le déplacement des échantillons peuvent expliquer également cette diminution de λ_{max}. La technique de fluorimétrie semble très sensible et met en évidence des différences qui peuvent s'expliquer par la manipulation des échantillons, leur mode de conservation, leur mise au jour ou au noir…

	Vieillis naturellement (Vnat)	**Non vieillis (V_0)**	**Vieillis T, HR (V_{HT})**	**Vieillis lumière (V_{313c})**
Lipides				
Huile de lin	545	516	466	511
Huile de noix	526	454	452	-
Jaune d'œuf	555	543	415	487
Protéines				
Blanc d'œuf	433	430	434	470
Colle d'os	435	453	450	459
Colle de nerf	436	434	434	451
Caséine	456	430	496	469
Glucides				
Gomme arabique	439	456	450	-

Tableau 24 : Longueurs d'onde maximales de fluorescence des liants vieillis naturellement (Vnat), des liants frais (V_0), vieillis à la température et humidité relative (V_{HT}) et à la lumière UV (V_{313c}). Pour l'huile de noix et la gomme arabique, la quantité de matière était trop minime pour obtenir un spectre.

Coordonnées chromatiques

Le vieillissement à la lumière produit le plus d'effet sur le déplacement de la longueur d'onde maximale ainsi que sur la couleur (tabl. 25). Le vieillissement thermo-hygrométrique semble avoir peu d'effets. L* n'a pas été pris en compte car il est fonction de l'épaisseur du film de colle. Celui-ci n'était pas constant et uniforme entre les éprouvettes. Les coordonnées chromatiques a* et b* sont en relation avec la couleur de l'émission de fluorescence observée (donc avec les données de l'imagerie). Ce sont ces paramètres que nous avons choisi d'exploiter.

La tendance générale montre un déplacement des coordonnées chromatiques après vieillissement. La colle d'os semble moins sensible à ces types de vieillissement. La caséine est la protéine qui subit le plus d'évolution. La fluorescence émise dans l'espace chromatique du bleu des protéines tend vers le vert après vieillissement accéléré (fig. 60).

	V_0			V_{HT}			V_{313c}		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Colle d'os	62,8	-37,9	-56,8	61,7	-36,5	-58,3	67,0	-38,4	-49,5
Colle de nerfs	57,8	-2,5	-62,7	61,6	-6,6	-57,6	68,5	-18,4	-48,6
Caséine	48,6	-1,3	-45,5	84,2	35,9	20,0	77,8	-35,3	-32,4

Tableau 25 : Coordonnées chromatiques déterminés à partir du spectre de fluorescence UV de trois protéines (colle d'os, colle de nerf et caséine) témoins, vieillies par température et humidité relative et à la lumière.

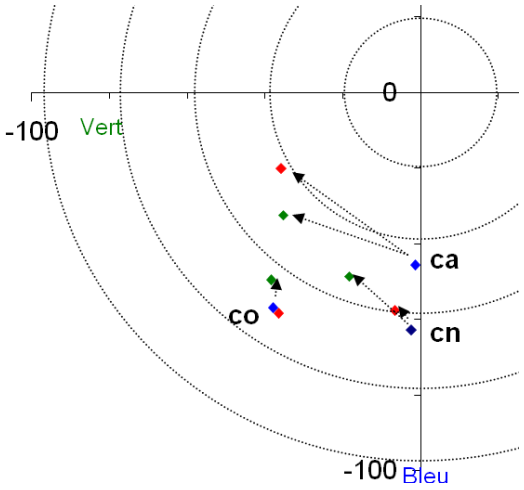


Figure 60 : Diagramme chromatique montrant l'évolution de la longueur d'onde maximale après vieillissement. On note un léger déplacement des longueurs d'ondes maximales des protéines (ca : caséine ; cn : colle de nerf ; co : colle d'os) du bleu vers le vert (effet bathochrome). Ceci est encore plus marquant au vieillissement à la lumière.

Il semble que les protocoles de vieillissement, et donc les facteurs environnementaux que l'on fait varier, favorisent plus ou moins la fluorescence de l'un ou de l'autre des composés fluorescents. L'influence de l'épaisseur des films ne doit pas non plus être négligée[72].

On n'observe pas d'effet significatif du vieillissement thermo-hygrométrique sur la longueur d'onde maximale de l'émission de fluorescence des protéines, sauf peut-être un léger décalage lorsqu'elles ont été soumises au vieillissement à la lumière (fig. 61).

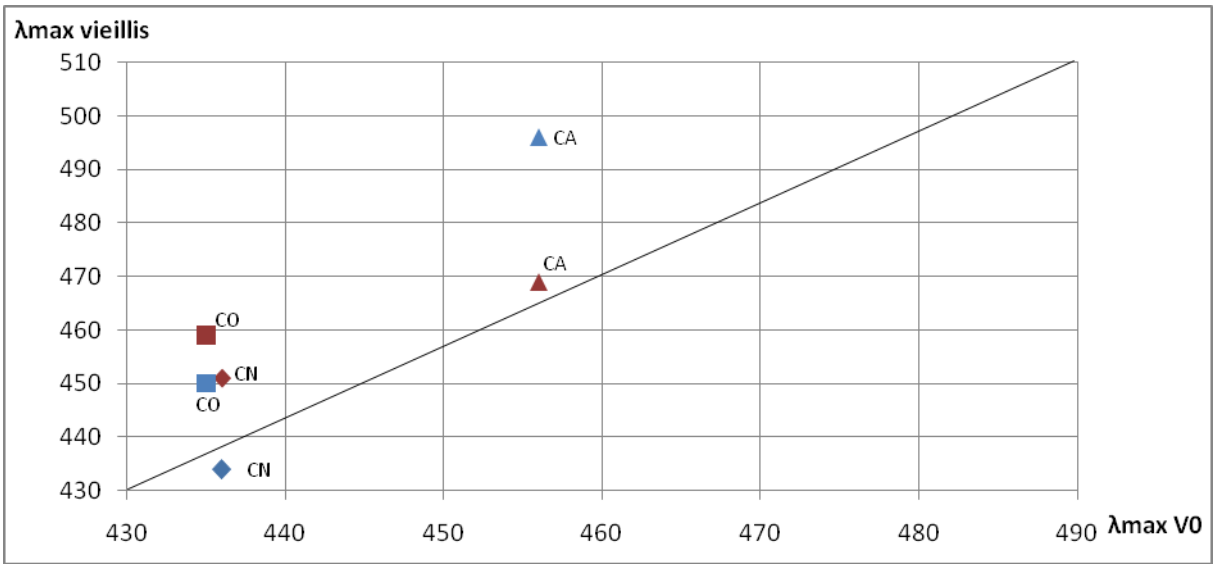


Figure 61 : Graphique représentant l'influence du vieillissement accéléré (thermique en bleu et à la lumière en rouge) sur la longueur d'onde maximale de trois liants protéiniques (colle de nerf : CN ; colle d'os : CO et caséine : CA). Au dessus de la diagonale, la longueur d'onde maximale augmente après le vieillissement.

[72] Donnée non prise en compte dans cette étude.

En ce qui concerne les huiles, selon la bibliographie, on s'attend à des modifications qui ont, du reste, été constatées par FTIR (avec la disparition des bandes C-H, ce qui correspond à une réticulation[73]). Les vieillissements artificiels notamment devraient provoquer un déplacement de la longueur d'onde maximale vers des valeurs plus élevées (effet bathochrome). Dans cette expérience, nous avons observé au contraire, un déplacement vers les courtes longueurs d'onde. Ce phénomène s'explique par les conditions de rangement, le transport et les délais entre la sortie de l'enceinte de vieillissement et les analyses. Certaines lames de verre recouvertes des liants ont été sorties du noir après 2 ans puis mise dans l'enceinte à Bordeaux puis à Marseille ; celles avec les liants frais ont été mises à sécher à la lumière du jour ; les deux types de vieillissement n'ont pas duré le même temps mais pour plus de facilité les analyses ont été réalisées en même temps donc certaines lames sont restées dans des boites, dans le noir avant d'être étudiées par spectrofluorimétrie. On constate que ces paramètres influencent notablement la dégradation des liants. Les liants employés dans les peintures subissent également des changements de température, d'humidité relative et de lumière mais de manière moins drastique que les vieillissements appliqués dans cette étude. Cela entraîne, à terme, une dégradation irréversible de ces liants. Ce même type d'observation a été faite par René de la Rie en exposant un film d'huile de lin à la lumière puis placé dans l'obscurité puis remis à la lumière. Il a démontré que l'huile, qui se dégrade, jaunit (déplacement λ_{max} vers les grandes longueurs d'onde) mais redevient incolore lorsqu'elle est placée à la lumière (effet inverse). Ce phénomène est possible jusqu'à ce que la dégradation soit irréversible (De la Rie, 1982). (Nous reviendrons sur ce phénomène, cf II, 3, b).

Vieillissement des liants : spectrométrie infrarouge

Pour l'ensemble des liants, frais et vieillis, des spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés, dans le but d'étudier leur dégradation.

Sur les spectres des colles notamment, on observe des changements sur les bandes vers 3290-3270 cm^{-1} (νN-H), et celles vers 1540-1530 cm^{-1} (δN-H et νC-N). Ces bandes sont caractéristiques du collagène. Le décalage de ces bandes semble indiquer une dénaturation plus poussée du collagène et de ses dérivés, en particulier une désorganisation de leur structure (Rabotyagova *et al.*, 2008 ; Wisniewski *et al.,* 2007).

En ce qui concerne l'huile de lin, on note des changements sur les bandes vers 2950-2850 cm^{-1} (νC-H) et vers 1750-1720 cm^{-1} (νC=O). La diminution d'intensité des bandes de vibration νC-H corrélée au décalage de la bande de vibration νC=O de 1740 cm^{-1} environ à 1720 cm^{-1}, (fig. 62 ; tabl. 20, p. 153) nous indique que des phénomènes d'oxydation importants ce sont produits, avec sans doute l'apparition de nouveaux groupements carbonyles (C=O) et une disparition progressive des liaisons ester (Mallégol *et al*., 2000).

[73] Phénomène d'oxydation des acides gras insaturés d'une huile siccative conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel.

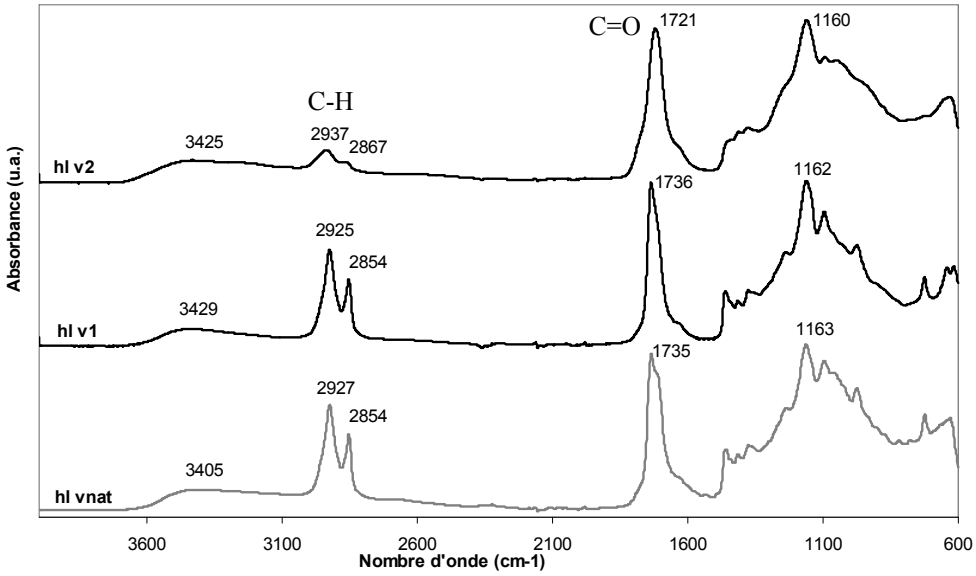


Figure 62 : Spectres infrarouge de l'huile de lin, échantillon de référence (V_0) et échantillons vieillis (V_{nat}, V_{HT}, V_{313e}). On note des changements sur les bandes (νC-H) vers 2950-2850 cm^{-1} et vers 1750-1720 cm^{-1} (νC=O). La diminution d'intensité des νC-H corrélée au décalage de la bande de vibration νC=O de 1740 cm^{-1} environ à 1720 cm^{-1}, indiquent des phénomènes d'oxydation.

L'observation sous UV permet, dans certains cas, de situer les zones où un décor métallique, aujourd'hui disparu ou altéré, a pu exister. La fluorescence est spécifique à la famille chimique du liant qui est, elle-même, caractéristique de la technique. Ceci a été vérifié par spectrofluorimétrie.

L'examen *in situ* à l'aide d'une caméra multi spectrale, les observations sous microscope optique et sous UV de coupes stratigraphiques et l'analyse par spectrofluorimétrie apportent donc des informations complémentaires entre elles et vont dans le même sens. Après vieillissement, les liants voient leur longueur d'onde maximale d'émission augmenter. Pour l'huile, le vieillissement à la lumière accélère le processus d'oxydation et a le plus d'effet.

Des vieillissements plus longs peuvent être envisagés afin d'approfondir l'étude de la fluorescence et de la dégradation des liants, notamment pour les huiles. L'étude de mélanges, de l'association de liants à différents pigments (blanc de plomb, ocre rouge, cinabre, azurite) est également une piste à exploiter car on suppose que le pigment a un rôle non négligeable dans la florescence observée.

L'étude de la fluorescence moléculaire de liants frais et de liants vieillis nous a permis de déterminer des groupes de liants, en prenant en compte la longueur d'onde maximale d'une part, et les coordonnées chromatiques a* et b* d'autre part. L'une comme l'autre permettent d'observer les variations de fluorescence de façon simple et efficace. Les diagrammes de chromaticité, toutefois, rendent compte de l'ensemble des spectres, ils sont donc plus pertinents que la longueur d'onde maximale pour comparer les domaines chromatiques de la fluorescence (bleu-vert pour les protéines, œuf et gomme arabique $\lambda<450$ nm ; vert-jaune pour les huiles $\lambda>520$ nm).

B - Dégradation de la couche de mixtion (huile + blanc de plomb)

Comme nous le verrons, sur les sites étudiés, seule la technique de la mixtion a été détectée pour l'application des feuilles métalliques. La colle est préférée pour les couches supports. Nous avons choisi ici, d'axer notre étude sur les huiles et notamment l'huile de lin, très usitée à l'époque médiévale. Nous nous sommes intéressés également au rôle que joue le plomb dans son association avec l'huile de lin sous forme de pigment. Notre choix s'est porté sur le blanc de plomb, très fréquemment rencontré dans l'analyse des micro-prélèvements de sites.

Les analyses ont été réalisées sur une huile de noix, une huile de lin seule ou mêlée à du blanc de plomb déposée au pinceau sur des lames de verre en essayant d'obtenir un film uniforme ainsi que sur une colle de nerf. De l'huile de lin + blanc de plomb a également été appliqué sur un support calcaire. Ces échantillons sont restés à sécher près d'une année à lumière du jour et à température ambiante. Le blanc de plomb a aussi été étudié seul (tabl. 21).
Des recréations de dorures selon les techniques anciennes et en fonction des stratigraphies que l'on trouve dans la réalité ont été réalisées par une restauratrice[74]. La feuille d'or a été appliquée selon la technique de la mixtion (mélange d'huile de lin et de blanc de plomb) sur une couche d'ocre rouge réalisée sur un enduit à fresque (*arricio* et *intonaco*).

Les trois types de vieillissements décrits plus haut ont été appliqués sur ces échantillons (irradiations UV (VIr) ; exposition aux rayonnements UV contrôlés en enceinte climatique (V_{313c}) ; vieillissement hygrothermique (V_{HT}) en chambre climatique).

Seront présentés ici les résultats obtenus pour l'huile de lin et l'huile de lin + blanc de plomb afin de s'approcher au plus près des résultats obtenus *in situ*. Mais les mêmes protocoles de vieillissements et d'analyses ont été appliqués à l'huile de noix, l'huile de noix + blanc de plomb et la colle de nerf. Ces échantillons ont été analysés avant et après vieillissement par spectrofluorimétrie, infrarouge à transformée de Fourier et spectrométrie UV-Visible[75].

[74] Nous remercions Antoinette Sinigaglia de l'entreprise SINOPIA pour ses recréations de dorures.
[75] Le spectre d'absorption a été réalisé pour l'huile de lin déposée et la colle de nerf sur une lame de quartz avec un spectrophotomètre Hewlett Packard 8452A.

Résultats et discussions

Choix de la longueur d'onde excitatrice

L'huile de lin utilisée pour nos échantillons présente à l'état initial T_0, un spectre d'absorption avec trois maximums à 273, 286 et 326 nm (fig. 63).

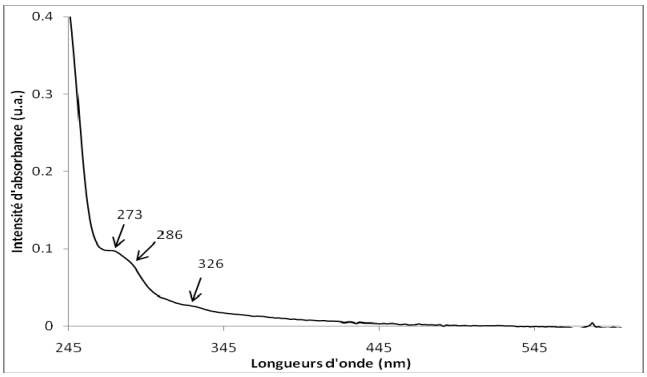


Figure 63 : Spectre d'absorption de l'huile de lin. Trois maxima d'absorption sont visibles à 273, 286 et 326 nm.

L'étude par spectrofluorimétrie a été réalisée en excitant à ces différentes longueurs d'onde ainsi qu'à 254, 313 et 366 nm très souvent mentionnées dans les données bibliographiques (Larson *et al*., 1991 ; Karoui *et al*., 2006 ; De la Rie, 1982) et qui correspondent aux raies de la lampe mercure.

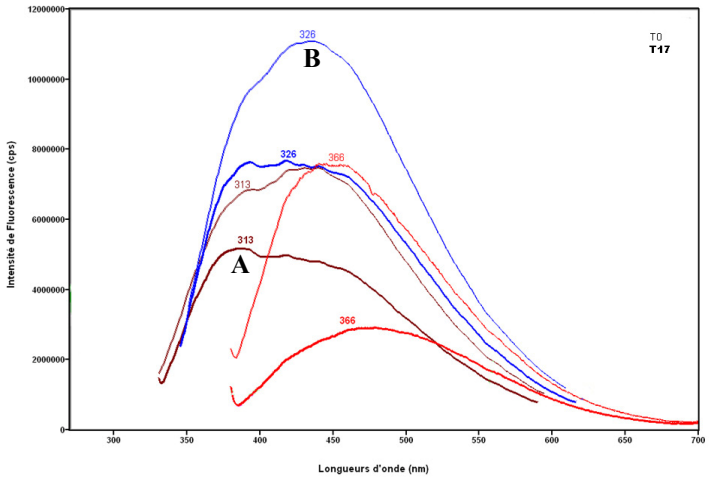


Figure 64 : Spectres d'émission aux λex 313, 326 et 366 nm avant et après irradiation à 366 nm (VIr366) de 17h (T_{17}). Deux familles de fluorophores sont présentes, une (A) centre vers 380 nm et une autre (B) vers 430 nm.

Pour les longueurs d'onde d'excitation (λ_{ex}) à 254, 273 et 286 nm, les résultats sont peu significatifs (fluorescence très faible).

Pour les longueurs d'onde excitatrices à 313, 326 et 366 nm, l'intensité de fluorescence est beaucoup plus importante et l'enveloppe spectrale couvre le domaine 350-600 nm (fig. 64). Mathieu Thoury (en 2006) a montré également que les longueurs d'onde excitatrices les plus intéressantes pour l'étude des vernis sont comprises entre 300 et 366 nm.

Les longueurs d'onde excitatrices à 313 et 326 nm permettent de mettre en évidence deux familles de fluorophores : la première centrée vers 380 nm (A) et l'autre vers 430 nm (B).

La longueur d'onde excitatrice 366 nm permet de suivre la fluorescence émise dans le domaine du visible (400-600 nm) et, par souci de comparaison entre les résultats de laboratoire et ceux observés *in situ*, avec l'œil comme détecteur, elle a été choisie pour l'ensemble de notre étude et pour tous les résultats présentés ci-après.

Vieillissement par irradiation

Fluorescence de l'huile de lin avant et après vieillissement pour une irradiation à 366 nm.

Trois séries d'irradiation ont été réalisées sur l'huile de lin déposée sur lames de verre un an auparavant, puis gardées à la lumière du jour et à température ambiante (T_0) (tabl. 21).
Les couches d'huile n'étaient pas vraiment uniformes, ni encore sèches.
Pour chaque série d'irradiation, le même protocole a été respecté : étude complète par fluorescence à T_0 (avant vieillissement), T_{17} (au bout de 17h d'irradiation) et T_{159} (159h de vieillissement) (tabl. 21), accompagnée d'un suivi de l'intensité de fluorescence et de l'évolution de l'enveloppe spectrale en fonction du temps. Dans un premier temps, au vu des tests expérimentaux (réalisés sur l'huile de lin à 313 nm), nous avons arrêté l'irradiation à dix sept heures. Cela correspond à la baisse de l'intensité et la stagnation de la longueur d'onde maximale. Par la suite, afin de voir l'évolution de la dégradation du liant, nous avons pour l'huile de lin, l'huile de lin + blanc de plomb, la colle de nerf et le blanc de plomb seul, poursuivi l'irradiation à 159h.

Après irradiation à 366 nm, l'intensité de fluorescence diminue progressivement en fonction du temps d'irradiation et le maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde (de 444 nm pour T_0 à 480 nm pour T_{159}) (fig. 65).

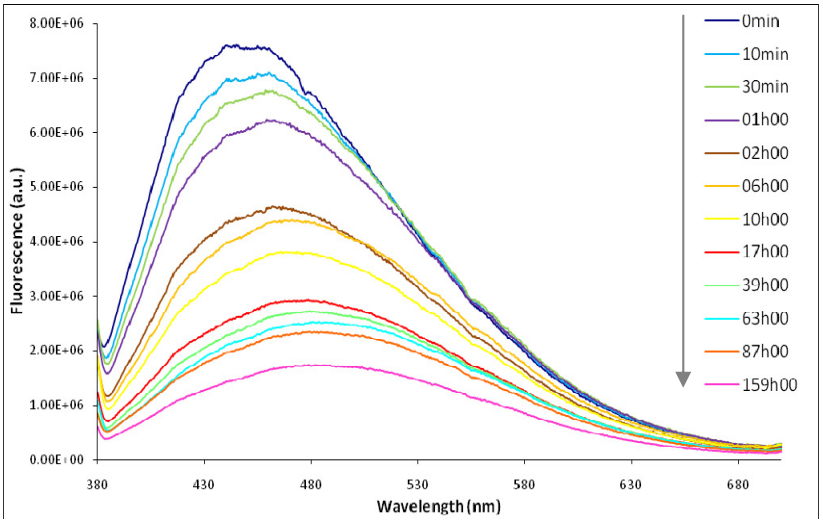


Figure 65 : Spectres d'émission de l'huile de lin vieillie à différents temps sous l'irradiation à 366nm (0 à 159 heures).

Les irradiations à 296 nm et 313 nm provoquent également des variations d'intensité et une évolution spectrale mais dans des proportions moindres. La normalisation en intensité des spectres à T_0 et T_{17} montre que, à T_0, les trois lames ont sensiblement la même signature spectrale. Les spectres sont pratiquement superposés (fig. 66).

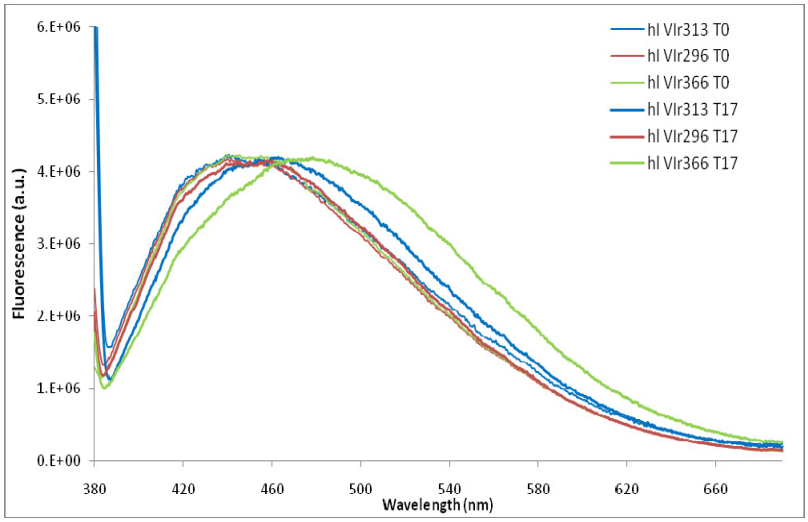


Figure 66 : Spectres d'émission normalisés de l'huile de lin avant et après des irradiations à 313, 296 et 366 nm à T_0, T_{17} et T_{159}.

Dix sept heures d'irradiation à 296 nm ne provoquent pas ou très peu de déplacement du spectre. En revanche, l'irradiation à 313 nm entraine un déplacement vers les grandes longueurs d'onde mais moins important que pour l'irradiation à 366 nm. Contrairement au résultat obtenu pour l'irradiation à 366 nm, le déplacement spectral obtenu pour l'irradiation à 313 nm s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de fluorescence dans le domaine 450 - 550 nm et non d'une diminution.

Les spectres d'excitation de fluorescence enregistrés pour les longueurs d'onde d'observation 450 nm et 520 nm permettent d'expliquer cette évolution spectrale (fig. 67).

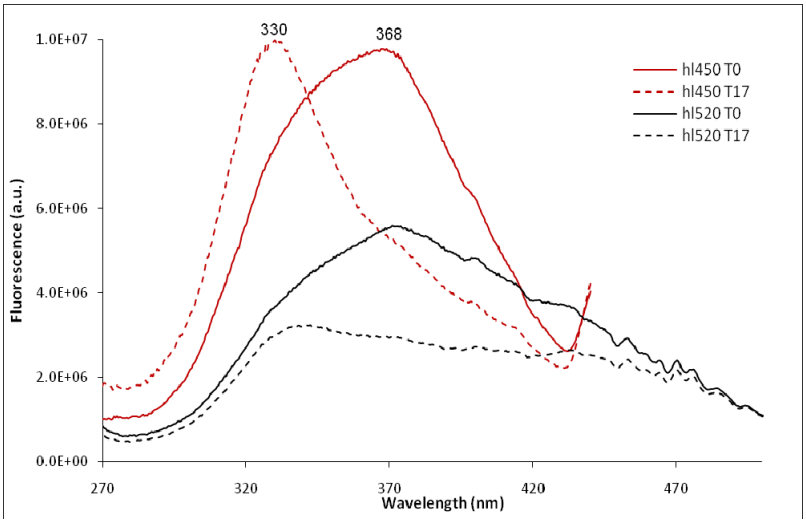


Figure 67 : Spectre d'excitation de l'huile de lin avant et après une irradiation à 366 nm (λ_{ob} : 450 et 520 nm)

Avant irradiation (T_0), les spectres présentent un maximum vers 368 nm qui correspond au domaine d'absorption des composés polyinsaturés comportant des doubles liaisons de type acides linoléiques.
Après 17h de vieillissement (T_{17}) et encore plus après 159 heures d'irradiation (T_{159}), ce maximum disparait en faveur d'un maximum vers 330 nm. Tout se passe comme si les composés polyinsaturés

s'étaient transformés en composés plus petits qui absorbent dans les UV, hypothèse soutenue par l'augmentation de la fluorescence dans la région 350 - 400 nm, pour λ_{ex} 313 et 326 nm après irradiation (fig. 64), ce qui est en accord avec la bibliographie (Mallégol *et al*., 2001a).

En un an, les échantillons ont vieilli « naturellement » et il y a eu formation d'hydro peroxydes. Lors de l'irradiation, dans le noir, en présence d'air et à une température ambiante voisine de 25°C, le phénomène de photo oxydation amplifie la décomposition des peroxydes, d'où la diminution de l'absorbance vers 368 nm et les radicaux formés absorbent vers les longueurs d'onde plus courtes, ici vers 330 nm (résultat conforté par l'augmentation de l'intensité de fluorescence (A) au détriment de l'intensité de fluorescence (B) pour λ_{ex} 313 nm et 326 nm) (fig. 64).
Les spectres d'excitation obtenus en observant à 520 nm mettent également en évidence une augmentation d'intensité dans la région supérieure à 400 nm ce qui explique l'élargissement du spectre d'émission vers les grandes longueurs d'onde et ce qui correspond à la formation de composés qui fluorescent vers le jaune.

Deux phénomènes se sont donc passés simultanément : formation de petits composés qui absorbent dans l'UV (max à 330 nm) et formation de composés qui absorbent dans le bleu ($\lambda > 400$ nm) et émettent dans le jaune. Ces résultats sont en accord avec ceux rencontrés dans la bibliographie (Mallégol *et al*., 2001a).

Ces phénomènes peuvent s'inverser en fonction des processus d'altération de l'huile. En effet, l'action de la lumière sur le processus de vieillissement d'une huile siccative est complexe. On constate tout d'abord qu'un film d'huile de lin laissé à la lumière sèche plus rapidement et jaunit. Cependant, on a observé qu'un film placé à la lumière puis ensuite placé à l'obscurité continue de jaunir, mais redevient incolore lorsqu'il est à nouveau exposé à la lumière (De la Rie, 1982). Le même phénomène semble avoir été observé sur des tableaux, qui s'assombrissent lorsqu'on les place dans l'obscurité puis paraissent retrouver leur teinte d'origine lorsqu'ils sont exposés à la lumière (Masschelein-Kleiner, 1992).
Parallèlement à ces observations, des vieillissements accélérés ont été réalisés afin d'étudier le jaunissement. Ils ont permis de montrer que le jaunissement est corrélé à une augmentation de l'absorbance de l'huile dans le domaine de 300 à 400 nm et une augmentation de l'intensité de fluorescence vers 500 nm. Au contraire, le blanchiment qui intervient suite à des temps longs d'exposition à la lumière, est accompagné d'une diminution de l'absorbance en dessous de 400 nm (Mallégol *et al.*, 2001a). Il est généralement admis que le jaunissement est du à l'apparition de composés photo-instables, en particulier des polycétones conjuguées, au cours de l'oxydation. Une hypothèse plus récente propose que l'oxydation des impuretés contenues dans les huiles puisse participer dans un deuxième temps au jaunissement (Mallégol *et al.*, 2001a).

De manière générale, ce qu'on appelle vieillissement pour une huile est en réalité une suite de phénomènes d'oxydation et d'auto-oxydation que l'on décrit généralement en plusieurs étapes. Il s'agit dans un premier temps de phénomènes d'auto-oxydation qui mènent au séchage de l'huile par réticulation (Lazzari, Chiantore, 1999). On parle également de siccativation.

Effet de l'ajout de blanc de plomb

Etude du blanc de plomb :

Le blanc de plomb est le principal pigment utilisé jusqu'à la moitié du XIXe siècle, tant pour les peintures que pour les dorures car il s'associe avec une grande variété de liants, en particulier avec une huile siccative comme l'huile de lin.
Ce pigment offre un indice de réfraction élevé et son pouvoir couvrant est donc important. Les couches de liant mélangé au blanc de plomb sont donc plus régulières et le séchage en est facilité et plus rapide. Le blanc de plomb n'est pas affecté par la lumière, cependant il peut noircir en présence de traces de sulfure d'hydrogène présent dans l'atmosphère.
Pour comprendre son impact sur la fluorescence du liant, une lame de verre avec du blanc de plomb a été irradiée 17h à 366 nm dans les mêmes conditions que les lames d'huile de lin et d'huile de lin + blanc de plomb.
Avant irradiation, sa fluorescence est très faible, voire négligeable mais après 17h d'irradiation le blanc de plomb présente une importante fluorescence dans le domaine du visible (400 - 600 nm) et son spectre d'excitation de fluorescence couvre le domaine des ultraviolets (fig. 68).

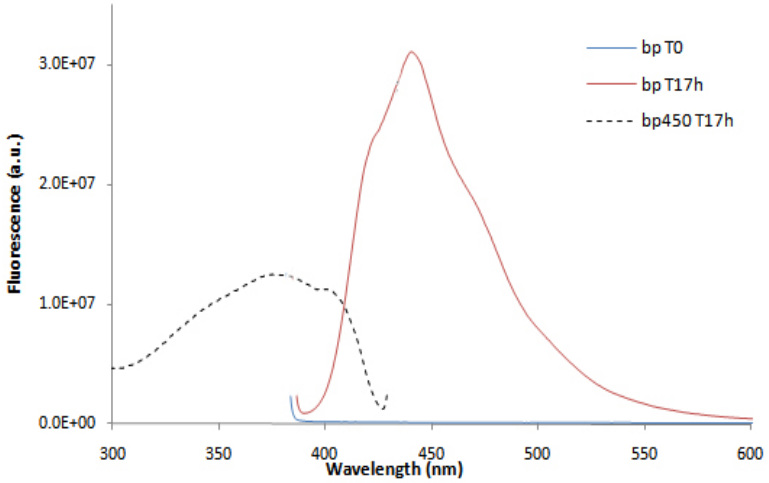


Figure 68 : Spectres d'émission et d'excitation du blanc de plomb avant et après une irradiation de 17h à 366 nm.

Le blanc de plomb est considéré comme un blanc fluorescent qui absorbe les UV et émet dans le visible, il donne une grande luminosité au support. Après irradiation sous 366 nm, la couche de pigment sur la lame de verre est légèrement jaune mais après irradiation sous 313 nm, elle est brune.

Etude de l'huile de lin + blanc de plomb avant et après irradiation à 366nm :

L'étude d'une lame d'huile de lin mêlée au blanc de plomb, avant et après irradiation à 366 nm, permet de confirmer certaines observations faites sur le terrain.
Le signal de fluorescence est plus intense que pour l'huile de lin seule et le phénomène de jaunissement est accéléré.
Avant irradiation (T_0), la lame vieillie naturellement depuis un an présente une importante fluorescence par rapport à la lame avec l'huile de lin seule (fig. 69). La réponse spectrale est

globalement la même avec un très léger élargissement vers les grandes longueurs d'onde à partir de 500 nm (fig. 70).

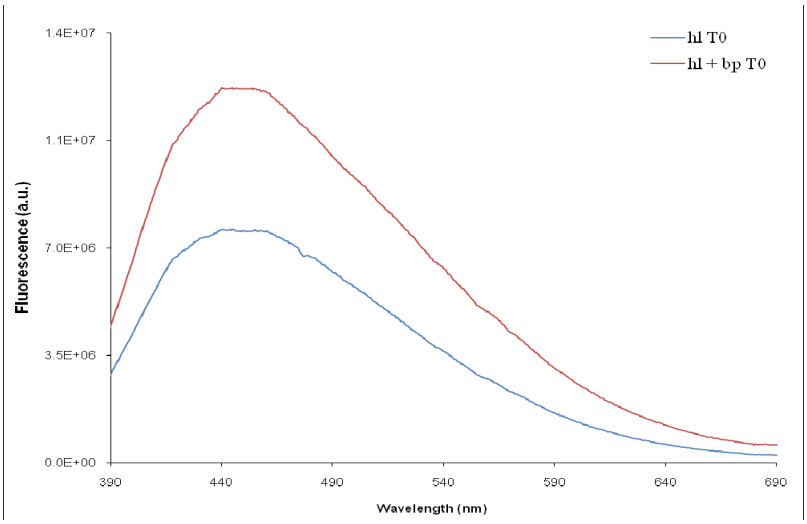


Figure 69 : Spectres d'émission de l'huile de lin et de l'huile de lin mêlée au blanc de plomb avant toute irradiation (T_0).

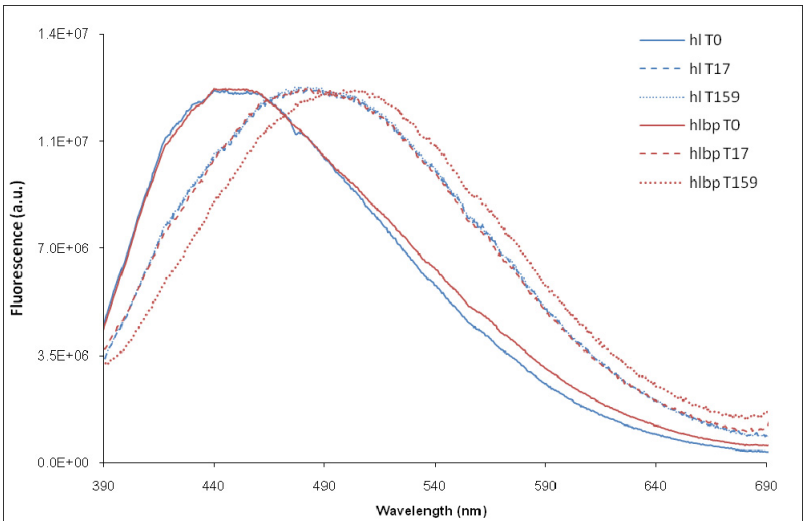


Figure 70 : Spectres d'émission normalisés de l'huile de lin et de l'huile de lin + blanc de plomb avant (T0) et après une irradiation à 366 nm de 17h et 159h (T_{17} et T_{159}).

Comme pour l'huile seule, au cours du temps d'irradiation à 366 nm, l'intensité de fluorescence diminue progressivement et le spectre se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Ce déplacement est toujours plus important que pour l'huile seule ; le maximum du spectre à 444 nm pour T_0 passe successivement à 484 nm pour T_{17} puis 500 nm pour T_{159}.

Ce résultat confirme que la présence du blanc de plomb amplifie le phénomène de jaunissement. Le spectre de l'huile de lin + blanc de plomb après 17h d'irradiation est le même que celui de l'huile seule après 159h d'irradiation (fig. 70).

Les spectres d'excitation de fluorescence confirment que les composés formés sont les mêmes que pour l'huile de lin seule. C'est la rapidité du phénomène qui est en cause : le film est plus mince, plus régulier et sèche plus rapidement.

L'augmentation de fluorescence est liée à la fluorescence du blanc de plomb. L'effet bathochrome est plus important vers les grandes longueurs d'onde. Il est lié à la rapidité de séchage du film. En séchant, la structure du film devient de plus en plus imperméable à l'oxygène. Le blanc de plomb accélère le séchage de l'huile, augmente la cohésion de ses molécules et amplifie la formation de composés fluorescents. Les réactions de photo-oxydation deviennent négligeables, seuls les contaminants sont photodégradables et se transforment en composés qui fluorescent dans le jaune.

Des produits dérivés du processus de dégradation apparaissent avec, peut-être, une réaction entre les fonctions carboxyliques de l'huile et les carboxyliques métalliques (Matteini *et al.*, 2009). Ces hypothèses rejoignent celles de De la Rie (1982) qui avait montré l'influence du blanc de plomb sur l'intensification de la fluorescence de l'huile de lin. Pour expliquer ce phénomène, il suggère deux mécanismes. Soit le plomb accélère le processus de séchage et de nouvelles fluorescences apparaissent dues aux produits de dégradation formés ; soit le métal influence la luminescence des produits d'altération par la formation de complexes.
Par comparaison avec les fluorescences observées sur le terrain, la présence de blanc de plomb peut expliquer la forte intensité de la fluorescence. Si celle-ci est jaune, la présence d'un liant lipidique est l'hypothèse la plus probable.

Différents facteurs influent sur le vieillissement d'une huile. L'augmentation de la température accélère les processus de séchage et de réticulation de l'huile. Par la suite, l'huile sèche apparaît comme relativement thermostable. L'emploi de pigments siccatifs, sels de métaux tels le plomb, le cobalt ou le fer, accélère aussi le séchage de l'huile. L'épaisseur du film, enfin, peut jouer un rôle. Des différences de polymérisation à l'intérieur d'un film d'huile sont en effet observées en fonction de la profondeur (Mallégol *et al.*, 2001b, Stenberg *et al*., 2005).

Effet du vieillissement thermo-hygrométrique (V_{HT})

Dans l'obscurité, les variations de température dans la gamme -10°C à +40°C, accompagnées des variations d'un taux d'humidité de 0 à 85% n'engendrent que de faibles modifications sur la réponse spectrale des échantillons mais amplifient l'intensité de fluorescence (fig. 71). Cette augmentation peut être expliquée par l'absence de lumière dans l'enceinte car des résultats identiques ont déjà été observés par de la Rie (1982, Part II) et par nous-mêmes.

Un résultat semblable a été obtenu sur les lames préparées pour les irradiations sous UV. Lors de ces irradiations, des lames non exposées aux UV étaient conservées au noir, à température ambiante. Une augmentation d'intensité de fluorescence a été observée en fonction du temps écoulé entre les différentes irradiations (VIr_{313}, VIr_{296} et VIr_{366} nm).

Entre le début de l'irradiation du premier échantillon d'huile de lin à 313 nm et du dernier à 366 nm, ce sont écoulés 1200h et l'intensité de fluorescence a augmenté d'un facteur 5 environ (fig. 71). Ce résultat est en accord avec celui obtenu avec le vieillissement thermo hygrométrique (2,6 pour 720h).

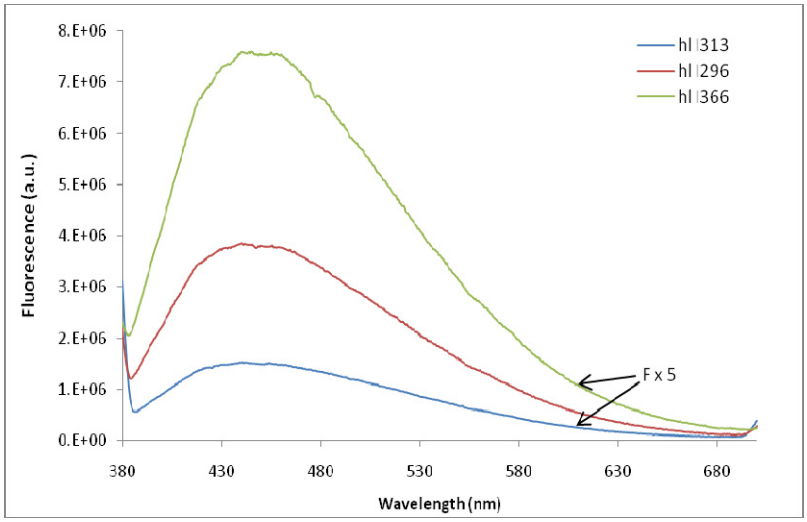


Figure 71 : Spectre d'émission de l'huile de lin avant les vieillissements à VIr_{313}, VIr_{296} et VIr_{366}. L'intensité de fluorescence a été multipliée par 5 entre le premier échantillon analysé et le dernier.

Pour la faible évolution de l'enveloppe spectrale il faut garder en mémoire qu'avant le vieillissement thermo-hygrométrique, les lames étaient stockées depuis un an à la lumière naturelle et à température ambiante. Les films n'étant pas secs ils étaient soumis aux phénomènes réversibles de jaunissement et blanchiment en fonction des conditions de thermo-oxydation et photo-oxydation (Mallégol *et al*, 2001b). Cela explique la réponse spectrale, liée à ces conditions, pour l'échantillon à T_0. Le léger décalage des enveloppes spectrales dans la région 380 - 440 nm peut s'expliquer par le fait que dans le noir, les phénomènes de photo-oxydation sont inexistants, ce sont les phénomènes de thermo-oxydation qui sont favorisés qui entrainent la décomposition des peroxydes. Ce phénomène se traduit par une diminution de l'absorbance vers 368 nm et une diminution de l'intensité de fluorescence dans la région 380 - 440 nm (résultats précédents et Mallégol *et al*., 2001).

Il a été démontré que pour des températures ≤ 40°C, l'oxydation des peroxydes était en compétition avec un autre phénomène lié à la cinétique de la décomposition des hydro-peroxydes qui donnait naissance à des radicaux de faible mobilité. Par conséquent à partir d'un certain équilibre, l'oxydation des contaminants est favorisée par rapport à celle des peroxydes et entraine un jaunissement de l'échantillon. Dans le cas de l'ajout du blanc de plomb, qui accélère le séchage et par conséquent la décomposition des hydro-peroxydes, l'oxydation des contaminants est d'autant plus rapide (Mallegol *et al*., 2001).

L'élargissement vers les grandes longueurs d'onde du spectre relatif à l'huile de lin + blanc de plomb (440 nm à 462 nm soit 22 nm de déplacement après 720h) peut s'expliquer par l'oxydation plus rapide des contaminants qui provoque un premier jaunissement de l'échantillon. Dans le cas de l'huile de lin seule, l'échantillon est moins sec ; l'oxydation des peroxydes n'est pas terminée et pas ou très peu de réactions se produisent d'où une réponse spectrale qui varie avec la proportion des peroxydes et des radicaux formés : aucun phénomène de jaunissement.

Le vieillissement thermo-hygrométrique de l'huile de lin + blanc de plomb sur support calcaire donne des résultats semblables : augmentation de l'intensité et très léger décalage du spectre, ce qui est de bon augure pour la comparaison avec les mesures *in situ* (fig. 72).

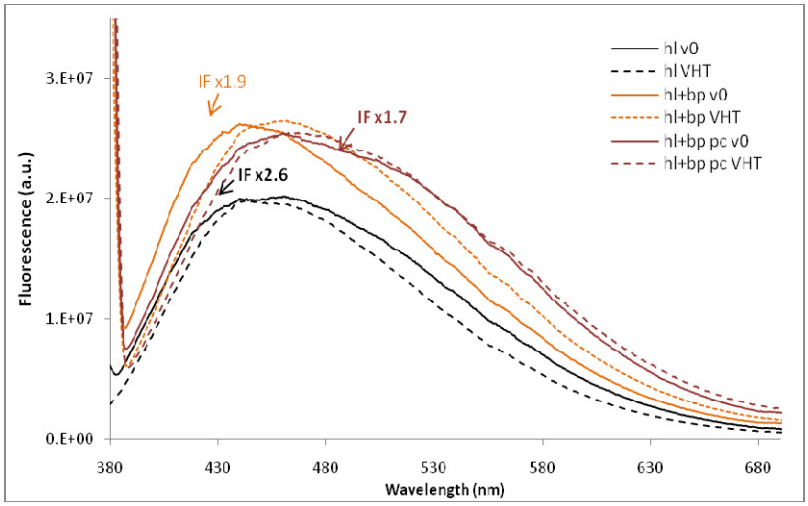


Figure 72 : Spectres d'émission de l'huile de lin et l'huile de lin + blanc de plomb sur lame de verre et sur pierre calcaire avant et après le vieillissement thermo-hygrométrique (V_{HT}). Les facteurs de correction appliqués afin de normaliser les intensités de fluorescence sont indiqués (IF).

Recréation de dorures selon les techniques anciennes

Afin de faire le lien entre l'étude théorique et l'observation sur le terrain, des études de vieillissement ont été réalisées sur des recréations de dorures (tabl. 21).
La feuille de métal a été, au préalable, enlevée sur la zone correspondant à la fenêtre d'analyse afin de laisser apparaître la couche de mixtion.
Après vieillissement thermo-hygrométrique ou à 313 nm contrôlé en enceinte climatique, aucun décalage significatif du maximum de fluorescence n'est observé. Seule l'intensité de fluorescence augmente légèrement (fig. 73). Ce résultat est en accord avec celui obtenu avec l'huile de lin + blanc de plomb sur support calcaire mais aussi avec ceux obtenus pour l'irradiation sous UV à 313 nm pendant 17h.

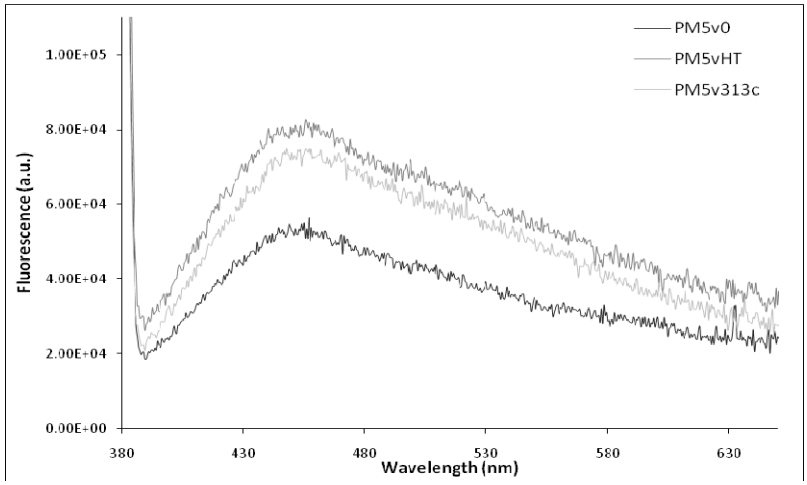


Figure 73 : Spectres d'émission des recréations de dorures avant et après vieillissement thermo-hygrométrique et sous UV à 313c (V_0, V_{HT} et V_{313c}).

En considérant l'ancienneté des échantillons (2 ans) et les différents vieillissements accélérés subis, on peut en déduire que la feuille métallique joue un rôle protecteur contre la dégradation de la couche adhésive (blanc de plomb + huile de lin).

Quel que soit le type de vieillissement, la longueur d'onde maximale d'émission de fluorescence n'a pas évolué (fig. 73). Elle se trouve aux environ de 454 nm. La faible intensité de fluorescence avant vieillissement s'explique par le fait que l'huile de lin et le blanc de plomb seuls à l'état initial, ne fluorescent pas.
La feuille métallique semble protéger les couches sous-jacentes de toute altération avec l'extérieur, ce qui est confirmé par une très faible évolution après vieillissement.
La couche de mixtion va se dégrader davantage lorsque la feuille métallique sera lacunaire en raison de mauvaises conditions de conservation (desquamation due aux variations climatiques, aux intempéries, aux micro-organismes, aux restaurations ultérieures…). Le liant mis au jour, directement au contact de l'air, de la lumière, des variations de température et de la pollution atmosphérique, s'altère plus rapidement.

Ces résultats expliquent pourquoi l'observation à l'œil de ces recréations de dorure, sous lampe UV à 366 nm, ne montre pas, quel que soit le vieillissement, de différence de fluorescence significative.

Analyses par infrarouge à transformée de Fourier

Des analyses par IRTF ont été réalisées avant (V_0) et après vieillissement à la lumière (V_{17h}), aux différentes longueurs d'onde ainsi qu'à la température et à l'humidité relative (V_{HT}).

Les résultats montrent qu'aucun changement significatif n'est observable.

Lorsque l'on mélange les huiles avec le blanc de plomb on a les bandes des carbonates vers 1448 cm^{-1}, 1375 cm^{-1}, 1060 cm^{-1} et un petit épaulement à 3484 cm^{-1} (fig. 74). On observe exactement les mêmes bandes que ce soit sur les échantillons non vieillis et vieillis. Ces changements dans les propriétés chimiques de l'huile de lin avec du blanc de plomb sont attribués à la saponification des esters (Centeno *et al*., 2004).
Le fluorimétrie semble être une technique beaucoup plus sensible pour observer le vieillissement des liants organiques. Pour l'IRTF, les vieillissements subis ne sont pas assez draconiens.

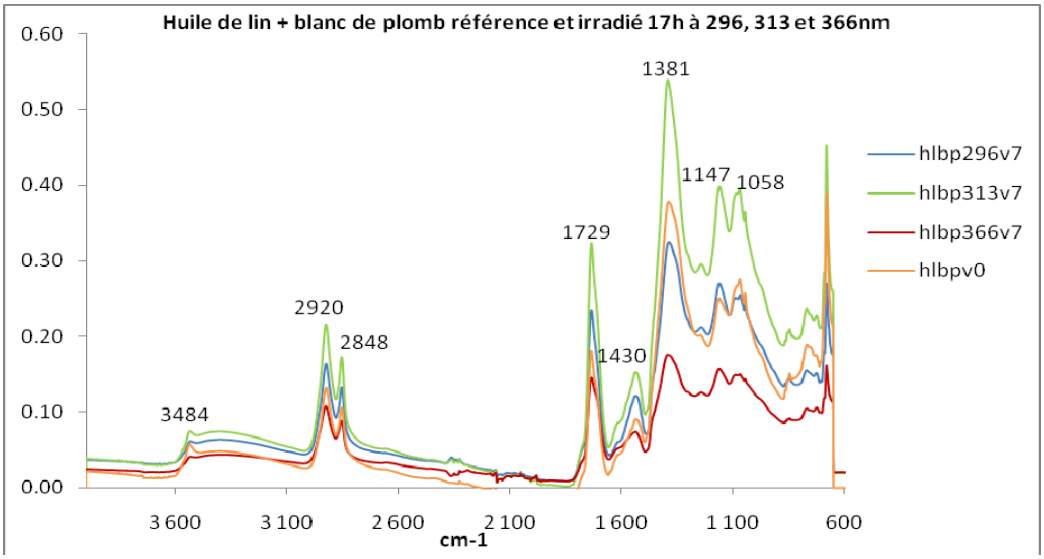


Figure 74 : spectres IRTF de l'huile de lin + blanc de plomb avant et après irradiation de 17h à 296, 313 et 366 nm. On note aucune modification ou altération du mélange. Les mêmes bandes sont visibles.

Fluorescence des liants et mixtions employés dans les techniques de la dorure

La spectrofluorimétrie s'avère être une technique appropriée pour suivre l'évolution des liants en fonction du temps et des conditions environnementales.
Les différents types de vieillissements artificiels et les spectres de fluorescence permettent de retrouver les mêmes conclusions que dans la littérature.

Le jaunissement de l'huile de lin ne serait pas directement lié au vieillissement de cette huile mais à l'oxydation et surtout à la photo-oxydation des contaminants présents dans l'échantillon. Le jaunissement est d'autant plus important que l'échantillon sèche rapidement, en particulier en présence d'un siccatif comme le blanc de plomb. Un film d'huile non sec présente le phénomène réversible de jaunissement / blanchiment en fonction de son exposition ou non à la lumière.

L'étude par l'excitation à 366 nm permet de faire la corrélation entre les observations *in situ* et l'étude en laboratoire. Le vieillissement de l'huile de lin provoque un déplacement du maximum de fluorescence vers les grandes longueurs d'onde ce qui est encore plus prononcé avec le blanc de plomb. L'ajout de ce pigment accélère le phénomène et donne un signal plus lumineux.

La même étude menée en parallèle sur une huile de noix et une colle de nerf montre que l'on peut reconnaitre la nature des liants fluorescents par la couleur observée *in situ* sous excitation à 366 nm, ce qui va dans le même sens que les résultats obtenus sur les liants seuls.
Après irradiation à 366 nm, la colle de nerf fluoresce plutôt dans le bleu, l'huile de noix et l'huile de lin dans le vert-jaune et l'huile de lin + blanc de plomb vers le jaune surtout après un temps d'irradiation prolongé (159h) (fig. 75).

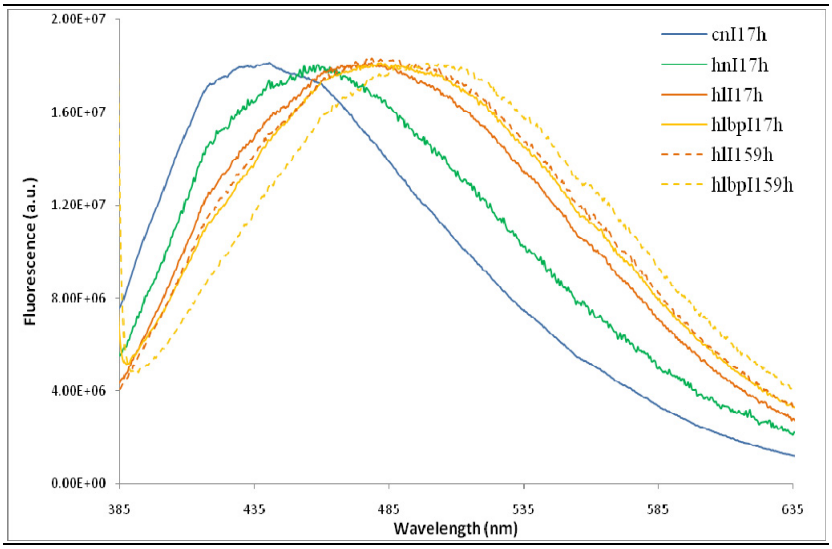


Figure 75 : Spectres d'émission après vieillissement à l'irradiation de 366 nm de la colle de nerf (T_{17}: λmax = 441 nm), huile de noix (T_{17}: λmax = 458 nm), huile de lin (T_{17}: λmax = 478 nm et T_{159}: λmax = 480 nm), huile de lin + blanc de plomb (T_{17}: λmax = 482 nm et T_{159}: λmax = 500 nm).

La présence d'une fluorescence n'est évidemment pas toujours corrélée à la présence d'une ancienne dorure. Il faut donc coupler cette observation avec la localisation de la fluorescence dans l'image et le programme iconographique car ces décors métalliques sont surtout employés pour rehausser des zones de l'image symboliquement importantes (auréoles, étoiles, couronnes, clés de St Pierre,…) et l'observation des couches car leur aspect est différent de celui de la peinture murale (plus épais, gras, traces métalliques, zones altérées noires pour l'argent ou l'étain..).
En considérant le cas de la dorure, la présence d'une fluorescence dans une zone à forte symbolique peut indiquer la présence d'une dorure (ou d'un rehaut) ; la couleur et l'intensité de la fluorescence informent également sur les matériaux et donc sur la technique de dorure utilisée : si la fluorescence est dans le bleu-vert, on est plutôt en présence d'un liant protéinique tandis que si elle est jaune, il s'agit d'un liant lipidique. Si elle est jaune et très intense, on est peut-être en présence d'une mixtion (blanc de plomb et huile).

Ces résultats vont dans le sens de nos observations *in situ* sur des peintures murales médiévales. En effet, des fluorescences ont été observées sur de nombreux sites, lors des campagnes de prélèvement et ont permis d'identifier de la dorure. Celle ci est souvent présente sur les auréoles, sur des motifs floraux, comme une fleur-de-lys à la cathédrale de Cahors (Czerniak *et al.*, 2007), sur des éléments décoratifs (étoiles), sur des symboles (soleil, attributs des apôtres), sur des couronnes, armures, vêtements…
La plupart du temps, les feuilles métalliques ont disparu mais la fluorescence des liants employés dans la technique de la dorure, permet, de localiser et détecter d'anciennes dorures. L'observation de ces fluorescences est rendue possible grâce à l'utilisation d'une lampe UV à 366 nm. Cette étude a permis de montrer que 366 nm est une longueur d'onde efficace pour l'observation des huiles *in situ*.

L'étude des liants a fait l'objet d'un poster et de deux articles :

- Mounier A., Dayet L., Belin C., Daniel F., 2010, **Etude de la fluorescence des liants employés dans les dorures sur peintures murales médiévales**, *Archéosciences 34*.
- Mounier A., Belin C., Daniel F., 2010, **Spectrofluorimetry study of the ageing of mixtions used in the gildings of mediaeval mural paintings**, *Environmental Science and Pollution Research*, V.18, N°1.

PARTIE 3

LA DORURE DANS LES PEINTURES MURALES DU SUD-OUEST DE LA FRANCE

EXAMEN ET ANALYSE

L'étude de la fluorescence des liants a permis de valider l'emploi de la lampe de Wood (à 366 nm) sur le terrain afin de localiser les traces d'anciennes dorures. Nous avons systématiquement observé sous UV les peintures murales de nombreux sites du Sud-Ouest de la France dans le but de les détecter. Ainsi, une dizaine de sites a révélé ses dorures grâce aux fluorescences jaunes qui ont orienté et justifié notre échantillonnage. Les résultats analytiques sont présentés site par site, chronologiquement. Pour faciliter la lecture, nous avons rejeté en annexe la composition chimique des principaux pigments utilisés au Moyen-âge (Annexe 4).

1. Eglise Saint-Nicolas de Nogaro (XIe s., Gers)

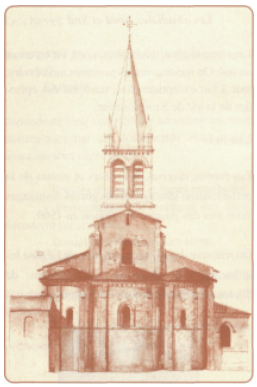
Bref historique

Nogaro se situe dans le Gers. L'église primitive fut construite en 1060 (fig. 76). Elle fut rapidement élevée au rang de collégiale lors de l'installation des chanoines, avant d'être rattachée au chapitre d'Auch. L'architecture primitive a subi de nombreuses modifications, notamment l'adjonction d'un nouveau massif occidental au XIXe siècle (fig. 77). L'ensemble est classé Monument Historique depuis 1998.

Les peintures murales datées de la fin du XIe siècle sont conservées dans le chevet de l'édifice, dans les absidioles. Les peintures de l'absidiole nord sont localisées sur la zone centrale, celles de l'absidiole sud sont conservées sur le cul-de-four (fig. 78).

Les peintures de l'absidiole nord ont été dégagées de couches plus modernes par Jean-Marc Stouffs en 1998.

Nous ne parlerons ici que de l'étude des peintures murales de l'absidiole sud.





Figures 76, 77 et 78 : Massif occidental de l'église Saint-Nicolas de Nogaro, dessin du XIXe siècle, cliché actuel et cul-de-four de l'absidiole sud (cl. E. Coulon).

Iconographie

Le thème iconographique représenté est un Christ de Majesté entouré d'un Tétramorphe.

Le Christ de Majesté ou *Majesta Domini* correspond à l'image du Christ glorieux, trônant entre les quatre « vivants » (les quatre symboles évangélistes : le lion pour Marc, le jeune taureau : Luc, l'homme ou un ange pour Matthieu, l'aigle pour Jean). Le Dieu est représenté par un homme sur un trône dans une mandorle, levant l'index et le majeur de la main droite et tenant un livre dans la main gauche.

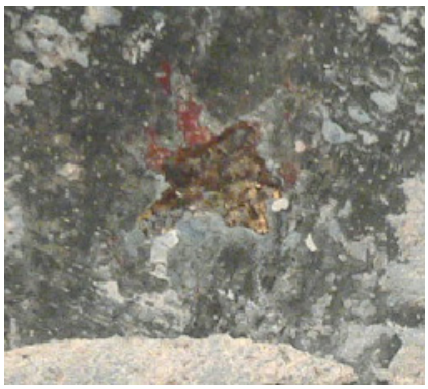
Aux extrémités nord et sud de la peinture, un ange est peint. Mentionnés à plusieurs reprises dans les textes bibliques de l'Ancien et du Nouveau Testament, les anges sont des êtres créés par Dieu, d'une essence spirituelle. Ils assurent la liaison entre Dieu et les hommes, entre le Ciel et la Terre. Ils représentent Dieu et sont ses messagers.

Un dernier personnage est peint entre le taureau ailé et l'ange situé au sud : il semblerait que ce soit Jean-Baptiste. Il pointe du doigt un médaillon comprenant un animal nimbé, un agneau ; or l'agneau crucifère est un des attributs de Jean-Baptiste. Il est considéré par les Evangélistes comme le dernier des prophètes annonçant la venue du Messie, et le précède.

Ces peintures ont été découvertes en 2004 lors d'une campagne de restauration afin de consolider le décor du XIXe siècle qui recouvrait en partie les peintures médiévales. Une seconde restauration aura lieu en 2006 pour le décor roman.

De la dorure a été trouvée sur les peintures murales du cul-de-four de l'absidiole nord de l'église Saint-Nicolas de Nogaro sur le manteau du Christ et sur des étoiles (fig. 79 et 80) qui parsèment le fond des décors (Coulon, 2007 ; Mounier *et al*., 2008). Ces étoiles appartiendraient, selon les observations de l'atelier d'Autan, aux peintures du XVIIIe s.



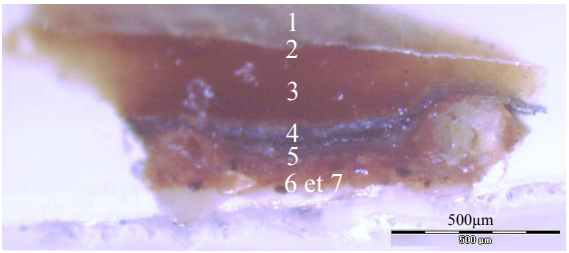


Figures 79 et 80 : Etoiles dorées, église Saint-Nicolas de Nogaro, Gers Cliché B. Laborde, 2006

Un seul prélèvement a été réalisé dans chaque zone où la dorure est présente. Les analyses ont été réalisées sur les micro-échantillons ainsi que sur leur coupe stratigraphique afin d'en déterminer la technique et les matériaux employés.

Etoiles dorées

Les analyses ont montré que plusieurs couches se superposent (fig. 81 et 82) : le support, composé de deux couches : l'*arricio* (enduit grossier) et l'*intonaco* (enduit plus fin), de l'ocre rouge (fig. 84), une couche d'azurite (fig. 85), une couche de blanc de plomb et d'un liant lipidique certainement de type huile de lin. Une très fine couche d'or a été collée sur une couche d'étain plus épaisse par souci d'économiser l'or (fig. 83). Cette technique est connue des textes anciens (Théophile, XIIe s. ; Cennini, XIVe s.) sous le terme de « *oro di meta* », qu'on appelle plus communément aujourd'hui le « zwischgold ». L'épaisseur des feuilles n'a pas pu être mesurée car elles sont trop lacunaires dans l'échantillon inclus.



1	Feuille d'or
2	Feuille d'étain
3	Blanc de plomb + liant
4	Azurite
5	Ocre rouge
6	Intonaco
7	Arricio

Figure 81 et 82 : Coupe stratigraphique et schéma des couches stratigraphiques qui compose les étoiles dorées (BDX 10450).

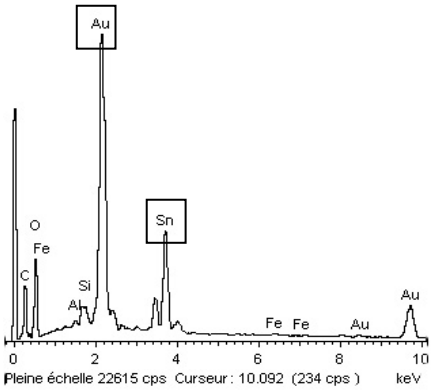


Figure 83 : Spectre EDS montrant la présence d'or et d'étain. Les coupes stratigraphiques ont permis de montrer que les deux feuilles métalliques se superposent.

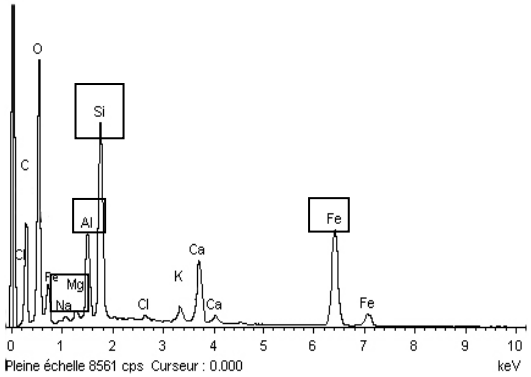


Figure 84 : Spectre EDS de la couche rouge avec la présence des éléments constitutifs d'une argile (Si, Al, Mg) et de l'agent chromogène, le fer.

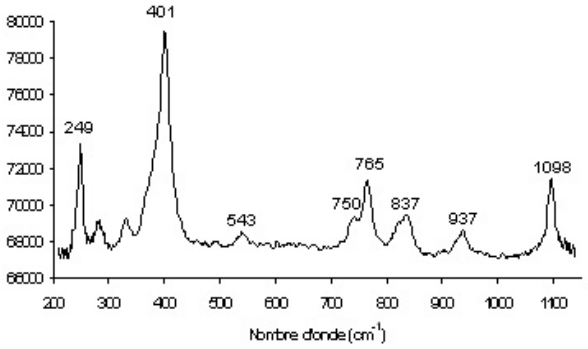


Figure 85 : Spectre Raman de la couche bleue de l'échantillon (10450) avec les raies à 249, 401, 543, 750, 765, 837, 937 et 1098 cm^{-1} qui sont caractéristiques de l'azurite (Bell *et al.*, 1997).

Des traces de dorure ont également été trouvées sur le manteau du Christ (BDX 10458) :

Sur le manteau du Christ, on remarque qu'une seule couche d'enduit a été appliquée sur le mur. Ensuite, du cinabre a été mêlé à l'ocre rouge pour servir de couche colorée avant d'apposer les couches d'apprêts réalisées avec du plomb, un liant organique et un peu d'ocre jaune (fig. 86, 87 et 88).

On note ici une volonté de mettre en valeur la figure du Christ avec l'emploi de matériaux onéreux. La feuille d'or (fig. 89) est utilisée seule et l'ocre rouge a été mélangée avec du cinabre, matériau plus cher. Associés à ces dorures, de nombreux pigments sont employés : les ocres, le lapis-lazuli, l'aérinite, l'azurite et le cinabre.

On observe une hiérarchisation des bleus : le lapis-lazuli est réservé au Christ en Majesté tandis que l'aérinite sera plutôt employée pour le Tétramorphe.

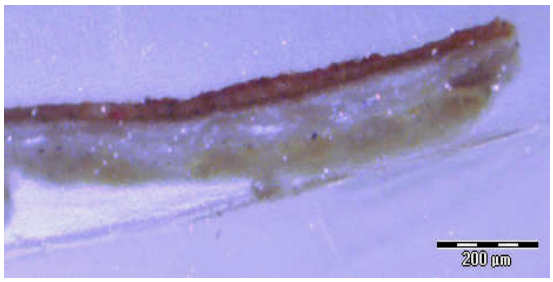


Figure 86 : Image en lumière naturelle de la coupe stratigraphique x40 de l'échantillon provenant du manteau du Christ (BDX 10458). A la surface on observe une feuille de métal doré sur une couche rouge orangée, une couche épaisse blanche sur une autre couche orangée sur le support.

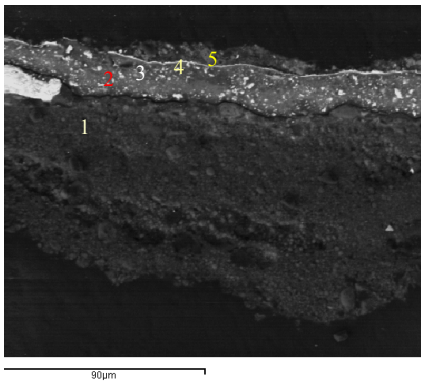


Figure 87 : Image MEB x650 de la coupe stratigraphique : 5 couches se superposent allant du support (1) à la feuille métallique (5).

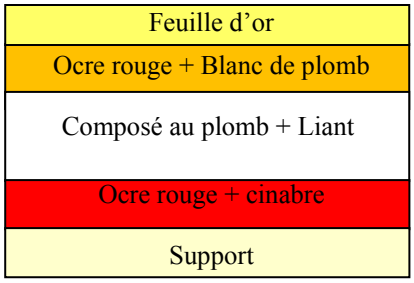


Figure 88 : Schéma des couches stratigraphiques de la dorure sur le manteau du Christ (BDX 10458)

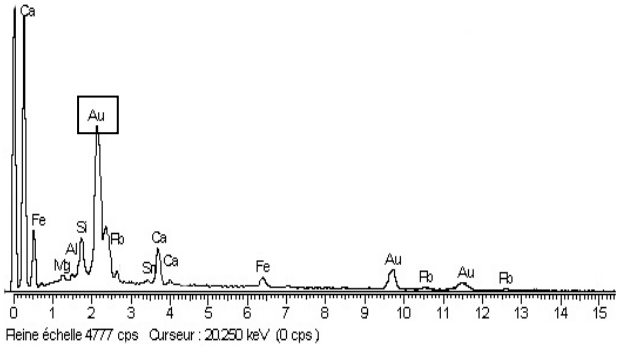


Figure 89 : Spectre EDS indiquant la présence d'or sur la couche à la surface.

Afin de déterminer la technique de la dorure, des analyses de liants ont été réalisées. La présence de lipides est mise en avant. Les bandes des C-H à 2920 et 2850 cm^{-1} et des carbonyles (des esters) C=O à 1750 cm^{-1} sont caractéristiques d'un liant lipidique (fig. 90). Les feuilles métalliques ont certainement été appliquées selon la technique de la mixtion, à l'aide d'un liant huileux.

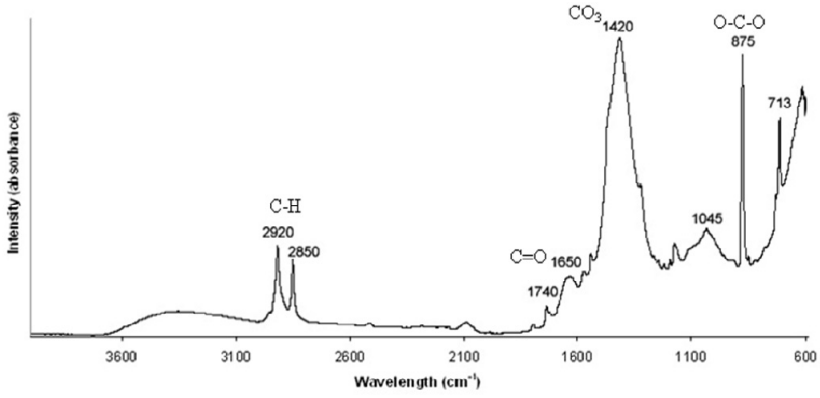


Figure 90 : Spectre infrarouge à transformée de Fourier de l'échantillon de dorure sur le manteau du Christ. On note la présence des raies caractéristiques des lipides : les C-H à 2920 et 2850 cm^{-1} et les carbonyles C=O à 1750 cm^{-1}. Les autres bandes s'apparentent aux carbonates. Une huile a pu être ici utilisée afin de servir de mordant à la feuille d'or.

Les peintures murales de l'absidiole sud de Nogaro présentent un décor riche avec l'emploi de dorure à la feuille d'or, déposée selon la technique de la mixtion, sur le manteau du Christ. Des petites étoiles qui parsemaient le ciel de la scène étaient réalisées selon la technique de *l'oro di meta*, où une feuille d'or est collée sur une feuille d'étain plus épaisse. Cette technique a pu être employée pour économiser le métal précieux ou faciliter l'application et donner du relief au motif. De l'huile a peut-être été employée pour faire adhérer les deux feuilles métalliques et de la cire pour coller l'étoile.
Ces dorures sont associées à des matériaux onéreux comme le cinabre et le lapis-lazuli.

2. CHAPELLE DE L'ANCIEN LOGIS ABBATIAL DE MOISSAC (XIIE S., TARN-ET-GARONNE)

Bref historique

Moissac se trouve sur les chemins de Saint-Jacques de Compostelle et est un grand centre de pèlerinage.

Les peintures murales de l'ancienne chapelle du logis abbatial sont conservées sur la voûte en berceau plein cintre de la chapelle privée de l'abbé (fig. 91). Seule la partie nord de la voûte a gardé son décor (fig. 94). Ces peintures murales longtemps conservées dans un environnement instable ont fait l'objet de nombreuses campagnes de restauration et mesures préventives afin de stabiliser leur microclimat et de les conserver (voir partie 4, IV, 3).






Figures 91 à 94 : Chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac, « octopus flower », apôtre et vue d'ensemble des peintures restantes sur le côté nord de la voûte en berceau plein cintre : Arbre de Jessé, Vierge en majesté, prophètes, Tétramorphe entouré du collège apostolique.

Iconographie

Une étude iconographique et stylistique a été réalisée par Virginie Czerniak dans le cadre de sa thèse de doctorat (Czerniak, 2003, 2004). Le choix des thèmes iconographiques semble avoir été dicté par le statut de l'édifice puisque les thèmes s'adressent directement à l'abbé qui se place ainsi dans la continuité de la mission du Christ.

La juxtaposition de l'Arbre de Jessé et du Christ de Majesté encadré par les apôtres illustre le grand thème de l'exégèse chrétienne de la continuité et de la concordance des deux testaments. Elle associe l'ascendance royale du Christ, mise en avant dans sa généalogie à la descendance de Jessé, père du roi David (thème déjà élaboré à St Denis par l'abbé Suger en 1144 et qui sera repris à Chartres

en 1150). Les prophètes, assis dans des entrelacs de rinceaux et d' « octopus flowers » (fig. 92), seraient là pour attester de la destinée rédemptrice de la filiation de David jusqu'à la Vierge, instrument de l'incarnation.

Les apôtres (fig. 93) montrent la continuité d'un rôle salvateur du fils de Dieu par leur prédication. Ils sont les légataires de l'œuvre christique et les garants de cette continuité.

Ce thème est très populaire et se développe un peu partout au XIIe siècle. Beaucoup d'exemples dans le sud de la France, dans le Midi, dans le Gers à Saint-Laurent de Mont-d'Astarac mais aussi en Ariège dans l'église de l'Assomption de la Vierge de Sentein sont présents. On retrouve toujours les mêmes personnages dans des postures semblables (Salvan Guillotin, 2000).

Ce modèle de l'Arbre de Jessé dans la chapelle de l'ancien palais abbatial est considéré comme le premier exemple méridional conservé.

Ce thème, développé dans l'oratoire privé de l'abbé, lui rappelle qu'il a hérité de ces mêmes fonctions. Le lien entre fonction de l'architecture et contenu iconographique est très fort. L'abbé, par les décors de sa chapelle, ne peut éviter son rôle et les peintures lui rappellent à chaque instant, qu'il doit poursuivre la mission du Christ. Son rôle est de transmettre la parole du Christ et de faire perpétuer le travail et les actions du Christ.

Résultats

Nous passerons rapidement sur les résultats de l'identification des matériaux mais ces informations seront nécessaires en vue de la restitution des décors de la chapelle.

Lors de la restauration, une série de micro-prélèvements a été réalisée en vue d'une caractérisation des matériaux. Les enduits, matières colorantes et liants constitutifs de ces peintures murales (et leurs altérations) ont été analysés et identifiés.

Technique

La simple observation des peintures permet de déceler les caractéristiques d'une technique à fresque : les *giornates* et *pontates* (bandes tracées à l'aide d'ocre rouge montrant la reprise de l'enduit) ; la *sinopia* (tracé préparatoire rouge encore visible par endroits sur l'*intonaco)*.

L'analyse des liants a permis d'apporter des informations complémentaires. Les détails et les rehauts sont nombreux afin de donner du volume aux personnages. Ils ont été appliqués à l'aide d'un liant lipidique (de type huile de lin) et protéinique.

Pigments et stratigraphie

Les matières colorantes utilisées sont majoritairement des terres : les jaunes, rouges, oranges et roses sont des ocres (ocres rouge ou jaune plus ou moins mélangées à du blanc) ; les verts sont des terres vertes (glauconites). Les bleus sont de deux types : du lapis-lazuli pour le bleu vif, localisé dans les zones importantes (Christ, Vierge) et de l'aérinite (sorte d'argile bleue) qui constitue le fond des décors. Le blanc est, soit de la céruse ($PbCO_3$), soit de la calcite. Le noir utilisé pour cerner les personnages ou les décors est du noir de carbone (tabl. 26).

	MEB/EDS	Raman	Identification
Rouge	**Si, Al**, Fe, (Mg, Na)	Hématite	Ocres
Jaune	**Si, Al**, Fe, (Mg, Na)	Limonite	
	Si, Al, Fe, (Mg, Na)	Goethite	
Orange	**Si, Al,** Fe, (Mg, Na, K)	Hématite	
Rose	**Si, Al**, Fe, (Mg, Na)	Goethite	
	Si, Al, Fe, (Mg, Na)	Hématite	
	Ca	Calcite	
Bleu	**Si, Al, Na,** S	Lazurite	Lapis-Lazuli
	Si, Al, Mg, Na, K, Ca, Fe	Aérinite	Aérinite
Vert	**Si, Al**, Fe, (Mg, K)	Glauconite	Terre verte
Blanc	**Ca**	Calcite	Calcite parfois altérée en gypse
	Pb	Blanc de plomb	
	Ca, S	Gypse	
Noir	**C**	Carbone	

Tableau 26 : Résumé des résultats d'analyse obtenus par MEB/EDS et spectrométrie Raman. Les éléments cités en gras sont majoritaires (leur concentration est supérieure à 10%).

La stratigraphie des échantillons de peintures de la chapelle a pu être observée sur des échantillons non inclus, en lumière naturelle, et sur quelques inclusions. La stratigraphie est complexe et différente selon les échantillons. On observe, en général, de deux à quatre couches. Dans le cas le plus simple, sur le support (chaux + sable) est posée la couche picturale (matière colorante + liant). Cependant, une couche d'ocre rouge peut avoir été directement appliquée sur le mur, servant de support, sur laquelle une couche picturale donne le ton et une couche de blanc de plomb mélangé à de la calcite pour éclaircir la teinte. Quatre couches ont pu, parfois, être observées : le support en deux couches (*intonaco* et *arricio)*, une couche bleu clair (aérinite) et, par-dessus, un bleu plus profond (lapis-lazuli).

L'étude des matériaux de ces peintures murales a montré que la palette chromatique du peintre ou de l'atelier est riche. Malgré le nombre limité de matières colorantes utilisées, de nombreuses nuances sont obtenues en mélangeant les pigments ou en ajoutant du blanc pour éclaircir les teintes.

La teinte de l'ocre se décline : on passe du jaune à l'orange, du rouge au rose. L'emploi de terres (ocres jaune, rouges et terres vertes) est courant pour l'époque médiévale. L'emploi du lapis-lazuli est réservé aux scènes importantes comme le Christ Pantocrator ou la Vierge en Majesté. Par économie, il est appliqué sur une couche d'aérinite ou sur du noir de carbone. Du cinabre est employé pour un symbole évangéliste (le lion). Si ces peintures s'apparentent bien à celles de l'époque romane, elles restent exceptionnelles, surtout par l'emploi d'aérinite en fond des décors. C'est un pigment rare, surtout connu dans la région pyrénéenne du nord de l'Espagne. Plusieurs sites utilisant l'aérinite sont connus et étudiés en Aragon et en Catalogne mais en France, à notre connaissance, seulement trois sites sont référencés dans le sud : Moissac (Tarn et Garonne), Nogaro (Gers) et Vals (Ariège).

Le bleu d'aérinite (fig. 95), peu fréquent dans les peintures murales, est un silicate d'aluminium et de calcium hydraté dont la couleur bleue viendrait du fer présent dans la matrice et en particulier du rapport entre Fe^{2+} et Fe^{3+}.

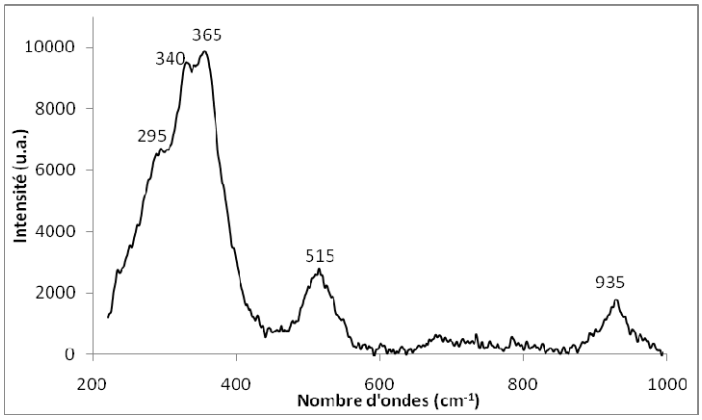


Figure 95 : Spectre Raman de l'aérinite identifiée à Moissac sur le fond bleu.

Ce minéral se trouve essentiellement dans les Pyrénées espagnoles, dans la région de Huesca (Estopinan del Castillo, Juseu, Nacha…) et de Lérida (Les Avellanes, Hostalets de Tost…). Ce minéral peut être à l'état naturel bleu ou vert. Sa couleur d'origine, bleue intense, peut parfois avoir des nuances violacées ou verdâtres (Azambre, Monchoux, 1988).

Plusieurs études de peintures murales romanes de la Principauté d'Andorre, de Sigena et de Lérida montrent que l'aérinite a été abondamment employée dans le nord de l'Espagne. On en trouve de nombreux exemples dans les peintures conservées au Musée National d'Art Catalan (MNAC) provenant d'églises romanes catalanes (San Climent, Santa Maria de Taüll,….) où l'aérinite est, comme dans les peintures de la chapelle de Moissac, associée à la lazurite (un des constituants du lapis-lazuli).

La présence d'aérinite sur les peintures de la chapelle de Moissac, permet d'émettre l'hypothèse de la circulation de ce matériau par les Pyrénées, sans doute, par un atelier itinérant qui aurait travaillé, à l'époque romane, sur divers sites français du sud de la France (Moissac, Nogaro dans le Gers,…).

Le bleu est très présent, deux teintes de bleu sont au moins utilisées. Un bleu vif est localisé dans les scènes où la spiritualité est la plus forte : le christ et la vierge. Un bleu plus clair, verdâtre, est présent dans le fond des entrelacs floraux. Il semble qu'il a été utilisé pour rendre un caractère plus céleste aux peintures.

Les peintures murales de la chapelle de Moissac, datées du XIIe siècle, sont des fresques, mais certains rehauts (utilisés pour donner du volume) sont appliqués à sec. Les pigments sont amalgamés à l'aide d'un liant protéinique et/ou lipidique. Le mélange de liants protéiniques et lipidiques n'est pas étonnant pour cette période[76].

Sur les auréoles du Christ et d'un des symboles évangélistes, des traces d'anciennes dorures à la feuille d'étain ont été découvertes. Cette dorure a été appliquée selon la technique de la mixtion.

[76] Ces observations confirment l'hypothèse de Virginie Czerniak et de Jean-Marc Stouffs sur la technique picturale employée : technique mixte.

Dorures

Sur le Tétramorphe (fig. 96), des traces de « fausses dorures » ont été identifiées. Ce sont les fluorescences jaunes apparues sous éclairage UV et l'aspect « épais » des auréoles (fig. 97) qui ont orienté nos prélèvements (fig. 98).



Figures 96 à 98 : Scène d'un Christ de Majesté : auréoles du Christ et d'un des quatre symboles évangéliques.

L'observation des prélèvements au microscope optique montre une couche grise à la surface, sur une couche blanche et un support jaune (fig. 99). Les analyses ont montré la présence d'ocres, de blanc de plomb et d'étain (fig. 100).

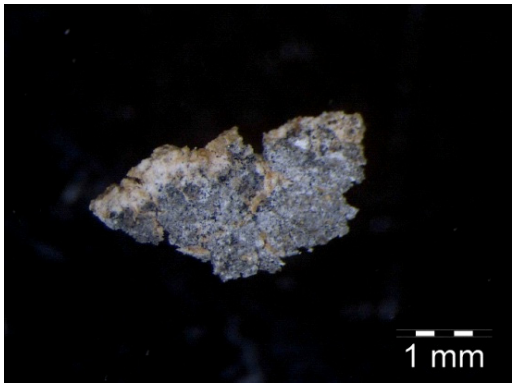


Figure 99 : Image au microscope optique x25 de l'échantillon prélevé dans l'auréole du Christ (BDX 10081).

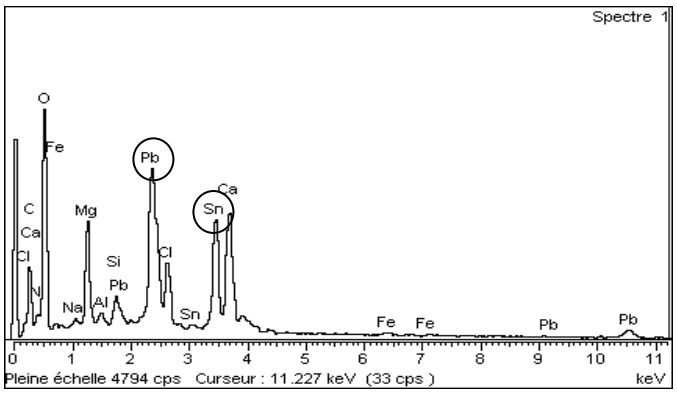


Figure 100 : Spectre EDS montrant la présence d'étain et de plomb qui appartient à la couche blanche.

Les analyses des échantillons provenant des nimbes du Christ (BDX 10081) et d'un symbole évangélique (BDX 10086) ont mis en évidence une superposition de couches (ocre jaune et /ou rouge ; blanc de plomb ; traces d'étain et de phosphore ; gypse dû à l'altération de la calcite) qui pourrait correspondre à une « fausse dorure » à la feuille d'étain aujourd'hui disparue (feuille métallique recouverte d'un vernis jaune).

Identification du liant

L'observation sous UV des coupes stratigraphiques montre que la couche de mixtion (fig. 101, blanc de plomb et liant organique) fluoresce en jaune. D'après les sources bibliographiques, cette fluorescence est due à la présence d'un liant lipidique (Carden, 1991 ; De la Rie, 1982, Part II). Cette observation va dans le sens des observations de terrain (fluorescence jaune vive).

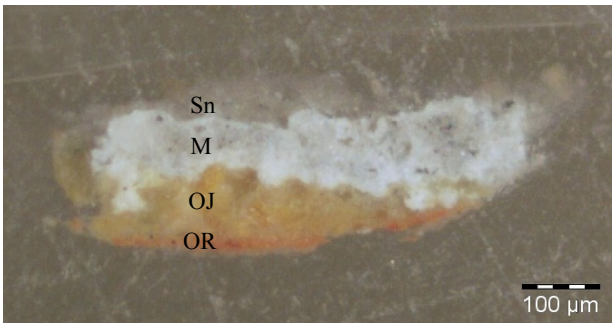


Figure 101 : Stratigraphie auréole évangéliste (BDX 10086), Moissac, en LN : couche d'ocre rouge (OR), d'ocre jaune (OJ), mixtion blanche (M) et traces d'étain en surface (Sn). La couche de mixtion (blanc de plomb + huile de lin) présente une fluorescence jaune très intense sous UV.

Par infrarouge à transformée de Fourier, un liant lipidique a effectivement été identifié (huile de lin ?). Ces analyses permettent de conforter l'hypothèse de la présence de lipides pour la fausse dorure de l'auréole du Christ et un mélange de protéines et de lipides pour l'autre auréole.

Le problème majeur rencontré est le manque de certaines bandes caractéristiques des lipides ou des protéines. Seule la totalité du spectre nous permettrait d'affirmer ces hypothèses. Du moins, la présence d'huile est confirmée (fig. 102). L'utilisation d'une colle protéinique pour réaliser une fausse dorure à l'étain tel que cela nous est décrit dans les traités de recettes de C. Cennini (XIVe s.) ou du moine Théophile (XIIe s.) est délicate par l'interprétation des spectres. Si l'on considère les bandes à 1444 et 1620 cm^{-1} des C=O (protéines et de lipides ?) présentes sur ces échantillons et la présence de phosphore sur certains spectres EDS, nous pouvons avancer l'hypothèse de la présence effective d'une colle protéinique (Mounier, 2007).

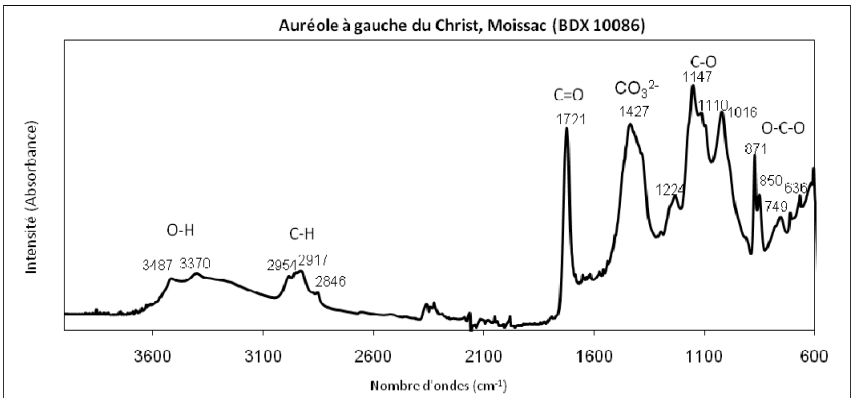


Figure 102 : Spectre IRTF fait sur l'échantillon de fausse dorure à l'étain venant de l'auréole à gauche du Christ. Présences des bandes caractéristiques d'un liant lipidique (les C-H à 2954, 2917 et 2846 cm^{-1} et les carbonyles C=O à 1721 cm^{-1}).

D’après les analyses, deux stratigraphies sont envisageables et présentées ci-dessous (fig. 103 et 104) :

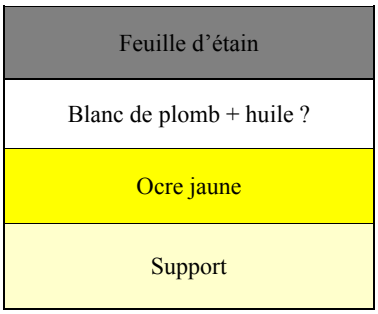


Figure 103 : Représentation schématique de la stratigraphie de la dorure de l’auréole du Christ (BDX 10081). La feuille d’étain est appliquée sur une couche de blanc de plomb sur une sous-couche d’ocre jaune sur le support.

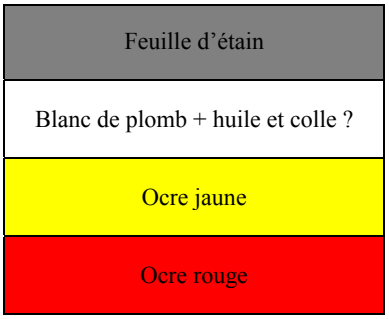


Figure 104 : Représentation schématique de la stratigraphie de la dorure de l’auréole d’un des symboles évangélistes (BDX 10086). La feuille d’étain est appliquée sur une couche de blanc de plomb sur une couche d’ocre jaune sur une sous-couche d’ocre rouge.

La présence de dorure à la feuille d’étain sur les auréoles du Christ et sur un des symboles évangélistes, personnages centraux de ces peintures, augmente la valeur symbolique des décors. La dorure permet de mettre en valeur une scène plus qu’une autre. Le regard sera orienté par les éclats métalliques sur le Christ en Majesté. La feuille d’étain a pu être employée pour donner un aspect « argenté » ou bien par souci d’économiser l’or, tout en lui donnant l’aspect doré. Dans ce cas là, un vernis jaune a certainement dû être appliqué sur le métal, on parle alors de « fausse dorure ». Ce type de pratique est connu et est décrit dans les traités anciens.
Les peintures murales de la chapelle de l’ancien logis abbatial de Moissac sont aujourd’hui lacunaires, notamment sur le côté sud, mais les analyses ont montré que les pigments sont nombreux et, pour certains, très onéreux. La dorure à la feuille d’étain est associée au lapis-lazuli et au cinabre sur le Christ (Mounier, 2006). On observe une hiérarchisation des matériaux en fonction de la symbolique des personnages.
La présence d’anciennes dorures ajoute à ces peintures un caractère précieux et une mise en valeur des thèmes représentés.

3. Eglise Saint-Jean de Sorde l'Abbaye, absidiole sud (XII[e] siècle, Landes)

Bref historique

L'abbaye Saint-Jean de Sorde (Landes) est fondée par les bénédictins avant 960. Monument historique, elle a été inscrite en 1998 au Patrimoine Mondial de l'UNESCO, au titre des chemins de St-Jacques de Compostelle en France (fig. 105).

Le village de Sorde a conservé son abbaye du X[e] siècle, entourée de remparts et son urbanisme issu de l'ancienne bastide. En 1290, le paréage conclu entre l'abbé de Sorde et Eustache de Beaumarchais, sénéchal du Toulousain, a mis la ville et ses appartenances, menacées par le roi d'Angleterre, sous la protection du roi de France. L'abbaye fut alors entourée de remparts. De cette époque, il reste quelques rares maisons. L'abside et les deux absidioles de l'église remontent au XII[e] siècle et la tour-clocher au X[e] siècle.

Les moines bénédictins ont édifié sur l'emplacement d'une villa gallo-romaine, leur monastère qui sera une étape importante pour les pèlerins de Saint-Jacques-de-Compostelle, sur la via Turonensis, en partance de Paris. Le premier document fiable attestant de l'existence de l'abbaye de Sorde est une charte de donation de 975. L'abbaye est prospère pendant le Moyen Âge. Havre de paix entre deux traversées périlleuses des gaves, elle reçoit les jacquets.

L'abbaye subit de nombreuses destructions, notamment en 1523, par les Espagnols du comte d'Orange, puis en 1569-70, par les troupes de Montgomery. Elle sera restaurée par la congrégation de Saint-Maur au XVII[e] siècle et perdure jusqu'à la Révolution qui la ruine définitivement.

La vie des moines est rythmée par les heures de prière, variant selon les saisons climatiques et les liturgies. C'est une vie de labeur, dictée par la règle de saint Benoît. Certains moines ont en charge la gestion de l'important patrimoine de l'abbaye, ainsi que les tâches intellectuelles dans la bibliothèque et le scriptorium. Les autres s'occupent des tâches matérielles comme la cuisine, le nettoyage, l'intendance, l'infirmerie, les soins aux pèlerins, les travaux des jardins et des champs qui réunissent tout le monde lors des grandes récoltes.

Avant que l'abbaye ne soit ruinée, le cloître, centre du monastère à seulement trois galeries, est un lieu de méditation et de prière. La salle capitulaire (du chapitre) réunit les moines à l'aube pour la lecture du « chapitre » de la règle, pour la distribution des tâches et pour « chapitrer » les fautifs.

Le plan bénédictin est en grande partie déterminé par la nécessité liturgique. L'église doit être fonctionnelle. Un vaste chœur et la partie centrale du transept permettent de rassembler toute la communauté : la nef accueille la population et les pèlerins. L'autel est placé dans le chœur. De part et d'autre de l'abside, les absidioles abritent des chapelles. Les bas-côtés et les bras du transept sont disposés de manière à ordonner de déroulement des processions et le cheminement des pèlerins vers les reliques.

Les désaxements sont dus sans doute aux vestiges gallo-romains qui ont gêné les constructeurs romans. Quant à l'intérieur de l'église, il a été gravement défiguré par les restaurations, mais un mobilier remarquable y est encore conservé. Une grande partie de l'édifice a perdu son aspect roman. Cependant, le chevet, construit en deux étapes, est entièrement de cette période. Quant au portail nord, il est un peu plus tardif, de la fin du XIIe siècle.

L'absidiole sud, datant du XIe siècle, est la partie la plus ancienne de l'église qui est remarquable extérieurement, par son aspect composite – le transept, doté au sud d'un pignon gothique a l'allure d'une seconde église, transversale – et par les beaux tons roses des pierres du chevet (fig. 106). A la fin du XIIIe siècle, le transept est surélevé et des fortifications sont ajoutées, la nef sera voûtée au XIVe siècle. Elle est en grande partie détruite au XVIe siècle et les voûtes sont reconstruites au XVIIe. En 1665, l'église est rattachée à la congrégation de Saint-Maur. C'est à cette époque que l'ensemble des bâtiments conventuels est rebâti. En 1791, l'église devient paroissiale et les jardins, dépendances sont vendus au fur et à mesure.



Figure 105 : Vue générale de l'église, entrée nord



Figure 106 : Absidiole sud, vue de l'extérieur



Figure 107 : Vue d'une zone dorée sous le badigeon marron pâle du XIXe siècle.



Figure 108 : Zone argentée sur une auréole ?



Figure 109 :
Zone de la frise postérieure (rouge, bleue, jaune et dorée).

Prélèvements, échantillonnage

Afin de vérifier l'ancienneté des peintures sous-jacentes au badigeon XIXe, neuf micro-échantillons ont été réalisés dans les zones supposées médiévales (tabl. 27), qui présentent de la dorure visible (à l'or et à un autre métal « argenté ») (fig. 107 à 109). Deux échantillons ont été prélevés dans les couleurs bleu et rouge afin d'identifier les pigments associés à la dorure et dans les différentes couches stratigraphiques.

Echantillons	Réf CRPAA (BDX)	Localisation du prélèvement	Hypothèses/Questions
1	13170	Dorure « argentée »	Type de métal
2	13171	Dorure « argentée », auréole basse	Type de métal
3	13172	Dorure dorée, auréole haute	Type de métal
4	13173	Stratigraphie (trône)	Possibilité de repeint
5	13174	Or sur pigment bleu	Technique de dorure
6	13175	Or sur brun rouge	Technique de dorure
7	13176	Or XIXe sur badigeon gris	Composition du badigeon
8	13177	Pigment bleu foncé sur bleu clair (trône)	Nature des pigments
9	13178	Pigment rouge (Frise)	Nature des pigments

Tableau 27 : Récapitulatif des neuf échantillons prélevés, numéro de référence, localisation et questionnements.

Observations sous microscope optique et étude de la stratigraphie des couches picturales

Les observations des échantillons en lumière naturelle au microscope optique montrent que la palette chromatique se limite au bleu foncé, bleu pâle, blanc, rouge, jaune, « or » et « argenté ». Sur un certain nombre d'échantillons, le badigeon marron beige recouvre les couches colorées, vraisemblablement du XIXe siècle.

Les échantillons sélectionnés, inclus, découpés et polis présentent une superposition de trois à cinq couches.

Dans les cas les plus simples (BDX 13172, BDX 13175) on compte trois couches : un support blanc assez épais, une couche colorée rouge ou jaune et une feuille métallique d'aspect doré. Pour l'échantillon « or sur brun rouge » (BDX 13175), une quatrième couche support rouge semble avoir existé (fig. 110 et 111).

Pour les autres échantillons (BDX 13177 et 13178), les couches stratigraphiques se multiplient et suggèrent divers repeints à des époques difficilement identifiables. Sur un support blanc, des couches bleues, jaunes, rouges ou blanches se superposent (fig. 110 à 113).

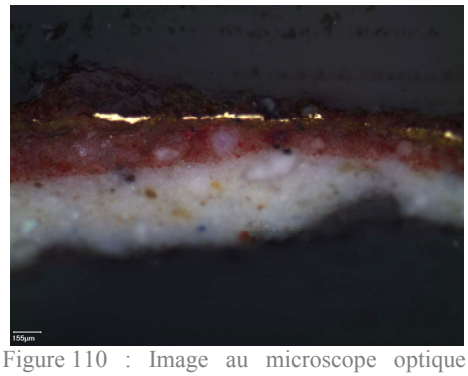


Figure 110 : Image au microscope optique (MO) BDX 13172 x500 : on compte trois couches : un support blanc, une couche rouge et une fine feuille métallique dorée.



Figure 111 : Image au MO BDX 13175 x500 : on voit quatre couches : une fine couche rouge sous une couche blanche très épaisse, puis jaune avant une feuille métallique dorée.

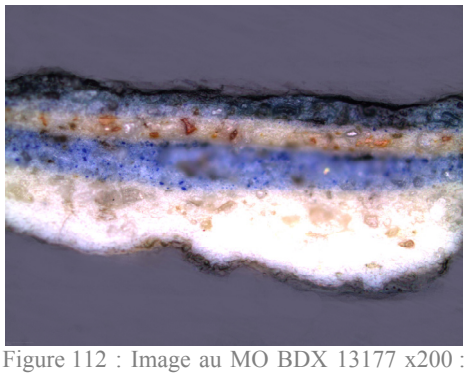


Figure 112 : Image au MO BDX 13177 x200 : quatre couches semblent se superposer : un support blanc, une couche bleue, une autre blanche, plus fine et enfin une autre couche bleue.



Figure 113 : Image au MO BDX 13178 x100 : on observe cinq couches : un enduit grossier, une couche blanche, une jaune, une bleue et enfin une couche rouge.

La simple observation de ces échantillons indique que les phases de décoration ont été nombreuses ce qui est en adéquation avec les constructions / destructions et redécorations qu'a subi l'édifice.

Résultats

Sept échantillons présentent une feuille métallique à la surface. Elle est « argentée » (fig. 114) ou dorée (fig. 115). Un résumé des résultats est présenté dans le tableau 28 pour chaque échantillon et couche stratigraphique.

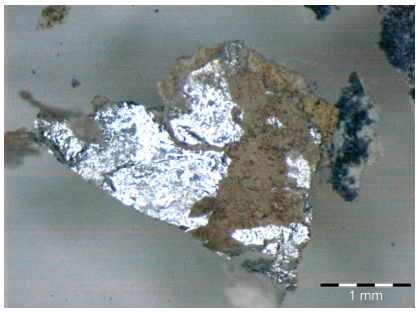


Figure 114 : Image en lumière naturelle d'un échantillon (BDX 13170) x25 prélevé dans une zone « argentée »



Figure 115 : Image au microscope optique x25 d'un échantillon présentant une feuille dorée (BDX 13172).

Peintures avec des feuilles métalliques « argentées »

Echantillons 1 et 2 (BDX 13170 et 13171)

Les analyses ont permis d'identifier les feuilles métalliques « argentée » : ce sont en réalité des feuilles d'aluminium. Les analyses ont été incontournables pour définir le type de métal employé puisque nos hypothèses étaient plutôt l'emploi de feuilles d'étain ou d'argent.

La feuille d'aluminium est appliquée sur une couche d'hydro cérusite indiquée par la présence de plomb (Pb) au MEB/EDS et identifiée par spectrométrie Raman. Une couche de blanc de plomb et de noir de carbone est ensuite présente sur une couche mêlant de l'hématite, du blanc de plomb, et certainement du lithopone (sulfate de zinc et sulfate de baryum). Sur l'échantillon 13171 seules les deux premières couches sont présentes.

La présence d'une dorure à la feuille d'aluminium indique qu'il s'agit d'un décor récent. Ce qui est d'ailleurs confirmé par la présence de lithopone qui est un pigment blanc apparaissant à la fin du XIXe siècle.

Le premier échantillon (BDX 13170) présente quatre couches : une feuille métallique argentée, à la surface, une couche beige et deux couches blanches en guise de support. Le second ne compte que deux couches : une feuille métallique argentée et une couche blanche comme support.

L'analyse par MEB/EDS de ces échantillons montre la présence de nombreux éléments. Dans les deux cas, la couche métallique est une feuille d'aluminium (Al) (fig. 116).

La couche sous-jacente est un mélange de blanc de plomb et d'oxyde de zinc. L'EDS a montré la présence du plomb (Pb) et du zinc (Zn). La spectrométrie Raman a permis d'identifier dans la couche sous la feuille métallique de l'hydro cérusite et du noir de carbone.

Pour le second échantillon (BDX 13171), dans les deux couches support, de l'hématite constituant d'une ocre et du blanc de plomb ont été identifiés par spectrométrie Raman (fig. 117). Les autres éléments identifiés pourraient provenir de sulfate de baryum ($BaSO_4$) associé au blanc de zinc (ZnS) pour constituer le lithopone, et de la calcite.

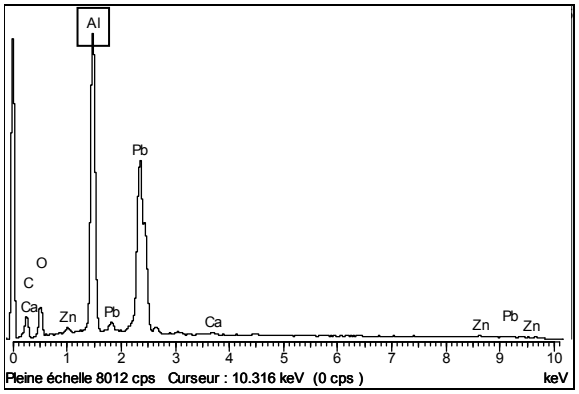


Figure 116 : Spectre EDS (BDX 13171) montrant la présence d'aluminium dans la couche métallique. La présence de plomb vient de la couche sous-jacente composée essentiellement de cet élément.

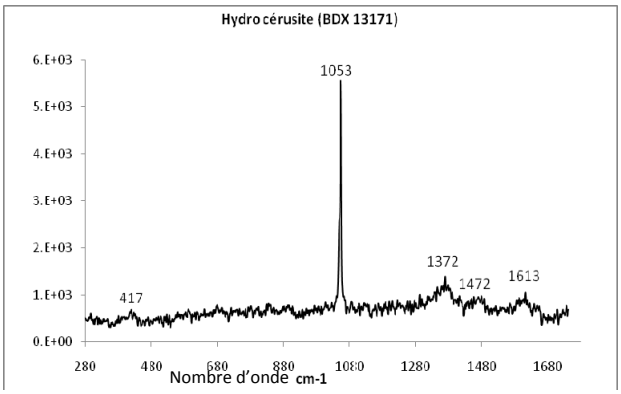


Figure 117 : Spectre Raman de l'hydro cérusite (BDX 13171) qui constitue la couche sous-jacente à la feuille métallique. Cette couche devait contenir le liant qui a permis à faire adhérer le métal.

La stratigraphie de ces deux échantillons laisse penser que nous sommes en présence de décors récents ou d'une restauration.

Peintures avec des feuilles métalliques « dorées »

Quatre échantillons présentent un aspect doré. La feuille d'or a bien été employée mais en alliage avec l'argent et parfois le cuivre.

Echantillon 3 (BDX 13172)

Cet échantillon présente sur un support blanc (de chaux, sable et blanc de zinc) une couche rouge (d'ocre rouge) qui accueille une feuille métallique dorée (la feuille d'or alliée).

La couche blanche qui sert de support comporte du calcium (Ca), du silicium (Si), de l'aluminium (Al), du magnésium (Mg) et du zinc (Zn). La couche rouge au-dessus contient du silicium (Si), de l'aluminium (Al), du fer (Fe) qui sont les constituants d'une ocre rouge, du calcium (Ca), du plomb (Pb), du soufre (S) et du zinc (Zn). La présence de plomb peut indiquer la présence de minium. Malheureusement nous n'avons pas pu l'identifier par spectrométrie Raman. A proximité, du zinc (Zn) et du calcium (Ca), éléments composant probablement des pigments blancs : blanc de zinc et calcite. On y trouve également du chrome (Cr). A la surface, la feuille métallique est un alliage d'or (Au), d'argent (Ag) et de cuivre (Cu) (fig. 118).

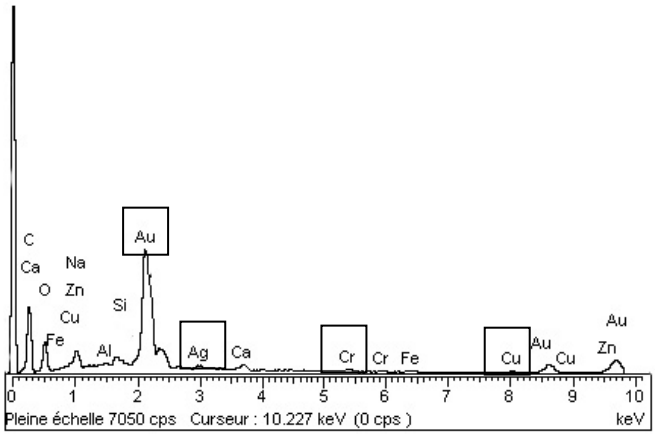


Figure 118 : Spectre EDS (BDX 13172) montrant l'alliage composé d'or, d'argent, de chrome et de cuivre.

Les alliages sont déjà utilisés au Moyen-âge pour réaliser des feuilles d'or. On trouve principalement des alliages d'or et argent ou/et cuivre.

D'après les matériaux employés pour réaliser cette dorure (or, ocre rouge, calcite), elle peut être médiévale. La présence de zinc, notamment dans la couche support, remet en question la datation de ce décor. Soit le zinc vient d'une pollution d'un badigeon postérieur, soit il a été utilisé pour réaliser cette couche ce qui implique que la dorure est récente.

Echantillon 4 (BDX 13173)

Plusieurs fragments d'échantillons ont été analysés car on observe deux types de pigments bleus en surface, l'un foncé, l'autre plus clair. Dans les deux cas, la coupe stratigraphique montre trois couches. Le bleu foncé est appliqué sur une couche noire et une blanche tandis que le bleu clair est sur deux couches blanches.

Du support au bleu, on trouve une couche blanche de blanc de plomb. La couche dessus est noire. Elle comporte du plomb (Pb), du zinc (Zn) et du calcium (Ca). Aucun de ces éléments n'explique la couleur noire. Par spectrométrie Raman, du sulfate de zinc a été identifié ($ZnSO_4$). Enfin, la couche bleu foncé est constituée de plomb (Pb), soufre (S), silicium (Si), aluminium (Al), sodium (Na) et baryum (Ba). De la présence de ces éléments on peut déduire l'hypothèse que le bleu est composé de lapis-lazuli qui est composé de sodalite, de pyrite (FeS) et de calcite. Le baryum pourrait composer un pigment blanc (sulfate de baryum). L'application d'une couche noire sous du bleu de lapis-lazuli est une pratique connue et récurrente car elle permet d'économiser le bleu et lui donner plus de profondeur.

Sur l'échantillon bleu clair, on note deux couches de blanc de plomb, calcium et une couche bleue non identifiée mais contenant du plomb, du silicium, de l'aluminium, du calcium et du fer.

Echantillon 5 et 6 (BDX 13174 et 13175)

Deux fragments du premier échantillon prélevé (BDX 13174) ont été analysés car à l'observation sous loupe binoculaire ils ne présentaient pas la même stratigraphie. L'autre échantillon (BDX 13175) présente la même stratigraphie que le premier fragment. La différence vient de la couche médiévale présente sur ce dernier échantillon. Dans les deux cas, la feuille métallique dorée est en réalité un alliage d'or et argent. On détecte également du zinc.

Le support est une couche blanche contenant quelques grains de lapis-lazuli ou de bleu outremer sur une couche de blanc de plomb (BDX 13174) ; avec du sulfate de zinc en plus pour l'autre échantillon (BDX 13175). La feuille métallique est appliquée sur une couche composée d'ocre rouge, indiqué par la présence d'aluminium (Al), silicium (Si) et fer (Fe). On détecte également du calcium (Ca) (fig. 119) et du plomb (Pb) certainement dû à du minium ou du blanc de plomb (BDX 13174).

Sur l'autre fragment, la première couche est composée de blanc de plomb et de calcite. La seconde couche est du sulfate de baryum ($BaSO_4$). Enfin, une couche de lapis-lazuli (ou de bleu outremer, dénomination de l'équivalent moderne) (fig. 120) est nettement visible.

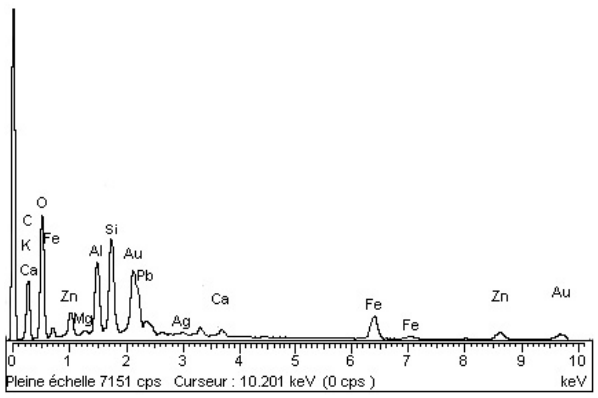


Figure 119 : Spectre EDS montrant la présence des éléments d'une argile (Si, Al) et de fer qui indique fortement qu'il peut s'agir d'une ocre rouge.

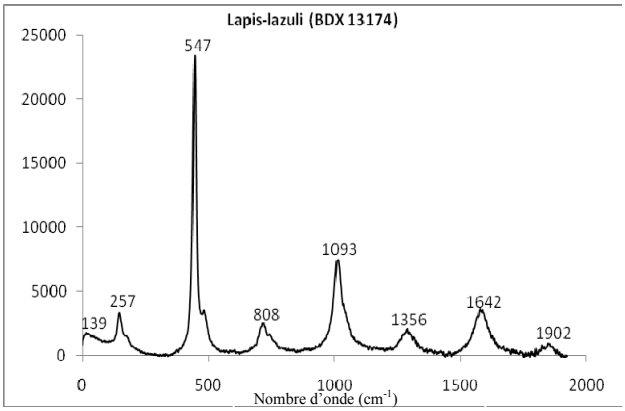


Figure 120 : Spectre Raman (BDX 13174) du bleu de « lapis-lazuli » ou bleu outremer (ils présentent le même spectre) identifié sous la couche métallique.

Echantillon 7 (BDX 13176)

Sur la plupart des échantillons, le badigeon recouvrant les dorures parait marron beige. Du sulfate de baryum et de zinc (fig. 121) sont présents et identifiés sur la plupart des prélèvements. Leur

association pourrait constituer le lithopone un pigment blanc employé au XIXe s. Cela sous-entend que tout serait repeint, qu'il ne reste que des traces du décor médiéval en dessous.

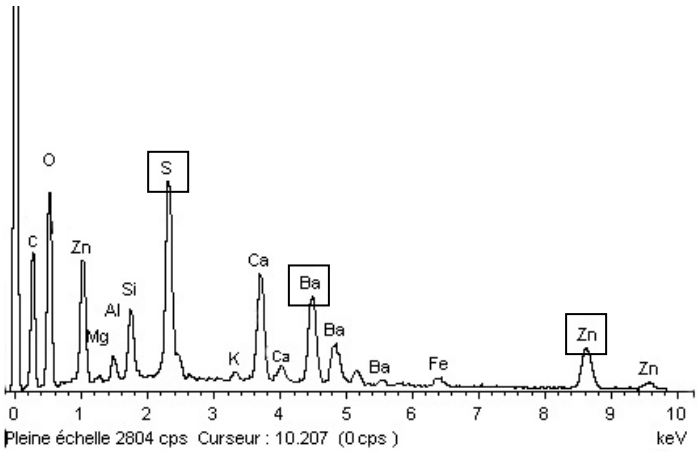


Figure 121 : Spectre EDS de l'échantillon prélevé dans le badigeon XIXe. On note la présence de calcium. Le soufre, le baryum et le zinc viendraient d'un pigment apparu au XIXe s., le lithopone.

Pigments associés aux dorures : le bleu et le rouge

Echantillon 8 (BDX 13177)

Deux types de bleus se distinguent : l'un foncé et l'autre clair.

Les couches blanches supports sont du blanc de plomb et du blanc de zinc.

La zone bleue claire est constituée de plomb (Pb), de calcium (Ca), aluminium (Al), potassium (K), baryum (Ba) et fer (Fe). Le pigment bleu clair n'a pas pu être identifié. En ce qui concerne le bleu foncé, du lapis-lazuli (ou de l'outremer) a été identifié par spectrométrie Raman.

Echantillon 9 (BDX 13178)

Ce dernier échantillon présente quatre couches stratigraphiques.

Le support blanc de blanc de zinc et de plomb accueille une couche rouge de cinabre (fig. 122) puis une seconde couche blanche de blanc de zinc et plomb. Enfin, la couche bleue en surface est composée d'un mélange de lapis-lazuli et de sulfate de baryum.

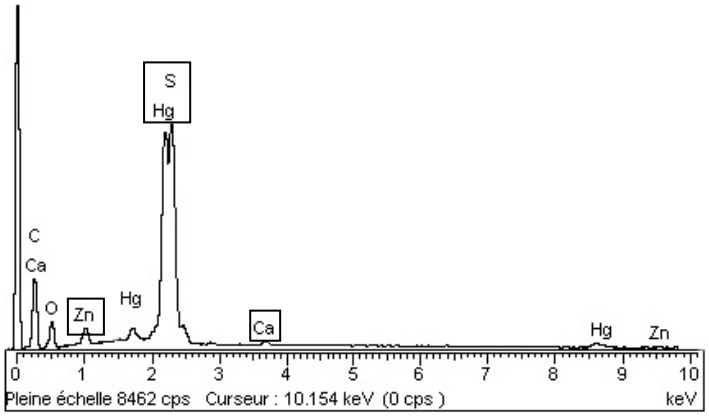


Figure 122 : Spectre EDS (BDX 13178), réalisé dans la couche rouge, montrant les éléments qui caractérisent le cinabre : mercure (Hg) et soufre (S).

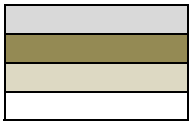
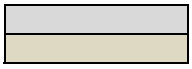
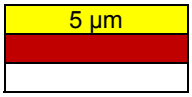
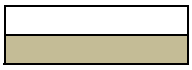
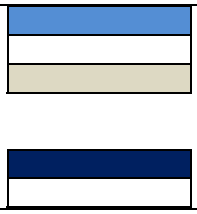
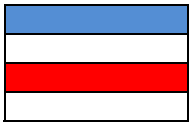
BDX	Localisation/observation de la dorure	Stratigraphie reconstituée	Identification ou hypothèse
13170	Dorure « argentée »		Feuille d'aluminium Hydro cérusite Blanc de Pb et de Zn + Sulfate de baryum + hématite
13171	Dorure « argentée », auréole basse		Feuille d'aluminium, blanc de Pb Hydro cérusite, blanc de Zn
13172	Dorure dorée, auréole haute		Alliage Au, Ag, Cu + blanc de Zn Ocre rouge + minium ? calcium + Zn
13173	Stratigraphie (trône)		Lapis-lazuli + aérinite ? + blanc de plomb + sulfate de baryum Blanc de plomb et sulfate de zinc + calcite Aérinite ? + blanc de plomb Blanc de pb + aérinite ? Blanc de Pb + $CaCO_3$
13174	Or sur pigment bleu		Feuille d'or, ag + calcite + blanc de Zn Ocre + minium ? + blanc de zinc + $CaCO_3$ Blanc de zinc + blanc de Pb + $CaCO_3$ Lapis-lazuli + cérusite Blanc de plomb Feuille d'or, Ag, Cu Blanc de zinc et blanc de Pb Lapis-lazuli Sulfate de baryum Blanc de plomb + Calcite
13175	Or sur pigment brun rouge		Alliage or, ag Ocre jaune + blanc de Pb Sulfate de zinc+ sulfate de baryum + Calcite + céruse Cinabre
13176	Or XIXe sur badigeon gris		Lithopone Sulfate de Baryum + sulfate de zinc + ocre rouge + calcite
13177	Pigments bleu foncé sur bleu clair (trône)		Aérinite ? + blanc de plomb + sulfate de baryum Blanc de plomb Blanc de zinc + blanc de plomb Lapis-lazuli + aérinite ? Blanc de plomb, sulfate de baryum
13178	Pigment rouge (frise)		Lapis-lazuli + BaSO4 Blanc de zinc et de Pb Cinabre Blanc de zinc et de pb

Tableau 28 : Résultats obtenus sur les échantillons prélevés à Sorde par MEB/EDS et spectrométrie Raman avec le schéma des stratigraphies de chaque échantillon. L'épaisseur de la feuille d'or est précisée lorsqu'elle a pu être mesurée.

La simple observation des peintures de l'absidiole sud de l'église de Sorde l'Abbaye nous avait laissé penser que des dorures anciennes avaient pu être appliquées sur les peintures murales et il était nécessaire de réaliser quelques micro-prélèvements et de les analyser pour vérifier cette hypothèse.

En ce qui concerne les feuilles métalliques dorées, les analyses ont montré qu'il s'agit d'un alliage d'or, d'argent, parfois de cuivre. La présence de chrome n'est pas expliquée (BDX 13172). Le zinc compose un pigment blanc (l'oxyde de zinc (Zn0) ou le sulfate de zinc (ZnSO)) (BDX 13174 et BDX 13175). La feuille métallique est appliquée soit sur une couche rouge (BDX 13171) composée d'ocre rouge et de minium (résultats EDS) ; soit sur une couche jaune (BDX 13175) d'ocre jaune et de blanc de plomb ; soit sur une couche bleue (BDX 13174) de lapis-lazuli ou de bleu d'outremer (l'équivalent de synthèse).

Les couches sous-jacentes sont diverses mais principalement constituées de sulfate de calcium et de zinc (BDX 13172), de blanc de plomb et calcite (BDX 13174) ou de sulfate de zinc, calcite et céruse (BDX 13175). Du cinabre a également été identifié comme constituant une couche picturale ancienne dans ce dernier prélèvement.

La complexité de la stratigraphie et la présence de pigments récents (sulfate de zinc, sulfate de baryum ou leur association en lithopone) suggèrent une dorure récente (post XIXe s.).

En ce qui concerne les feuilles métalliques « argentées », l'analyse a montré qu'elles étaient composées d'aluminium. La complexité et la multitude de couches stratigraphiques montrent de nombreux repeints et reprises de ces peintures.

Le bleu est très présent, avec une grande palette de nuances, du foncé au pâle. Les analyses montrent que le bleu foncé peut être attribué au lapis-lazuli. Sa présence peut indiquer qu'il s'agit de couches anciennes, voire médiévales mais nous pensons plutôt à l'emploi du bleu outremer, le lapis-lazuli artificiel, utilisé plus tardivement et qui présente la même composition élémentaire et la même signature en spectrométrie Raman.

Le bleu clair n'a pas pu être identifié par spectrométrie Raman mais en fonction des éléments présents dans cette couche (Si, Al, Ca, Fe, Mg), on peut penser que de l'aérinite a été employé comme c'est le cas dans les peintures de l'église Saint-Nicolas de Nogaro ou dans la chapelle abbatiale de Moissac au XIIe siècle (Daniel *et al.*, 2008).

Les peintures présentent une altération importante. Les couches colorées se desquament sous les effets de l'humidité, surtout dans la partie basse de l'abside. Une campagne de consolidation et quelques sondages permettraient, au moins dans un premier temps, de faciliter la conservation de ces décors.

4. Portail occidental, cathédrale Saint-Etienne de Cahors (fin XIIIe siècle, Lot)

La ville de Cahors se situe dans la région Midi-Pyrénées et plus précisément dans le département du Lot (46).

La cathédrale romane Saint-Etienne est un édifice à file de coupoles (fig. 123). Elle possède une nef et une abside dont l'ampleur et la largeur sont relativement exceptionnelles. De plus, la hauteur des coupoles, atteignant 32 m à la clé, ainsi que leur ouverture de 18 m demeurent inégalées et font d'ailleurs de cet édifice le plus imposant de sa catégorie dans le Sud-Ouest.

Bref historique

Les travaux de construction se sont déroulés entre 1109 et 1140, date de la construction du portail nord et de la sculpture de son tympan. Elle a subi par la suite des modifications structurelles au XIIIe siècle telles que le couvrement de la nef, qui était alors provisoire, remplacé par la file de coupoles, la reconstruction des parties hautes du chevet et enfin l'édification d'un massif occidental.

L'intérieur de la cathédrale présente plusieurs ensembles de peintures murales qui ont été découverts au cours de diverses interventions et campagnes de restauration. Ces décors pourraient appartenir à un même programme iconographique réalisé par deux ateliers ayant travaillé de manière simultanée vers la fin du XIIIe ou au début du XIVe siècle.

Durant le XVIIIe siècle, les murs de la cathédrale et les coupoles avaient été recouverts d'un badigeon blanc afin de mettre en valeur le marbre rouge du nouveau maître-autel, masquant ainsi les peintures gothiques. Ce n'est qu'en 1869 que les décors peints du XIVe siècle encore en place dans le chevet et la nef ont été mis au jour par Cyprien Calmon, sculpteur et peintre cadurcien. A cette occasion, plus précisément lors du dégagement des peintures murales gothiques, des croquis ont été effectués par Calmon montrant que certaines scènes ont subi des modifications au cours de son intervention.

En 1890, des travaux sur les maçonneries de la voûte ont permis de découvrir les peintures de la coupole occidentale. En 1988, un vaste décor peint a été mis en évidence après la restauration de la tribune d'orgue alors en place contre le revers du massif occidental. Les opérations de consolidation ont été effectuées par l'atelier Bellin jusqu'en 1990. Le parti pris était effectivement une intervention minimaliste avec un traitement archéologique des lacunes ayant pour but de respecter l'intégrité de l'œuvre.

Le décor peint du portail de la façade occidentale de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors est constitué de traces de polychromies et de dorures sur les éléments d'architecture et de deux figures peintes (fig. 124). Ces personnages tiennent des instruments de musique. Les voussures du portail sont également peintes et alternent le bleu, le rouge, le vert et le blanc avec parfois des fleurettes rouge et grise. Ce décor, daté par Virginie Czerniak de la fin du XIIIe siècle ou du début du XIVe siècle, n'a jamais été restauré.



Figure 123 : Vue sud de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors

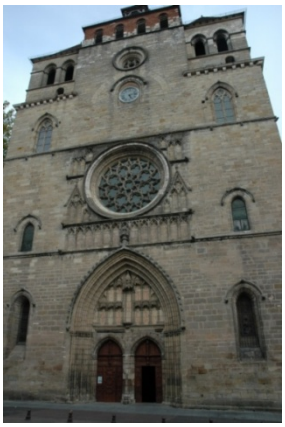


Figure 124 : Façade occidentale de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors, portail sur lequel des traces de polychromies et de dorures ont été découvertes

Prélèvements

Huit échantillons ont été réalisés[77] sur le portail de la façade de la cathédrale. Ces dorures sont localisées sur des figures peintes, leurs instruments de musique, les décors en reliefs ou sur des motifs décoratifs floraux (tabl. 29). Des dorures à la feuille d'or et à la feuille d'étain (devenues noires) ont été identifiées (fig. 125 et 126).

N° éch.	Réf. CRPAA (BDX)	Zone de prélèvement	Questions
1	10095	Figure peinte à gauche du tympan, instrument de musique	Cordes de l'instrument dorées ?
2	10097	Figure peinte à gauche du tympan, Auréole du personnage	Auréole dorée ?
3	10099	Fleur rouge ornant une des voussures	Dorée ?
4	10108	Fleur rouge peinte sur le linteau, zone grise	Altération ? étain ?
5	10109	Fleur rouge peinte sur le linteau, zone rouge	Nature du pigment ?
6	10110	Or sur un chapiteau soutenant le linteau	Feuille d'or ?
7	10111	Fleur-de-lys sur fond bleu sur le linteau	Altération ou dorure ?
8	10112	Fleur-de-lys sur fond bleu sur le linteau	Altération ou dorure ?

Tableau 29 : Récapitulatif des échantillons effectués sur le portail de la façade occidentale de la cathédrale de Cahors.

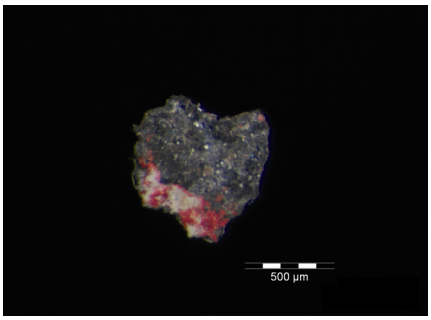


Figure 125 : Image de l'échantillon (x50) réalisé dans une fleurette ornant une des voussures (BDX 10099) : la surface est grise (étain) sur une couche blanche et rouge.

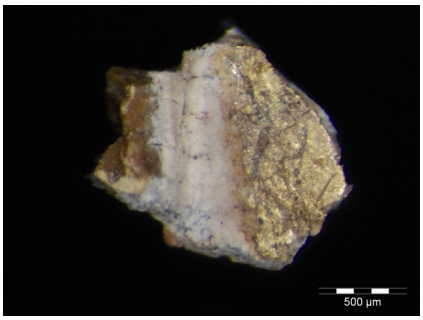


Figure 126 : Image du prélèvement (x50) fait dans un chapiteau (BDX 10110) : la surface est dorée sur une couche blanche.

[77] Campagne de prélèvement en octobre 2005 par Jean-Marc Stouffs et Floréal Daniel.

Résultats

Dorure à la feuille d'or

Trois des huit échantillons de dorure prélevés à Cahors présentent une dorure à l'or. Ils sont localisés sur les personnages et sur un chapiteau (BDX 10095, 10097 et 10110).

Le BDX 10095, venant de l'instrument de musique, se compose de restes très lacunaires d'une dorure à la feuille d'or, d'une couche de coloration rouge violacée qui s'avère être un mélange d'ocre rouge, de noir de carbone et de calcite et d'une couche blanche dont l'analyse élémentaire met en évidence la présence de plomb, de soufre, de calcium, de silicium et de phosphore (fig. 127). L'anglésite et le blanc d'os ont été détectés par micro-spectrométrie Raman (fig. 128). L'identification du blanc d'os justifie la présence de phosphore et de calcium.

Le blanc d'os a également été identifié dans la couche blanche du prélèvement de la dorure du chapiteau (BDX 10110) (fig. 128), où le phosphore et le calcium ont également été détectés par analyse MEB-EDS.

Le blanc d'os, cendres d'os ou de bois de cervidés calcinés à l'air, est composé principalement de phosphate tricalcique. Il pouvait être utilisé pour préparer les parchemins ainsi que les tablettes de buis ou de figuier pour le dessin à la pointe d'argent ; il entrait également dans la préparation des huiles cuites (Perego, 2005).

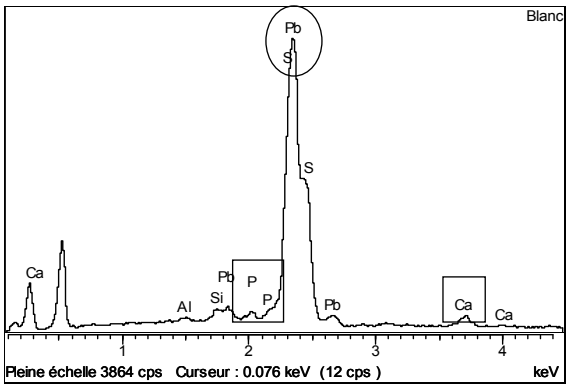


Figure 127 : Spectre EDS obtenu pour la couche blanche prélevée dans un instrument de musique (BDX 10095). Ce spectre met en évidence la présence de phosphore et de calcium ainsi que de plomb et de soufre.

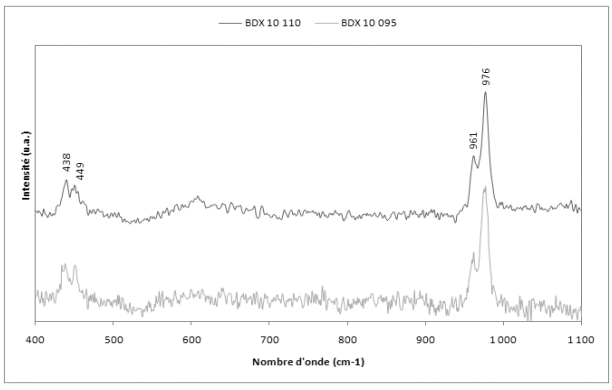


Figure 128 : Spectres Raman obtenus sur les couches blanches de ce même prélèvement (BDX 10095) et de celui fait sur un chapiteau (10110). Les raies à 449, 483 et 976 cm^{-1} sont caractéristiques de l'anglésite. On constate également une raie à 961 cm^{-1}, spécifique du blanc d'os.

Les échantillons de l'auréole du personnage (BDX 10097) et du chapiteau d'une colonne (BDX 10110) présentent la même structure stratigraphique à l'exception de cristallisations de gypse et d'anglésite à la surface de la dorure du BDX 10097 :

- une dorure à la feuille d'or.
- une couche de coloration jaune ; il s'agit vraisemblablement d'ocre jaune. L'analyse élémentaire de ces couches met en évidence la présence des éléments constitutifs des argiles, à savoir le fer, le silicium, le calcium et l'aluminium[78].

[78] Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée par micro-spectrométrie Raman, le signal étant masqué par une fluorescence probablement due à la présence d'un liant organique.

- une couche de blanc de plomb, qui contient également de l'anglésite, produit d'altération du plomb, et de blanc d'os pour le BDX 10110.
- une couche jaune-grisâtre, à priori mélange de blanc de plomb et d'ocre jaune. Cette couche correspond t'elle à un ajout volontaire où s'agit-il d'une zone formée par l'interaction entre les couches l'encadrant ?
- une couche jaune-orangée, mélange de minium (fig. 129) et, vraisemblablement, d'ocre jaune.

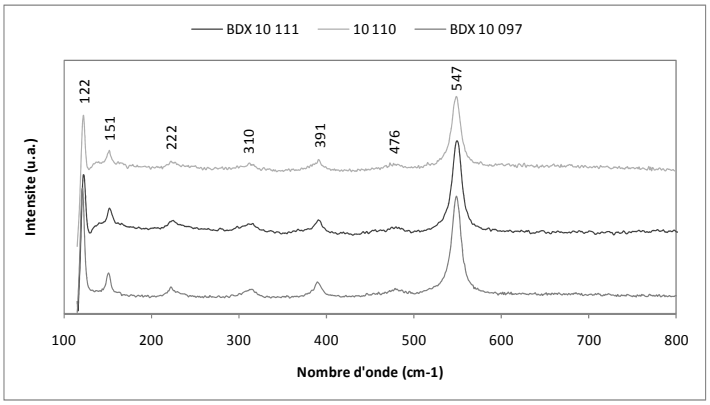


Figure 129 : Spectres Raman obtenus pour des grains orange des BDX 10097, 10110 et 10111. Les raies à 122, 151, 22, 310, 391, 476 et 547 cm^{-1} sont caractéristiques du minium.

La présence de minium associé à l'ocre rouge est connu et les exemples sont nombreux notamment dans les peintures murales du XIIIe siècle de la cathédrale de Sienne où le rouge des draperies est composé d'un mélange d'ocre rouge, relevé de cinabre et minium et un peu de noir de carbone. De l'azurite a également été identifiée sur ces draperies et dans les deux cas, les pigments sont mêlés à du blanc de plomb. Pour les dorures des auréoles des personnages, on retrouve la même stratigraphie : une couche composée d'un mélange de minium, ocre, vert-de-gris et blanc de plomb agglomérés à l'aide d'huile servant de couche colorée et adhésive pour la feuille d'or d'1 µm d'épaisseur (Mugnaini *et al.*, 2006).

Sur les figures peintes, de véritables dorures ont été utilisées. Une feuille d'or (1 à 2 µm) est déposée sur une couche d'apprêt composée d'ocre jaune (30 µm) et d'une mixtion, le tout sur un enduit de préparation à base de minium et d'ocre ou de calcite et de silicium.

Dorure à l'étain

Les échantillons présentent une couche grise pulvérulente où l'étain à été détecté. Il s'agit vraisemblablement des restes d'une feuille d'étain, localisée principalement sur les fleurettes des voussures et du tympan et sur les fleurs-de-lys (fig. 129 à 131).
De « fausses dorures » ou de « fausses argentures » ont été employées sur les voussures et le linteau. Dans le cas des imitations de dorure à l'or, les feuilles d'étain étaient certainement colorées (Czerniak *et al*, 2007).



Figures 129 à 132 : Détail du portail occidental de la Cathédrale Saint-Etienne de Cahors : frise de fleurettes de 5 cm environ (encadrée rouge), dessous, frise de fleur-de-lys de 15 cm de long environ (encadré bleu) et placage d'une feuille d'or sur les restes d'un chapiteau d'une vingtaine de centimètre (encadré orange).

La feuille d'étain du prélèvement effectué sur les fleurs rouges (BDX 10108) mesure environ 60 µm d'épaisseur, celle de la fleur de lys (BDX 10111), environ 40 µm.

Les sous-couches diffèrent. Pour les fleurs hexalobes (BDX 10099, 10108 et 10109), une couche de blanc de plomb (fig. 133) est d'abord appliquée sur le mur, une couche colorée de cinabre la recouvre afin de recevoir la dorure à la feuille d'étain (fig. 134).

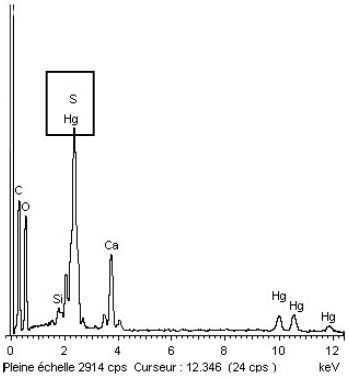


Figure 133 : Spectre EDS obtenu pour la couche rouge (BDX 10099). Présence de mercure et de soufre, éléments constitutifs du cinabre.

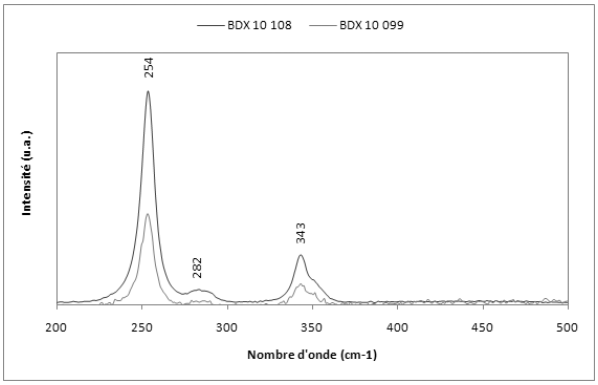
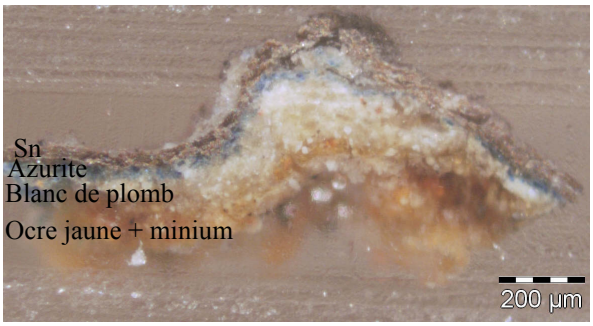
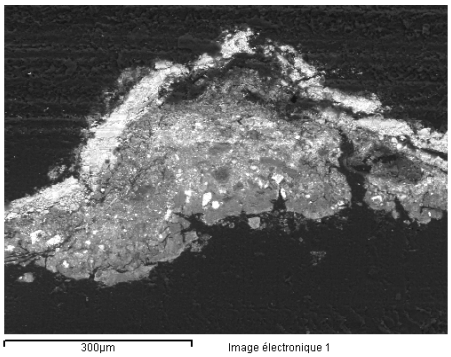
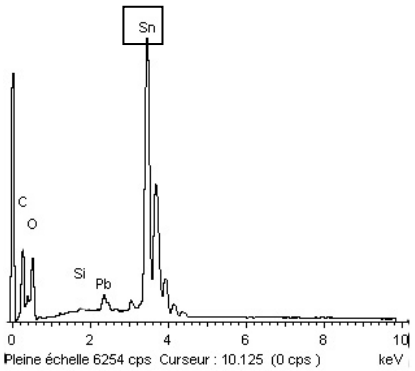


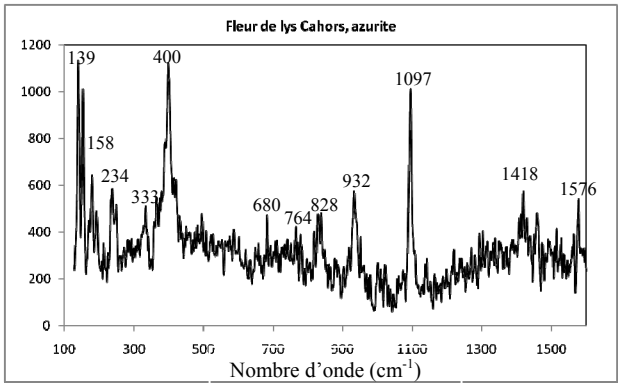
Figure 134 : Spectres Raman obtenus pour un grain rouge des BDX 10099 et 10108 qui attestent la présence du cinabre (raies spécifiques à 254, 282 et 343 cm^{-1}).

Les échantillons provenant de la fleur-de-lys (BDX 10111 et 10112), présentent une dorure à la feuille d'étain. Le premier (BDX 10111) a la particularité de comporter une couche préparatoire de minium vraisemblablement mélangé à de l'ocre jaune. Une couche de blanc de plomb est ensuite appliquée avant de déposer la couche colorée d'azurite (fig. 135 à 138).

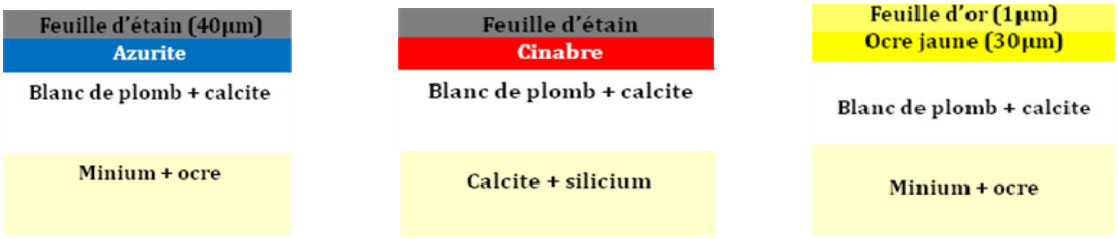








Figures 135 à 138 : Coupe de l'échantillon provenant de la fleur de lys, en image naturelle et au MEB où de nombreuses couches se superposent : la feuille d'étain (spectre EDS) à la surface, une couche bleue d'azurite (spectre Raman), une couche blanche de blanc de plomb et une couche support jaune d'ocre jaune et de minium.



Figures 139 à 141 : Représentation schématique de la superposition des différentes couches qui composent les dorures des fleurettes (rouges), de la fleur de lys et du placage métallique.

Ces stratigraphies montrent que sous la feuille d'or, le bol est jaune (fig. 141) tandis que sous la feuille d'étain, cette couche colorée est rouge ou bleue (fig. 139 et 140). Sur le site, nous avions remarqué que les fleurs-de-lys étaient peintes sur un bandeau bleu. Les feuilles d'étain sont si épaisses que la couleur sous-jacente ne joue pas un rôle fondammental dans la perception des dorures, à l'inverse de la feuille d'or.

Identification d'un liant organique

L'observation des coupes stratigraphiques au microscope optique équipé d'une source UV montre qu'une des couches fluoresce légèrement (fig. 143 et 145). Cette couche, composée de blanc de plomb et de calcite principalement, est la couche de mixtion qui permet à la feuille métallique d'adhérer (fig. 142 et 144). Ces fluorescences, comparées à des recréations de dorures où le liant organique est connu, se rapprochent de celle observée pour les techniques à la mixtion à l'huile de lin.

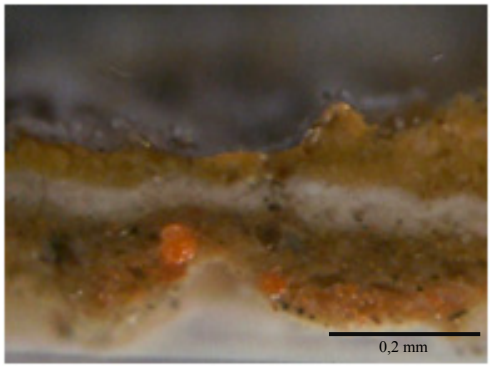


Figure 142 : Stratigraphie en lumière naturelle (LN) de l'auréole de la figure peinte (BDX 10097) : ocre rouge + minium, blanc de plomb + calcite + liant, ocre jaune et feuille d'or.

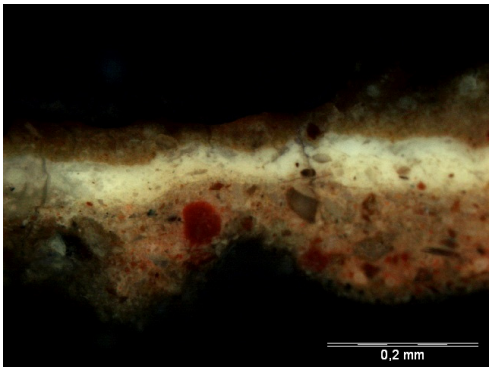


Figure 143 : BDX 10097 x200 sous UV : la couche de mixtion (blanc plomb + liant) fluoresce en jaune pâle et suggère la présence d'un liant lipidique.

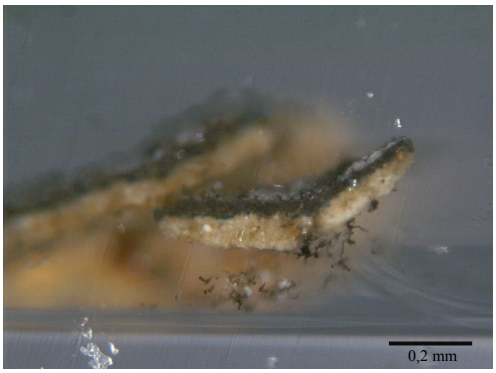


Figure 144 : Coupe stratigraphique de l'échantillon prélevé sur la fleur de lys en LN x100 : ocre rouge + minium, blanc de plomb + calcite, azurite et feuille d'étain.

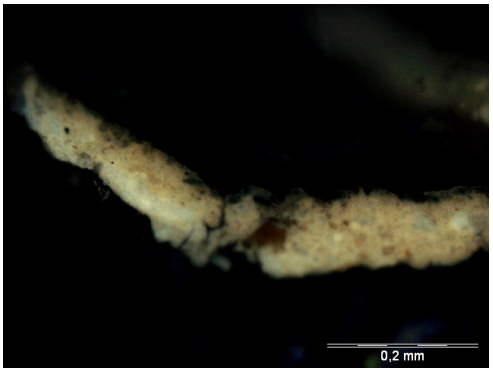


Figure 145 : BDX 10111 x200 sous UV, la couche de mixtion fluoresce en jaune pâle : liant lipidique ?

Si l'on considère les analyses d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), sur deux échantillons provenant du linteau du portail de la Cathédrale de Cahors, malgré quelques différences dans les spectres (fig. 146 et 147), on retrouve les mêmes liaisons indiquant la présence de lipides + protéines ? (œuf entier ?).

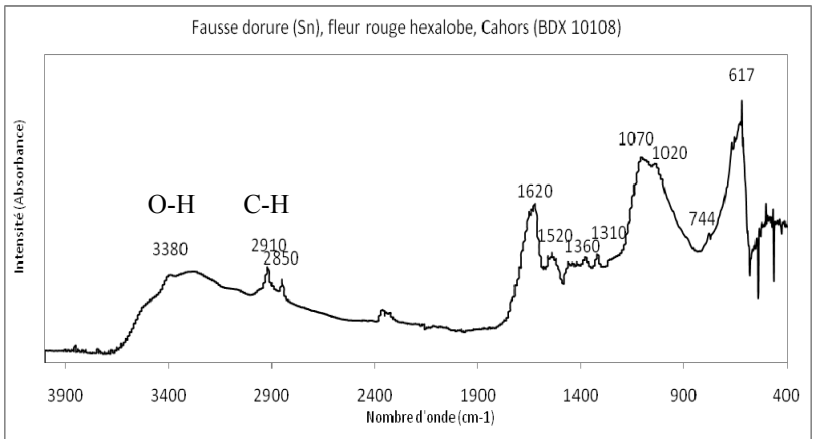


Figure 146 : Spectre IRTF d'un échantillon prélevé dans une des fleurs hexalobes rouge.

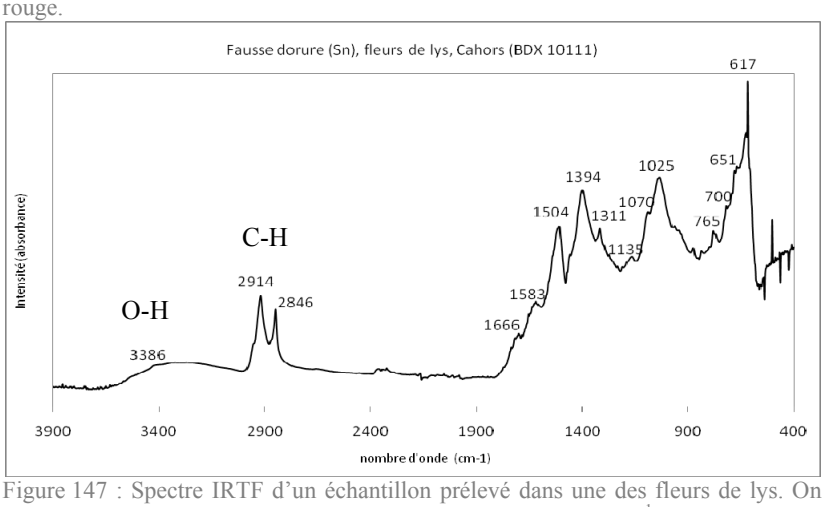


Figure 147 : Spectre IRTF d'un échantillon prélevé dans une des fleurs de lys. On voit nettement la présence des bandes C-H à 2914 et 2846 cm^{-1} qui indiquent la présence de lipides. Les bandes entre 600 et 1400 appartiennent aux carbonates.

Les dorures provenant de la cathédrale de Cahors ont été prélevées sur le portail occidental, elles étaient donc situées en extérieur ce qui pourrait laisser penser qu'une technique à la mixtion a été employée (la technique à la détrempe est plus fragile).

En IRTF, on trouve la présence conjointe de gypse et de calcite (bandes de vibration ν O H et ν SO_4^{2-}, et ν CO_3^{2-} et δ O-C-O) pour l'échantillon prélevé sur une fleur ornant une des voussures du portail (BDX 10099), ce qui correspond aux éléments constitutifs détectés et identifiés lors des analyses EDS et Raman. L'échantillon prélevé sur une fleur-de-lys du linteau (BDX 10111) présente une des bandes de vibration de la calcite (ν CO_3^{2-}) ; l'élément calcium a été détecté par MEB-EDS.

En ce qui concerne la nature des liants, il est toujours délicat de la déterminer. On retrouve les bandes de vibration ν C-H et δ C-H communes aux lipides et aux protéines pour les trois échantillons ainsi que les bandes de vibrations ν C=O et δ C-N-H des protéines pour les échantillons provenant de fleurs hexalobes rouges des voussures (BDX 10099) et du linteau (BDX 10108). La dorure présente sur un chapiteau du portail (BDX 10111) pourrait avoir été fixée à l'aide d'un liant lipidique ; on peut

observer sur le spectre infrarouge la présence de la bande de vibration ν C-H des lipides ainsi qu'une fluorescence jaune en stratigraphie.

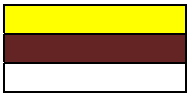
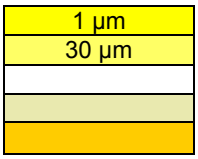
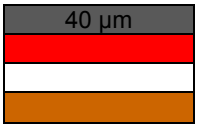
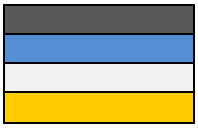
BDX	Localisation	Stratigraphie reconstituée	Identification ou (hypothèse)
10095	Figure peinte, instrument de musique		feuille d'or (lacunes) calcite + hématite + noir de carbone blanc de plomb + anglésite + blanc d'os
10097	Figure peinte, auréole		cristallisations de gypse + anglésite feuille d'or ocre jaune blanc de plomb + calcite blanc de plomb + ocre jaune ocre jaune + minium
10110	Or sur chapiteau		feuille d'or ocre jaune blanc plomb + anglésite + blanc os blanc de plomb + ocre jaune ocre jaune + minium
10099 **10108** **10109**	Fleurette sur voussure (10099) Fleurette sur le linteau (10108) *La composition du support change* Fleurette sur le linteau (10109) *Présence d'une couche support marron*		feuille d'étain cinabre blanc de plomb + calcite / gypse + calcite -
10111 **10112**	Fleur-de-lys du linteau La couche jaune orangé manque sur le second échantillon		feuille d'étain azurite blanc de plomb + calcite minium + ocre jaune

Tableau 30 : Résultats obtenus sur les échantillons prélevés à Cahors par MEB/EDS et spectrométrie Raman avec le schéma des stratigraphies de chaque échantillon. L'épaisseur de la feuille d'or est précisée lorsqu'elle a pu être mesurée.

L'étude de l'échantillonnage de dorures du portail de la cathédrale de Cahors a permis de distinguer deux types de décors métalliques, de véritables dorures à l'or et des dorures à l'étain.

Des traces de dorure à l'or ont été identifiées sur l'auréole de la figure peinte et sur l'instrument de musique qu'elle tient dans sa main droite. Une plage de dorure à l'or, nettement visible, recouvre une partie des reliefs d'un chapiteau d'une colonne qui soutenait certainement le linteau gothique. Les dorures de l'auréole de la figure peinte et du chapiteau présentent la même structure stratigraphique (dorure / ocre jaune sur blanc de plomb / ocre jaune et grains de minium).

L'or est présent sur les auréoles d'un personnage certainement important et sur l'instrument de musique. La mise en exergue de ce personnage (ange musicien ?) par l'emploi de l'or, peut faire écho à la musique céleste. La présence de ces anges musiciens sur le portail permettent de faire le lien entre le monde d'en haut et le monde d'en bas. L'existence d'or sur un chapiteau semble moins évidente mais ce dernier étant relativement endommagé, il est assez difficile de comprendre la véritable iconographie.

Les dorures à l'étain ont été identifiées sur les fleurs hexalobes d'une des voussures du portail ainsi que du linteau et sur les fleurs de lys du linteau. Les fleurs hexalobes ont d'abord été peintes avec du cinabre. Les dorures des fleurs de lys ont été apposées sur un fond bleu. Ces dernières rappellent le symbole de la royauté en France, traditionnellement de couleur or sur fond bleu. Ainsi, même si aucun élément ne permet de trancher, ces dorures à l'étain pourraient être de fausses dorures plutôt que de fausses argentures.

En ce qui concerne la technique, une couche de coloration sous-jacente à la feuille métallique ne permet pas de se prononcer sur l'utilisation d'une technique à la détrempe ou à la mixtion. Pour cette dernière, la couche de coloration devrait être surmontée d'une couche de mixtion (huile + siccatif, en général blanc de plomb), mais cette dernière peut être si fine qu'elle n'a pu être observée.

5. Chapelle Sainte-Anne, Cathédrale Saint-André de Bordeaux (XIVe siècle, Gironde).

Bref historique

La construction de la cathédrale s'étend entre les XIe et XVIe siècles. Elle débute par la façade occidentale déjà existante (vestiges d'une première église gallo-romaine datée de la fin du IVe siècle) pour se terminer par un chœur gothique érigé entre les XIIIe et XIVe siècles. Les modifications architecturales sont nombreuses mais la qualité du monument est telle, qu'en 1991, la cathédrale est classée au patrimoine mondial de l'UNESCO (fig. 148a).



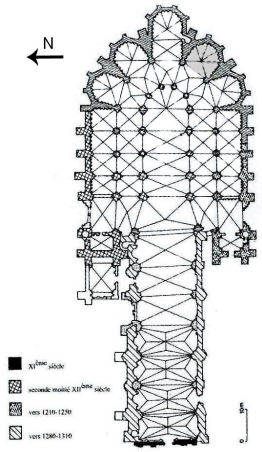


Figure 148a et b : Cathédrale Saint-André de Bordeaux, façade nord et plan d'après H. Delhumeau avec la localisation des peintures.

La chapelle Sainte-Anne, au sud de la chapelle d'axe a été construite au XIVe siècle (fig. 148b). Elle servira de lieu de sépulture à la famille Puylehaut et plus tard aux d'Agès. En 1994 des sondages sont effectués et mettent au jour des éléments de décor peint et figuré dans les quatrième et cinquième arcs sur le mur occidental. Les peintures occupent l'espace de deux arcades et appartiennent à l'ensemble funéraire d'Arnaud de Puylehaut (fig. 149). Ce dernier, mort en 1341 était un seigneur originaire de Chalosse et a été valet du Roi d'Angleterre. Des polychromies ont été retrouvées sur des éléments saillants de l'architecture (colonnettes, écoinçons…). D'autres peintures font face à celles-ci, elles sont dédiées aux Pons de Pommiers (1339) (fig. 150).



Figure 149 : Vierge à l'enfant des peintures dédiées à la famille Puylehaut.



Figure 150 : Détail des peintures de Pons de Pommiers.

Iconographie

Le décor peint dédié à Arnault de Puylehaut est organisé en trois registres horizontaux qui occupent les parties haute et centrale du mur. L'iconographie a été étudiée par Michelle Gaborit (Gaborit, 1997, p.67-101). La partie supérieure matérialise l'univers céleste. Elle est ornée d'un soleil central rayonnant représentant une scène de Dieu en gloire. Un cortège d'anges musiciens se déploie entre les rayons dont les plus courts se terminent par un bouton de rose et les plus longs sont agrémentés de feuilles d'or.

La zone médiane est divisée verticalement en deux panneaux : une scène de la Crucifixion est représentée à gauche, la Vierge à l'Enfant à droite. Le Christ, au corps affaissé, est entouré par une multitude d'anges. Deux d'entre eux recueillent le sang de ses plaies dans des coupes d'or. D'autres sont assis sur le bois transversal de la croix. La Vierge, couronnée, est assise sur un trône monumental sur le haut duquel sont appuyés deux anges musiciens. L'Enfant tient dans sa main un phylactère qui se déploie verticalement. Plus à droite, un chevalier casqué et en armure, qui est en fait le défunt, est agenouillé et les mains jointes face à la Vierge. Au-dessus de celui-ci, un ange montre un autre phylactère. De même, derrière le chevalier en prière, se trouve un blason peint à ses armes, losangées d'or et de gueules. L'ensemble de cette scène est séparé du registre supérieur par une sorte de ligne de nuages ondulés. Dans une zone plus basse, une esquisse préparatoire apparaît sur environ trente centimètres de hauteur ; le sujet est visiblement différent du reste de la composition.

Directement au-dessous de cette dernière, une frise, dont la position fait penser à la prédelle d'un retable, se développe sur une cinquantaine de centimètres de haut et présente une série de petites scènes avec des personnages difficilement identifiables. La partie inférieure, vierge de tout décor, devait probablement recevoir le tombeau qui a aujourd'hui disparu. Actuellement, les peintures murales ont été dégagées, consolidées et sont désormais présentées au public à l'intérieur de la chapelle fermée par une grille.

Les peintures dédiées à Pons de Pommiers, chanoine mort en 1339, présentent les scènes relatives à son ensevelissement : le cortège funèbre, l'élévation vers le ciel de l'âme du défunt sous la forme d'une figurine et la représentation du religieux agenouillé devant la Vierge et l'Enfant. Les scènes sont parsemées d'étoiles à huit branches, certainement pour montrer le caractère céleste des scènes.

Approche technique et stylistique

Ce décor peint est conçu comme un retable et montre un style extrêmement raffiné. Il présente un rendu de l'espace en trois dimensions qui était, jusqu'à cette époque précisément, étranger aux pratiques de la région Aquitaine. Ainsi, cette évolution stylistique serait due, selon M. Gaborit, à un artiste connaissant la peinture italienne certainement par le biais des œuvres effectuées à la cour pontificale d'Avignon.

Les couleurs et leur répartition dans le décor

Mise à part l'iconographie riche que nous venons de décrire brièvement, la couche picturale présente une gamme de coloris très variée qui témoigne de la qualité de la réalisation. Nous pouvons observer des bleus, des jaunes, du brun ainsi que du rouge. De même, les carnations sont traitées avec un dégradé de tons blanc cassé, beige et beige rosé.

Les contours des formes sont également cernés d'un trait noir fin et délié accentuant ainsi la précision de certains détails comme les instruments de musique ou les visages. Notons que ces peintures présentent une particularité située sur les rayons lumineux de la zone supérieure. En effet, les plus courts se terminent par un bouton de rose, comme nous l'avons déjà remarqué, mais dont la fleur est modelée par un trait noir sur une feuille d'or collée sur l'enduit. Cette technique est relativement

rare et confirme une fois de plus la qualité indéniable et le coût non négligeable de ce décor peint. Malheureusement, ces éléments sont très fragmentaires et ne sont que partiellement conservés.

La partie haute de la composition met en évidence l'opposition prédominante du jaune et du bleu-vert alors que des fonds vert sombre et rouge vermillon sont alternés selon une disposition en damier dans le registre médian.

La stratigraphie

La stratigraphie complète de l'ensemble peint faisant l'objet de notre étude montre une succession importante de diverses couches, treize exactement, depuis sa réalisation. En effet, dans un premier temps, la partie supérieure du mur (le mur étant considéré comme la première couche de la stratigraphie) a été enduite au moyen d'un mortier de chaux et de sable afin recevoir la peinture de la sépulture d'Arnaud de Puylehaut. Il recouvre ainsi la maçonnerie en pierre de taille calcaire de couleur jaune clair aux joints effectués avec un mortier de chaux et de sable. Par la suite, les peintures ont vraisemblablement été réalisées sur un badigeon de chaux, de couleur blanc cassé, sur lequel a été appliqué un dessin préparatoire au trait rouge. Vient ensuite la couche picturale à proprement parler dont nous venons de décrire de manière succincte l'iconographie. Il est difficile de déterminer à quelle époque celle-ci a été recouverte par un nouveau badigeon de chaux blanc cassé.

Sans doute, au même moment, les lacunes d'enduit ont été colmatées avec du plâtre. Puis, on trouve un enduit peu épais mais très dur, dont la nature exacte n'a pas pu être déterminée, sur lequel a été appliquée une couche préparatoire blanche. Cette dernière a reçu comme couche picturale un monochrome vert certainement peint à l'huile.

L'ensemble a de nouveau été remanié et recouvert d'un enduit fait de plâtre. Celui-ci a ensuite été revêtu d'une autre couche préparatoire de couleur blanche sur laquelle a été déposé un monochrome gris foncé. Dans ce cas, la technique identifiée est la peinture à l'huile.

Les repeints

Les reprises postérieures sont assez difficiles à situer et à déterminer. Quelques unes ont pu tout de même être identifiées comme par exemple le titulus situé au-dessus du Christ en croix. Différentes étapes sont visibles : le dessin préparatoire au trait rouge, ensuite la couche picturale avec l'inscription « Y.N.R.I. », et enfin deux lettres « H.R. » de couleur noire qui constituent la retouche.

Un autre repeint a été localisé sur le blason composé de losanges rouges et jaunes disposés alternativement, représentant les armes des Puylehaut. Une retouche de couleur bleue a recouvert les losanges rouges. Ce changement peut éventuellement correspondre au moment où la chapelle Saint-Jacques a été occupée en tant que lieu de sépulture par la famille d'Agès aux XVe et XVIe siècles. Leurs armes étaient effectivement composées de losanges couleur argent et azur comme les couleurs retrouvées sur la retouche effectuée. Ce geste avait certainement une signification précise, celle de prouver la filiation des familles Puylehaut et d'Agès.

Restauration et conservation

La conservatrice-restauratrice Rosalie Godin est intervenue à plusieurs reprises sur les peintures de la chapelle Sainte-Anne. Les interventions sont détaillées dans la partie qui traite de la conservation, Partie 4 (II, 1). Elles ont été mises au jour en 1997 et ont fait l'objet d'une restauration en 2000 (Araguas, Dubau, 2001).

Analyse des pigments

A l'occasion de ce travail, huit micro-prélèvements ont été réalisés pour analyse afin d'en déterminer plus précisément la palette chromatique et la technique picturale. Les analyses ont permis de montrer la présence d'un certain nombre de couleurs et de pigments.

Deux rouges ont été utilisés : du cinabre et de l'ocre rouge dont le pigment est l'hématite ; on trouve du jaune, de l'ocre jaune, du noir de carbone, différents blanc (chaux, blanc de plomb, calcite et sulfate de baryum).

Le vert et les bleus sont également présents, ils sont tous les deux réalisés à base de cuivre qui donne la coloration. Le vert n'a pas été précisément identifié mais il s'agirait vraisemblablement de malachite.

Les bleus (bleu vif et bleu turquoise) sont de l'azurite (carbonate de cuivre). Le broyage des grains de pigments doit être à l'origine des différentes tonalités observées.

Cette étude a permis de démontrer que la palette du peintre est effectivement conforme à la pratique du XIVe siècle. Un fond bleu d'azurite a été utilisé pour la scène de Gloire située dans la partie supérieure du décor. On observe une hiérarchisation des pigments rouge puisque le cinabre est utilisé pour les scènes importantes : la Vierge à l'enfant et la Crucifixion du Christ, tandis que l'ocre rouge est employée pour le dessin préparatoire ou des zones secondaires. Le registre médian est composé de fonds disposés en damier de couleur rouge (cinabre) alternés avec du vert à base de cuivre (certainement un carbonate ou un chlorure).

Ces analyses ont permis de mettre en évidence la palette chromatique de ces peintures ainsi que les pigments employés. Les matériaux et la technique picturale (la détrempe) appliquée sur un seul enduit sont conformes aux techniques décrites dans les traités médiévaux.
Ces mêmes peintures font l'objet de nouvelles recherches en 2008 concernant plus particulièrement l'étude des dorures (Tessariol, 2005).

Echantillonnage

Cinq prélèvements[79] ont été réalisés sur les peintures funéraires consacrées à Arnaud de Puylehaut (fig. 151 et 153) et deux sur les peintures qui lui font face, dédiées à Pons de Pommiers (fig. 152). L'objectif de ces prélèvements était d'identifier l'existence de dorures à l'or sur les peintures d'Arnaud de Puylehaut et à l'étain ou l'argent sur celles de Pons de Pommiers afin de vérifier les hypothèses de Marc Agostino (Agostino, 2001) et de Michelle Gaborit (Gaborit, 2002).

Les clichés photographiques et les observations *in situ* sous éclairage UV ont permis de mieux orienter l'échantillonnage. Les fluorescences étant peu visibles (ce type d'observation doit se faire, si possible, dans le noir complet pour de bons résultats) aucune image n'a été réalisée.
Sept micro-prélèvements ont été faits au scalpel afin d'effectuer les analyses nécessaires pour identifier les différentes couches stratigraphiques, les matériaux, les pigments et type de métaux employés dans ces peintures (fig. 151 à 153 ; tabl. 31).

[79] L'autorisation de prélever nous a été donnée par M. Patrick Lemaître, conservateur en chef de la Cathédrale, DRAC Aquitaine. La mission a été effectuée le 03 avril 2009 à la cathédrale Saint-André de Bordeaux afin de prélever sur les dorures des peintures murales funéraires de la chapelle Sainte-Anne.



Figure 151 : Peintures funéraires d'Arnaud de Puylehaut, registre supérieur : soleil aux rayons et boutons dorés ; Vierge à l'enfant auréolée d'or ?

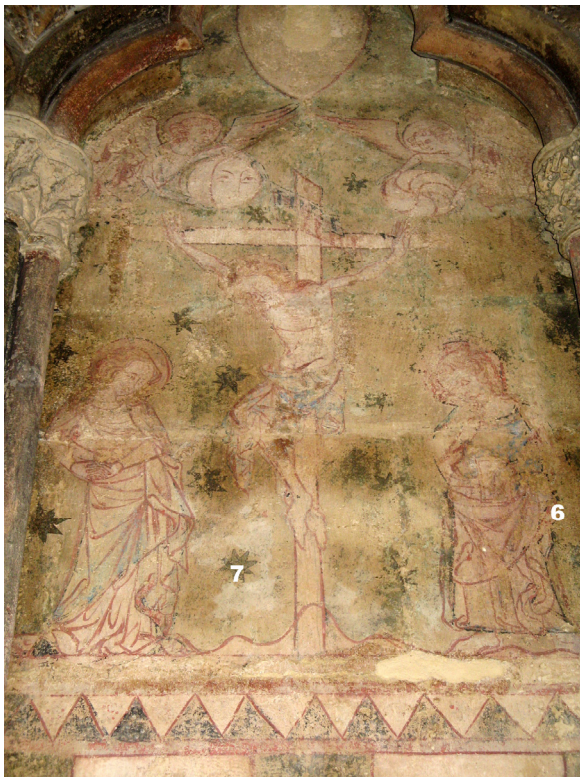


Figure 152 : Peintures funéraires de Pons de Pommiers, Crucifixion, étoiles à 8 branches dorées à l'argent ou l'étain ? Dorure à l'or sur le vêtement de Saint-Jean.



Figure 153 : Peintures funéraires d'Arnaud de Puylehaut, registre supérieur : soleil aux rayons noircis et boutons de rose dorés.

Récapitulatif des prélèvements

Peintures funéraires d'Arnaud de Puylehaut			
N° éch	**Réf. (BDX)**	**Localisation**	**Observation / Question ?**
1	13123	Haut de l'auréole de la Vierge	Dorure ?
2	13124	« Couronne » sur l'auréole de la Vierge	Dorure ?
3	13125	Bouton de rose doré	Dorure à l'or
4	13126	Rayon du soleil noirci, sous le bouton doré	Dorure à l'argent ou l'étain ?
5	13127	Rayon du soleil noir intense à droite	Dorure à l'argent ou l'étain ?
Peintures funéraires de Pons de Pommiers			
6	13128	Or sur le vêtement de Saint Jean, à droite de la crucifixion	Dorure récente ?
7	13129	Etoile noire/verte	Dorure à l'argent ou l'étain ?

Tableau 31 : Récapitulatif de l'échantillonnage avec la localisation et les observations ou questionnements.

Observation des échantillons au microscope optique

Les images en lumière naturelle de quelques échantillons au microscope optique permettent d'observer les couches et montrent deux types d'échantillons : ceux qui présentent une surface noire (fig.154 et 155), prélevés dans la couronne de la Vierge (BDX 13124) ou sur les rayons du soleil (13127) et ceux qui présentent une couche jaune (BDX 13125) ou dorée (BDX 13128) (fig. 156 et 157) sur le bouton de rose ou près de Saint-Jean.



Figure 154 : Couronne de la Vierge (BDX 13124) x50, couche noire à la surface.

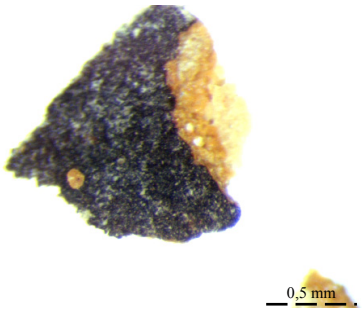


Figure 155 : Rayons du soleil (BDX 13127) x50, couche noire en surface, sur une couche orange et une couche jaune.

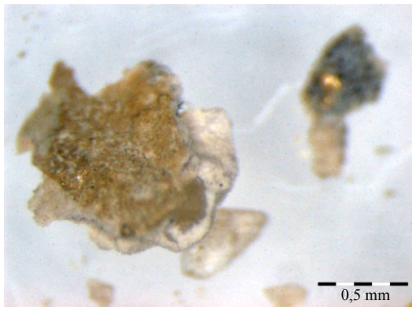


Figure 156: Bouton de rose (BDX 13125) x50, on note une couche jaune épaisse sur un support blanc.

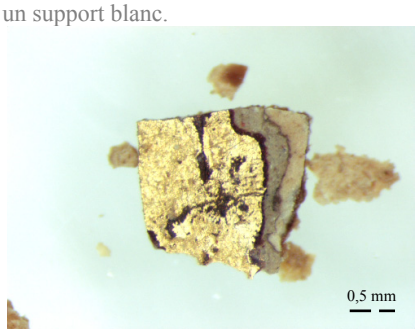


Figure 157 : Vêtement de Saint-Jean (BDX 13128) x25, de nombreuses couches sont visibles et laissent présager une dorure récente.

La réalisation de coupes stratigraphiques permet d'observer la superposition des couches.

L'échantillon prélevé dans un rayon du soleil (BDX 13127) dans la zone noire présente trois couches : une couche blanche, une couche orangée et une couche noire à la surface dont on suppose qu'elle représente les restes de la feuille d'argent altérée.

L'échantillon prélevé près de Saint Jean (BDX 13128) dans les peintures funéraires de Pons de Pommiers présente une stratigraphie complexe de huit couches (fig. 158). On pense ici que la feuille d'or observée à la surface appartient à une dorure du XIXe s. recouvrant les peintures médiévales.

L'échantillon venant d'une étoile noire du fond de la scène de la Crucifixion (BDX 13129) compte trois couches : un support blanc, une couche verte et une couche noire épaisse (fig. 159).

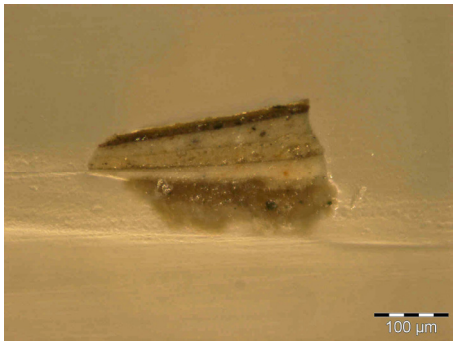


Figure 158 : Image au microscope polarisant de l'échantillon prélevé près de Saint-Jean (BDX 13128 x200). Cinq ou six couches se superposent.

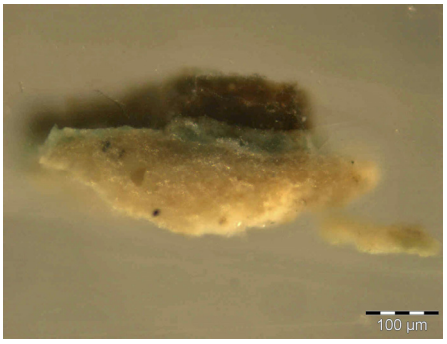


Figure 159 : Image du prélèvement fait dans l'étoile de la scène de la crucifixion (BDX 13129 x200) : support blanc, couche verte et épaisse couche noire en surface (feuille métallique ?)

Résultats

- **<u>Les peintures murales funéraires d'Arnaud de Puylehaut :</u>**

Echantillons prélevés sur la Vierge, registre médian (BDX 13123, 13124)

La présence d'une fluorescence jaune sous éclairage UV a guidé notre choix pour la zone d'échantillonnage. Deux prélèvements ont été réalisés dans la couronne et l'auréole de la Vierge. Les échantillons présentent principalement trois couches : un support blanc, une couche brun jaune et une couche noire à la surface.

Dans les deux cas, la calcite constitue la couche blanche qui sert de support.

Une couche d'ocre rouge mêlée à des grains de noir de carbone et de calcite est ensuite peinte afin de faire adhérer une feuille d'argent, noircie et altérée aujourd'hui en sulfure d'argent.

La couche brun jaune présente les mêmes éléments avec du fer en plus, à l'origine de la coloration puisque le spectre caractéristique de l'hématite a été obtenu par spectrométrie Raman. L'hématite est le pigment, l'agent colorant de l'ocre rouge. Du noir de carbone et de la calcite ont également été identifiés (fig. 160).

La couche noire présente, en plus de l'argent (fig. 161), du cuivre, du titane et du baryum par endroits.

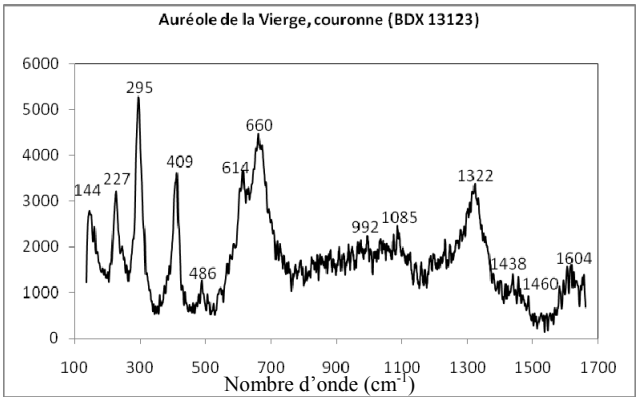


Figure 160 : Spectre Raman, couronne de la Vierge (BDX 13123) : identification de la calcite (1085 cm^{-1}), de l'hématite (227, 295, 409, 486, 614 et 660 cm^{-1}) et du noir de carbone (1322 et 1604 cm^{-1}).

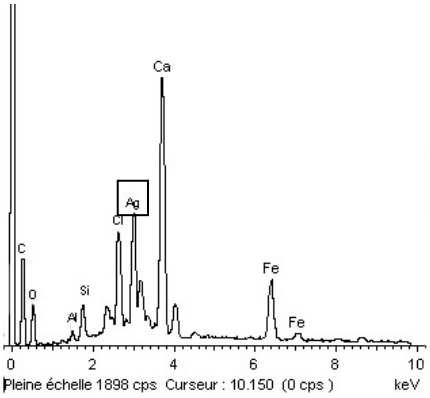


Figure 161 : Spectre EDS, auréole de la Vierge (BDX 13124) : présence de calcium (support), l'argile (Si, Al, Mg, Na) et le fer (couche brune), le plomb et l'argent associée au chlore (dorure altérée).

D'après ces résultats, on peut penser que la couronne et l'auréole de la Vierge étaient « dorées » à la feuille d'argent. Sur l'auréole de la Vierge, on trouve également du soufre et /ou du chlore. Ils s'associent à l'argent pour donner un sulfure d'argent ou un chlorure d'argent (sel qui cristallise facilement avec l'argent et qui noircit à la lumière (Duran *et al*., 2008)). Cela explique la coloration noire de la feuille métallique altérée. Le titane et le baryum sont présents en très petite quantité et proviennent certainement du badigeon qui les a recouvertes au XIXe.

Echantillons prélevés sur le soleil, registre supérieur (BDX 13125 à 13127)

L'échantillon prélevé sur un bouton de rose, au bout d'un rayon du soleil, présente au moins trois couches stratigraphiques. Du support à la feuille métallique, on trouve : une couche brun jaune, une couche blanche et la dorure (fig. 162).

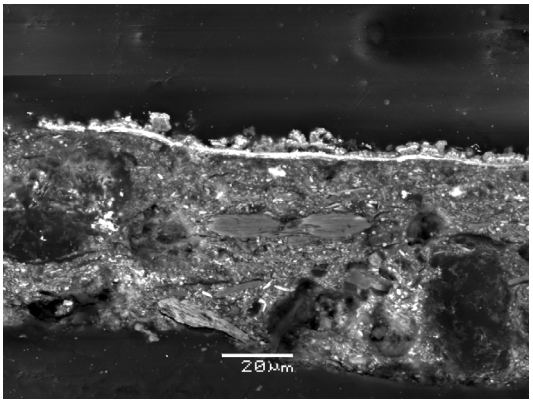


Figure 162 : Image MEB de l'échantillon prélevé dans le rayon du soleil (BDX 13127) x 850 mode LV, 15 Pa, BES. L'épaisseur de la feuille d'argent, bien visible, mesure entre 2 et 10 µm.

Les analyses indiquent que la couche brun jaune est constituée des éléments constitutifs d'une couche d'ocre rouge mêlée à du cinabre (fig. 163) et de la calcite.
Par-dessus, la couche blanche est principalement constituée de plomb et de calcium.
Enfin, l'or constitue la feuille métallique (fig. 164), très fine (1 à 2 µm).

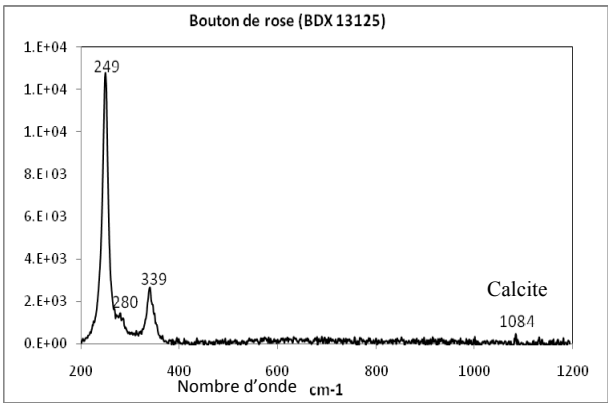


Figure 163 : Spectre Raman : le rouge identifié sur le bouton de rose (BDX 13125) est du cinabre avec ses trois bandes caractéristiques (249, 280 et 339 cm^{-1}).

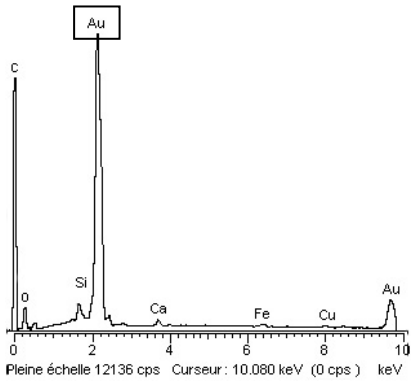


Figure 164 : Spectre EDS (BDX 13125) provenant du bouton de rose : identification de la feuille d'or (Au). Le calcium et le fer viennent des couches sous-jacentes. Le cuivre est certainement une impureté de l'or.

Les deux autres échantillons ont été prélevés sur le départ des rayons du soleil qui apparaissent noirs.

Quatre couches stratigraphiques sont présentes sur les rayons du soleil : un support blanc constitué de calcite, de deux couches (une plus blanche et l'autre plus jaune - rouge) constituées de plomb, d'argile et de fer en plus ou moins grande proportion (identification de la calcite, de l'ocre et du minium). De l'argent, du cuivre et du soufre ont été identifiés dans la couche noire de surface (fig. 165).

Des grains bleus, couleur constituant le fond du soleil du registre supérieur, sont visibles dans ces échantillons. Les analyses par spectrométrie Raman indiquent qu'il s'agit d'azurite (fig. 166).

Les feuilles d'argent sont assez fines. Elles mesurent entre 2 et 10 µm.

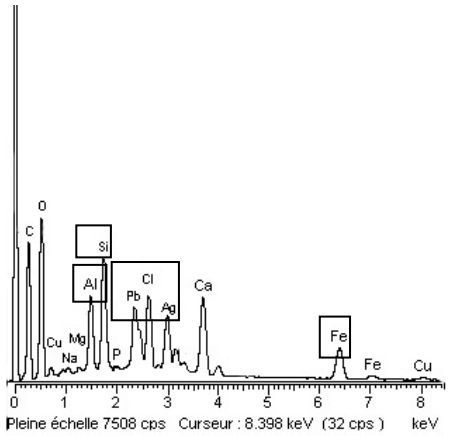


Figure 165 : Spectre EDS de l'échantillon prélevé dans un rayon du soleil (BDX 13127) : dorure à la feuille d'argent altérée en chlorure d'argent. Le plomb et le fer associé aux éléments d'une argile (Si, Al, Mg, Na, Ca) constituent les couches sous-jacentes.

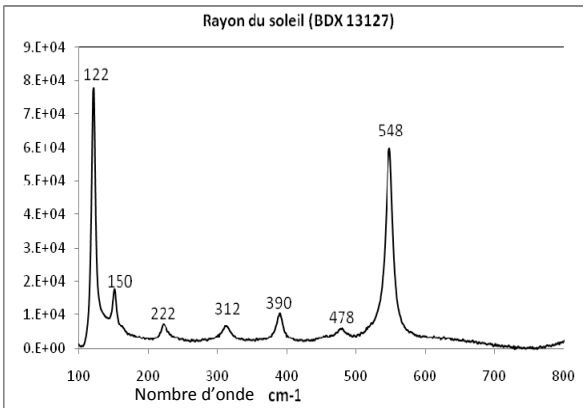


Figure 166 : Spectre Raman du même échantillon (BDX 13127) caractéristique d'un pigment rouge à base de plomb, le minium.

- **<u>Les peintures murales funéraires de Pons de Pommiers :</u>**

Echantillon prélevé sur le vêtement de Saint-Jean, scène de la crucifixion (BDX 13128)

Cet échantillon comporte six couches stratigraphiques. La dorure à l'or, très visible *in situ* et en bon état, laisse penser qu'il ne s'agit pas d'une dorure médiévale.

Les analyses montrent que sur le mur, une première couche rouge a été appliquée (certainement médiévale), elle est constituée d'un pigment rouge à base de plomb, le minium. Ensuite se superposent des couches dont les éléments laissent penser à des repeints postérieurs : une couche blanche (plomb et baryum), une autre couche rouge (minium), une autre couche blanche (zinc et plomb), une couche rouge (plomb) et enfin, une feuille d'or comportant également les éléments zinc, titane, chrome et argent. Cette dorure semble être un alliage de différents métaux dont certains n'apparaissent qu'au XVIIIe siècle. Ceci va de pair avec la présence de pigments blancs au zinc ou au baryum dont l'usage n'apparait qu'au XIXe siècle.

Echantillon prélevé sur une étoile noire du fond de la scène de la crucifixion (BDX 13129)

Les étoiles comptent trois couches superposées : une blanche composée de calcite (fig. 167), une couche verte (pigment à base de cuivre (atacamite ou malachite ?) ainsi que du plomb). En surface, une feuille métallique d'étain, noircie aujourd'hui (fig. 168) et assez épaisse (60 µm).

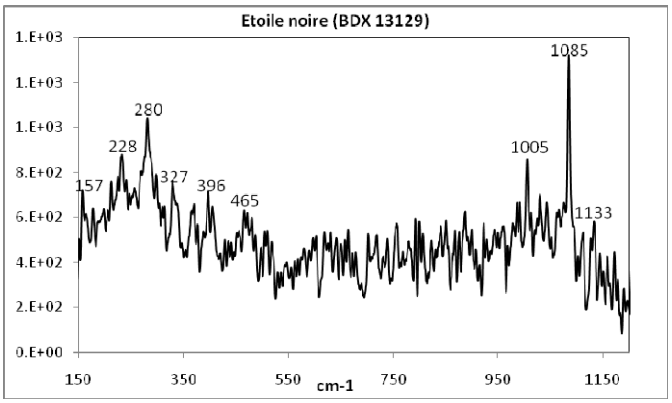


Figure 167 : Spectre Raman (étoile, BDX 13129) de la couche blanche : les bandes du carbonate de calcium (157, 280 et 1085 cm^{-1}) sont présentes. Du gypse est également présent (1005 et 1133 cm^{-1}) et provient certainement de l'altération de la calcite.

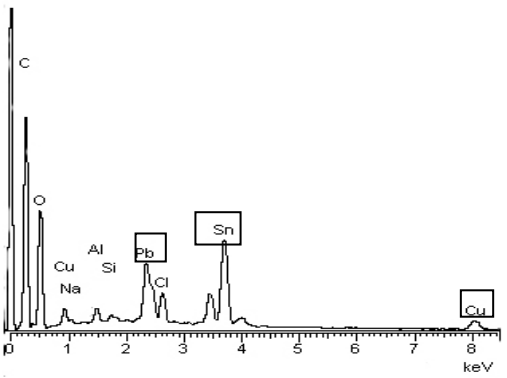


Figure 168 : Spectre EDS de l'échantillon réalisé dans l'étoile (BDX 13129) : présence d'étain (feuille métallique), de plomb (couche de mixtion), de cuivre (couche verte).

Ces étoiles, à l'origine de couleur « argentée », se sont altérées. La feuille métallique a noirci et la couche colorée verte est difficilement identifiable (altération de la malachite ?). Nous ne pouvons pas non plus affirmer que ces dorures étaient de la couleur de l'étain ou dorée à l'aide d'un vernis jaune. L'altération du pigment vert peut s'expliquer par la présence d'un liant lipidique qui aurait servi à coller la feuille de métal.

Ces mêmes types d'étoiles à huit branches, certainement recouvertes d'une feuille métallique, ont été identifiés sur les peintures de l'église prieurale clunisienne de Saint-Marcel-les-Sauzet (26). Ces étoiles parsèment le fond de la mandorle du Christ et constituent véritablement un ciel étoilé (Reveyron, 2009).

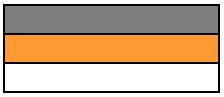
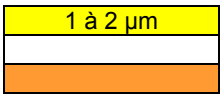
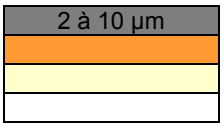
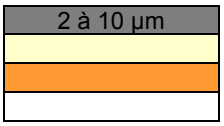
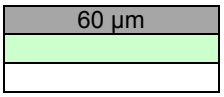
BDX	Localisation / observation	Stratigraphie reconstituée	Identification ou hypothèse
13123 **13124**	Auréole et couronne de la Vierge = même stratigraphie		Sulfure d'argent Ocre rouge + noir de carbone + calcite calcite
13125	Bouton de rose		Feuille d'or Blanc de plomb + calcite Cinabre + calcite + ocre rouge
13126	Rayon du soleil		Sulfure d'argent Minium + ocre rouge Ocre + calcite calcite
13127	Rayon du soleil		Sulfure d'argent Ocre jaune Ocre rouge Calcite
13128	Vêtement Saint-Jean, dorure récente, nombreux repeints		Feuille d'or-argent Minium Blanc de plomb + blanc de zinc Minium gypse Minium
13129	Etoile		Feuille d'étain Pigment au cuivre (Cu+Cl atacamite ?) Calcite

Tableau 32 : Résultats obtenus sur les échantillons prélevés sur les peintures de la chapelle Sainte-Anne de la cathédrale de Bordeaux par MEB/EDS et spectrométrie Raman avec le schéma des stratigraphies de chaque échantillon.

Sur les peintures funéraires d'Arnaud de Puylehaut, différents types de dorures semblent être présents :

- Dorure à l'or dans les boutons de rose à l'extrémité des rayons de soleil, dans la zone supérieure qui fait référence à Dieu (soleil).
- Dorure à l'argent pour le départ des rayons du soleil.
- Dorure à l'argent pour la scène médiane sur l'auréole et la couronne de la Vierge.

L'association de l'argent et du soufre laisse supposer que la feuille d'argent s'est altérée en sulfure d'argent ; avec le chlore, en chlorure d'argent (couche noire aujourd'hui).

Sur les peintures funéraires de Pons de Pommiers, on trouve deux types de dorures :

- Dorure à l'or sur le vêtement de Saint-Jean (scène de Crucifixion). Malheureusement d'après la stratigraphie (8 couches), il est probable que cette dorure soit récente.
- Dorure à la feuille d'étain (ou « fausse dorure ») sur les étoiles qui parsèment la scène de la crucifixion. D'autres étoiles sur la scène de la Vierge à l'enfant, présentent le même aspect et l'on peut penser qu'elles étaient également dorées.

Dans la chapelle Sainte-Anne, les trois grands types de dorures et de métaux employés pour réaliser des dorures à l'époque médiévale ont été identifiés : la dorure à la feuille d'or, à la feuille d'argent et à la feuille d'étain. On constate une hiérarchisation des types de dorures : dans le registre supérieur, sur le Dieu en gloire représenté sous la forme d'un soleil, on a préféré l'or et l'argent. Celui-ci devait certainement être doré, un vernis jaune a pu être utilisé pour donner l'aspect de l'or à l'argent (Théophile, XIIe). Dans le registre inférieur, dans la scène de la Vierge à l'enfant, on découvre de l'argent sur la couronne et l'auréole de la Vierge. L'or aurait été préféré pour le haut des peintures, pour les boutons de rose du soleil, qui représente l'essence divine, tandis que l'argent est pour la Vierge. D'un point de vue économique également, nous avons vu que l'argent était moins cher que l'or, il aura été choisi pour revêtir le soleil qui est de grande dimension. Un vernis a pu lui donner des reflets dorés.

6. ANCIEN COUVENT DES CORDELIERS D'OLORON SAINTE-MARIE (XIVE SIÈCLE, BÉARN)

Bref historique

Ce bloc (50 x 30 cm) peint et doré a été découvert lors de fouilles menées en 1997 par Marie-Noëlle Nacfer dans le cadre d'une réhabilitation des bâtiments de l'ancien couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte-Marie (actuellement un collège)[80]. Il a été utilisé en remploi dans un caveau plus récent. Il est actuellement conservé au Service Régional de l'Archéologie, à la DRAC Aquitaine (Bordeaux).

Iconographie

Michelle Gaborit a réalisé l'étude iconographique et stylistique de ce bloc (Gaborit, 2002). Les quatre faces sont décorées et ce bloc devait appartenir à un ensemble mobilier, un retable, un dais ou un monument funéraire plus important de l'église Saint-François, du couvent aujourd'hui disparu (fig. 169). Ces peintures sont à rapprocher de celle de la cathédrale Saint-André de Bordeaux, ce qui permet de les dater du XIVe siècle. Sur la face principale, sur un fond bleu, un personnage féminin nimbé tenant un cierge à la main se tient sous une architecture. Il pourrait s'agir de la Vierge. Ses cheveux et son voile sont traités à l'or. Sur le côté droit, une frise rouge cernée de noir présente des traces de dorure. Sur le revers du bloc, on note une couche jaune rehaussée de dorure à l'or. C'est la présence d'or sur les quatre faces qui nous a amené à intégrer ce bloc dans ce corpus[81].

Echantillonnage

Des clichés photographiques en lumière naturelle, en lumière rasante, en infrarouge et sous ultraviolets ont été réalisés. Un relevé sur papier transparent des tracés, couleurs et formes restantes a également été fait. Les clichés photographiques ont été menés avec une caméra multispectrale MUSIS, notamment pour les observations sous UV et avec un appareil photographique numérique Canon.

Huit micro-prélèvements ont été effectués dans la dorure, à divers endroits (trois sur la face principale (fig. 170), deux sur le côté droit (fig. 171), un sur le revers du bloc (fig. 172)) et dans les zones colorées afin d'identifier les pigments utilisés et associés à la dorure sur la face principale (un dans le rouge et un dans le bleu (fig. 170)) (tabl. 33).

[80] Rapport de fouille de Marie-Noëlle Nacfer, conservé au Service de l'Archéologie de la D.R.A.C. Aquitaine, cote P.A. 97/98, Oloron Sainte-Marie, Collège des Cordeliers, 64.2.27.422 017 AH, Bordeaux, 1997.

[81] C'est ainsi que nous avons pris contact avec Alix Bastian, Animatrice de l'Architecture et du Patrimoine – Ville d'art et d'histoire – Service Patrimoine d'Oloron Sainte-Marie, qui nous a orientée vers le SRA et la DRAC de Bordeaux afin d'obtenir l'autorisation de prélever et d'effectuer l'étude de ce bloc qui nous a été accordée par M. Dany Barraud, conservateur régional de l'Archéologie en Aquitaine. Olivier Ferullo a été notre interlocuteur au Service Régional de l'Archéologie. Il nous a reçus afin de nous donner accès au bloc lors de notre mission organisée le 30 mars 2009.



Figure 169 : Bloc (couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte-Marie) : face principale et côté droits peints ainsi que le revers (50 x 30 cm).

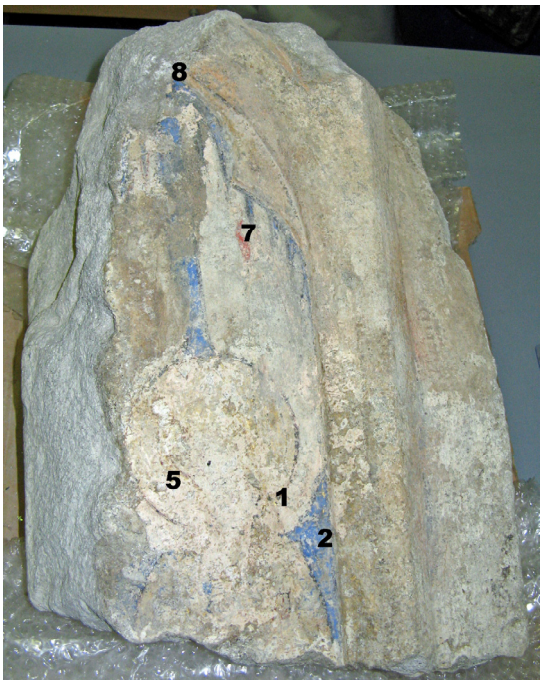


Figure 170 : Vue de la face principale : Vierge auréolée sur fond bleu sous une architecture en arc brisé (5 prélèvements).

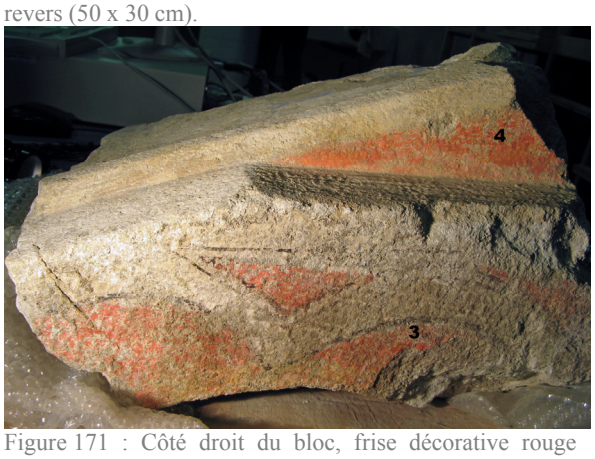


Figure 171 : Côté droit du bloc, frise décorative rouge cernée de noir et dorée (2 prélèvements).

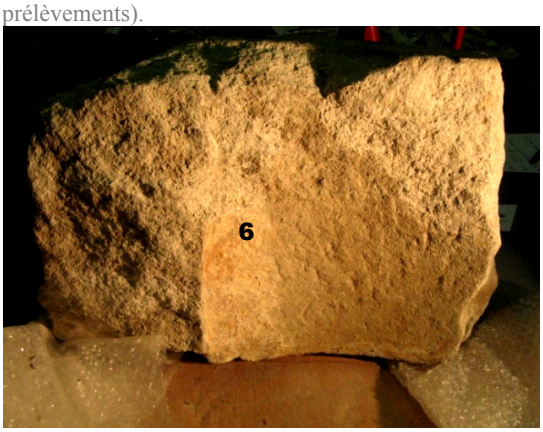


Figure 172 : Revers du bloc, face concave, l'observation fine révèle la présence d'or (1 prélèvement).

N° éch.	BDX	Zones de prélèvement	Questions
1	**12994**	Jonction auréole de la Vierge/cou. Rouge, bleu, noir et or	Dorure à l'or ?
2	**12995**	Sur le bord de l'architecture, zone bleue et dorée, au niveau du bas de l'auréole.	Dorure à l'or sur fond bleu ?
3	**12996**	Côté droit du bloc, sur la frise rouge et or.	Stratigraphie ?
4	**12997**	Côté droit du bloc, zone haute, rouge et or.	Stratigraphie et pigments identiques ?
5	**12998**	Sur les cheveux ou le voile de la Vierge, côté gauche, jaune et or	Chevelure dorée ?
6	**12999**	Revers du bloc	Dorure à l'or ?
7	**13000**	Pigment rouge, face principale, au dessus de l'auréole de la Vierge.	Nature du pigment ?
8	**13001**	Pigment bleu en haut de l'architecture, au dessus de l'auréole de la Vierge.	Nature du pigment ?

Tableau 33 : Zones d'échantillonnage et questionnements.

Les observations sous UV ont permis de montrer des fluorescences jaunes pâles. L'échantillonnage a été orienté et facilité par ces fluorescences. Les photographies faites sous lampe UV grâce à la caméra multispectrale Musis[82] et celles réalisées à l'aide d'un appareil photo révèlent la présence de fluorescences jaunes qui semblent être localisées dans les zones dorées (fig. 173 à 177). D'après nos études (Partie 2), ce type de fluorescence est du à la présence d'un liant de nature lipidique.

Clichés dans le visible (VIS) et sous ultraviolets (UV) avec la caméra Musis (CICRP)



Figure 173 : Côté droit du bloc, frise décorative, mode VIS



Figure 174 : Côté droit du bloc, frise décorative, mode UV. Le rendu de cette fluorescence est dû au mauvais état de l'appareillage.

Clichés sous UV, appareil photo Canon



Figure 175 : Face principale sous UV, fluorescences jaunâtres dans les zones dorées.

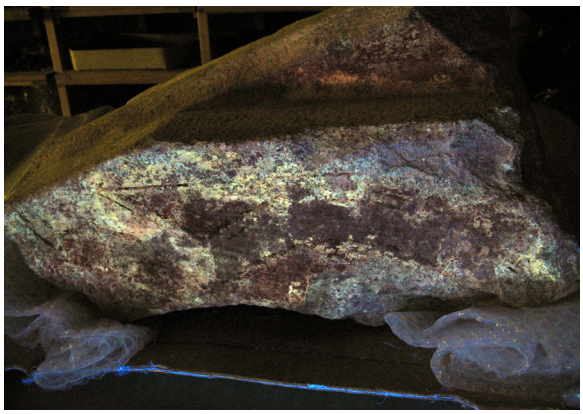


Figure 176 : Côté droit du bloc sous UV, frise rouge, noire et dorée, fluorescences jaunes dans les zones dorées.



Figure 177 : Revers du bloc sous UV, fluorescences jaune pâle.

[82] Caméra prêtée par le CICRP de Marseille. La comparaison des deux types de clichés a permis de valider l'utilisation d'un appareil photo, la résolution étant bien meilleure que celle de la caméra.

Observation des échantillons au microscope optique

Les images en lumière naturelle réalisées au microscope optique sur les échantillons bruts montrent que la plupart des échantillons présentent trois couches stratigraphiques. Sur le support blanc (enduit), une couche colorée (rouge, noire ou bleue) puis une feuille d'or.

Ces observations ont été confirmées par les images au microscope polarisant, en lumière naturelle, réalisées sur des coupes transversales.

- L'échantillon prélevé sur la dorure au bord de l'architecture (BDX 12995) est constitué des couches suivantes : sur un support blanc épais mêlé à des grains orange, une couche noire puis la feuille d'or (fig. 178 et 179).
- Sur la frise du côté droit du bloc (BDX 12996) : un support blanc, une couche rouge et la feuille d'or (fig. 180).
- Enfin, l'échantillon bleu prélevé sur la face principale du bloc (BDX 13001) montre trois couches : un support blanc, une couche noire et une bleue (fig. 181).

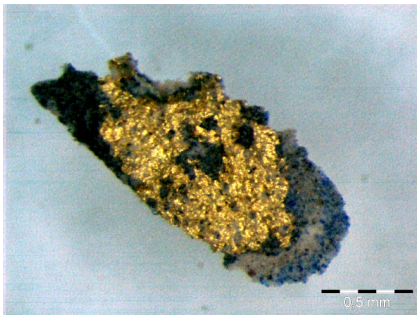


Figure 178 : Echantillon venant de la face principale au bord de l'architecture (BDX 12995) x50 : la feuille d'or est appliquée sur une couche noire.

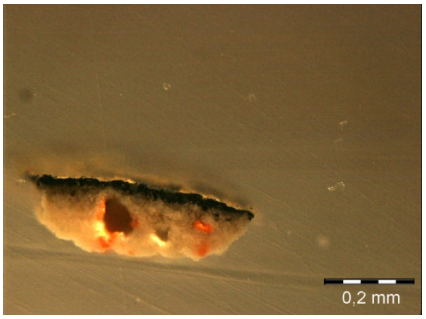


Figure 179 : Coupe stratigraphique de ce même échantillon (BDX 12995) x100 montrant une superposition de 3 couches : un support blanc, une couche noire et une feuille d'or.

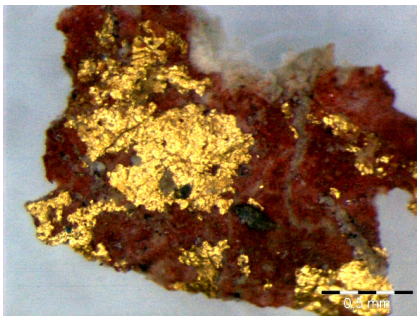


Figure 180 : Echantillon fait sur le côté droit du bloc (BDX 12996) x50 : feuille d'or sur bol rouge, sur un support blanc.

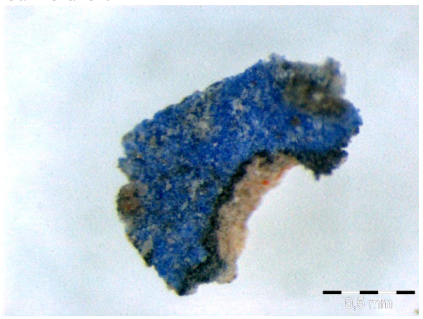


Figure 181 : Prélèvement dans le bleu de la face principale (BDX 13001) x50 : 3 couches se superposent : un support blanc, une couche noire et du bleu.

Résultats

Tous les échantillons prélevés dans une zone supposée dorée présentent aux analyses une feuille d'or. Trois ou quatre couches se superposent. Le bol est rouge, jaune ou noir, il est constitué d'ocre jaune, de minium, de cinabre ou de noir de carbone. Les dorures à l'or sont associées à des pigments onéreux : le cinabre et le lapis-lazuli. Ce bloc devait appartenir à un ensemble sculpté d'une grande richesse.

Echantillons prélevés sur la face principale, Vierge au cierge (BDX 12994, 12995, 12998, 13000, 13001)

L'échantillon prélevé sur l'auréole de la Vierge (BDX 12994) compte trois ou quatre couches stratigraphiques : un support blanc composé de calcium et de silicium ; une couche rouge de calcium, plomb, silicium, aluminium, magnésium et phosphore, une fine couche de plomb, calcium et silicium (fig. 183 et 184) et une feuille d'or (fig. 182). L'auréole de la Vierge était dorée comme le suggérait Michelle Gaborit[83].

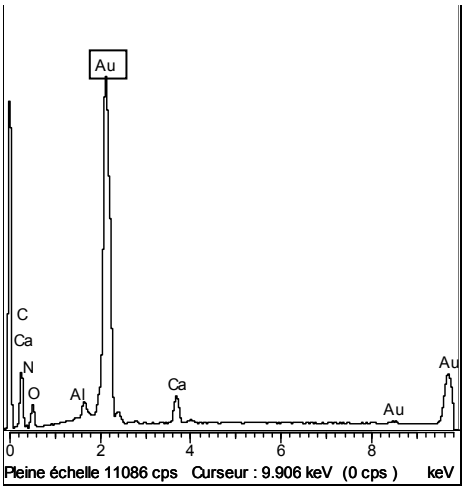
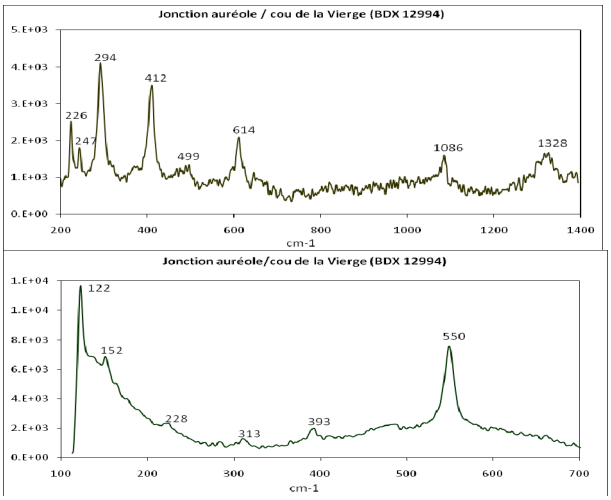


Figure 182 : Spectre EDS (BDX 12994) montrant le pic de l'or présent dans l'auréole de la Vierge. Analyse de surface.



Figures 183 et 184 : Spectres Raman (jonction auréole/cou de la Vierge, BDX 12994) montrant la présence d'hématite mêlée au calcium (en haut) qui constitue la couche rouge et la présence de grains de minium dans la couche support de calcite.

De l'or était également présent sur le bord de l'architecture (BDX 12995). Les analyses montrent que la feuille d'or est appliquée sur une zone, noire par endroits puis une couche rouge essentiellement composée de blanc de plomb, de calcite et d'ocre rouge. Du noir de carbone a été identifié comme sous-couche à la feuille d'or.

Le peu de reste de matière picturale laissait malgré tout présager l'existence de dorure sur les cheveux de la Vierge. L'analyse du prélèvement (BDX 12998) donne la présence d'une feuille d'or sur une couche rouge composée d'un mélange de calcite (majoritaire), d'argile et de fer (un mélange ocre rouge) ; une couche plus fine, rose semble être présente (mélange de calcium, plomb, silicium, aluminium et magnésium). Enfin, le support se compose de calcium et de plomb qui vient de la présence de grains de minium (fig. 185), mélangés à de la calcite.

[83] Op. déjà cité.

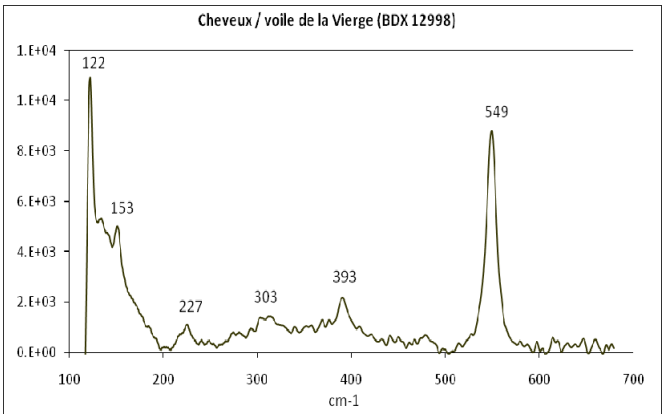


Figure 185 : Spectre Raman (BDX 12998) caractéristique du minium, pigment rouge employé dans la couche support, mêlé à la calcite. Son utilisation à la couche support peut s'expliquer pour son pouvoir siccatif si un liant lipidique a été employé.

La matière colorante rouge (BDX 13000) présente deux couches stratigraphiques : un support blanc composé de calcium et de plomb et une couche colorée rouge, de soufre et de mercure. Du cinabre a ici été employé (fig. 186), mêlé à du minium (fig. 187) et de la calcite, afin de l'économiser, pour son pouvoir siccatif ou par le fournisseur du pigment rouge qui a trompé son acheteur en « diluant » le pigment onéreux à un autre rouge. La couche colorée est appliquée sur une couche blanche composée de calcite et de blanc de plomb.

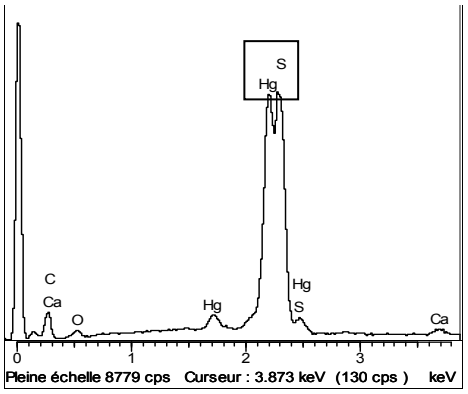
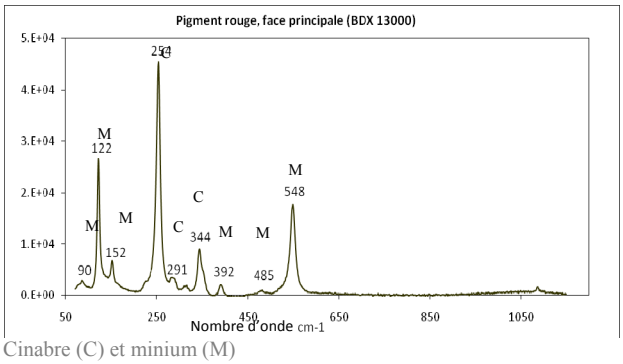


Figure 186 : Spectre EDS du rouge (BDX 13000) : présence de mercure et de soufre caractéristiques du cinabre, un pigment rouge très onéreux.



Cinabre (C) et minium (M)

Figure 187 : Spectre Raman de la couche rouge : mélange du cinabre (raies à 254, 291 et 344 cm^{-1}) et de minium (raies à 90, 122, 152, 392,485 et 548 cm^{-1}).

L'échantillon prélevé dans une zone bleue (BDX 13001) présente trois couches : un support blanc (calcite et silice), une couche noire très fine (noir de carbone ?) et une bleue. Les analyses Raman ont donné le spectre caractéristique du lapis-lazuli (fig. 188 et 189a). Ce pigment, onéreux, a été économisé en l'appliquant sur une couche épaisse de noir de carbone (fig. 189b).

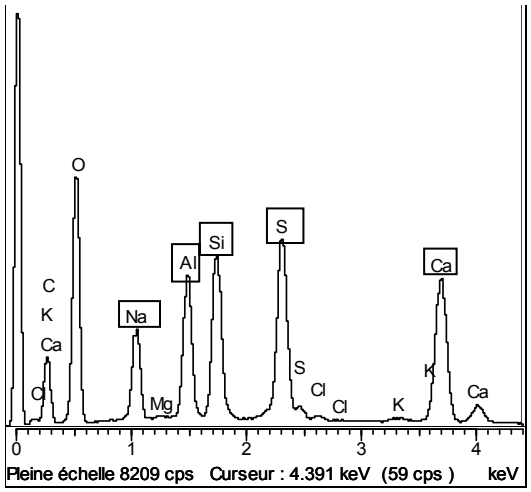


Figure 188 : Spectre EDS de l'échantillon bleu (BDX 13001) : les éléments présents suggèrent la présence de lapis-lazuli dans cet échantillon.

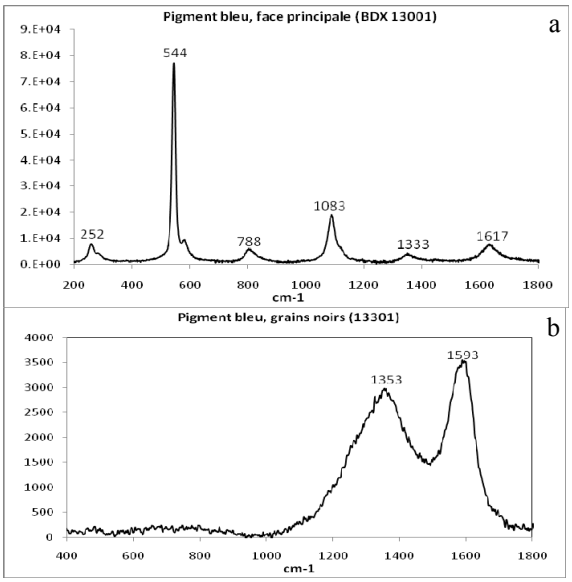


Figure 189a : Spectres Raman (BDX 13001) du lapis-lazuli, pigment bleu utilisé sur la face principale du bloc. 189b : Dessous, la couche noire a été identifiée comme du noir de carbone.

Echantillons prélevés sur le côté droit, frise rouge et noire (BDX 12996 et 12997)

Ces deux échantillons comportent trois couches stratigraphiques : un support composé de calcium (BDX 12996) et plomb (BDX 12997) ; une couche colorée rouge de soufre associé au mercure (cinabre, fig. 191) et peut-être mêlé à de l'ocre et de minium (BDX 12997) (fig. 192) ; en surface, une feuille d'or qui contient des impuretés (argent et cuivre) (fig. 190).

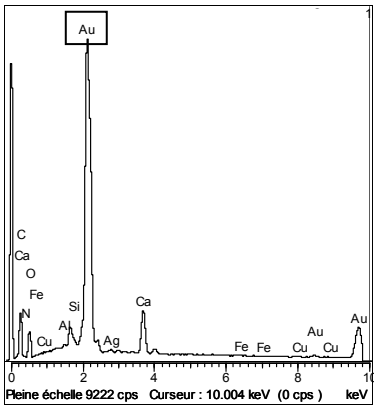


Figure 190 : Spectre EDS de l'échantillon prélevé sur la frise côté droit du bloc (BDX 12996) : feuille d'or.

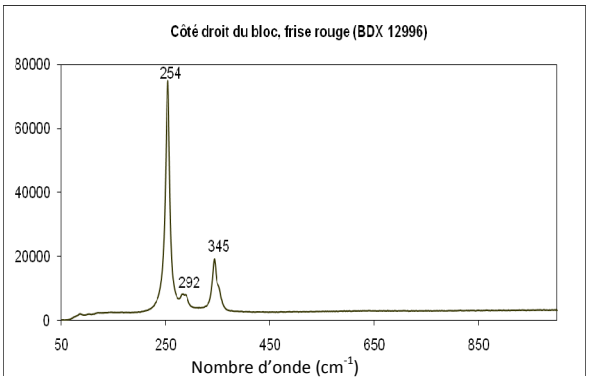


Figure 191 : Le spectre Raman (12996) montre les trois raies caractéristiques du cinabre.

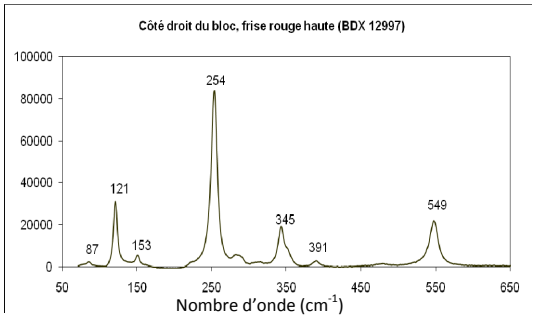


Figure 192 : Spectre Raman de l'échantillon de la frise du côté droit du bloc (12997) : raies caractéristiques du cinabre (254, 291 et 345 cm-^{1}) et du minium (87, 121, 153, 391 et 549 cm-^{1}).

Les éléments chimiques identifiés par EDS sont compatibles avec les résultats donnés par spectrométrie Raman. Le bilan analytique est résumé dans le tableau récapitulatif par couches stratigraphiques (tabl. 34).

Les frises décoratives sont des formes récurrentes dans les peintures murales, elles permettent de scinder les thèmes iconographiques, lier les différents décors et colorer les arcs, encadrements de fenêtres… L'utilisation de dorure à la feuille d'or associée au rouge et au noir d'une frise reste un exemple peu commun.

Echantillon prélevé sur le revers (BDX 12999)

Au revers du bloc, de l'or était visible sur une couche jaune. Les analyses EDS ont montré l'existence d'une feuille d'or sur une couche d'ocre jaune (Si, Al, Ca, Mg, Fe) mêlée à du plomb, le tout sur un support blanc (de chaux et de sable). La goethite a été identifiée par spectrométrie Raman (fig. 193).

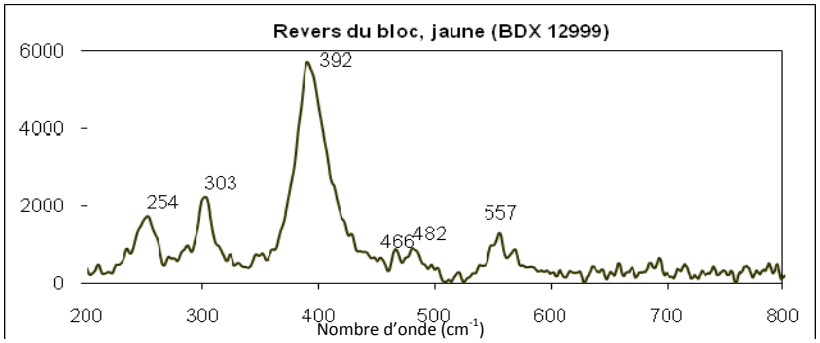


Figure 193 : Spectre Raman de la couche jaune, les pics correspondent à ceux de la goethite, agent chromogène de l'ocre jaune.

La présence d'une dorure à l'or sur le revers laisse penser que ce bloc était visible sur ces quatre faces. Chacune d'elle a été réalisée avec de l'or et beaucoup d'attention. Si la face principale présente la Vierge, les autres faces étaient dorées et colorées de pigments chers.

L'identification du liant par IRTF n'a pas été fructueuse. La plupart du temps les bandes des carbonates masquent l'existence probable d'un liant organique. Pour deux échantillons seulement (BDX 12995 et 12996), la bande des carbonyles C=O à 1719 cm^{-1} est visible, associée aux C-H à 2855 et 2943 cm^{-1}, peuvent correspondre à la présence d'un liant lipidique.

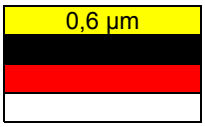
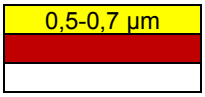
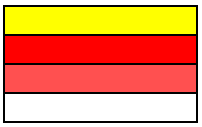
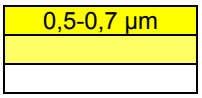
BDX	Localisation / observation	Stratigraphie reconstituée	Identification ou hypothèse
12994	Jonction auréole/cou de la Vierge, face principale		Feuille d'or Mixtion Ocre rouge Calcite + minium
12995	Bord de l'architecture, face principale		Feuille d'or Noir de carbone ? Calcite + minium
12996 **12997**	Frise rouge, côté droit du bloc Minium en plus pour le second échantillon et supports différents		Feuille d'or Cinabre / cinabre + minium Blanc de plomb / calcite + noir de carbone
12998	Cheveux ou voile de la Vierge, face principale		Feuille d'or Minium Ocre rouge Calcite
12999	Revers du bloc		Feuille d'or Ocre jaune Calcite
13000	Pigment rouge, face principale		Cinabre + minium + calcite Calcite et blanc de plomb
13001	Pigments bleu, face principale, économie du pigment bleu onéreux en l'appliquant sur du noir de carbone		Lapis-lazuli Noir de carbone Calcite

Tableau 34 : Résultats obtenus sur les échantillons prélevés sur le bloc par MEB/EDS et spectrométrie Raman avec le schéma des stratigraphies de chaque échantillon.

Les différentes couches stratigraphiques observées correspondent à ce que l'on trouve décrit dans les traités de recettes anciennes. On observe au moins trois couches : un enduit (a priori à fresque : éléments calcium et silicium, résultat d'un mélange de chaux et de sable), une couche colorée (cinabre, ocre, minium, lapis-lazuli) associée au plomb sous la feuille métallique (or). Dans tous les échantillons la présence de plomb dans la couche sous-jacente à la feuille d'or, indique probablement que la feuille métallique a été appliquée à l'aide d'un liant lipidique (type huile de lin) qui nécessite l'utilisation d'un agent siccatif (le plomb) pour accélérer le processus de séchage.
Le plomb est aussi présent sous la forme de grains de minium mélangés à la calcite qui compose la couche support. Le minium peut jouer le rôle d'agent siccatif si un liant lipidique a été employé.

Si sur une même zone, on peut observer une stratigraphie similaire, les matériaux qui composent les couches peuvent différer. Sur la frise du côté droit, par exemple, on observe la même stratigraphie : un support blanc, une couche rouge et la feuille d'or mais les pigments ne sont pas les mêmes. Pour la couche rouge, on trouve du cinabre employé seul ou mêlé à du minium. On peut alors se demander s'il s'agit volontairement de les mélanger afin d'économiser le pigment cher ou modifier l'aspect coloré. Il en est de même pour le blanc de la couche support qui est soit du blanc de plomb, soit de la calcite mêlée au noir de carbone.

Les pigments employés sont des matériaux onéreux : lapis-lazuli pour le bleu et cinabre pour le rouge. Le lapis-lazuli est appliqué sur une couche de noir de carbone dans le même objectif d'économie. De plus ces pigments sont associés à une dorure à la feuille d'or ce qui donne à ce bloc une grande importance. Au vu des résultats, l'hypothèse de Michelle Gaborit selon laquelle ce bloc appartenait à un ensemble funéraire est envisageable. En tous cas, beaucoup de richesse tant dans les matériaux que dans la facture sont perceptibles. Ces éléments associés au style de ces peintures suggèrent un ensemble prestigieux, visible sur ses quatre faces.

7. ÉGLISE SAINT-SAUVEUR À SAINT-MACAIRE (XIVE SIÈCLE, GIRONDE)

Bref historique

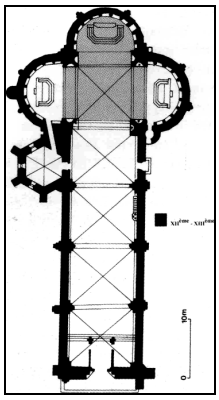
Saint-Macaire est une petite ville située à une quarantaine de kilomètres au sud-est de Bordeaux. La première mention de l'église de Saint-Sauveur remonte à 1027 dans l'acte de donation du prieuré à l'abbaye Sainte-Croix de Bordeaux par le duc d'Aquitaine, Guillaume V. L'édifice aurait été construit sur une église plus ancienne dédiée à Saint-Laurent et fut consacrée en 1040. Elle sera rebâtie en 1096 (Billa, 1997). L'église qui nous est parvenue aujourd'hui (fig. 194) aurait subi plusieurs campagnes de construction. Au XIIe siècle, un vaste chevet tréflé s'érige. Les trois absides sont voûtées de culs de fours et la croisée par une voûte d'ogive quadripartite. La nef est divisée en quatre travées qui ont été voûtées au XIIIe siècle (Gaborit, 2002, p230). L'achèvement de l'église en croix latine à chevet triconique (fig. 195) coïncide avec la prospérité marchande de la ville qui se signala en particulier par l'embellissement de l'édifice : la fermeture de la partie ouest de l'église par un portail gothique. Au XIIIe siècle, l'église passera maintes fois sous domination anglaise et française avant de revenir aux français en 1446. La réalisation de peintures murales localisées sur les voûtes du chevet tréflé de l'église est attribuée à cette époque et de nombreuses similitudes avec les manuscrits anglo-normands sont visibles (Gaborit, 2002). En 1825, l'état de conservation est jugé vétuste et des travaux de « décoration » sont entrepris par un peintre vitrier nommé Sandré qui doit réparer le maître-autel et les peintures à fresque. En 1840, Prosper Mérimée fait classer Monument Historique l'édifice et y apporte quelques améliorations (assainissement de la nef, remise en état de la voûte…). En 1965, la vieille ville est inscrite à l'inventaire des Sites Pittoresques de la Garonne[84].

Les peintures

Les peintures murales apparaissent aujourd'hui encore très colorées et bien conservées mais il faut être à quinze mètres de hauteur pour constater que Sandré n'a pas seulement « restauré ou conservé » ce qui existait mais qu'il a laissé libre cours à son imagination et a parfois réinterprété les décors. Deux études menées au C.R.P.A.A. ont tenté de faire la part entre les pigments médiévaux et les repeints postérieurs effectués par Sandré. Des études menées en parallèle par des historiennes de l'art médiéval (Michelle Gaborit d'une part ; Cécile Voyer et Claudine Delcroix récemment, à la demande de Floréal Daniel) ont permis de préciser l'iconographie et de mieux reconnaitre les repeints de Sandré. Nous ne nous étendrons pas sur ces questions mais précisons les principaux thèmes iconographiques. Dans le cul-de-four oriental, le décor représente l'Apocalypse avec, au centre, le Trône de Grâce avec le Père sous les traits du Fils de l'Homme et le Christ en croix (fig. 196). Au nord, l'Agneau de l'Apocalypse reçoit le Livre aux sept sceaux. Au sud, dans la Jérusalem Céleste, le Christ et les Evangélistes écrivent sous la dictée de leurs représentations symboliques (l'ange, le taureau, le lion, le bœuf). Les peintures de la croisée du transept retracent la vie de Saint Jean et des légendes hagiographiques. Nous ne développerons pas davantage ces peintures puisque celles qui nous intéressent sont localisées sur le cul-de-four de l'abside centrale.

[84] Depuis 1930, c'est la commission départementale qui prend cette décision.





Figures 194 et 195 : Eglise Saint-Sauveur de Saint-Macaire, façade occidentale et plan avec en grisé, la localisation des peintures.

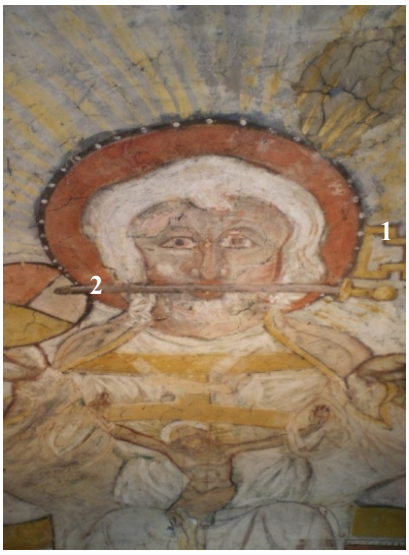


Figure 196 : Le Dieu de l'apocalypse tenant un glaive dans sa bouche. Un échantillon prélevé dans les clés (1) et un autre dans son glaive (2).

Prélèvements

Deux échantillons ont été prélevés sur des zones susceptibles de présenter une dorure : sur les clés tenues par le Dieu de l'Apocalypse dans sa main gauche (échantillon 1, BDX 12990) et sur le glaive qu'il tient dans sa bouche (échantillon 2, BDX 12991).

Observations au microscope optique

L'observation de l'échantillon prélevé dans les clés montre que quatre couches se superposent. Un enduit grossier reçoit une couche noire, surmontée d'une couche blanche et d'une couche picturale jaune.

Le second échantillon présente deux couches : un support blanc et une couche rouge clair avec des grains noirs et rouges.

Résultats

L'échantillon provenant des clés est constitué d'un enduit de chaux et de sable (silice). Il reçoit une couche noire, surmontée d'une couche de blanc de plomb et d'une couche picturale d'ocre jaune (goethite). Cet échantillon ne présente aucune trace métallique.

L'échantillon réalisé dans le glaive présente des traces métalliques.
Une couche de calcite et blanc de plomb sert de support à une couche orangée composée d'ocre rouge et de blanc de plomb afin de recevoir une feuille d'argent (fig. 197 et 198). L'argent s'est altéré en chlorure et /ou sulfure d'argent, ce qui explique son noircissement.

L'argent semble ici avoir été employé par souci de réalisme puisque la dorure est localisée seulement sur le glaive, qui est en réalité de couleur argentée. La présence de cette dorure indique également que le glaive est d'époque médiévale puisqu'aucun pigment récent n'a été identifié.

L'argent s'altère facilement et rapidement, comme le précise Cennino Cennini « il ne dure pas et devient noir sur mur comme sur bois » (Cennini, XIV[e]). La feuille métallique devait déjà être noire et lacunaire quand Sandré a entrepris sa « restauration » puisqu'il n'en fait pas mention.

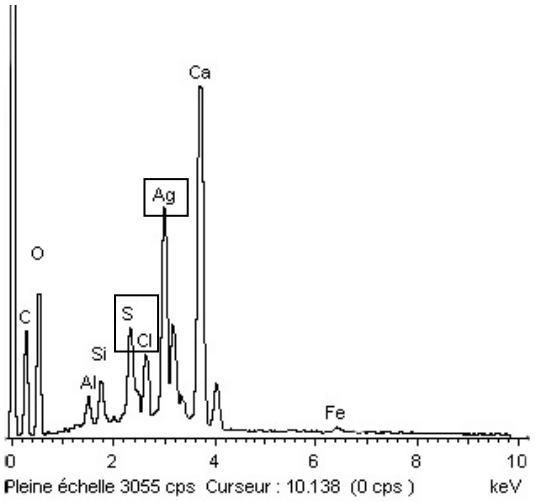


Figure 197 : Spectre EDS (BDX 12991) de la feuille métallique indiquant qu'il s'agit d'une feuille d'argent altérée en sulfure et chlorure d'argent probablement. Les autres éléments viennent des couches inférieures.

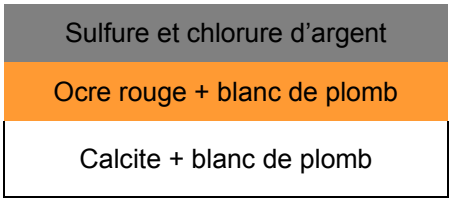


Figure 198 : Représentation schématique de la coupe stratigraphique de l'échantillon prélevé dans le glaive : la feuille d'argent altérée est déposée sur une couche orangée d'ocre rouge mêlée au blanc de plomb sur un support de calcite et blanc de plomb.

A Saint-Macaire, de la dorure à la feuille d'argent est localisée sur le glaive que tient le Dieu de l'apocalypse. Cette dorure est utilisée sur la scène principale et si elle n'est pas dorée c'est pour des raisons réalistes car l'argent reflète la couleur réelle du glaive, de l'épée, ainsi que ses reflets métalliques.

8. Retable de l'église Sainte-Marie d'Audignon (XVe siècle, Landes)

Bref historique

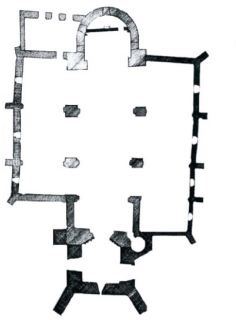
Audignon est un petit village des Landes, situé non loin de Saint-Sever (à 7km environ), grande abbaye bénédictine. Son église est consacrée à la Vierge (église Notre-Dame ou Sainte-Marie d'Audignon). Fondée à la fin du XIe s. ou au début du XIIe siècle, elle est classée Monument Historique depuis mai 1975. Elle se situe sur les chemins de Saint-Jacques de Compostelle, sur la via Lemovicensis. Rattachée à l'abbaye bénédictine de Saint-Sever, l'église paroissiale d'Audignon a du profiter de son rayonnement, de sa puissance et de sa richesse.

Fortement remaniée au cours des siècles, il ne reste de l'époque romane que son chevet (abside en hémicycle prolongée par une courte travée droite) (fig. 199). A l'origine, le plan ne comptait qu'une nef centrale. Au XVIe siècle, on ajoute une nef au sud et une tour à l'ouest. Au XVIIIe siècle, un nouveau bas-côté est établi au nord (fig. 200).

L'abside romane est voûtée par un cul-de-four et la travée droite d'un berceau plein cintre. Le retable est conservé dans le bas de l'abside. Il a été aménagé sur un autel roman et se compose de deux registres séparés par une frise végétale.



Figure 199 : Eglise Sainte-Marie d'Audignon, abside orientale dans laquelle est conservé le retable.



Audignon, église Notre-Dame (plan S.D.A.P.), situation des peintures.

Figure 200 : Plan actuel de l'église d'Audignon. On note une abside centrale et trois nefs. Au fond de l'abside, le retable en pierre du XVe siècle est matérialisé par un trait noir horizontal en gras.

La découverte du retable, éléments de datation

En 1962, l'abbé Francis Rousseau décide de démonter le retable du XVIIIe s. exécuté par Chardel et doré par Dutour (artisans de Saint-Sever), placé au fond de l'abside (fig. 200). Il le fait remonter contre le mur ouest dans le collatéral sud. L'abbé découvre sous ce retable foisonnant d'ors, un autre retable, beaucoup plus ancien, en pierre couvert de polychromies et de dorures. Ce retable est dit de style gothique anglais. Il est daté entre le XIVe et le XVe siècle.

A cette époque, la Guyenne et la Gascogne sont encore des terres anglaises. On sort à peine de la guerre de Cent ans et la paroisse entre dans une période de prospérité économique, sociale et religieuse (Rousseau, 1965). Jean-Georges Lavit dresse dans un article (Lavit, 1990) un long historique sur Audignon et ses seigneuries et montre qu'entre 1441 et 1490, le village a traversé des moments difficiles (guerre, incendies, transmissions de seigneuries…). Pendant cette période, le seigneur Odet d'Aydie règne durant trente ans et de nombreux évènements peuvent être à l'origine de la réalisation de ce retable (mariage, réunion à la baronnie d'Hagetmau…).

Malgré tout, tous les auteurs ne s'accordent pas sur la datation de ce retable surtout s'ils s'attachent au style de la sculpture. J. Bony le rapproche du « Decorated style » anglais et pense qu'il ne peut pas être postérieur au milieu du XIVe siècle. J. Gardelles, quant à lui, trouve des ressemblances stylistiques avec les retables et motifs décoratifs de la seconde moitié du XVe siècle (chapelle d'Henri VII à l'abbatiale de Westminster). Pour lui, le retable d'Audignon daterait plutôt des années 1500. D'un point de vue stylistique, un siècle sépare les deux datations possibles, évoquées par ces deux auteurs. Il faut donc rester prudent quant à avancer une date précise. Nous nous baserons plutôt sur une datation qui fait référence à des faits historiques, avec le règne d'Odet d'Aydie au XVe siècle.

Le retable

Lors de la campagne de restauration de 1989, des études de l'architecture et du décor du retable ont pu être réalisées par Marie-Pasquine Picot, Inspecteur des Monuments Historiques. Le retable est en pierre calcaire blanc, fin, crayeux à glauconies qui vient certainement de carrières locales qui ont la même composition minéralogique.

Le retable a des dimensions imposantes : 5,35 m de long et 3,30 m de haut. Il constitue vraisemblablement « un mur clôture formant un retable percé d'une porte ». Il est composé de trois registres, dont deux historiés (fig. 201).

Le registre inférieur est apprêté de blocs de pierre taillés, partiellement enduits de mortier. Une frise horizontale marque le début du second registre.

Au milieu, une série de sept arcatures prend place. La symétrie de l'ensemble est rompue par la présence, au côté sud, d'une petite porte.

Au dessus, le dernier registre est formé de dix arcatures, elles-mêmes subdivisées en deux par des pinacles sculptés.

Les arcatures sont constituées de gâbles triangulaires, couronnés par un fleuron et dont chaque rampant est chargé de trois feuilles tréflées. Sous chaque gâble, se loge un arc trilobé. L'épaisseur du retable et de la sculpture est d'environ 40 cm ce qui a permis de peindre des scènes et des personnages dans le fond des niches et de leur donner plus de profondeur et une architecture feinte.

***Iconographie** :*

La lecture de l'iconographie des personnages et scènes peintes est gênée par la présence de nombreux repeints et surpeints.

Le registre inférieur présente des scènes de l'Enfance du Christ tirées de l'Evangile: Annonciation-Nativité, Présentation au Temple, Adoration des Mages, Massacre des Innocents, Fuite en Egypte, couronnement de la Vierge et Assomption de le Vierge. Dans les représentations de la fuite en Egypte et de l'Epiphanie, Saint Joseph a un nimbe doré. Au dessus de la porte, les scènes paraissent plus récentes (XVIIe ?). Les figures de Saint Joseph semblent avoir été reprises postérieurement ainsi que les visages des Rois Mages dans la scène de l'Epiphanie.

Le registre supérieur a subi également de nombreuses restaurations. L'abbé Rousseau voit trois couches : un badigeon gris (XVIIe), des repeints au bistre (grossiers) et un fond originel, une détrempe accentuée de glacis. On observe une alternance de Prophètes et d'Apôtres reconnaissable par leurs attributs.

Sous la statue de la Madone, aujourd'hui disparue, seul reste peint un crucifix.

Les personnages peints sous les arcatures dédoublées du second registre ont fait l'objet d'une description et d'un essai d'identification par Francis Rousseau (fig. 201 et 202). Ils ont tous des

attributs : crosse, phylactères, bâtons ou livres. Leurs types sont individualisés et masculins, annonceurs de la bonne parole, ils tiennent des phylactères. Les traits sont nets et précis.
Rousseau voit en 1 : un moine « actif et nerveux », il s'agit en réalité de Saint Pierre qui détient la clé ; en 2 : « c'est un bel homme », en réalité il s'agit du Roi David, couronné d'or, tenant la harpe ; en 3 : Saint Paul, en 4 : « portrait de Jean le Bon », nous pensons au prophète Isaïe ; en 5, Rousseau voyait une femme, c'est pourtant bien un homme jeune, Saint Jean tenant un calice doré ; en 6 : « un homme calme » identifié comme le prophète Jérémie ; en 7 : un personnage tenant une croix, Saint André ; en 8 : le prophète Ezéchiel ; en 9 il pourrait s'agir de Saint Eloi puisqu'il tient un outil qui s'apparente au marteau d'orfèvre ; en 10 : le prophète Daniel ; en 11 : saint aux cheveux et barbe blonds tenant une épée (un militaire ?, Henri II ?) ; en 13 : ce saint semble tenir une lance, un missionnaire ? ; en 14 : « un jeune bénédictin ou cistercien » coiffé d'un turban ? ; en 15 : un moine à la barbe longue, « enjoué et spirituel » tenant un bâton (Saint Barnabé ?) ; en 16, ce personnage énigmatique porte une robe rouge avec un col en hermine, s'agit-il d'un cardinal ou d'une femme ? ; en 17 : Saint Thomas ; en 18 : personnage richement vêtu d'une robe rouge ; en 19 : un personnage « vilain » en réalité brun tenant un bâton et en 20 : encore un prophète au bonnet pointu (les juifs italiens ou allemands étaient ainsi vêtu à cette époque).

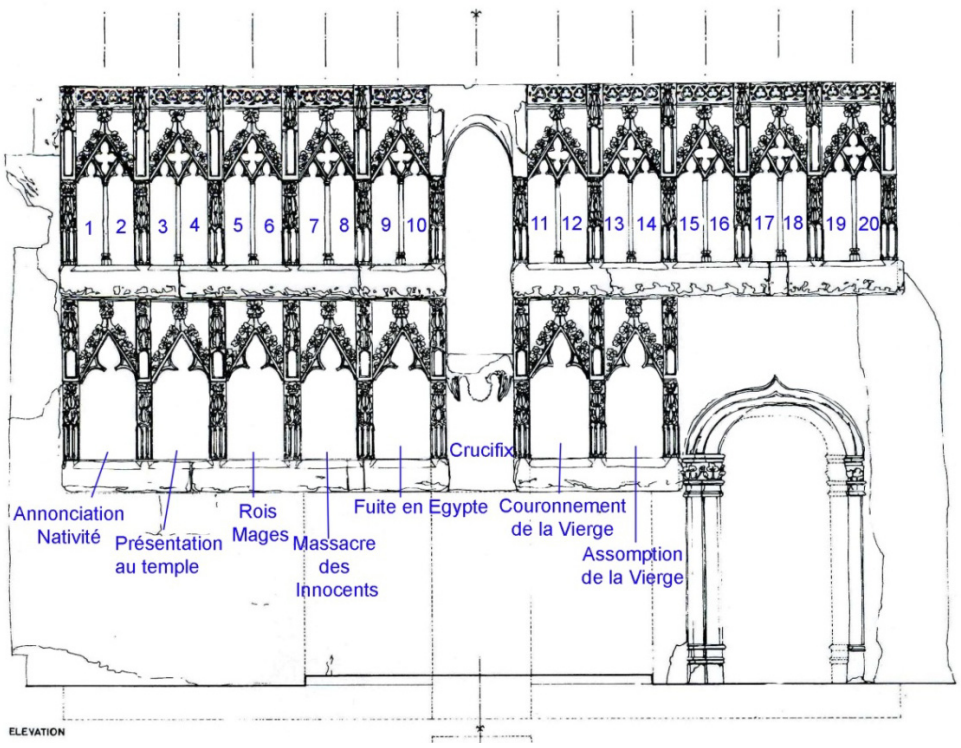


Figure 201 : Dessin du retable (J.M. Picot), organisation des différentes scènes iconographiques et personnages.
Registre inférieur : Annonciation-Nativité, deux scènes de l'Epiphanie : la présentation au temple et l'adoration des Rois Mages, le Massacre des Innocents et la fuite en Egypte ; crucifix sous la loggia qui abritait une statue de la Madone, le couronnement de la Vierge et l'Assomption de la Vierge.
Registre supérieur : série de prophètes et d'apôtres. Personnages décrits par Francis Rousseau ; certains lui paraissaient illisibles. Nous avons pu identifier : en 1 : Saint-Pierre, en 2 : roi David, en 3 : Saint-Paul, en 4 : Prophète Isaïe, en 5 : Saint-Jean, en 6 : Prophète Jérémie, en 7 : Saint-André, en 8 : Prophète Ezéchiel, en 10 : Prophète Daniel, en 14 : Prophète retrouvé sous une peinture de Saint-Roch, en 17 : Saint-Thomas.



Figure 202 : Retable de l'église Sainte-Marie d'Audignon, il ferme l'abside centrale. Les dorures et polychromies sont nombreuses.

Problématique

Le retable en pierre du XVe siècle logé dans le fond de l'abside de l'église d'Audignon a été découvert dans les années 1960. Des campagnes de restauration et de conservation ont alors été engagées. Lors de la première restauration (1989), des micro-prélèvements ont été réalisés par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques afin d'identifier certains pigments, éléments dorés et surtout les nombreux repeints. Les analyses ont montré que de la dorure à la feuille d'or est présente sur les pinacles et sous des repeints bleus (smalt) sur les fleurons des gâbles. De la feuille d'argent a également été identifiée sur les faux vitraux peints des pinacles.

Une nouvelle campagne de prélèvements[85] a été entreprise afin d'étudier de plus près les dorures. En effet, les auréoles de certains personnages sont dorées (Vierge, Saint-Joseph, apôtres du second registre) ainsi que certains de leurs attributs (calice, col, vêtements, couronnes, bijoux). L'objectif est de comparer les techniques de dorures et tenter de savoir s'il s'agit de dorures médiévales ou de repeints postérieurs. En effet, *in situ*, nous avons constaté de nombreux repeints, des reprises à *tratteggio* et des consolidations.

Des clichés photographiques et des observations sous UV ont permis de mieux orienter l'échantillonnage malgré des fluorescences peu visibles (ce type d'observation doit se faire dans le noir complet pour de bons résultats) (fig. 203 à 206). La palette chromatique est riche et variée. La dorure est très présente et localisée à différents endroits. Au vu du grand intérêt que présente ce retable pour notre travail de recherche, treize micro-prélèvements ont été faits au scalpel afin d'effectuer les analyses nécessaires pour identifier les différentes couches stratigraphiques, les matériaux, les pigments et type de métaux employés dans ces peintures.

[85] L'autorisation de prélever nous a été donnée par M. Dominique Peyre, conservateur des Monuments Historiques à la DRAC Aquitaine. La mission à l'église Notre-Dame d'Audignon a été effectuée en septembre 2009 afin de réaliser des micro-prélèvements sur les dorures des peintures murales qui décorent le retable.



Figure 203 : Détail du massacre des Innocents, Hérode.



Figure 204 : Détail du massacre des Innocents sous lumière UV, on voit apparaitre des fluorescences jaunes se détachent de la dominante violette due à la lampe UV. Ces fluorescences suggèrent l'emploi d'un liant organique ou des zones de repeints.



Figure 205 : Détail de la Crucifixion en lumière du jour



Figure 206 : Détail de la Crucifixion sous lumière UV, on note de nombreuses fluorescences jaunes sur le vêtement et le visage du personnage. On peut penser qu'un liant de nature lipidique a été employé pour réaliser ces zones.

Echantillonnage

Treize micro-prélèvements ont été réalisés dans les zones supposées dorées afin d'en identifier les techniques et les comparer en fonction de leur localisation. La dorure étant appliquée sur différents attributs, il nous semblait intéressant de diversifier notre échantillonnage afin de voir si la technique diffère selon la zone à dorer. La dorure est présente sur toutes les représentations des apôtres (second registre) ainsi que sur certains prophètes. Au premier registre, les auréoles de la Vierge, de Saint Joseph et des anges sont dorées. Certains attributs sont mis en valeur grâce à l'or, ainsi que les éléments de l'architecture du retable (pinacles et frises de feuilles d'acanthe). Notre parti pris fut de prélever dans des zones plutôt symboliques (auréoles, couronnes, calice), des attributs décoratifs (bijou, col ou écharpe), sur des vêtements, une armure, des clés, les faux vitraux et les pinacles où la dorure est la plus présente (tabl. 35 et 36).

N°	**BDX**	**Personnage**	**Localisation**	**Hypothèses/Questions**
1	13506	Roi David	Couronne	Technique de dorure
2	13507	Rois Mages debout	Couronne	Technique de dorure
3	13508	Hérode	Couronne	Même technique de dorure ?
4	13509	Vierge (Fuite en Egypte)	Auréole	Technique de dorure
5	13510	Saint-Joseph (Présentation au temple)	Auréole étoilée	Technique de dorure
6	13511	Roi Mages agenouillé	Brocart vêtement	Brocart appliqué ? Sgraffito ?
7	13512	Prophète (n°20), au chapeau pointu	Col vêtement	Technique de la dorure
8	13513	Prophète (n°18), vêtu d'une robe rouge	Bijou sur son turban	Technique de la dorure
9	13514	Faux vitrail	Bas du vitrail	Dorure à l'argent, à l'étain ?
10	13515	4e pinacle à gauche	Feuille d'acanthe	Technique de dorure, dorure récente ? Or en paillette ?
11	13516	Saint-Jean	Calice	Technique de dorure
12	13517	Saint-Pierre, 2nd registre	Clé	Présence de dorure à l'argent ou l'étain ?
13	13518	Hérode	Armure	Présence de dorure à l'argent ou l'étain ?

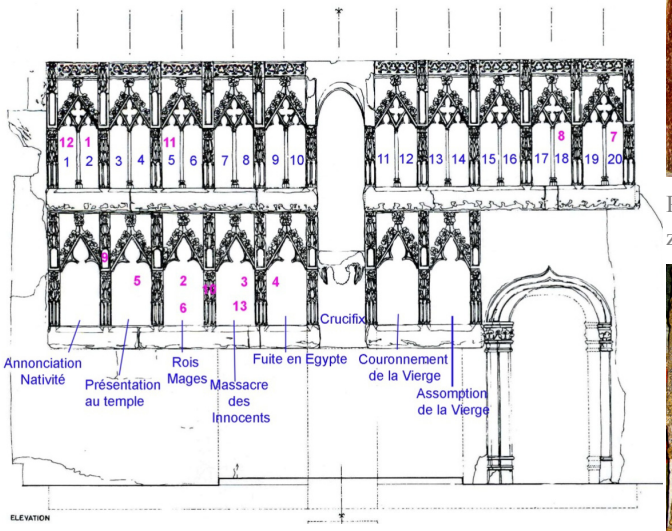
Tableau 35 : Récapitulatif de l'échantillonnage.



Prélèvements 1 et 2, 2e registre, zones 1 et 2.



Prélèvement 11, 2e registre, zones 5 et 6.

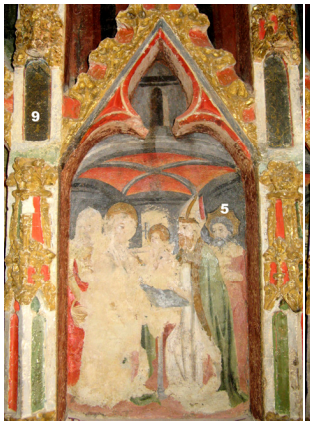




Prélèvement 8, 2e registre, zone 18.



Prélèvement 7, 2e registre, zone 20.



Prélèvements 5 et 9, 1er registre, Présentation au temple



Prélèvements 2, 6 et 10, 1er registre, Rois Mages.



Prélèvements 3 et 13, 1er registre, Massacre des Innocents.



Prélèvement 4, 1er registre, Fuite en Egypte.

Tableau 36 : Localisation des treize prélèvements : 5 sur le registre supérieur, sur les saints ou prophètes et 8 sur le registre inférieur sur les scènes de l'Enfance du Christ.

Observations sous microscope optique et étude de la stratigraphie des couches picturales

L'observation des micro-prélèvements au microscope optique montre que la plupart présentent une feuille « d'or » (fig. 207 et 208). Trois ont seulement une couche épaisse et noire, voire grise qui pourrait être une feuille d'argent ou d'étain (fig. 209 et 210). Les feuilles métalliques sont toutes disposées sur une couche noire, rouge ou jaune sur un support blanc. Souvent, on observe des gros grains orange dans la couche support et parfois même, une épaisse couche orangée en guise de support (BDX 13518).

Certains échantillons (BDX 13509) semblent être « englués » dans un liant ou un produit fixatif du à la restauration des peintures.

Parfois, à la surface d'autres échantillons, on note des recristallisations blanches (BDX 13512 et BDX 13513).

L'échantillon prélevé sur le pinacle (BDX 13515) montre un aspect différent à l'observation de la couche métallique (peinture à l'or, sous forme de paillettes ?).

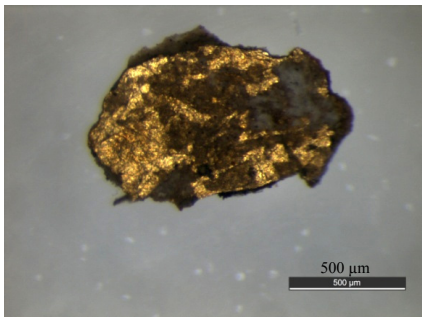


Figure 207 : Prélèvement de la couronne du roi David (BDX 13506) x50 : présence d'une feuille d'or.

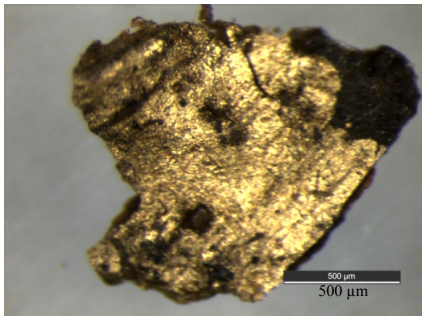


Figure 208 : Prélèvement dans la feuille d'acanthe du pinacle (BDX 13515) x50 pour son aspect atypique de la surface : feuille d'or ou peinture à l'or sur couche noire ?



Figure 209 : Prélèvement du faux-vitrail (BDX 13514) x25 : couche noire épaisse.

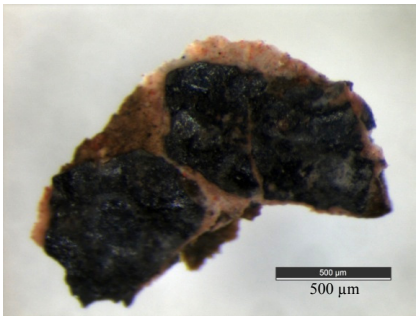


Figure 210 : Prélèvement de l'armure d'Hérode (BDX 13518) x50, épaisse couche noire à la surface sur une couche orangée et rose.

Résultats

Sur les treize échantillons analysés par MEB/EDS et par spectrométrie Raman, dix échantillons présentent une dorure à la feuille d'or alliée à l'argent et au cuivre, dont cinq sur un bol rouge, jaune ou orange et cinq sur bol noir (BDX 1350 à 13512). Trois échantillons ont une dorure à la feuille d'étain sur une couche d'ocre jaune ou de minium. La technique du *sgraffito* est localisée sur le vêtement d'un des Rois Mages afin de simuler un tissu précieux.

Pour simplifier, les résultats seront présentés par « familles » de prélèvements puisque nous avons tenté de prélever dans des zones caractéristiques et symboliques : les couronnes, les auréoles, les vêtements, les éléments décoratifs et les attributs que portent les personnages. Un récapitulatif des résultats est présenté à la fin de l'étude du site.

❖ Couronnes

Certains personnages portent une couronne. Ce sont des Rois. Nous avons décidé de prélever dans trois d'entre elles : sur la couronne du Roi David (BDX 13506), d'un des Rois Mages (BDX 13507) et d'Hérode (BDX 13508) afin de comparer la technique d'application.

Couronnes du Roi David (13506) et d'un des Rois Mages (13507)

Sur les deux microéchantillons, deux couches se distinguent aux microscopes optique et électronique à balayage : la feuille métallique et une couche brun jaune sous-jacente.
La sous-couche brun jaune (constituée de grains noir, rouge, jaune et orange) pour l'échantillon venant de la couronne du Roi David, est un mélange de noir de carbone, de goethite (ocre jaune) (fig. 211 et 212), de massicot et de minium (fig. 213). Ces derniers pigments jaune et rouge sont à base de plomb. Pour l'autre échantillon, cette couche brun jaune est constituée d'ocre jaune (attestée par l'identification de la goethite) mais aussi d'un pigment à base de plomb non identifié clairement.
Dans les deux cas, la feuille de métal est constituée d'or associé à l'argent et au cuivre (fig. 214).

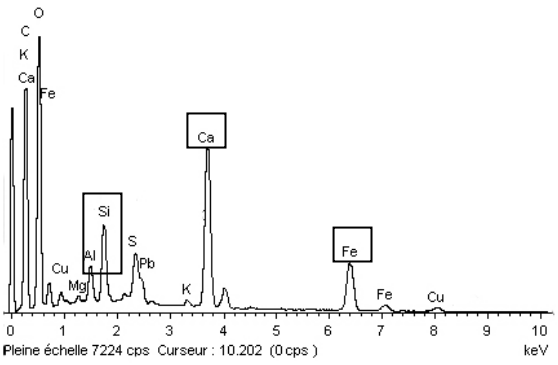


Figure 211 : Spectre EDS (13506) de la couche sous-jacente à la feuille d'or. Elle contient du calcium, du silicium et du fer pour les éléments majeurs, de l'aluminium, du magnésium, du soufre, du plomb et du cuivre.

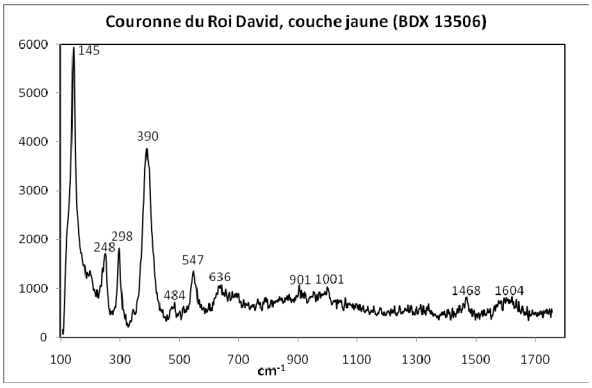


Figure 212 : Spectre Raman (couronne roi David, BDX 13506) du massicot (145, 248 et 390 cm^{-1}) et de l'ocre jaune (248, 298, 390, 484, 547, 1001 cm^{-1}) qui correspondent à la couche brun jaune.

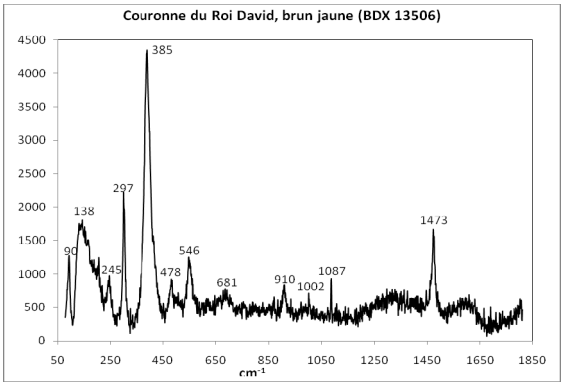


Figure 213 : Spectre Raman (couronne roi David, BDX 13506) présentant les raies de la goethite (245, 297, 385, 478, 546, 1002 cm^{-1}), de la calcite (1087 cm^{-1}), les autres pics semblent appartenir à un pigment au plomb type minium ou litharge.

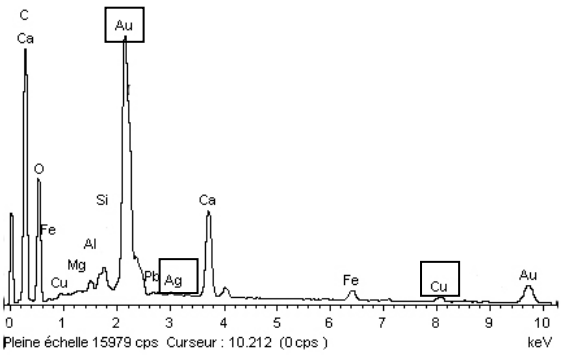


Figure 214 : Spectre EDS (13507) de la feuille métallique : or-argent-cuivre. Les autres éléments appartiennent à la couche sous-jacente.

Couronne d'Hérode (13508)

Quatre couches sont bien visibles sur cet échantillon : un support blanc, une couche rouge, une couche noire sur laquelle est appliquée la feuille métallique.

La première couche support, constituée principalement de l'élément calcium, est de la calcite.

Dessus, la couche rouge est principalement composée de plomb même si du calcium, du silicium et de l'aluminium sont également présents. Ce rouge est du minium (fig. 215) certainement mélangé à de l'ocre rouge.

La couche encore au dessus est foncée, composée de calcium, silicium, aluminium, fer, magnésium, plomb, soufre et mercure. Cette couche est de l'ocre jaune, du noir de carbone, mêlé à de la calcite identifiés par Raman.

Les analyses ont montré que la feuille d'or mesure moins de 2 µm d'épaisseur. Elle est associée à l'argent et au cuivre (fig. 216).

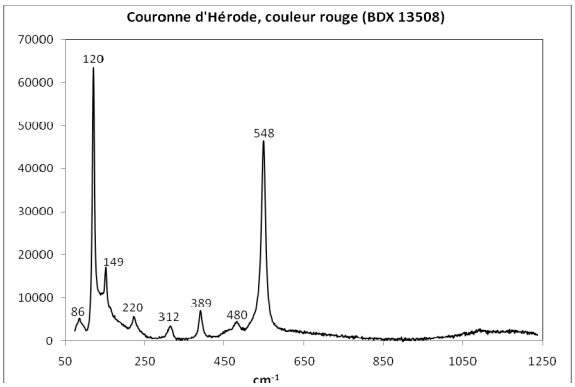


Figure 215 : Spectre Raman de la couche rouge du prélèvement de la couronne d'Hérode (BDX 13508) qui confirme nos hypothèses quant aux résultats MEB/EDS. Présence de minium identifié sans aucun doute (raies à 86, 120, 149, 220, 312, 389, 480, 548 cm^{-1}).

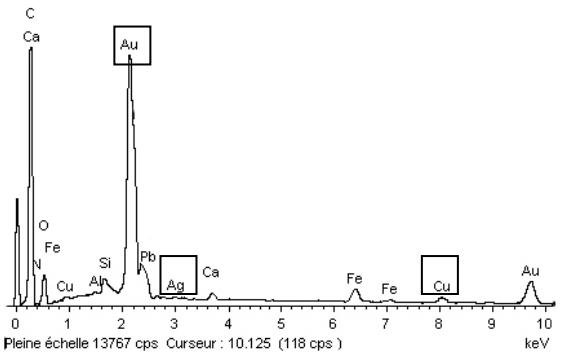


Figure 216 : Spectre EDS (BDX 13508) de la feuille métallique composée d'une feuille d'or associée à l'argent et au cuivre.

❖ **Auréoles**

La plupart des personnages sont auréolés. Nous avons prélevé dans deux auréoles, celle de la Vierge (présente dans toutes les scènes avec le même type d'auréole) et dans celle de Saint Joseph, près de la Vierge.

Auréole de la Vierge, scène de la Fuite en Egypte (13509)

Cet échantillon présente la même stratigraphie que précédemment. Par MEB/EDS, seuls les éléments des couches or et rouge ont pu être identifiés.

La couche rouge comporte du plomb, de l'aluminium, du calcium et du fer (fig. 217). Seul le minium a été identifié (fig. 218).

Au-dessus, la couche noire qui reçoit la feuille métallique est composée de noir de carbone.

La feuille est composée d'un « alliage » or-argent-cuivre (fig. 219).

A la surface, on voit des zones verdâtres, très « engluées » qui pourraient correspondre à un produit de restauration (goethite + gomme arabique + calcite identifiés par Raman). Il pourrait également s'agir du liant employé pour coller la feuille d'or puisque de l'huile de lin mêlée à de l'ocre jaune et à un pigment au plomb (massicot ?) semblent avoir été identifiés par Raman (fig. 220).

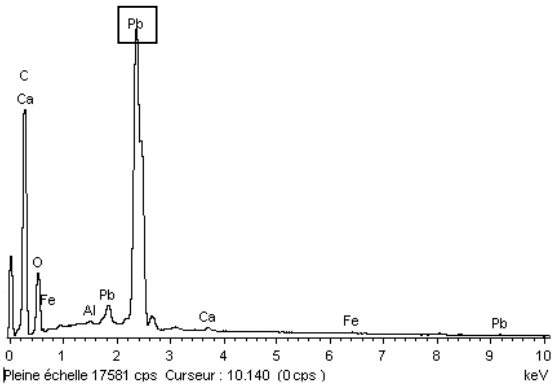


Figure 217 : Spectre EDS (BDX 3509) de la couche rouge : présence importante du plomb qui peut indiquer l'utilisation de minium.

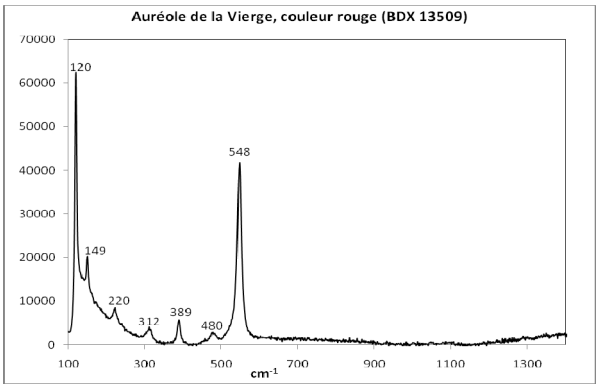


Figure 218 : Spectre Raman (auréole vierge, BDX 13509) du minium (120, 149, 220, 312, 389, 480, 548 cm^{-1}) qui est présent dans la couche rouge.

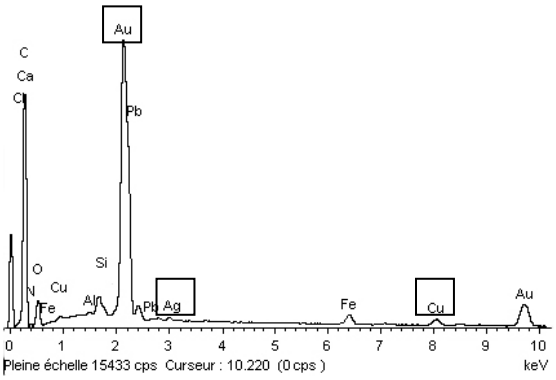


Figure 219 : Spectre EDS (BDX 13509) de la feuille de métal : or-argent-cuivre. On note également la présence de fer et de silicium, aluminium.

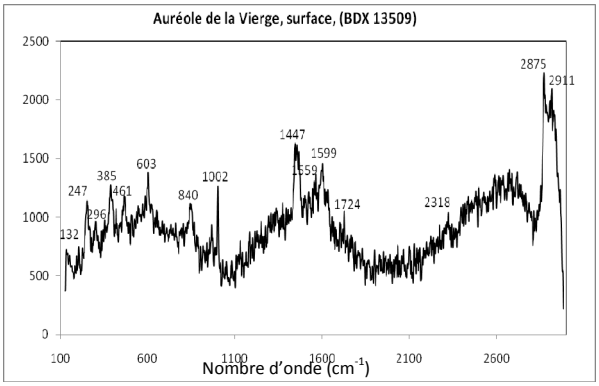


Figure 220 : Spectre Raman (auréole Vierge, BDX 13509) d'une couche verdâtre qui recouvre la surface mais aussi visible sur la couche rouge. Il pourrait s'agir d'un glacis ou d'un produit de restauration. Présence des pics de la goethite (247, 296, 385, 461, 603 et 1002 cm^{-1}) et certainement d'un liant lipidique (raies à 1447, 1559, 1599, 1721, 2318, 2875 et 2911 cm^{-1}).

Auréole de Saint-Joseph, scène de la Présentation du temple (13510)

On compte trois couches : une feuille métallique, une couche noire sous-jacente et une couche brun jaune foncée.

Une couche brun jaune est appliquée sur le mur, elle contient de la goethite, du cinabre et de la calcite identifiés dans cette couche par spectrométrie Raman (fig. 221 et 222). Les pigments semblent avoir été englués dans un liant qui assombrit la couche.

La couche noire au-dessus est du noir de carbone (fig. 223).

Enfin, une feuille d'or mêlée à de l'argent et du cuivre (ses impuretés) est appliquée.

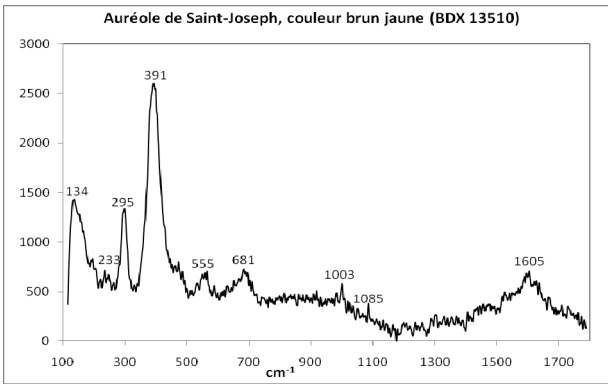


Figure 221 : Spectre Raman (auréole St-Joseph, BDX 13510) de la couche brun jaune : ocre jaune (raies de la goethite à 233, 295, 391, 555, 1003 cm^{-1}) et de la calcite (1085 cm^{-1}). La raie à 134 cm^{-1} suggère la présence d'un pigment au plomb.

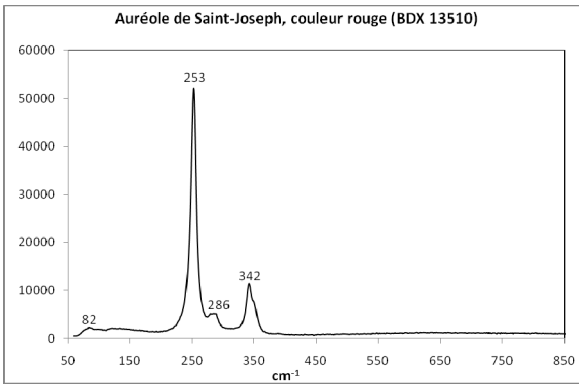


Figure 222 : Spectre Raman (auréole St-Joseph, BDX 13510) présentant les raies du cinabre (82, 253, 286 et 342 cm^{-1}) présent dans la couche brun jaune. Afin de l'économiser, quelques grains du pigment onéreux ont été mêlés à l'ocre jaune et la calcite.

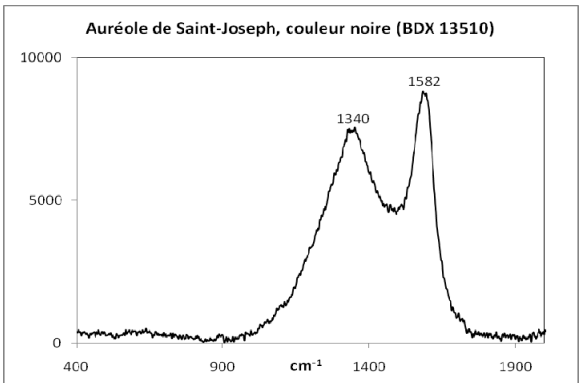


Figure 223 : Spectre Raman (auréole St-Joseph, BDX 13510) obtenu sur les grains noirs qui constituent la couche noire sous-jacente à la feuille métallique. Raies caractéristiques du noir de carbone (1340 et 1582 cm^{-1}).

❖ **Vêtements, accessoires**

Chaque personnage porte un vêtement différent et les accessoires sont nombreux. Nous avons choisi de prélever sur le vêtement d'un Roi Mage qui imite le brocart, sur le col de la tunique d'un prophète et sur le bijou, l'accessoire qui orne le chapeau du prophète n°18 afin, là également, de voir si la dorure est traitée de la même manière.

Brocart d'un Roi Mage (13511)

Quatre couches se superposent : un support blanc, une couche brun jaune, une couche noire puis la feuille métallique.

Le support blanc est fait de calcite (fig. 224).

Par-dessus, la couche noire s'avère être une couche plutôt brun jaune. De la goethite (pigment de l'ocre jaune), de l'anglésite et du noir de carbone ont été trouvés par spectrométrie Raman. L'anglésite est un produit d'altération d'un pigment au plomb. Du cinabre est également présent mais il semble venir d'une pollution avec d'autres couches.

Enfin, la feuille de métal de 1,5 µm environ se compose d'or avec de l'argent et du cuivre.

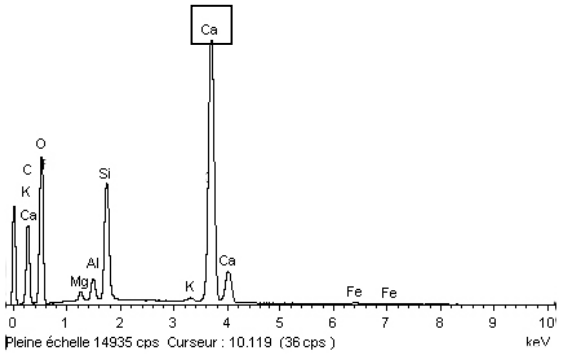


Figure 224 : Spectre EDS (BDX 13511) du support : calcium, silicium, aluminium, magnésium et fer. C'est le calcium qui est à l'origine de la coloration blanche.

Il est difficile de dire ici si nous sommes en présence d'un brocart appliqué, d'un *sgraffito* ou d'un motif du vêtement peint sur de l'or mat. D'après les observations *in situ* et la coupe stratigraphique, il s'agirait plutôt d'un *sgraffito* ou d'un motif peint sur l'or. Aucune feuille d'étain n'a été identifiée en tant que support au motif doré comme c'est le cas dans la technique du brocart appliqué. Il semble qu'on ait enlevé l'or sur certaines zones afin de laisser apparaitre la couche sous-jacente brun-noir. On peut quand même évoquer la technique de motifs peints en noir sur la feuille d'or car sur la coupe stratigraphique, le noir est à la surface mais sur les échantillons, c'est la feuille d'or qui est à la surface et le noir sous-jacent. Ces deux techniques sont donc les plus probables.

Col du vêtement du prophète n°20 (13512)

Cet échantillon présente la même stratigraphie : un support blanc, une couche rouge, puis une couche noire qui reçoit la feuille d'or.

Le support blanc contient du calcium majoritairement. La calcite a été identifiée.

La couche noire présente un mélange d'ocre jaune et de jaune d'œuf (fig. 225).

Le rouge semble être un mélange de plusieurs pigments rouge (ocre rouge, minium et cinabre) (fig. 226).

La feuille d'or est associée au cuivre.

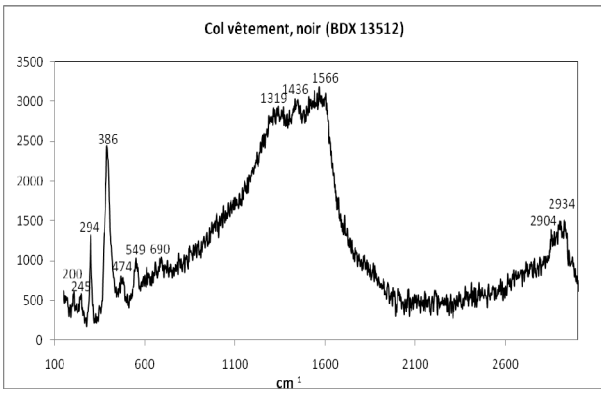


Figure 225 : Spectre Raman (col vêtement, BDX 13512) de grains « noirs » : une ocre jaune (raies de la goethite à 245, 294, 386, 473 et 549 cm^{-1}) et certainement du jaune d'œuf (1318, 1436, 1566, 2904 et 2934 cm^{-1}) ont été utilisés ici.

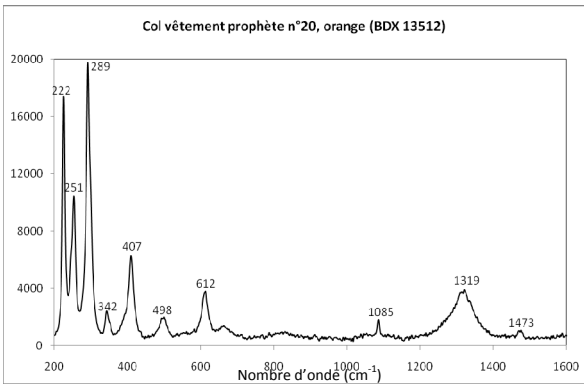


Figure 226 : Spectre Raman (col vêtement prophète n°20, BDX 13512) des grains orange présents dans la couche rouge = mélange de pigments : l'hématite (222, 289, 407, 498 et 612 cm^{-1}) et le cinabre (251, 289 et 342 cm^{-1}) pour les rouge ; la calcite (1085 cm^{-1}) pour le blanc.

Bijou du chapeau du prophète n°18 (13513)

Plusieurs couches sont visibles : un support blanc, une couche rouge, une brun-jaune et le métal.

Le support blanc contient du plomb et du calcium en majorité, il s'agit d'un mélange de calcite et de blanc de plomb (fig. 227).

Le rouge contient à la foi du calcium et du plomb principalement, il pourrait s'agir d'une ocre rouge ou de minium.

La couche brun jaune sous-jacente est composée des éléments caractéristiques d'une argile avec du fer, la goethite a été identifiée, il s'agit d'une ocre jaune.

La feuille d'or contient de l'argent et du cuivre (fig. 228).

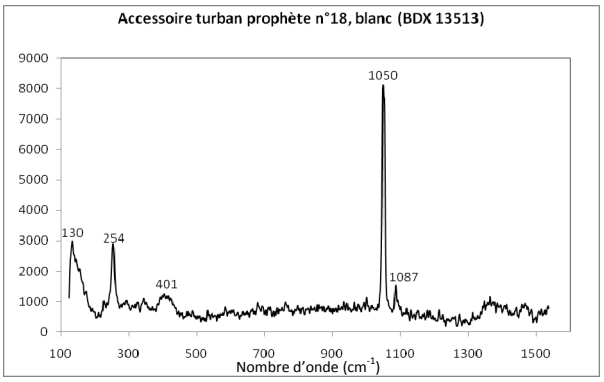


Figure 227 : Spectre Raman (accessoire turban prophète n°18, BDX 13513) avec les raies principales et caractéristiques d'un mélange de deux pigments blancs : le blanc de plomb (1050 cm^{-1}) et la calcite (1087 cm^{-1}). Ces résultats confirment ceux obtenus par EDS.

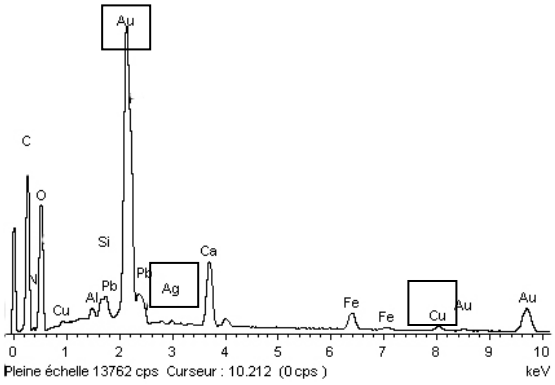


Figure 228 : Spectre EDS (BDX 13513) de la feuille métallique : de l'or avec de l'argent et du cuivre. Les autres éléments sont des éléments parasites venant des autres couches.

❖ **Eléments décoratifs**

Sur le retable, les éléments décoratifs sont nombreux : rinceaux et feuilles d'acanthes sur les pinacles, faux vitraux… c'est pourquoi nous avons voulu identifier le type de dorure employé sur les pinacles et la comparer aux autres et voir si sur les faux vitraux, de la dorure avait pu être utilisée. Ils sont noirs, d'aspect épais et l'hypothèse d'une dorure à l'argent ou l'étain altéré est possible.

Faux vitrail (13514)

De la surface au support, cet échantillon semble avoir cinq couches : par endroit, une couche rouge, une couche noire, épaisse, une couche gris-noire posée sur une couche jaune et une autre orangé, ces deux dernières couches étant difficilement dissociables (fig. 229 et 230).

La couche gris-noire à la surface contient majoritairement de l'étain (fig. 231). Nous sommes en présence ici d'une feuille d'étain altérée en hydro-romarchite (fig. 232) (Duran *et al*., 2008) qui a complètement noirci avec le temps. Du noir de carbone a été identifié à la surface de la feuille d'étain. On pense qu'il s'agit d'un repeint au noir de carbone sur une feuille de métal qui n'a pas été identifiée ni comprise lors d'une restauration. Les autres éléments appartiennent aux couches sous-jacentes. L'image en électrons rétrodiffusés obtenue au MEB permet de bien séparer les couches stratigraphiques et met en valeur la feuille métallique qui mesure environ 10 µm d'épaisseur (fig. 229). La couche jaune est une ocre jaune (fig. 233). Du sulfate de magnésium a été identifié par Raman, vraisemblablement des sels cristallisés à la surface des peintures.

Dessous, la couche orange est un mélange d'une ocre et d'un pigment au plomb rouge tel le minium identifié par spectrométrie Raman (fig. 234).

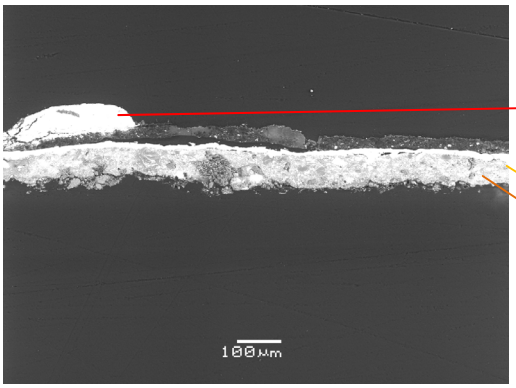


Figure 229 : Image MEB (BDX 13514) x110 montrant la superposition de cinq couches en niveau de gris.

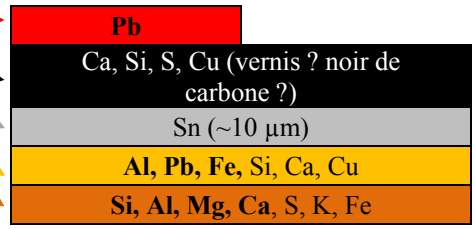


Figure 230 : Proposition d'une stratigraphie selon les résultats obtenus pour cet échantillon (BDX 13514).

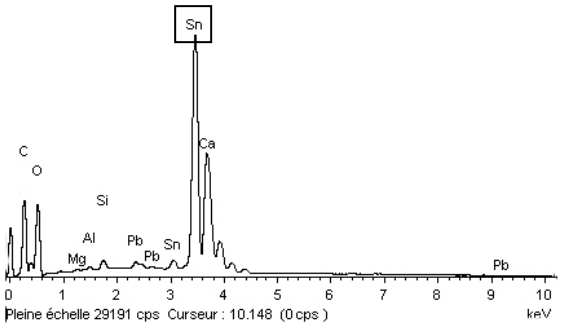


Figure 231 : Spectre EDS (BDX 13514) de la feuille métallique devenue noire : identification d'étain.

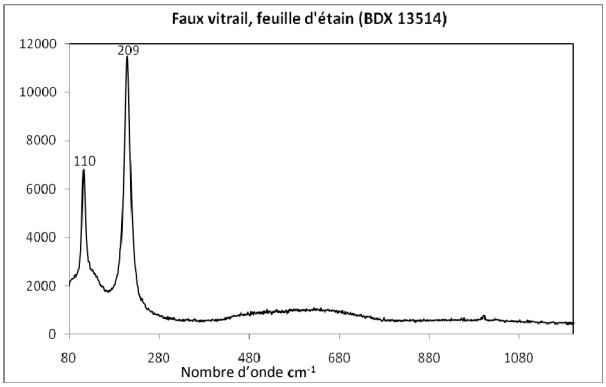


Figure 232 : Spectre Raman (faux vitrail, BDX 13514) présentant deux pics à 110 et 209 cm^{-1} qui ont été obtenus sur la couche métallique. Ces raies correspondent à l'hydro-romarchite, qui est un produit de l'altération de l'étain en présence d'un liant lipidique (Duran *et al.,* 2008).

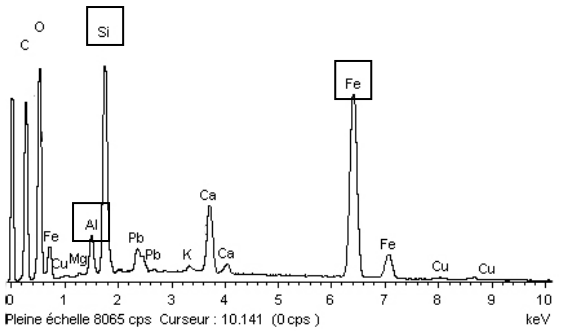


Figure 233 : Spectre EDS (BDX 13514) de la couche jaune qui contient tous les éléments d'une ocre jaune (Si, Al, Mg, Fe).

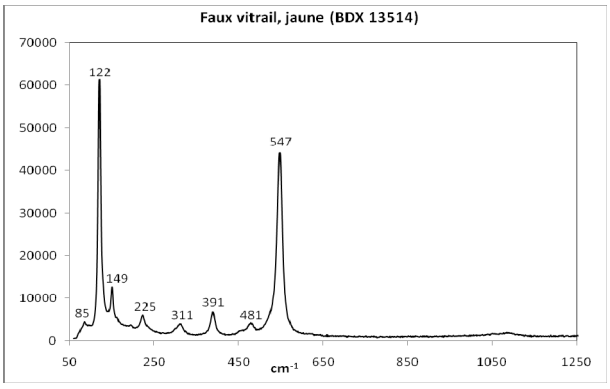


Figure 234 : Spectre Raman (faux vitrail, BDX 13514) de la couche brun jaune, d'un grain orange : il s'agit du minium (85, 122, 149, 225, 311, 391, 481, 547 cm^{-1}) qui a été mélangé avec de l'ocre jaune.

Feuille d'acanthe (13515)

Six couches sont visibles sur la feuille d'acanthe. Si on l'observe de la surface au mur, on trouve : la feuille de métal, une couche noire, une strate brun jaune, une seconde feuille métallique, une couche épaisse brun jaune et une couche support contenant des grains orange (fig. 235 et 236).

La feuille métallique est de nouveau un alliage or-argent-cuivre.

Elle est appliquée sur une couche noire ne contenant que du carbone (vernis ? couche de mixtion ?). Dessous, la couche brun jaune contient les éléments correspondent à une argile mêlée à un agent chromogène, la goethite, pour former une ocre jaune. Mêlés à ces pigments, on trouve des pigments plus récents tels que le blanc de zinc et blanc de titane. Cette dorure est plus récente, certainement 19e siècle ou une redorure réalisée lors de la restauration du retable. La feuille métallique mesure environ 1 µm d'épaisseur. Une seconde feuille d'or a été identifiée, contenant que de l'or et du cuivre, elle mesure environ 2 µm d'épaisseur. La couche jaune en dessous contient les éléments d'une ocre jaune ou rouge ainsi que du cuivre et du plomb (fig. 237). En plus, du massicot ou de la litharge (pigments à base de plomb) de la calcite ont été utilisés. Dans la couche support de l'ocre rouge a été mise en évidence par spectrométrie Raman. Du minium et de la calcite ont pu lui être également mélangés.

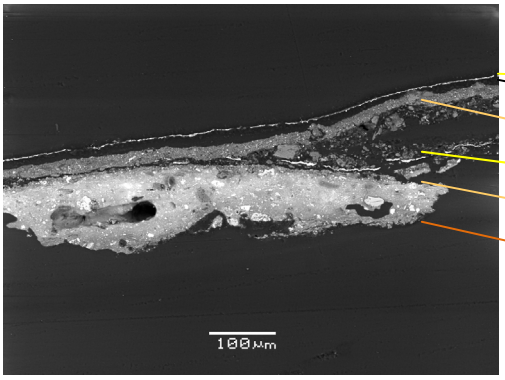


Figure 235 : Image MEB (BDX 13515) x170 BES 20KeV, Lv, 20Pa. Six couches se superposent, les deux feuilles métalliques sont visibles.

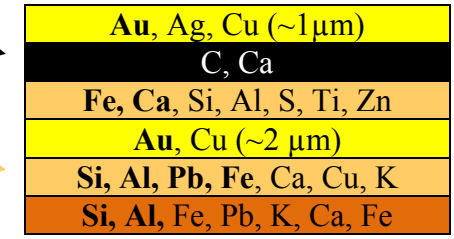


Figure 236 : Représentation schématique des six couches stratigraphiques qui constituent la dorure du pinacle (BDX 13515).

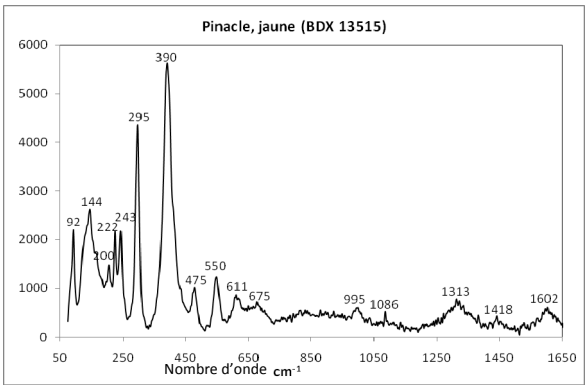


Figure 237 : Spectre Raman (pinacle, BDX 13515) montrant un mélange de pigment pour réaliser la couche brun jaune : de la goethite (243, 295, 390, 475, 550, 995 cm^{-1}), de la calcite (1086 cm^{-1}) et d'un pigment au plomb (144, 222 cm^{-1}).

Ce pigment n'a pas pu être identifié car les autres raies sont certainement absorbées par les raies principales de la goethite. Mais il semblerait que du massicot ou de la litharge ait été utilisé également.

❖ **Attributs**

Tous les personnages et surtout les prophètes ont des attributs spécifiques qui permettent de les identifier et qui montrent leur rôle dans la diffusion de l'Evangile. Ces attributs semblent tous être dorés et nous avons réalisé trois prélèvements dans le calice de Saint-Jean, la clé de Saint-Pierre et l'armure d'Hérode où la dorure n'était pas certaine. Nous voulions confirmer nos observations et

hypothèses car sur la clé et l'armure, la couche était épaisse et noire et pouvait suggérer l'existence de dorures à l'argent ou à l'étain.

Calice de Saint Jean (13516)

Quatre couches sont observables sur ce prélèvement. Une couche orangée d'ocre rouge (hématite) sert de support. Dessus, la couche « verte », correspondant au manteau de Saint Jean n'a pas été identifiée mais l'on trouve de la goethite et un liant de type jaune d'œuf. La présence de cuivre indique peut-être un pigment au cuivre qui donnerait la tonalité verte.

Par-dessus, une couche mêlant du noir de carbone ainsi que des grains de goethite et hématite sont présents mais aussi du gypse, certainement du à l'altération de la calcite (fig. 238). Du jaune de plomb et d'étain est présent. Dans cette couche, on note la présence de grains de cinabre qui sont très disparates et nous pensons qu'ils proviennent d'une pollution du pinceau.

Enfin, à la surface, une feuille d'or avec de l'argent et du cuivre de 1,2 µm d'épaisseur a été déposée (fig. 239).

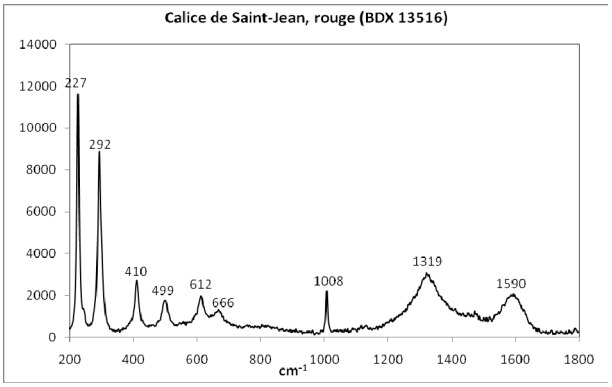


Figure 238 : Spectre Raman (calice St Jean, BDX 13516) d'un autre mélange de pigment afin de simuler une couche brun jaune : raies caractéristiques de l'hématite (227, 292, 410, 499, 612 et 666 cm^{-1}), du gypse (raie principale à 1008 cm^{-1}) et du noir de carbone (1319 et 1590 cm^{-1}).

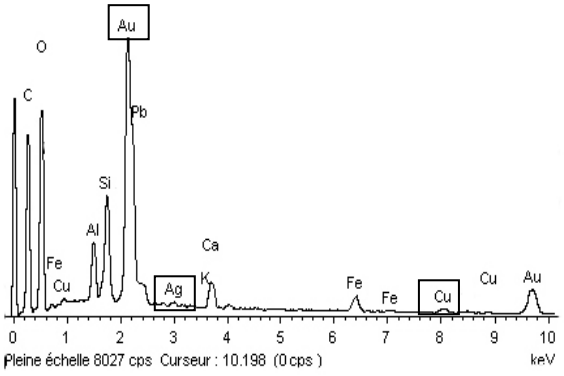


Figure 239 : Spectre EDS (BDX 13516) de la couche de métal : or avec ses impuretés (argent et cuivre).
Les autres éléments proviennent des couches sous-jacentes.

Clé de Saint-Pierre (13517)

On aperçoit du support vers l'extérieur : une couche orangée, une couche rouge et une couche noire en surface.

La couche orange présente de nombreux éléments qui s'apparentent à une ocre jaune (fig. 240), le cuivre et l'étain (ces deux derniers venant de la couche métallique) ; du minium et de la calcite sont présents (fig. 241).

La couche rouge contient du plomb qui est à l'origine de la coloration rouge, grâce à l'emploi de minium. Du cinabre et du minium semblent avoir été mêlés pour obtenir cette couche rouge (fig. 242).

La couche noire est du noir de carbone, couche sous-jacente à la feuille d'étain (épaisse de 6 à 14 µm) qui s'est altérée (fig. 243).

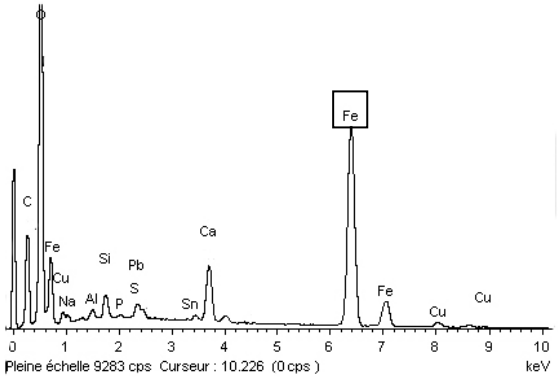


Figure 240 : Spectre EDS (BDX 13517) de la couche orangée : présence de fer, silicium, aluminium, plomb, soufre, calcite, peut-être une ocre rouge.

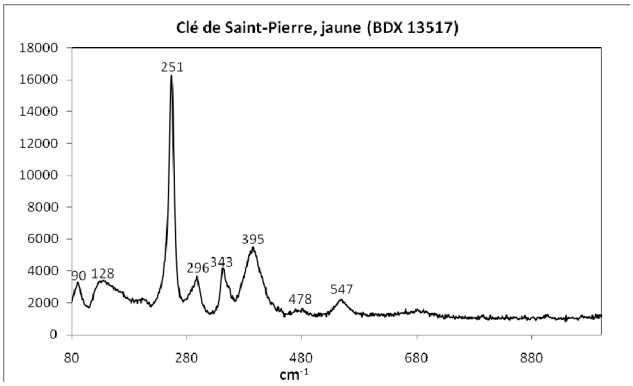


Figure 241 : Spectre Raman (clés St Pierre, BDX 13517) d'un mélange de deux rouge : le minium (90, 128, 395, 478, 547 cm^{-1}) et le cinabre (251, 296 et 343 cm^{-1}). Ces identifications confirment les hypothèses formulées grâce aux analyses EDS.

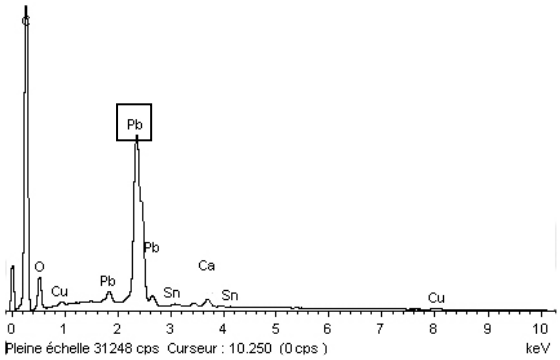


Figure 242 : Spectre EDS (BDX 13517) de la couche rouge principalement composée de plomb (minium ?)

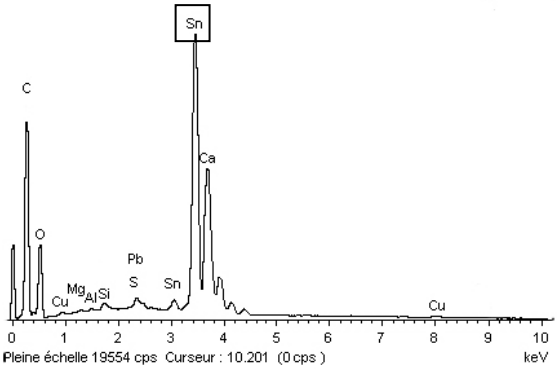


Figure 243 : Spectre EDS (BDX 13517) de la couche noire identifiée comme étant une feuille d'étain altéré. Les autres éléments appartiennent aux couches sous-jacentes.

Armure d'Hérode (13518)

On compte ici aussi quatre couches : le support blanc, une couche plus épaisse brun jaune, une fine couche rouge et la couche noire et épaisse à la surface.

La couche blanche de calcite sert de support.

Au-dessus, la couche brun jaune est vraisemblablement de l'ocre jaune (fig. 244).

La couche rouge faite principalement de plomb et de fer est un mélange de deux pigments (le minium et l'ocre jaune) (fig. 245). Du noir de carbone et de la calcite ont aussi été identifiés.

La couche noire est également constituée d'étain (fig. 246), altérée en hydro-romarchite (fig. 247).

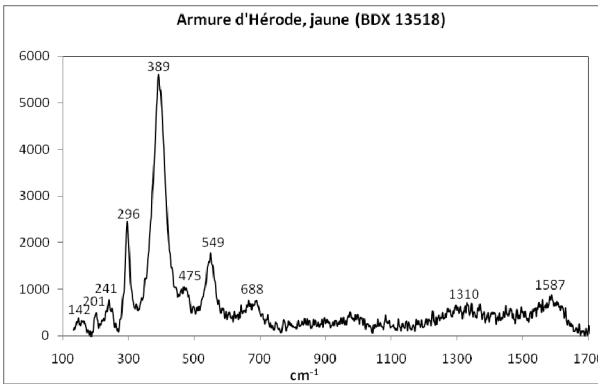


Figure 244 : Spectre Raman (armure Hérode, BDX 13518) obtenus dans la couche brun jaune : ocre jaune (241, 296, 389, 475, 549 et 688 cm^{-1}) et noir de carbone (1310 et 1587 cm^{-1}) sont présents.

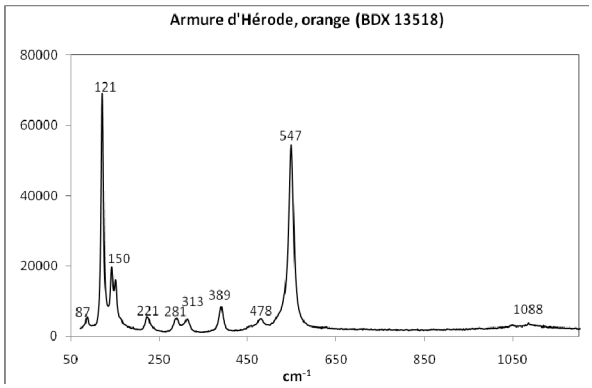


Figure 245 : Spectre Raman (armure d'Hérode BDX 13518) présentant les pics du minium (87, 121, 150, 221, 313, 389, 478, 547 cm^{-1}) et de la calcite à 1088 cm^{-1}.

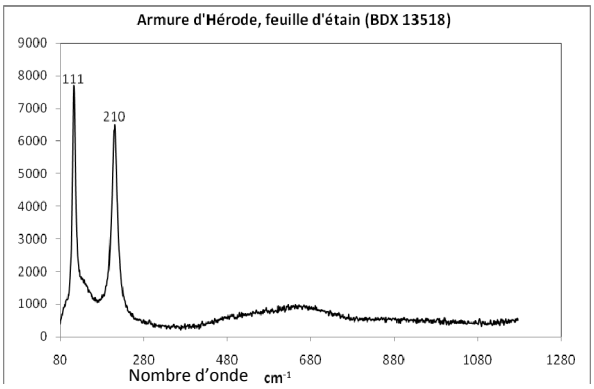


Figure 246 : Spectre Raman (armure d'Hérode, BDX 13518) obtenus sur la feuille d'étain (111 et 210 cm^{-1}), il correspond à l'hydro-romarchite, l'altération de l'étain en présence de lipides (Duran et al., 2008).

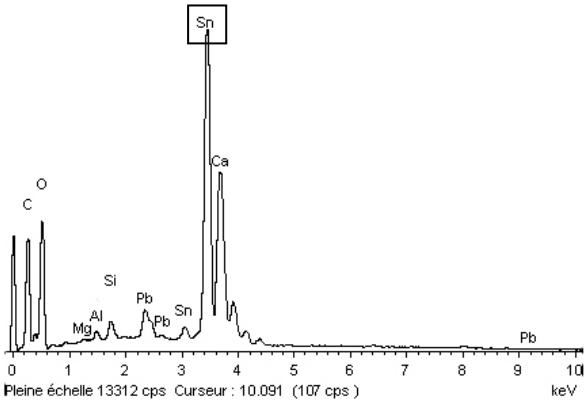


Figure 247 : Spectre EDS (BDX 13518) de la couche noire où de l'étain a été identifié. Il s'agit donc d'une dorure à l'étain qui a noircie au fil du temps.

Identification des liants

L'observation des coupes stratigraphiques sous UV au microscope optique permet de localiser des fluorescences jaunes qui peuvent indiquer la présence de liants lipidiques (Partie 2). Ce liant est localisé dans la couche sous-jacente à la feuille métallique (fig. 248 et 249) ou sur la couche support (fig. 250 et 251).

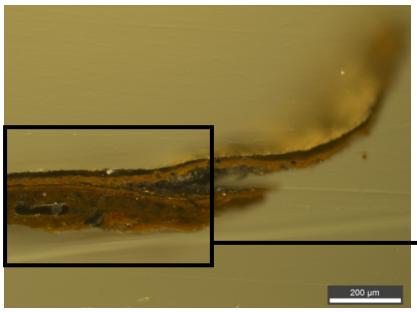


Figure 248 : Coupe de l'échantillon prélevé dans la feuille d'acanthe (BDX 13515) x100. On compte cinq couches : une feuille d'or sur une couche « noire », une orange, une seconde feuille d'or, une épaisse couche brun jaune et une fine strate orange.

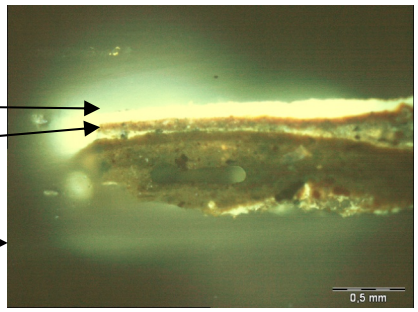


Figure 249 : Même échantillon (BDX 13515) x200 observé sous UV. Les couches sous les deux feuilles d'or fluorescent en jaune vif.

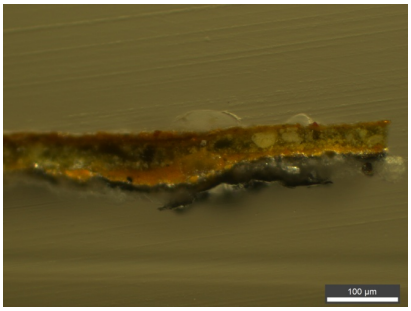


Figure 250 : Coupe stratigraphique de l'échantillon prélevé dans le calice (BDX 13516) x100. La feuille d'or est sur une couche jaune, une verte qui correspond au vêtement de Saint-Jean et le support jaune.

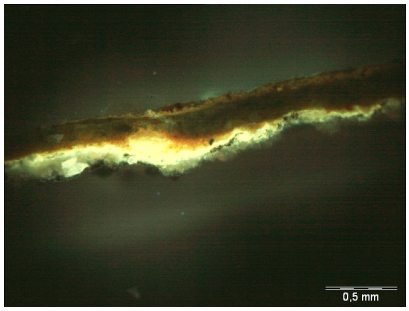


Figure 251 : Même coupe stratigraphique (BDX 13516) x200 observée sous UV. La couche sous la feuille d'or fluoresce en jaune, il pourrait s'agir de la couche adhésive (huile de lin ?)

Quatre échantillons ont subi des analyses par infrarouge à transformée de Fourier afin d'identifier les liants ou du moins leur famille chimique. Les spectres obtenus ont été comparés à des bases de données (Derrick *et al*., 1999) afin d'attribuer les bandes.

Sur les spectres, on note la présence de liaisons C-H et O-H caractéristiques des lipides. De l'huile a pu être employée, seule ou mélangée à une colle ou bien de l'œuf entier a été employé puisqu'il contient à la fois les bandes des protéines et celles des lipides (fig. 252 et 253). Les résultats sont encore plus probants sur l'échantillon prélevé sur le pinacle (BDX 13515) et sur la clé (BDX 13517) (fig. 254 et 255).

Les observations sous UV des coupes stratigraphiques montrent une couche qui fluoresce en jaune vif qui indique plus particulièrement un liant lipidique.

La dorure a été appliquée à l'aide d'un liant lipidique, certainement de type huile de lin, mais il ne faut pas omettre l'hypothèse qu'un mélange de liants ou qu'un œuf entier ait été utilisé.

D'après l'abbé Rousseau ces peintures sont réalisées à la détrempe ce qui pourrait également expliquer la présence des protéines dans les couches sous-jacentes à la dorure.

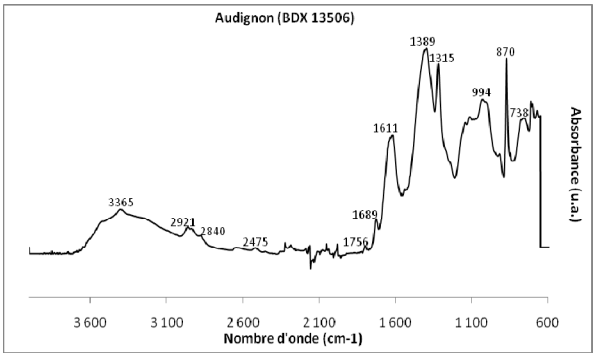


Figure 252 : Spectre IRTF (BDX 13506) montrant les raies C-O et O-C-O de la chaux (870 et 1389 cm^{-1}), les bandes des OH (3367 cm-1), des C-H (2921, 2840, 1315cm-1) et des C=O (1756, 1689 et 1611 cm^{-1}) : présence de lipides et de protéines. Huile de type huile de lin ou œuf entier qui contient les deux familles ?

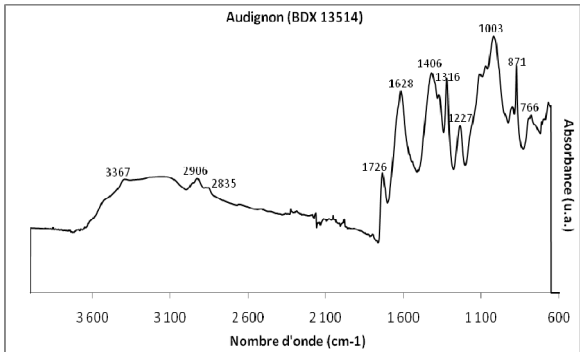


Figure 253 : Spectre IRTF (BDX 13514) qui indique les mêmes raies que l'échantillon précédent. On trouve en plus les bandes des sulfates à 766 cm-1 et des C-O à 1227 cm-1. On constate également que la bande des acides gras libres, à 1726 cm^{-1}, est plus intense. Il pourrait s'agir aussi d'un œuf entier.

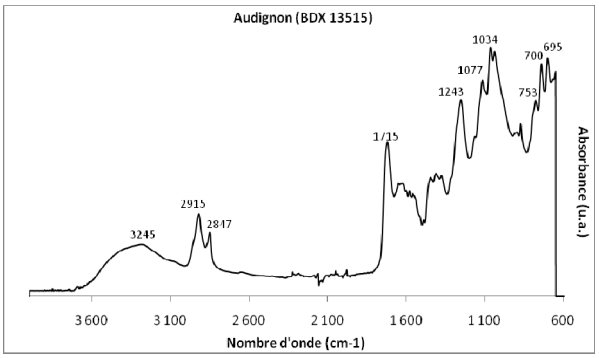


Figure 254 : Spectre IRTF (BDX 13515) présentant les raies caractéristiques d'un liant lipidique notamment avec les raies des C-H à 2915 et 2847 cm^{-1} et la raies des C=O à 1715 cm^{-1}. On note aussi la présence de sulfates (695 et 753 cm^{-1}). Nous pourrions ici être en présence d'une huile, de type huile de lin.

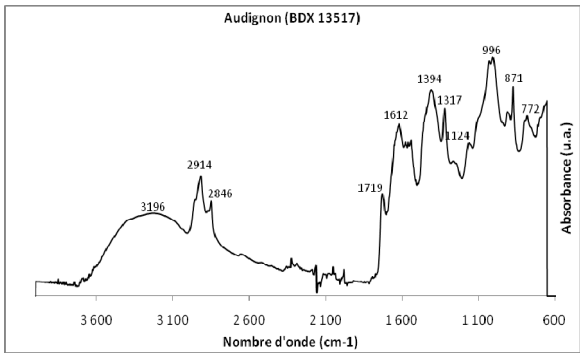


Figure 255 : Spectre IRTF (BDX 13517) présentant les mêmes raies caractéristiques des lipides que le précédent avec également les bandes des C=O à 1612 cm-1 qui pourraient indiquer la présence de protéines. De l'huile et de la colle en mélange ou un œuf entier ont pu être utilisés ici.

Les analyses des dorures du retable ont montré une grande diversité des techniques et matériaux employés. Ci-dessous est présenté les schémas des stratigraphies et les différents résultats obtenus.

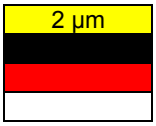
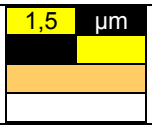
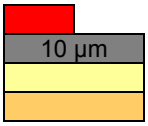
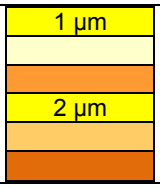
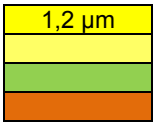
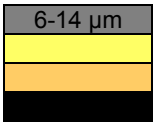
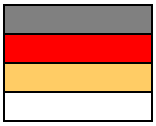
BDX	Localisation / observation	Stratigraphie reconstituée	Identification ou hypothèse
13506	Couronne Roi David		Feuille d'or-argent-cuivre Minium + ocre jaune + massicot + calcite
13507	Couronne Roi Mages		Feuille d'or-argent-cuivre Minium ? + ocre jaune
13508	Couronne Hérode		Feuille d'or-argent-cuivre Noir de carbone / calcite / ocre jaune Minium Calcite
13509	Auréole Vierge		Feuille d'or-argent-cuivre Noir de carbone+goethite Minium+goethite+massicot
13510	Auréole Saint-Joseph		Feuille d'or-argent-cuivre Noir de carbone+ocre jaune Ocre jaune
13511	Brocart vêtement du Roi Mages		Feuille d'or-argent-cuivre Anglésite+ocre jaune Ocre jaune + cinabre Calcite
13512	Col vêtement prophète n°20		Feuille d'or-argent-cuivre Goethite+jaune d'œuf ocre rouge+cinabre+calcite+noir de carbone calcite
13513	Bijou prophète n°18		Feuille d'or-argent-cuivre Ocre jaune Calcite + blanc de plomb
13514	Faux vitrail		Minium Feuille d'étain Ocre jaune + noir de carbone Ocre jaune + minium
13515	Feuille d'acanthe, pinacle		Feuille d'or-argent-cuivre Vernis Ocre jaune + massicot Feuille d'or-cuivre Ocre jaune + rouge Ocre rouge + minium
13516	Calice tenu par Saint Jean		Feuille d'or-argent-cuivre Noir de carbone + ocres jaune et rouge + gypse Jaune de plomb et d'étain Ocre rouge
13517	Clé tenue pas Saint Pierre		Feuille d'étain Noir de carbone+Ocre jaune Cinabre+minium + calcite Ocre jaune et minium ?
13518	Armure Hérode		Feuille d'étain Minium + calcite Ocre jaune + noir de carbone Chaux + sable

Tableau 37 : Récapitulatif des résultats obtenus sur les dorures du retable d'Audignon par MEB/EDS et spectrométrie Raman avec la stratigraphie représentée schématiquement pour chaque échantillon.

Les diverses analyses menées montrent que deux types de métaux sont employés afin de réaliser les dorures : l'or (associé au cuivre ou à l'argent et au cuivre) et l'étain. Les feuilles d'or sont très fines et n'excèdent pas 2 µm d'épaisseur. Il est difficile de dire s'il s'agit d'alliages ou d'impuretés. L'or naturellement peut contenir de l'argent et/ou du cuivre mais ces deux métaux ont pu être ajoutés afin de modifier la couleur de l'or par exemple pour obtenir de l'or rouge ou de l'or foncé (Perego, 2005). Il s'agirait vraisemblablement d'impuretés de l'or. Les feuilles d'étain sont beaucoup plus épaisses, entre 6 et 14 µm.

Les feuilles métalliques sont déposées sur une couche qui semble noire mais quand on l'observe de plus près, on remarque un mélange de pigments jaune, rouge, noir et blanc qui semblent avoir été liés avec un liant organique qui a peut-être noirci avec le temps. Cette couche contient la plupart du temps de la goethite, du noir de carbone, de l'hématite et de la calcite parfois, le plus souvent associée à un pigment au plomb de type minium, massicot ou litharge. L'identification exacte des pigments à base de plomb est difficile surtout lorsqu'il s'agit de mélange. En effet, la goethite et le massicot ont des pics communs en spectrométrie Raman et il est parfois difficile de les séparer.

La couche support est le plus souvent constituée de calcite et parfois de blanc de plomb.

La plupart des échantillons semblent avoir été consolidés lors de la 1ere campagne de restauration. On observe sur certains échantillons une couche plus ou moins transparente, verdâtre. Les analyses par spectrométrie Raman ont donné des raies mais elles sont difficilement attribuables et ne sont pas présentes dans leur totalité pour identifier précisément une espèce.

Par l'analyse des liants et les observations sous UV, nous pensons que de l'huile de lin a été utilisée en mélange avec du minium. Du jaune d'œuf pourrait aussi avoir été employé. Le jaune d'œuf peut entrer dans la réalisation des dorures afin de servir d'adhésif à la feuille métallique.

Une redorure due à une restauration XIXe s. ou lors de la découverte du retable a été mise en évidence sur les pinacles. Sur les faux vitraux, une couche de noir de carbone est présente sur la feuille métallique d'étain et nous pensons qu'il s'agit d'une mauvaise interprétation de la restauration. L'étain s'étant altéré (en romarchite), il est devenu noir en présence du liant lipidique, les restaurateurs ont pu croire qu'il s'agissait de noir de carbone.

Le retable en pierre de l'église d'Audignon présente une richesse très intéressante où l'emploi de la dorure est important. L'or joue un rôle fondamental aux côtés du rouge, du bleu et du vert. On sent une réelle volonté du peintre imagier de mettre en valeur les scènes qui ont toutes de la dorure. On retrouve l'or sur les couronnes, les auréoles, les vêtements et accessoires, les objets liturgiques et les éléments décoratifs. La présence de dorure à l'or s'explique pour des raisons symboliques, en référence à la divinité, à la royauté, à la liturgie. L'or s'utilise aussi pour donner un caractère précieux et de l'importance aux personnages comme les Rois Mages, les prophètes… De plus, afin de simuler un brocart sur la tunique d'un des Rois Mages, la technique du *sgraffito* ou du *motif peint* a été utilisée. Le doreur n'a pas employé la technique du brocart appliqué mais a simuler l'effet du tissu par d'autres moyens plus simples à mettre en œuvre. En ce qui concerne l'emploi de l'étain, il a pu être préféré à l'argent pour ses meilleures qualités de conservation mais aussi par souci de réalisme. Ceci est très probant par l'emploi de l'étain sur les clés ou l'armure d'Hérode.

Le foisonnement de dorures sur ce retable montre l'importance considérable donnée à son exécution. Par ce rare exemple de retable polychrome doré, on sent par l'évolution de la dorure qui s'étend de plus en plus sur toute la surface, les prémices de ce que seront les retables de l'époque Baroque : une vitrine dorée.

9. Oratoire du château La Roque de Meyrals (XVe - XVIe siècle, Dordogne)

Bref historique

Le château de Meyrals renferme, dans son oratoire, des peintures murales datées de la fin du XVe siècle, encore très bien conservées. Elles constituent un ensemble très riche et de référence en matière picturale pour la Dordogne[86]. Elles ont été classées Monuments Historiques le 1er octobre 1963.Le château La Roque a été bâti entre le XIIIe siècle et le XVIIIe siècle sur un promontoire rocheux à environ 15 km de Sarlat (fig. 256). Au rez-de-chaussée de la tour Est, se situe l'oratoire (3.80 m de long x 3 m de large) où sont conservées les peintures murales qui couvraient à l'origine la voûte en berceau brisé et la totalité des murs (fig. 257). Aujourd'hui, cet oratoire, de 10 m^2 environ de surface au sol, conserve 90 m^2 de décors peints. La réalisation des peintures aurait eu lieu entre 1479 et 1521. Ces dates correspondent au premier mariage de François de Beynac, fils de Jean de Beynac et d'Hélide de Senaret avec Jeanne de Salagnac de Gontaut (Mesuret, 1967).



Figure 256 : Château La Roque de Meyrals, domaine privé.



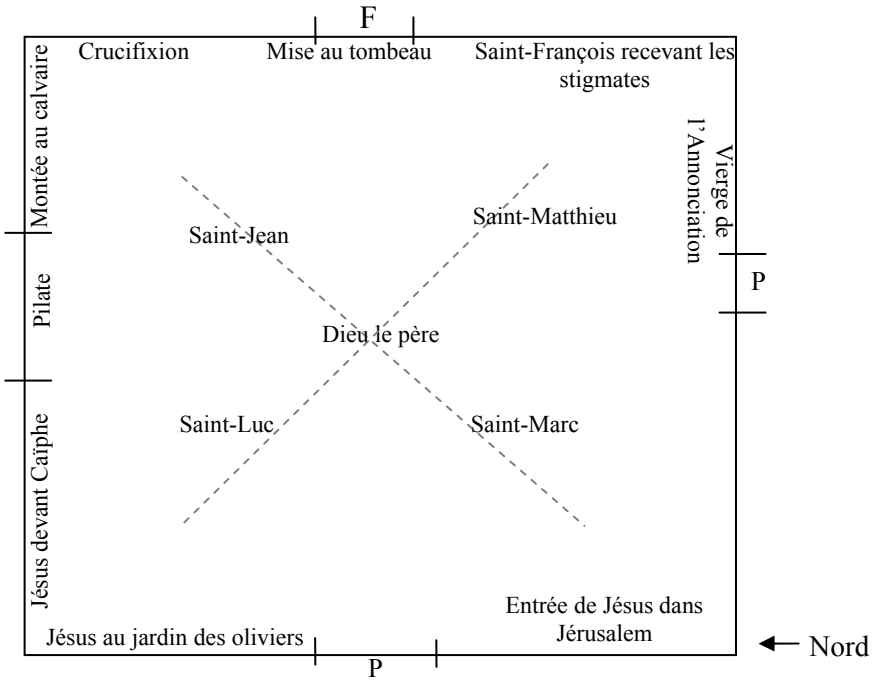
Figure 257 : Voûte de l'oratoire du château, Dieu entouré des évangélistes.

[86] Leur étude, d'un point de vue historique et iconographique, s'intègre dans le travail de recherche mené par Pascal Ricarrère (en thèse sur les peintures murales médiévales des édifices civils en Aquitaine, université de Poitiers).

Problématique

Ces peintures ont fait l'objet de trois études et analyses concernant les pigments, les altérations[87] et de deux campagnes de restauration[88]. Jusqu'ici, aucune analyse n'a été réalisée sur les éléments métalliques. C'est pourquoi nous avons mené une étude afin d'identifier et de caractériser les dorures[89]. La dorure est présente et localisée à différents endroits (auréoles, couronnes, tranche de la bible et étoiles). Onze micro-prélèvements ont été faits au scalpel dont six dans les dorures afin d'effectuer les analyses nécessaires à l'identification des différentes couches stratigraphiques, des matériaux, pigments et type de métaux employés dans ces peintures et leurs altérations.

Iconographie *: (Thibout, 1959)*



Sur la voûte, est représenté Dieu en Majesté (fig. 257), entouré des quatre évangélistes et de leurs symboles. Les personnages sont auréolés d'or. Le Dieu de Majesté est lourdement vêtu, coiffé d'une couronné d'or. Saint-Jean, assis, trempe sa plume dans un encrier tenu par l'aigle. Saint-Luc s'est arrêté d'écrire et regarde sa plume, le bœuf est couché à ses pieds. Saint-Matthieu est face à l'ange qui lui présente un livre et un encrier. Saint-Marc écrit sur un volume qu'il tient dans la main droite, un second est posé sur la table devant lui. Le lion est assis à la manière d'un chien à ses pieds.

[87] Analyses menées par le laboratoire Pictoscopie de Poitiers, le LRMH de Paris, et l'entreprise MSMAP de Bertrand Duboscq de Pessac. En 2006, Isabelle Brilhault dans le cadre d'un mémoire de Master 2 Professionnel a repris en partie l'étude des altérations des pigments bleu/vert au cuivre avec Bertrand Duboscq (Brilhault, 2006).
[88] Restaurations menées par Rosalie Godin entre 1994 et 1999 et en 2000.
[89] L'autorisation de prélever nous a été donnée par le propriétaire du château. Le service des Monuments Historiques de la DRAC Aquitaine a été prévenu de nos intentions (M. Dominique Peyre et Alain Rieux).
La campagne de prélèvement a été effectuée le 13 novembre 2009.

Au dessus de l'arc du mur sud subsiste, du cycle de l'Enfance du Christ, la Vierge de l'Annonciation, également auréolée d'or. Elle est agenouillée, les mains croisées sur la poitrine, le livre de prières posé sur un pupitre.

Sur les autres murs, sont représentées les scènes de la Passion du Christ. Sur le mur ouest, à gauche, l'Entrée du Christ dans Jérusalem, à droite, Jésus au jardin des Oliviers. Le mur nord est divisé en trois scènes : le Christ devant Caïphe, Pilate se lavant les mains et le Portement de la croix. Enfin, sur le mur est : la Crucifixion, Saint-François recevant les stigmates et la mise au tombeau.

Une différence notable est visible dans la réalisation des décors. Sur la voûte, les peintures sont plus opaques, la palette de couleurs limitée et le dessin est sommaire. Sur la voûte, les personnages sont imposants, les traits sont marqués mais peu détaillés. L'artiste a certainement cherché à retranscrire le calme et la solennité des scènes. Le style est en accord avec le sujet : calme et posé. Sur les murs, le dessin préparatoire est très précis, affirmé, maîtrisé, énergique et sans hésitation. La recherche de la perspective et du mouvement vont avec les thèmes et mettent en exergue la passion du Christ, la violence et le tumulte des scènes.
Ces différentes scènes peuvent être contemporaines mais on pense qu'au moins deux mains ont travaillé à la réalisation de ces peintures.

La datation de ces peintures appartient vraisemblablement à la fin du XVe siècle ou au début du XVIe siècle. Elles appartiennent au règne du seigneur de Beynac ou à son fils, tous deux représentés sur les peintures (Jean de Beynac, seigneur de La Roque mort en 1476 ; François de Beynac, fils de Jean de Beynac avec sa première femme qu'il épousa en 1479). Selon Paul Deschamps et Marc Thibout, la réalisation des peintures revient à François de Beynac au temps de son mariage avec sa première femme. Il se remarie en 1521 avec Françoise de la Tour de Reynies, ces peintures appartiennent donc certainement au début du XVIe siècle. Il aurait fait représenter ses parents sous son Saint patron Saint-François d'Assise pour leur rendre hommage.

Echantillonnage

Onze micro prélèvements ont été réalisés dont six dans les dorures, qui semblent être à l'or, afin d'identifier la technique et confronter la technique d'application en fonction de leur localisation (tabl. 38). La couronne du Dieu et les auréoles des quatre évangélistes présentent de la dorure, certainement à l'or mais étant trop hautes, nous n'avons pas pu y réaliser de micro prélèvements. Sur les voûtes, nous avons pu prélever sur le fond de la scène de Saint Marc qui conservait encore des restes de métal sur des étoiles qui en parsèment le fond. Nous avons ensuite prélevé dans les auréoles de la Vierge et du Christ, dans différentes scènes.

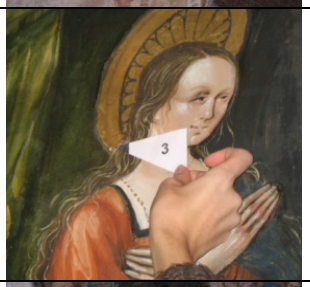
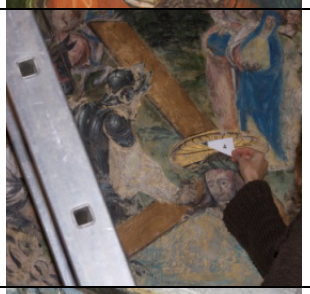
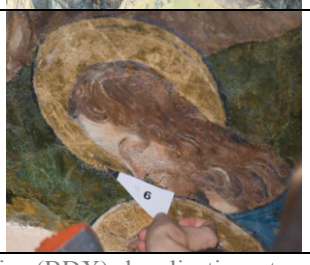
N°	BDX	Personnage	Localisation	Image	Questions
1	13594	Etoile fond scène Saint-Marc	Voûte, sud-ouest		Etoile collée à la cire ? Etain ou argent ?
2	13595	Broche robe de l'ange, Saint-Matthieu	Voûte, sud-est		Or ou argent ?
3	13596	Auréole Vierge	Mur sud		Technique de la dorure ?
4	13597	Auréole Christ	Portement de croix		Technique de la dorure ?
5	13598	Auréole Christ	Lavement des mains		Technique de la dorure ?
6	13599	Auréole apôtre	Arrestation du Christ		Technique de la dorure ?

Tableau 38 : présentation des échantillons, référence laboratoire (BDX), localisation et questions posées (cl. F. Daniel et P. Ricarrère).

Observations sous microscope optique ou polarisant, étude de la stratigraphie des couches picturales à la lumière blanche et sous ultraviolet

On observe des dorures dorées et noires (fig. 258 à 261). Sur la plupart des échantillons, on observe au moins trois couches : la feuille métallique à la surface, une couche brun jaune très épaisse et une couche support blanche, orange ou noire.

L'observation des échantillons en coupe stratigraphique montre effectivement que le noir peut être employé comme support (BDX 13597 et 13598). Les prélèvements présentent tous une couche épaisse brun jaune, constituée parfois de gros grains rouges (BDX 13598) ou blancs (BDX 13597).

L'échantillon prélevé dans l'étoile (BDX 13594) du fond de la scène de Saint Marc est celui qui présente la couche brun jaune la plus épaisse. A la surface, l'or est appliqué sur d'épaisses couches noires qui pourraient s'apparenter à de l'étain ou de l'argent (alors que sur place, à l'œil nu, on n'observe que des restes métalliques noirs et aucune trace d'or). L'échantillon prélevé sur la broche du vêtement de l'ange (BDX 13595) présente également une originalité. *In-situ*, on observe sur la robe de l'ange, une broche « marron ». L'aspect est épais et nous avons pensé qu'une dorure a pu être appliquée. L'observation de cet échantillon au microscope optique montre un aspect gris de la surface.

Au vu de ces observations *in-situ* et au microscope, il paraissait intéressant de réaliser des analyses qui permettaient d'identifier ces matériaux.

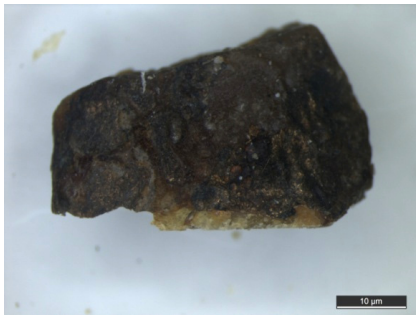


Figure 258 : Prélèvement de l'étoile (BDX 13594) x12. Couche noire épaisse en surface sur une couche brun jaune.

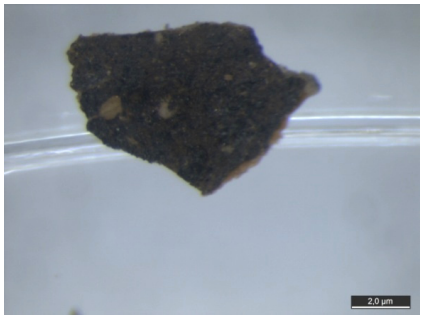


Figure 259 : Prélèvement de la broche (BDX 13595) x50. Couche noire à la surface.



Figure 260 : Prélèvement de l'auréole du Christ (BDX 13597) x50. Présence d'un support blanc, une couche jaune et une feuille d'or.

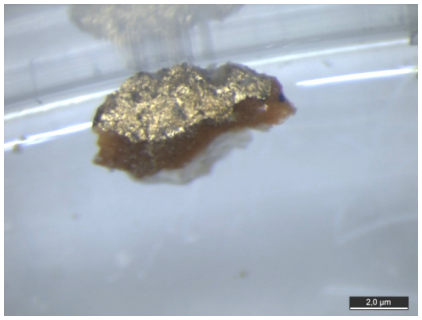


Figure 261 : Prélèvement de l'auréole d'un apôtre (BDX 13599) x50. Trois couches se superposent : support blanc, couche brun jaune et feuille d'or.

Résultats

Sur les six échantillons prélevés, quatre présentent une feuille d'or. Cinq comptent trois couches stratigraphiques dont la feuille d'or appliquée sur une couche orangée. Deux échantillons présentent l'emploi de la technique du « zwischgold » or sur argent ou argent sur étain. Cette technique est notamment employée pour réaliser les motifs en reliefs (étoile et broche).

Etoile du fond de la scène de Saint Marc sur la voûte (BDX 13594)

Cinq ou six couches se superposent (fig. 262), du support à la surface : une couche bleue, une couche très épaisse jaune reçoit une couche épaisse grise, puis une strate jaune et une plus fine à la surface, par-dessus on note également une couche de dépôt.

La couche support bleue contient principalement du cuivre et du chlore. Cette couche correspond au fond de la scène qui était bleu, réalisé avec de l'azurite (fig. 263). La couche intermédiaire entre le mur et la surface est brun jaune, très épaisse. Elle joue un rôle important puisqu'elle donne du relief à l'étoile. Cette couche est principalement constituée de carbone et du plomb. On peut penser qu'il s'agit de cire puisque les traités anciens l'évoquent afin de coller les étoiles sur le mur (Cennini, XIVe s.).

Deux (voire trois) feuilles métalliques ont été appliquées : par endroits de l'or a été identifié. Nous ne pouvons pas dire s'il s'agit d'une feuille, d'une peinture à l'or ou d'un alliage avec de l'argent afin de former une feuille de 1 à 2 µm d'épaisseur à la surface (fig. 264). La feuille métallique sous-jacente est beaucoup plus épaisse (entre 15 et 20 µm). Il s'agit d'une feuille d'étain (fig. 265). L'application d'une feuille d'argent sur une feuille d'étain est connue. Il s'agit de la technique du zwischgold, qui permet de donner du relief au motif et d'économiser l'argent et l'or. Les deux feuilles semblent avoir été collées l'une à l'autre à l'aide d'un liant organique. A la surface de ces feuilles, on observe une couche composée de divers éléments susceptibles de contenir un liant ou un vernis afin de donner un aspect doré ou servir d'adhésif à l'or et/ou à la feuille d'argent.

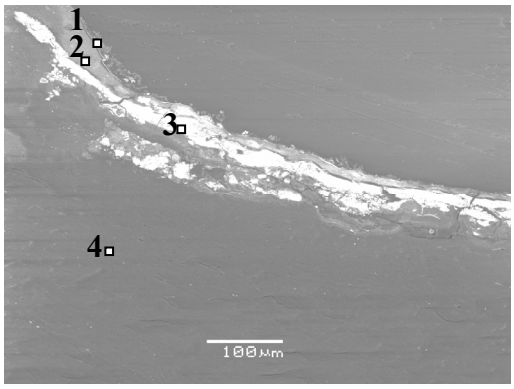


Figure 262 : Image en électrons rétrodiffusés x190 de la zone de dorure (BDX 13594). On voit ici 4 zones : en 1: la feuille d'argent (1 à 2 µm), en 2 : une couche de liant qui permet de coller les deux feuilles de métal, en 3 : la feuille d'étain (15-20 µm), en 4 : couche de cire + plomb.

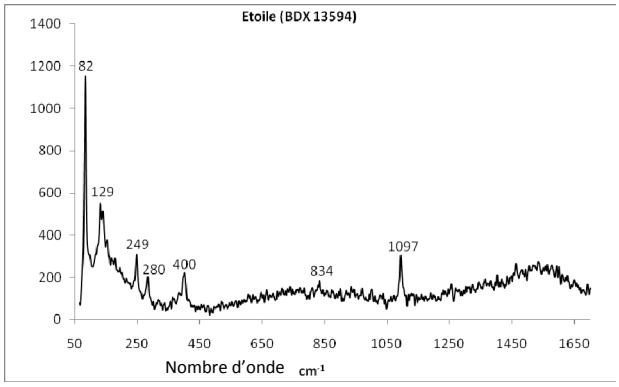


Figure 263 : Spectre Raman (étoile, couche bleue, BDX 13594) de l'azurite avec ses raies à 82, 129, 249, 280, 400, 834 et 1097 cm^{-1} (Burgio *et al*.).

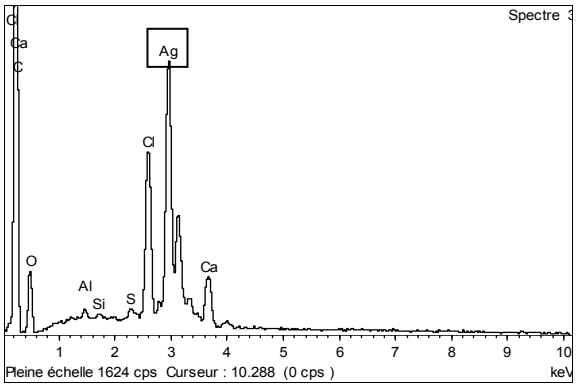


Figure 264 : Spectre EDS de la couche 1 : feuille d'argent altérée en chlorure d'argent. Souvent associé à l'argent on trouve l'or mais nous ne pouvons affirmer qu'il s'agisse d'un alliage ou de deux feuilles distinctes.

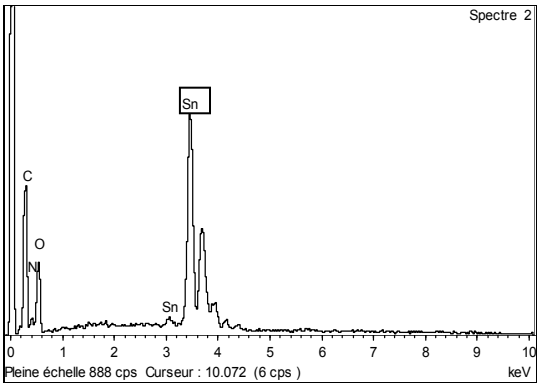


Figure 265 : Spectre EDS (BDX 13594) de la couche en surbrillance assez épaisse (couche 3) : il s'agit d'une feuille d'étain.

Broche sur la robe blanche de l'ange, scène de Saint Matthieu (BDX 13595)

La couche support blanche, composée de plomb et de calcium, est composée de blanc de plomb et calcite. Par-dessus, la couche jaune, analysée par spectrométrie Raman, donne le spectre du minium. Au vu des analyses EDS, un mélange ocre jaune/minium est possible, mais la présence du liant trop épais n'a pas permis de l'identifier. A la surface, il est difficile de savoir s'il s'agit d'un alliage ou si deux couches de métal se superposent : une feuille d'or et cuivre sur une feuille d'argent (vraisemblablement altérée en chlorure d'argent) (fig. 266).

Nous serions en présence d'une application d'or sur de l'argent, à la manière du zwischgold, qui permet également d'économiser le métal le plus précieux.

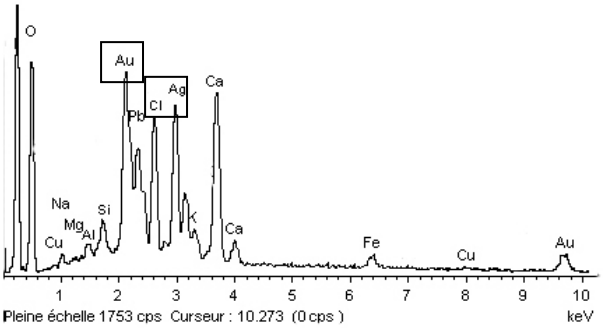


Figure 266 : Spectre EDS (BDX 13595) montrant la présence, en surface, à la fois de l'or et de l'argent (altéré en chlorure d'argent). Les autres éléments appartiennent aux couches de préparation.

Auréole de la Vierge du mur sud (BDX 13596)

Trois couches se superposent.

Une couche jaune sert de support, seul le minium a été identifié par spectrométrie Raman (fig. 267). Nous sommes certainement en présence d'un mélange de pigments : le blanc de plomb, l'ocre et le minium. Par-dessus, une couche de mixtion à base de plomb, servant à coller la feuille de métal est appliquée afin de recevoir la feuille métallique composée d'or avec de l'argent ou or-argent-cuivre (fig. 268).

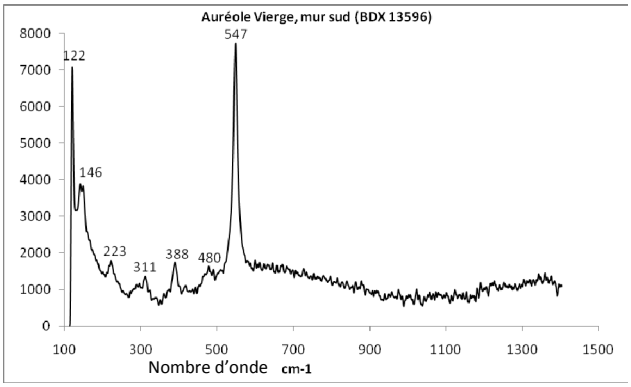


Figure 267 : Spectre Raman (auréole vierge, mur sud, BDX 13596) du minium avec des pics à 122, 146, 223, 311, 388, 480 et 547 cm^{-1}.

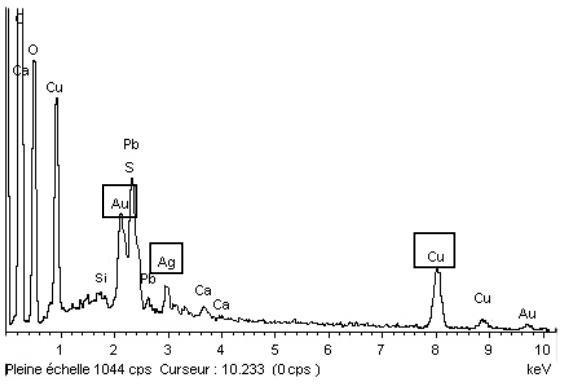


Figure 268 : Spectre EDS (BDX 13596) montrant l'alliage or-argent ou or-argent-cuivre de la dorure avec les éléments des couches sous-jacentes (plomb, soufre, calcium…)

Auréole du Christ du portement de croix (BDX 13597), du lavement des mains (BDX 13598) et d'un apôtre de l'arrestation du Christ (BDX 13599)

Les trois échantillons présentent une stratigraphie similaire en trois couches (fig. 269 et 270). Un support noir ou blanc (pour le dernier échantillon), une couche épaisse jaune orangé et une feuille métallique.

Pour les auréoles du Christ, la couche support est fine, c'est du noir de carbone (fig. 271). Cette couche a été, par endroits, découverte à l'aide d'un stylet afin de réaliser les motifs des auréoles, selon la technique du *sgraffito*. De la calcite et du gypse ont également été identifiés dans le second échantillon. Un support blanc de calcite est employé pour l'auréole de l'apôtre.

Par-dessus, la couche jaune orangée est épaisse. Dans l'auréole du Christ du portement de croix, elle est constituée de minium tandis que pour la scène du lavement des mains, l'auréole présente une couche d'ocre jaune (goethite). Pour l'échantillon de l'auréole de l'apôtre, cette couche est un mélange d'ocre et de minium (fig.272). Dans tous les cas, de gros grains blancs, en surbrillance sur les images MEB, sont présents sous la feuille métallique (fig. 270). Il s'agit de grains de blanc de plomb qui ont dû s'agglutiner sous la feuille de métal à cause de la présence d'un liant lipidique. Ce sont des savons de plomb.

Enfin, la couche de métal est constituée soit d'une feuille d'or pour la première auréole (1,5 µm d'épaisseur), soit d'une feuille d'or avec de l'argent et du cuivre (1 µm d'épaisseur) pour la seconde ou d'une feuille moins pure.

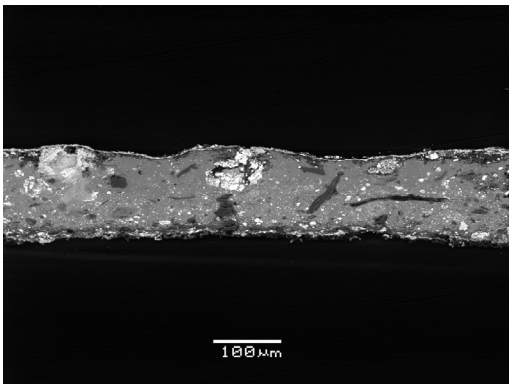


Figure 269 : Image MEB x170 BES Lv 20KeV 20Pa en mode électrons rétrodiffusés (BDX 13597), montrant à la surface une très fine couche d'or sur une couche d'ocre et de plomb (grains en surbrillance) et un support fin de noir de carbone.

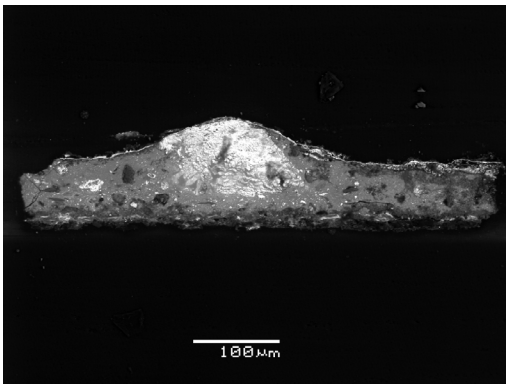


Figure 270 : Image MEB, électrons rétrodiffusés x220 (BDX 13598). Une fine couche d'or (1 µm) est déposée sur une couche épaisse composée essentiellement de plomb, silicium, aluminium, calcium et fer. Le support est une fine couche noire.

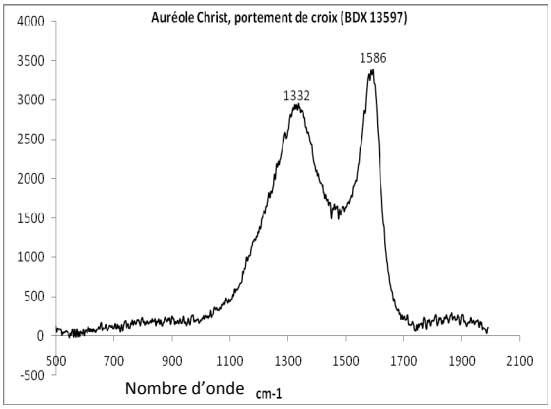


Figure 271 : Spectre Raman (auréole Christ, portement de croix, BDX 13597) du noir de carbone. (Raies caractéristiques à 1332 et 1586 cm^{-1}).

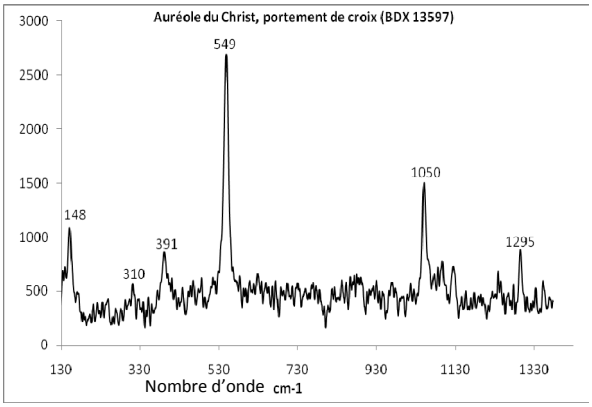


Figure 272 : Spectre Raman réalisé dans la couche orangée qui montre la présence de minium (raies à 148, 310, 391 et 549 cm^{-1}) et de blanc de plomb (1050 cm^{-1}).

Analyse des liants

L'observation des coupes stratigraphiques au microscope optique en lumière naturelle et sous UV montre que la couche sous-jacente aux feuilles métalliques fluoresce en jaune (fig. 273 à 276). Les couches brun jaune épaisses présentent également une fluorescence jaune vert intense (fig. 274). Ces indications laissent penser que nous sommes en présence de liants plutôt lipidiques puisque du plomb a été identifié notamment sous la forme de gros grains blancs sous la feuille de métal (fig. 276).

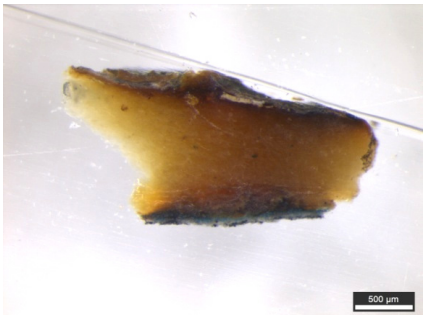


Figure 273 : Coupe stratigraphique de l'échantillon provenant d'une étoile (BDX 13594) x25. De bas en haut : couche support, couche bleue, épaisse couche jaune et feuilles métalliques à la surface.

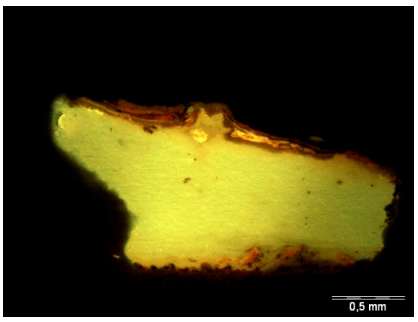


Figure 274 : BDX 13594 x40 sous UV : la couche intermédiaire servant de préparation à la feuille métallique et donnant du relief à l'étoile, fluoresce en jaune vert.



Figure 275 : Echantillon prélevé dans l'auréole du Christ (BDX 13597) x100. De bas en haut : support noir, couche jaune mêlée à de gros grains blancs localisés sous la feuille dorée à la surface.



Figure 276 : BDX 13597 x200 sous UV, les grains blancs fluorescent dans la couche de mixtion. Ces grains sont essentiellement composés de plomb qui sert ici de siccatif au liant.

Quatre échantillons ont été analysés par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier à afin d'identifier les liants employés dans la réalisation de la dorure.

On observe, sur les quatre spectres (fig. 277 à 280), les raies caractéristiques d'un liant lipidique (C-H à 2915 cm^{-1}, 2847 cm^{-1} et 1315 cm^{-1}). On remarque l'absence de la bande à 1720 cm^{-1} des C=O qui indique que nous sommes en présence d'une cire pour l'échantillon provenant de l'étoile, de la broche de l'ange et de l'auréole du Christ sur la scène du « portement de croix ».

Un seul échantillon diffère. Il s'agit de celui prélevé sur l'auréole du Christ du « lavement des mains ». Les raies correspondent plutôt à celles d'une huile (certainement de type huile de lin) avec une bande caractéristique à 1720 cm^{-1}.

Ces résultats confirment nos hypothèses émises grâce aux observations des coupes stratigraphiques sous UV réalisées sous microscope optique. Les couches sous-jacentes à la feuille de métal fluoresçant en vert jaune ou en jaune sont caractéristiques des liants lipidiques de type cire ou huile (de lin, par exemple).

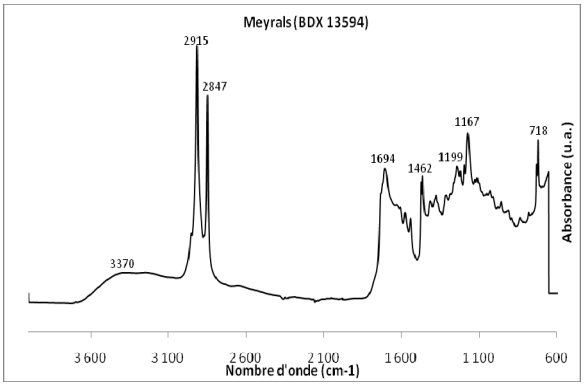


Figure 277 : Spectre IRTF (BDX 13594) caractéristique d'un liant lipidique. Les bandes des C-H à 2915, 2847 et 1462 cm^{-1} indiquent la présence de lipides. Ce spectre est caractéristique d'une cire. L'étoile a été fixée grâce à de la cire, technique connue et décrite dans les textes de recettes médiévales.

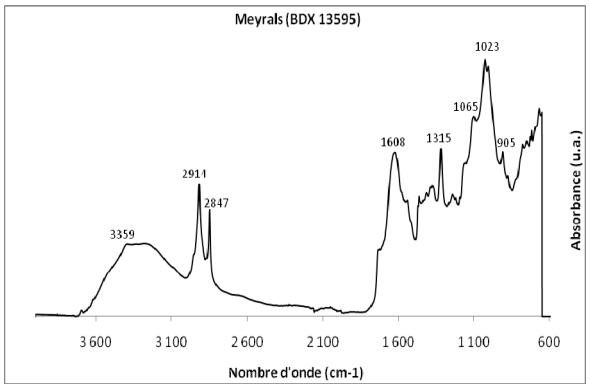


Figure 278 : Spectre IRTF (BDX 13595) présentant les mêmes raies à 2914, 2847 et 1315 cm^{-1} qui indiquent là également la présence d'un liant lipidique de type cire. La bande présente vers 1608 cm^{-1} associée à celle à 1315 cm^{-1} peut indiquer la présence d'oxalates de calcium (Ajo *et al.*, 2004).

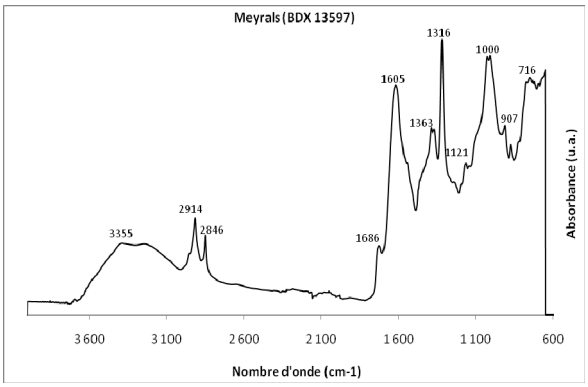


Figure 279 : Spectre IRTF (BDX 13597) identique aux deux précédents, ici également, on retrouve les raies caractéristiques d'une cire. Présences d'oxalates de calcium (1605 et 1316 cm^{-1}).

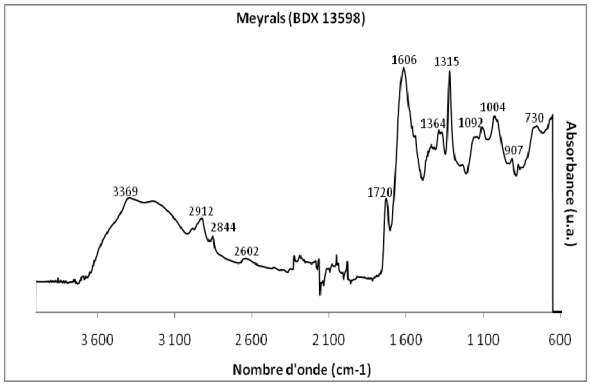


Figure 280 : Spectre IRTF (BDX 13598) montrant les bandes des C-H à 2912, 2844 et 1315 cm^{-1} mais aussi la bande à 1720 cm^{-1} des C=O qui caractérise une huile. Les bandes à 1606 et 1315 cm^{-1} peuvent indiquer la présence de sels (oxalates de calcium, Ajo *et al*., 2004).

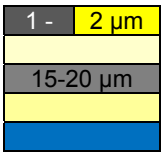
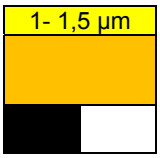
BDX	Localisation / observations	Stratigraphie reconstituée	Identification ou hypothèse
13594	Etoile, fond de la scène de Saint Marc		Feuille d'or /Feuille d'argent Liant Feuille d'étain Cire Azurite
13595	Broche de l'ange, scène de Saint Matthieu		Feuille d'or-cuivre Feuille d'argent altéré Minium + ocre
13596	Auréole de la Vierge		Feuille d'or-cuivre Minium + ocre
13597 **13598** **13599**	Auréole du Christ, Portement de croix Auréole du Christ, Lavement des mains *(alliage Au-Ag-Cu ; goethite)* Auréole d'un apôtre, Arrestation du Christ *(ocre + minium ; support calcite)*		Feuille d'or / or-argent-cuivre Minium / Goethite / ocre + minium + grains de blanc de plomb Noir de carbone / calcite

Tableau 39 : Récapitulatif des résultats obtenus sur les dorures des peintures du château de Meyrals par MEB/EDS et spectrométrie Raman avec la stratigraphie représentée schématiquement pour chaque échantillon.

L'étude des dorures des peintures murales de l'oratoire du château La Roque de Meyrals s'est avérée très intéressante et enrichissante d'un point de vue de la technique des dorures. Différents types de dorures et l'emploi de trois métaux (or, argent, étain) ont été mis en évidence.

La technique issue du zwischgold a été identifiée à deux endroits (les étoiles et la broche sur la robe de l'ange). Ce type de technique reste assez rare et exceptionnel en Aquitaine. Pour être plus précis, deux types de zwischgold pourraient être présents !

- Sur l'étoile choisie parmi celles qui parsèment le fond de la scène de la voûte, une feuille d'or pourrait être appliquée sur une feuille d'argent ou alors les deux métaux sont alliés, l'ensemble étant posé sur une feuille d'étain.
- Sur la broche de l'ange, un doute subsiste sur la présence ou non d'un zwischgold or sur argent ou d'un alliage. Sur coupe stratigraphique, il a été impossible de voir si deux feuilles métalliques sont présentes. Dans tous les cas, elles auraient été battues ensemble car aucune couche de vernis n'est visible entre les deux.

Pour le moment nous n'avons pas d'autre exemple de ce type de dorure. On peut y voir deux explications. En ce qui concerne les étoiles, on trouve souvent du zwischgold (à l'église Saint-Nicolas de Nogaro, Gers) qui permet de donner plus de relief et de consistance au motif. Si l'on considère que nous sommes en présence de cette technique, on peut imaginer que l'artisan a voulu réaliser un zwischgold argent sur étain. Plus tard, lors d'une restauration ou d'une reprise des peintures, un autre artisan a certainement mal compris le rendu « noir », altéré, des étoiles et a voulu les dorer pour des raisons de réalisme. Mais cela n'est qu'une hypothèse, l'artisan a peut être voulu faire des étoiles de très haute qualité et lui appliquer de nombreuses couches en collant trois feuilles de métal. Ou alors, dernière hypothèse, l'artisan a appliqué sur de l'étain, une feuille alliée d'or-argent pour donner au motif une couleur entre le doré et l'argenté.
Il en est de même pour la broche de l'homme aux traits d'un ange : de la dorure or sur argent a pu être appliquée sur un personnage céleste, important, qui accompagne l'évangéliste Saint Matthieu. Son application, ici, s'explique pour des raisons symboliques puisque l'ange est la représentation symbolique du Saint. Dans de nombreuses peintures murales, un Dieu en Majesté est la représentation du Dieu entouré du Tétramorphe. Ce dernier correspond aux quatre Vivants (le bœuf, le lion, l'homme et l'aigle) qui se substituent généralement aux quatre Saints qui leur font référence (Saint Luc, Saint Marc, Saint Matthieu et Saint Jean). Parfois, comme dans cet oratoire, les deux représentations sont présentes et associées. La présence de dorures, autant sur le saint que sur son symbole attribué, en trouve son explication.

L'or appliqué n'est pas toujours pur, il est souvent allié ou contient des impuretés comme le cuivre ou l'argent. Tous les échantillons de dorure présentent donc une feuille de métal ou plusieurs, appliquées sur une couche brun jaune assez épaisse qui contient beaucoup de plomb et de cire ou de l'huile. L'utilisation de pigments à base de plomb (minium ou blanc de plomb) s'explique par leur pouvoir siccatif. Sur certaines auréoles, la technique du *sgraffito* a été employée afin de simuler les motifs décorant les auréoles dorées à la feuille d'or sur une couche noire.

10. Chapelle du Sacré-Cœur, cathédrale Saint-Etienne de Cahors (XV[e] siècle, Lot)

Bref historique

En 2006, une première campagne d'échantillonnage a eu lieu sur le portail de la façade de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors. Derrière un linteau du XVII[e] s., des traces de dorures à la feuille d'étain avaient été identifiées sur des fleurettes hexalobes rouge et des fleurs de lys sur fond bleu. De part et d'autres, des figures peintes aux auréoles et instruments de musiques avec des traces de feuilles d'or ont été trouvées (Czerniak *et al*. 2007).

Afin de poursuivre l'étude des décors métalliques, nous nous sommes intéressés aux restes de polychromies médiévales de la chapelle du Sacré-Cœur (fig. 281a). Cette chapelle comporte quatre niches, murées au XVII[e] siècle et repeintes avec des scènes de la vie de la Vierge. Seuls subsistent des restes de peintures et sculptures, faisant partie du programme décoratif de la chapelle au XV[e] siècle (fig. 281). Les peintures, soleils et étoiles dorés de la voûte appartiennent également à ce décor ancien. Sur le fond d'une des niches, des restes de brocarts appliqués ont été décelés. De la même époque, est conservé un bas-relief du couronnement de la Vierge, largement buché, situé au fond de la chapelle sur le mur est, en hauteur (fig. 282). Des restes de polychromies et dorures sont visibles. L'ensemble de ces décors devait participer à une iconographie riche et colorée[90].

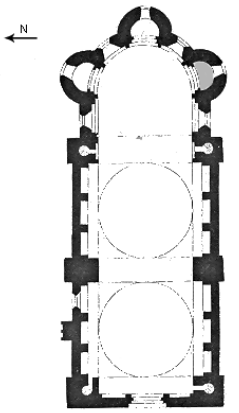


Figure 281a : Plan de la cathédrale, la localisation des peintures dans la chapelle sud d'après wikipedia.



Figure 281b : Exemple d'une des quatre niches de la chapelle du Sacré-Cœur. On remarque des soleils et des restes de fleurs-de-lys sculptés sur l'encadrement de la peinture.



Figure 282 : Le couronnement de la Vierge sculpté dans le fond de la chapelle, sur le mur Est, dans le niveau supérieur.

La chapelle du Sacré-Cœur est implantée sur l'ancienne absidiole romane sud (à vocation funéraire) du chœur de la cathédrale (fig. 281a). C'est l'évêque Antoine d'Alamand qui en est à l'origine et qui la consacra en 1484. Elle sera alors vouée au culte marial. L'architecte Tourette dépose de nombreux éléments sculptés de cette chapelle qui, selon lui, ne présentent que peu d'intérêt. C'est pourtant ces vestiges de bas et haut reliefs qui étaient mêlés aux peintures qui nous intéressent aujourd'hui.

[90] L'autorisation d'échantillonner a été donnée par Catherine Gaich (conservateur à la DRAC Midi-Pyrénées) et Pierre Sicard (Architecte des Bâtiments de France, SDAP Midi-Pyrénées). Les échantillons ont été prélevés par la restauratrice des décors (F. Tollon). La campagne de prélèvement a été réalisée le jeudi 29 avril 2010 en présence de la restauratrice des peintures, Françoise Tollon, de Floréal Daniel et moi-même.

La chapelle est de plan rectangulaire et divisée en deux travées, voûtées d'ogives. La voûte présente un ciel bleu parsemé d'étoiles et de soleils. Quatre grandes niches sont localisées sur les murs est et ouest, elles sont entourées de motifs sculptés caractéristiques du gothique flamboyant (roses, soleils, fleurs de lys, bâtons écôtés…). De cette époque subsiste également un bas-relief consacré au Couronnement de la Vierge. Au fond de la chapelle, un retable doré du XVIIe siècle est conservé.

***Iconographie** :*

Les cadres sculptés sud-est et sud-ouest ont un fond rouge avec des fleurs de lys ou roses sculptées et dorées. Le cadre nord-ouest, lui, présente des fleurs de lys et des soleils dorés. Le cadre nord-est a gardé plus de décors peints : rinceaux verts avec des fleurs blanches, soleils et roses.

Au fond de la chapelle, sur le mur est, le Couronnement de la Vierge se déploie en bas et haut-relief. En haut, la Vierge est couronnée devant un collège angélique. Des anges aux ailes jaunes alternent avec des anges aux ailes rouges. Les séries sont séparées par des bâtons écôtés. La présence de zones « gris-noir » sur les ailes laisse présager la présence d'éventuelles traces de dorures.

Au niveau du bas de ce relief, sur les murs de la chapelle, sous le badigeon récent, des traces d'une peinture sont visibles avec notamment des zones épaisses laissant là aussi présager l'existence d'une peinture riche, de brocart appliqué.

Echantillonnage

Sept micro-prélèvements ont été réalisés sur les reliefs médiévaux entourant les niches (fleur et soleil) ainsi que sur le bas relief présentant le couronnement de la Vierge (tabl. 40). Des restes d'anciennes dorures ou de brocart appliqué semblent être présents à la hauteur du bas de la scène du couronnement de la Vierge. L'objectif est d'identifier la technique de la dorure, vérifier si du brocart appliqué a été appliqué, identifier la technique de motifs décoratifs (en forme de cils) et si les zones grises sur les couches rouge et jaune des ailes des anges correspondent à de la dorure ou non.

N°	BDX	Personnage/ Objet	Localisation	Image	Questions
1	14398	Fleur, sous le pistil	1ere niche à gauche		Dorure ancienne ?
2	14399	Fleur, sur le pistil	1ere niche à gauche		Dorure, redorure ?

3	14400	Rayon du soleil	1ere niche à gauche		Dorure et redorure présentes ?
4	14401	« yeux »	Couronnement de la Vierge, frise registre inférieur		Dorure ?
5	14402	Noir sur jaune, aile d'un ange	Couronnement de la Vierge, registre inférieur		Dorure ? altération ?
6	14403	Noir sur rouge, aile d'un ange	Couronnement de la Vierge, registre 2 en bas		Dorure ? altération ?
7	14404	Restes de peintures	Peinture au niveau du bas du couronnement de la Vierge		Dorure, brocart ?

Tableau 40 : Zones d'échantillonnage et questionnements.

Observation des échantillons et des coupes stratigraphiques au microscope optique

Les sept échantillons prélevés sur les restes de dorures médiévales de la chapelle du Sacré-Cœur ont été observés et inclus dans une résine afin de déterminer la superposition des couches stratigraphiques.

Les microéchantillons provenant de la fleur et du soleil présentent un nombre important de couches stratigraphiques, de 4 à 6. Les trois échantillons sont dorés à la feuille d'or (fig. 283 à 285).

L'échantillon prélevé sur les « yeux » du bas relief compte deux ou trois couches : la feuille métallique sur une couche orange épaisse, elle-même sur une couche support très fine (fig. 285).

Le prélèvement dans l'aile de l'ange sur fond rouge compte cinq couches (bleue à la surface, noire, orange, rouge et jaune pour le support) tandis que celui de l'aile de l'ange sur fond jaune n'en présente que trois (noire, jaune-orangée et orange) (fig. 286).

Enfin, le dernier échantillon de « brocart appliqué » a cinq couches : de l'or en surface, une couche orange, une couche noire, une couche épaisse jaune et une autre couche plus fine orangée.

Le nombre et la complexité de la stratigraphie rend l'analyse déterminante afin d'identifier les feuilles métalliques et la technique de dorure.

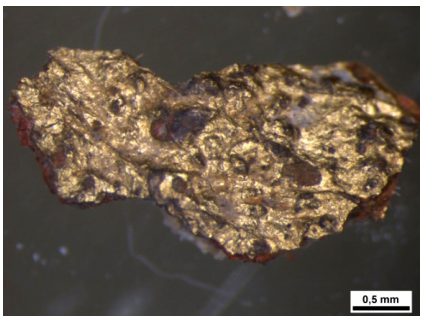


Figure 283 : Prélèvement de la fleur (BDX 14398) x25. De l'or est visible en surface sur une couche rouge.

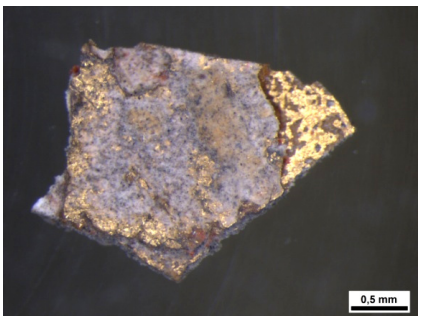


Figure 284 : Prélèvement dans le soleil (BDX 14400) x25. De la poussière ou des cristallisations de sels masquent la feuille métallique.

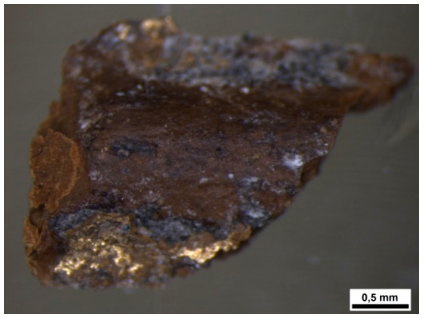


Figure 285 : Prélèvement dans les « yeux » (BDX 14401) x25. De l'or sur une feuille métallique noire semblent être présent sur un support gras (cire ?)

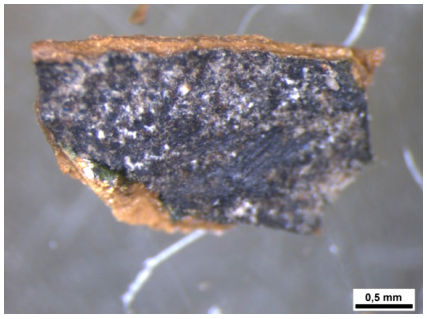


Figure 286 : Prélèvement de l'aile de l'ange sur fond rouge (BDX 14402) x25. Couche métallique noire, altération ?

Résultats

Sur les sept échantillons analysés, nous avons deux cas de dorure à la feuille d'or, deux cas à l'or allié à l'argent, deux dorures à la feuille d'argent et une à la feuille d'étain.

On observe une grande diversité de couches stratigraphiques allant de deux à sept strates. Parfois, on compte deux feuilles sur un même échantillon. Il s'agit d'une redorure postérieure ou plus vraisemblablement d'un recouvrement de deux feuilles lors de la pose de l'or dans des zones difficiles.

La présence de minium et d'ocres dans la couche de mixtion est récurrente.

- **1ere niche de la chapelle du Sacré-Cœur, mur est :**

Echantillon provenant de la rose, sous le pistil (BDX 14398)

La composition stratigraphique de cet échantillon est complexe et la coupe stratigraphique a permis de dissocier les couches picturales. Six couches au moins sont présentes.

Une couche support composée d'ocre (Si, Al, Fe) supporte une autre couche d'ocre et de minium (Si, Al, Fe et Pb pour les éléments majeurs détectés par EDS).

Au dessus, une couche orangée plus épaisse est composée de pigments que la spectrométrie Raman a permis d'identifier : le minium, l'ocre et le cinabre.

La couche de mixtion est composée de gros grains de plomb (minium) et d'un liant organique (fluorescence jaune). Les grains de minium ont formé des agrégats, des savons de plomb, en présence du liant lipidique (Spring et Higgitt, 2006 ; Fiorin et Vigato, 2007).

A la surface, deux feuilles d'or associées à l'argent (1 à 2 µm d'épaisseur) se superposent, elles semblent avoir été battues ensemble. Mais il peut s'agir également d'un recouvrement lors de la dorure sous le pistil, zone où la feuille d'or est difficile à appliquer.

Echantillon provenant de la rose, sur le pistil (BDX 14399)

Le pistil de la rose compte de nombreuses couches stratigraphiques et des repeints semblent avoir été effectués (fig. 287).
Une couche épaisse d'ocre jaune sert de support.
Une couche orangée fine composée d'ocre et de minium et certainement d'un liant adhésif est présente.
La couche de mixtion est constituée de plomb et d'un liant organique. Les grains rouges de minium se sont agglomérés et forment des savons de plomb. Sur cette couche, deux feuilles d'or se superposent : s'agit-il d'une redorure lors d'une restauration ou d'un recouvrement lors de l'application de la feuille, la zone étant en relief et certainement difficile à dorer. Les trois feuilles d'or sont extrêmement fines, leur épaisseur est inférieure au micron.
A la surface, une couche blanche épaisse de poussière recouvre la feuille d'or-argent (fig. 288).

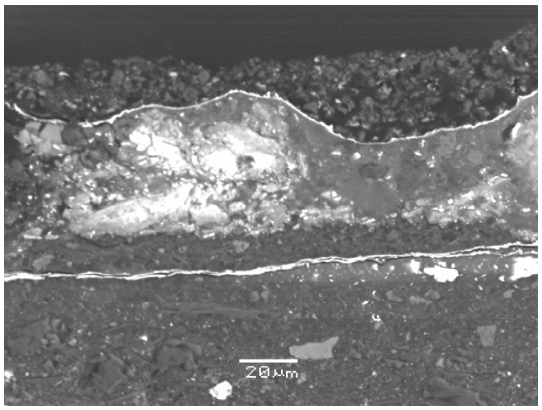


Figure 287 : Image au microscope électronique à balayage de l'échantillon venant du pistil de la rose (BDX 14399) x700 20 kev low vaccum BES 20 Pa. On compte trois feuilles d'or <1 µm d'épaisseur.

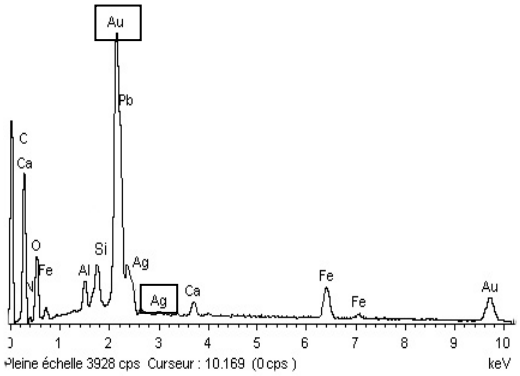


Figure 288 : Spectre EDS (BDX 14399) de la feuille d'or récente : présence d'argent, les autres éléments correspondent à la couche sous-jacente.

Echantillon réalisé sur le soleil (BDX 14400)

Cet échantillon a été réalisé afin de vérifier si le soleil a subi des restaurations et des re-dorures. Cinq couches superposées ont été observées et analysées (fig. 289).
De la surface au support on observe une couche blanche de poussière. Dessous, une feuille d'or et argent (1,5 µm d'épaisseur) est collée sur une couche orange avec des grains rouges. Le plomb et le fer sont les éléments majoritaires dans cette couche, le minium a été identifié par spectrométrie Raman pour les grains rouges (fig. 290), de l'ocre rouge a pu être mélangé avec. Les grains de minium sont agglutinés. Ils ont pu réagir avec le liant lipidique pour former des savons de plomb.
Une autre feuille d'or est visible et correspond certainement à la dorure médiévale (1,5 à 2 µm d'épaisseur). La dorure récente correspondrait à une restauration, peut-être du XVIIe siècle, ou les niches ont été reprises.

Cette seconde dorure est appliquée sur une couche orange, épaisse, principalement constituée de minium.

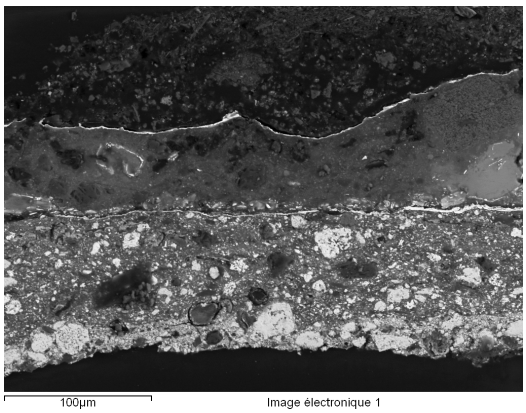


Figure 289 : Image électronique de l'échantillon pris dans le soleil (BDX 14400) : les deux feuilles d'or sont nettement visibles (1,5 à 2 µm d'épaisseur).

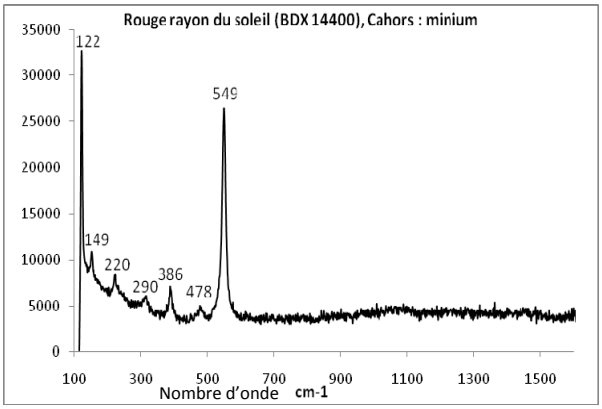


Figure 290 : Spectre Raman (BDX 14400) présentant les raies caractéristiques du minium à 122, 149, 220, 290, 386, 478 et 549 cm^{-1} (Bell *et al*., 1997).

Bas et haut-relief du Couronnement de la Vierge :

Certains éléments du bas et haut-relief du Couronnement de la Vierge présentent des zones altérées, noires et des motifs peints en relief. Des prélèvements dans ces zones ont permis de vérifier nos hypothèses quant à la présence d'éventuelles dorures.

Echantillon réalisé dans les « yeux » (BDX 14401)

Ce prélèvement présente trois couches : en surface, des traces d'une feuille d'or sont visibles (fig. 291). Dessous la strate est noire. Il s'agit d'une feuille d'étain altérée (10 à 20 µm d'épaisseur) (fig. 292). Les feuilles métalliques sont appliquées sur une couche jaune épaisse.
De la cire a été employée afin de fixer les dorures et surtout donner du relief et de la consistance au motif.

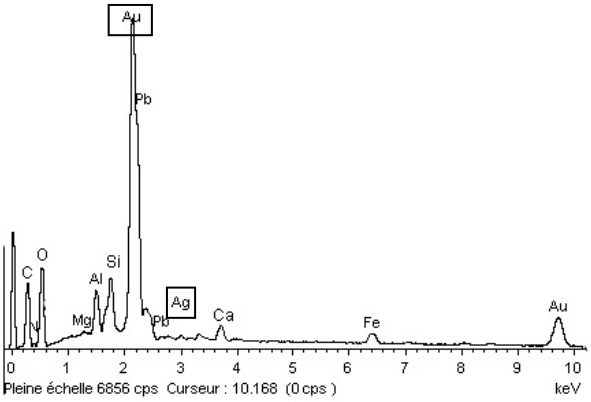


Figure 291 : Spectre EDS de la feuille métallique de surface (BDX 14401) : feuille d'or. Les autres éléments appartiennent aux couches sous-jacentes.

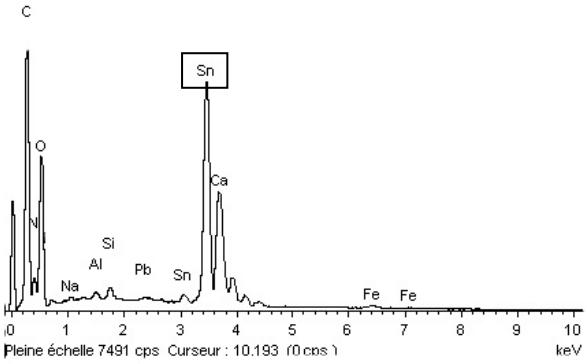


Figure 292 : Spectre EDS de la feuille métallique sous la feuille d'or (BDX 14401) : feuille d'étain.

Les deux prochains échantillons ont été prélevés dans les ailes des anges qui présentent une couche grise à la surface sur un fond rouge ou jaune qui alterne selon les registres du bas relief.
Les ailes des anges étaient « dorées » à la feuille d'argent. La feuille métallique déposée sur un fond jaune semble avoir été recouverte d'un glacis pour modifier la couleur du métal.

Echantillon provenant des ailes d'un ange sur fond jaune (BDX 14402)

Six couches constituent les ailes de cet ange.
La couche support comprend du silicium et de l'aluminium ainsi que du magnésium, du fer, du calcium, du plomb et du potassium.
Dessus, une couche brune plus fine d'ocre et minium mêlée à un liant organique (fluorescence jaune) est ensuite présente.
Une couche orange plus épaisse sert d'assise à la dorure. Trois pigments mélangés composent cette couche : l'ocre, le minium et le cinabre, identifiés par spectrométrie Raman.
Une mixtion fine a été appliquée afin de faire adhérer la feuille d'argent (fig. 293). Elle se compose de plomb majoritairement et certainement d'un liant organique.
La surface apparait noire, du cuivre a été identifié dans cette couche. Il pourrait s'agir d'un glacis bleu appliqué sur une feuille d'argent (1 à 2 µm d'épaisseur).

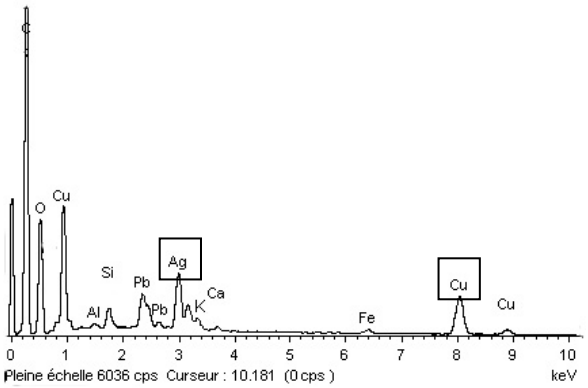


Figure 293 : Spectre EDS (BDX 14402) mettant en évidence la présence d'une feuille d'argent sur les ailes des anges, sur fond jaune. La présence de cuivre laisse penser à l'existence d'un glacis en surface afin de modifier l'éclat métallique et simuler les motifs du tissu.

Echantillon venant des ailes d'un ange sur fond rouge (BDX 14403)

A titre de comparaison, nous avons échantillonné dans l'aile d'un ange sur fond rouge. La stratigraphie est plus simple.
La couche support contient principalement du plomb et du fer ainsi qu'un liant organique localisé par les images des stratigraphies sous UV de la fluorescence.
Une couche plus épaisse, orangée avec des grains rouges constitue la couleur de fond à la dorure. Là également, deux pigments ont été mélangés : le minium et la goethite (fig. 294).
Dessus, une fine couche plus brune devait contenir le liant permettant de coller la feuille métallique.
En surface, le noir est en réalité une ancienne dorure à la feuille d'argent altérée en sulfure d'argent (1 à 2 µm d'épaisseur) (fig. 295).

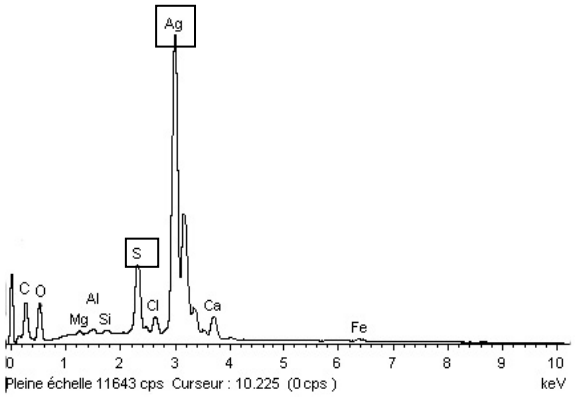


Figure 294 : Spectre EDS de la feuille métallique (BDX 14403) : la feuille d'argent a été utilisée, elle est devenue noire en s'altérant en sulfure d'argent.

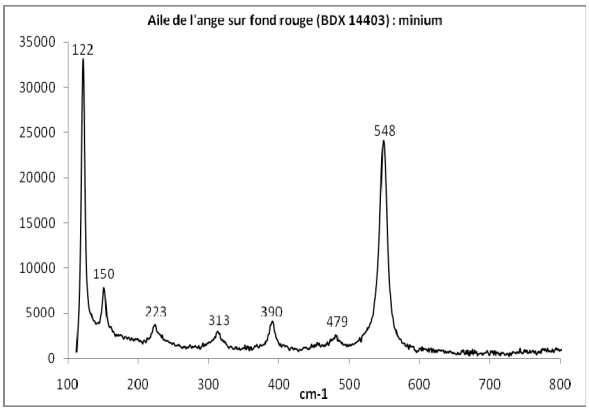


Figure 295 : Spectre Raman caractéristique du minium (BDX 14403).

Mur est de la chapelle :

Echantillon d'une zone épaisse suggérant le brocart appliqué (BDX 14404)

Cinq couches composent ce prélèvement.

Une couche d'ocre sert de support.

Une épaisse couche, certainement de cire est employée pour donner du relief au brocart.

Une première feuille de métal épaisse est visible : il s'agit d'une feuille d'étain de 10 à 15 µm d'épaisseur.

Une couche de mixtion orange composée essentiellement de plomb, fer et calcium. Du silicium et de l'aluminium sont également présents (fig. 296 et 297) afin de faire adhérer la seconde feuille d'or d'environ 2 microns a été identifiée.

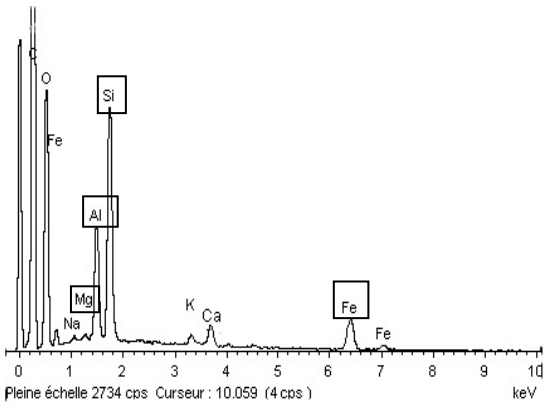


Figure 296 : Spectre EDS (BDX 14404) de la couche orange : éléments caractéristiques d'une argile (silicium, aluminium, magnésium et sodium) et du fer qui suggèrent la présence d'une ocre.

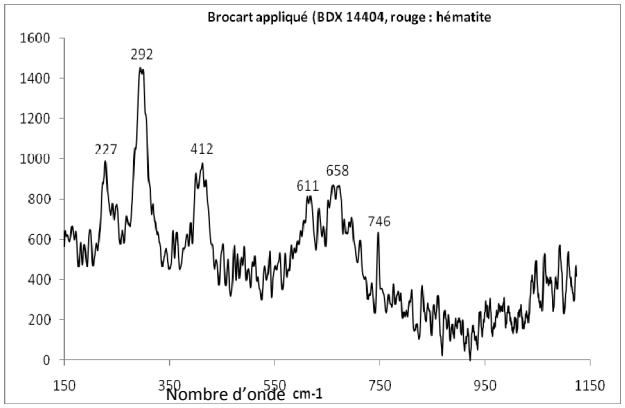


Figure 297 : Spectre Raman d'un grain orange (BDX 14404), caractéristique de l'hématite, agent chromogène de l'ocre rouge. Ces résultats confirment nos hypothèses émises grâce à l'EDS.

Identification des liants

Les résultats d'infrarouge à transformée de Fourier sont confrontés aux observations sous UV des coupes stratigraphiques.

Lorsque l'on compare les coupes stratigraphiques au microscope optique, à la lumière blanche et sous ultraviolets, on note que certaines couches présentent une fluorescence.
Des fluorescences jaune-orange sont visibles sous la feuille métallique ainsi qu'une fluorescence plutôt bleu pâle dans la couche qui sert de support (fig. 298 à 303). On peut penser que divers liants ont été utilisés selon qu'on est sur la peinture ou qu'on cherche à coller la feuille de métal.

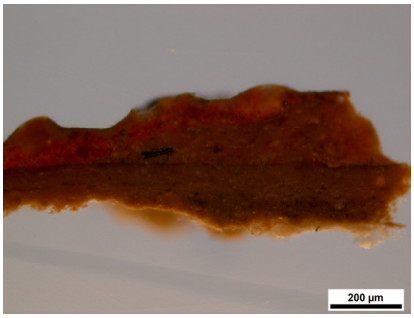


Figure 298 : Echantillon prélevé sous le pistil de la fleur (BDX 14398) x100. Six couches stratigraphiques sont présentes : deux feuilles de métal, une couche de gros grains rouge, une couche orangée, une couche jaune et un support brun jaune.

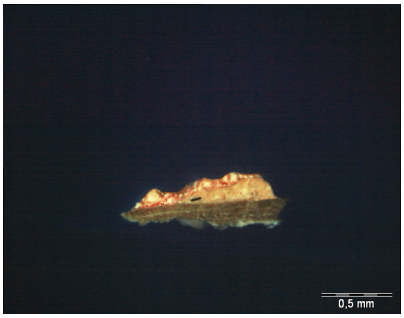


Figure 299 : BDX 14398 x40 sous UV. La couche fluorescente indique la présence d'un liant organique qui a permis de coller la feuille métallique. La fluorescence se présente sous la forme des grains de savons de plomb.

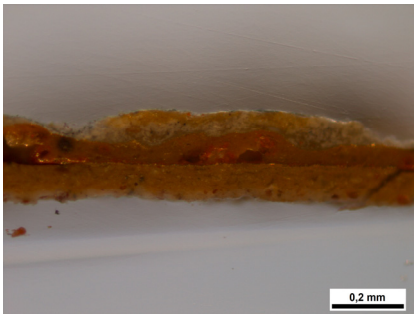


Figure 300 : Echantillon réalisé dans le rayon du soleil (BDX 14400) x100. Cinq couches : poussière en surface, feuille d'or, couche jaune avec des grains rouges, autre feuille d'or sur support jaune.

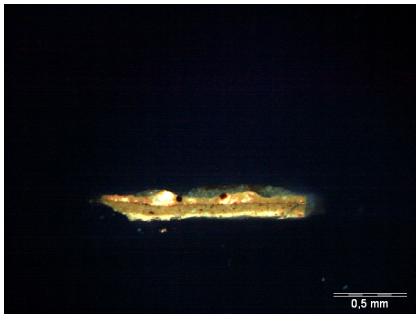


Figure 301 : BDX 14400 X40 sous UV. La couche support ainsi que la couche sous-jacente à la feuille métallique possède un liant organique, de type lipidique qui fluoresce jaune.

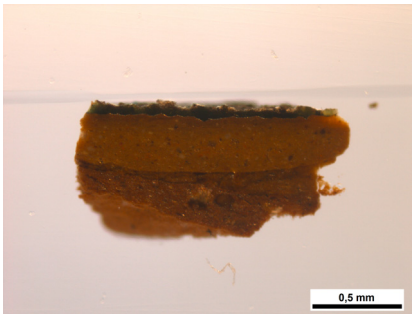


Figure 302 : Echantillon venant de l'aile de l'ange sur fond jaune (BDX 14402) x100. Six couches composent cette stratigraphie : une couche bleue à la surface, une feuille de métal noire, une fine couche brune de mixtion, une couche jaune épaisse sur une couche brun orangée sur un support brun jaune.

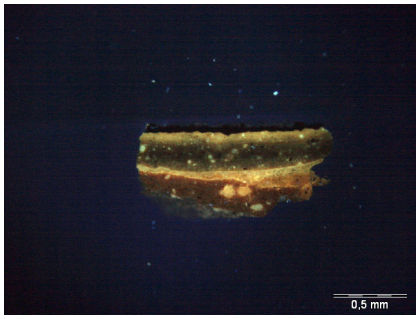


Figure 303 : BDX 14402 x40 UV. Un liant lipidique semble avoir été employé pour coller la feuille d'argent ainsi que la couche brun jaune foncé. Ces couches contiennent du plomb, siccatif employé pour accélérer le séchage de l'huile.

Trois liants semblent avoir été employés, en accord avec la technique de dorure employée (fig. 304 à 306). Un liant lipidique (bandes à 2915, 2848, 1730, 1459, 1158 et 998 cm^{-1}) semble être présent dans la couche sous-jacente à la feuille métallique, la couche de mixtion. Il pourrait s'agir d'une huile de type huile de lin qui a été utilisée pour tous les échantillons sauf celui prélevé dans les « yeux ».

Associées à l'huile de lin, on trouve les bandes caractéristiques des colles (à 1616, 1510, 1391, 1060, 667 cm^{-1}). Les deux liants ont pu être mélangés mais par comparaison avec les coupes stratigraphiques observées sous UV, les protéines semblent être localisées dans la couche déposée sur le mur. Alors que les dorures ont été appliquées à la mixtion sur une peinture à la détrempe.

Deux échantillons présentent les bandes (des C-H) qui laissent penser à la présence de cire. Il s'agit des petits motifs d' « yeux » ou de soleil représentés sur le bas du Couronnement de la Vierge et du brocart (fig. 305 et 306).

Du gypse et des carbonates de calcium sont également présents notamment sur la rose et le soleil, ce qui va dans le même sens que les résultats précédents obtenus par EDS et spectrométrie Raman.

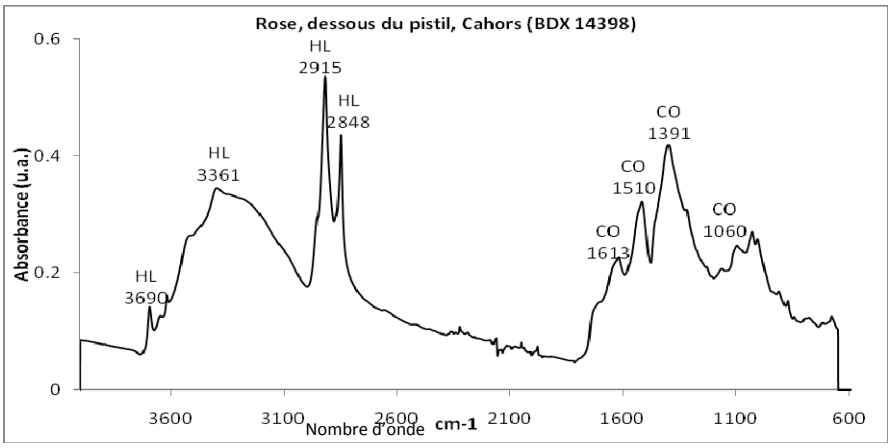


Figure 304 : Spectre IRTF de l'échantillon venant de la rose. Il présente les bandes caractéristiques d'un liant lipidique, certainement de type huile de lin (HL) et celles d'un liant plutôt protéinique de type colle animale (CO).

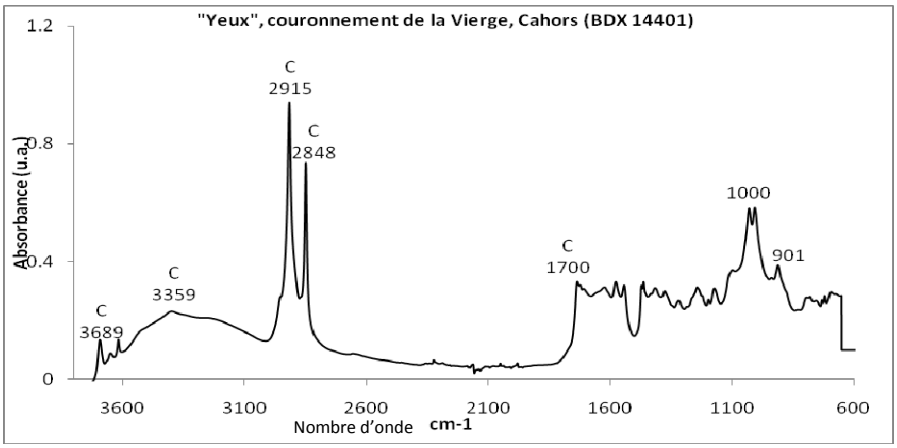


Figure 305 : Spectre IRTF de l'échantillon provenant des « yeux », les bandes d'un lipide. En comparaison avec l'aspect et la couleur observée sur coupe stratigraphique, nous pensons que la cire a ici été employée afin de donner du relief au motif.

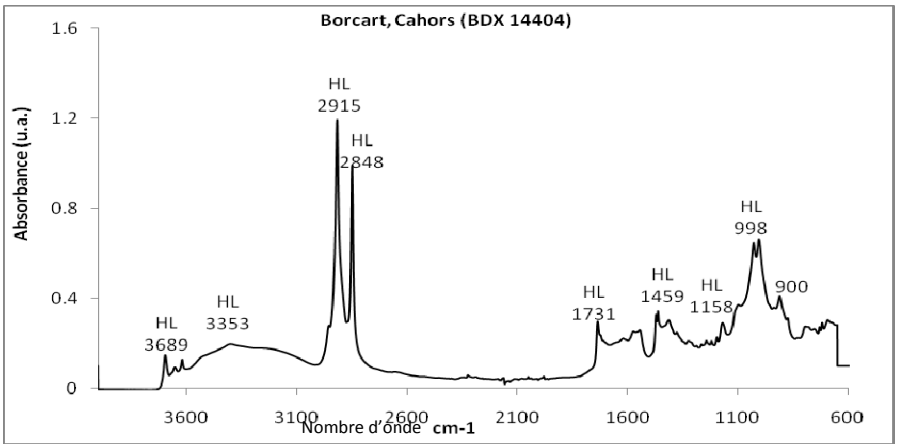


Figure 306 : Spectre IRTF du brocart présent sur le mur est de la chapelle. Les bandes sont caractéristiques d'un liant lipidique de type cire ou huile de lin.

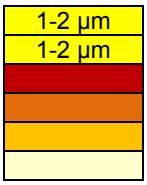
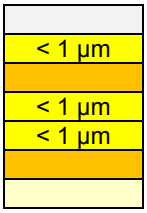
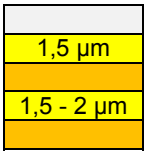
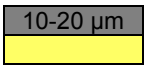
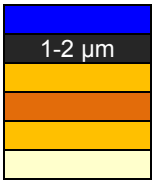
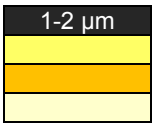
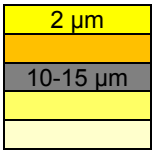
BDX	Localisation / observations	Stratigraphie reconstituée	Identification ou hypothèse
14398	Sous le pistil de la fleur		Feuille d'or-argent Feuille or-argent (redorure) Minium + huile (savons de plomb) Minium+ocre+cinabre Ocre + minium Ocre jaune + colle
14399	Sur le pistil de la fleur		Poussière de surface Feuille d'or (restauration) Minium + huile (savons de plomb) Feuille d'or (redorure) Feuille d'or (dorure médiévale) Ocre + minium Ocre + colle
14400	Rayons du soleil		Poussière à la surface Feuille d'or - argent Minium + huile (savons de plomb) Feuille d'or-argent Ocre + minium + colle
14401	« yeux », Relief du Couronnement de la Vierge		Feuille d'étain Cire
14402	Aile de l'ange sur fond jaune		Glacis à l'azurite Feuille d'argent altérée Mixtion fine minium + huile Minium + cinabre + ocre Minium + ocre Sable + chaux + colle
14403	Aile de l'ange sur fond rouge		Feuille d'argent altérée Huile Minium + Goethite Minium + colle
14404	Restes de brocarts		Feuille d'or Minium + ocre Feuille d'étain Huile Ocre

Tableau 41 : Récapitulatif des résultats obtenus sur les restes de dorures de la chapelle du Sacré-Cœur à la cathédrale Saint-Etienne de Cahors par MEB/EDS et spectrométrie Raman.

Tous les échantillons comportent de la dorure. Une grande variété de type de dorure a été mise en évidence : dorure à la feuille d'or (1 et 2 µm d'épaisseur), à la feuille d'argent (1 à 2 µm) et à la feuille d'étain (10 à 20 µm d'épaisseur). Dans certains cas, notamment pour donner du relief et de la consistance, l'or est appliqué sur la feuille d'étain sur une épaisse couche de cire. L'étain et l'argent ont noirci et se sont altérés. Le brocart appliqué et les peintures sur lesquelles il était appliqué ont disparues et nous ne pouvons pas dire s'il était utilisé sur des vêtements, des tentures ou autre. Malgré tout, les restes semblent présenter un brocart *isolé*, certainement employé pour simuler un rideau ou une tenture.

Sur la rose et le soleil, trois couches de feuilles d'or sont présentes. Il s'agit la plupart du temps de repeints postérieurs. Par contre, pour la rose, la dorure médiévale montre deux feuilles d'or l'une sur l'autre. Deux hypothèses s'offrent à nous : redorure lors d'une restauration ou d'une remise en état des ors ou bien recouvrements de deux morceaux d'or lors de la dorure. Cette dernière hypothèse se justifie par la difficulté à dorer sur des petites zones en relief (dessous du pistil de la rose…).

Dans tous les cas, l'identification par spectrométrie Raman des pigments a été rendue difficile à cause de la fluorescence des nombreux liants lipidiques (huile de lin et/ou cire) employés comme adhésifs aux feuilles de métal ou pour donner un aspect convexe aux motifs. Le minium est présent sur tous les échantillons et semble avoir été employé pour sa couleur rouge mais surtout pour son rôle de siccatif de l'huile. D'après les résultats obtenus par EDS, de l'ocre doit être présente mais nous n'avons pas pu, par spectrométrie Raman, l'identifier et savoir s'il s'agit plutôt d'ocre rouge ou jaune, voire un mélange des deux.

En ce qui concerne la technique de dorure, d'après les observations sous UV des stratigraphies et des analyses d'infrarouge à transformée de Fourier, les feuilles métalliques semblent avoir été appliquées à l'aide d'un liant lipidique de type huile de lin. De la cire est également présente sur l'échantillon en relief représentant des « yeux » ou des petits soleils et certainement sur le brocart appliqué. Dans la plupart des échantillons, des protéines sont présentes et l'on pense qu'un liant de type colle a été employé pour réaliser la première couche de peinture ou celle qui sert de support.

11. CHAPELLE DE SAINT-EXUPÈRE DE BLAGNAC (XVIE SIÈCLE, HAUTE-GARONNE)

Bref historique

Les peintures murales de l'oratoire de la chapelle Saint-Exupère de Blagnac, datées de la fin XVe ou du début XVIe siècle, présentent un intérêt certain en raison de leur facture et leur richesse. Malgré un mauvais état de conservation (Partie 4, II, 1), stabilisé aujourd'hui grâce à l'action de conservation de Françoise Tollon commandité par la municipalité, ces peintures, repeintes par endroits, conservent des restes de dorures et de brocart appliqué qui suggèrent un décor médiéval très riche. Seuls quelques panneaux gardent des traces de ces décors métalliques en relief mais l'on peut imaginer, d'après le dessin et l'iconographie que la plupart en revêtaient.

La chapelle est aujourd'hui un lieu atypique puisqu'elle a été transformée en salle de spectacles, tout en gardant son oratoire médiéval (fig. 307). Celui-ci mesure environ 5 m de large pour une profondeur de 3,5 m. La voûte d'arêtes s'élève à environ 5-6 m de haut. Les panneaux sont disposés en hauteur, le culot de la voûte servant de division aux deux registres. La vie de Saint Exupère est racontée sur deux registres. Dix panneaux sont d'origine et quatre ont été repeints au XIXe. Le nom de la scène se lit au dessous de chacune. De part et d'autre des peintures se développe un décor en faux appareil. La voûte et les chapiteaux sont également peints mais remaniés et entièrement repeints au XIXe siècle.



Figure 307 : Chapelle de Saint-Exupère de Blagnac, réhabilitée en salle de spectacle (les sièges au 1er plan), les peintures sont conservées derrière une vitre.

Iconographie : (Belhomme, 1835 ; Mesuret, 1967 ; Tollon, 2004)

Les peintures murales médiévales sont conservées sur les murs ouest, nord et est de l'oratoire sous la forme d'une série de 14 tableaux disposés en deux registres consacrés à la vie de Saint Exupère. La lecture se fait de gauche à droite, du mur ouest à l'est, les scènes du haut puis celle du bas. La datation des dix panneaux des murs ouest et nord a fait l'objet de nombreuses discussions et controverses mais l'on s'accorde aujourd'hui à les dater de la fin XVe – début XVIe siècle. Les quatre du mur est ont été repeints par Bennezet au XIXe siècle.

Registre supérieur :

Le premier panneau évoque l'élection de Saint Exupère en présence d'un dignitaire tenant un livre et de nombreux religieux appartenant à différents ordres monastique. A côté, on vient chercher le saint aux champs afin qu'il libère Toulouse d'un fléau dévastateur (fig. 310). Il porte la tenue d'un laboureur, porte le béret rouge et tient un bâton pour les bœufs. Le troisième panneau, sur le mur nord, représente Saint Exupère, consacré évêque (fig. 309). Deux évêques lui placent la mitre sur la tête. Ils tiennent la crosse et la chape d'or. Exupère tient l'hostie, assis sous un dais d'étoffe bleue ornée de franges d'or. A côté, Saint-Exupère repousse les Vandales et bénit la ville de Toulouse, la délivre et la protège ainsi du massacre. Sur le cinquième panneau, Saint Exupère fait communier le peuple.

Registre inférieur :

Il s'agit du sacrement de mort du saint. Il est étendu sur son lit et entendu sur son lit de douleur. Deux personnages tiennent les ampoules qui contiennent l'huile sainte, Exupère porte la mitre et l'auréole. Sur le second panneau, il est mort, sa mère le pleure, entourée de nombreux personnages. Sur le mur nord, on assiste au transport des restes du corps d'Exupère du tombeau de Blagnac à Saint-Saturnin de Toulouse. Le corps est sur un brancard recouvert d'un tissu d'or orné de broderies. Plusieurs personnages l'entourent, le portent et l'encensent. A côté, le peuple prie Exupère matérialisé par une châsse qui contient ses reliques (fig. 308). Le dernier panneau de ce mur montre le feu de la ville de Toulouse éteint par Saint Exupère.

Sur le mur est, les panneaux repeints représentent Saint Exupère faisant l'aumône, guérissant les fièvres, poursuivant les hérétiques et recevant l'écrit de Saint-Jérôme.

En ce qui concerne la technique picturale, contrairement à Robert Mesuret qui évoque une détrempe, la restauratrice, F. Tollon, pense plutôt à une technique à l'huile.

Echantillonnage

Huit prélèvements[91] ont été réalisés afin de vérifier la présence de dorure ou de brocard appliqué et d'en déterminer les matériaux et la technique employée (fig. 308 à 310). Deux prélèvements dans les carnations supposées anciennes permettront d'identifier les pigments et surtout le liant employé afin d'identifier la technique picturale.

[91] L'autorisation de prélever nous a été donnée par monsieur le Maire de Blagnac. Le service des Monuments Historiques de la DRAC Midi-Pyrénées a été prévenu de nos intentions (Mme Catherine Gaich).
L'échantillonnage a été réalisé le jeudi 29 avril 2010 en présence de Marie Ténégal (responsable des Archives Municipales de Blagnac), de la restauratrice des peintures, Françoise Tollon, de Floréal Daniel et moi-même.



Figure 308 : Panneau central, second registre : Les fidèles prient la chasse des reliques du Saint. Présence d'un décor en relief, métallique sur la chasse afin de se rapprocher de la réalité. Brocart appliqué sur le vêtement d'un personnage de l'assemblée (prélèvement 1 et 2).



Figure 309 : Panneau 3, registre supérieur : Saint Exupère consacré évêque. Présence de brocard appliqué sur les vêtements des évêques et leurs objets (prélèvements 3, 4 et 5).



Figure 310 : Panneau 2, registre supérieur : Saint Exupère cherché aux champs pour libérer Toulouse. Présence de dorure sur l'auréole de l'évêque et de brocard appliqué sur son vêtement ainsi que sur un autre personnage (prélèvements 6, 7 et 8)

N°	BDX	Personnage / Objet	Localisation	Questions
1	14390	Châsse	Panneau 11	Dorure ?
2	14391	Brocart personnage	Panneau 11	Technique ?
3	14392	Brocart évêque	Panneau 3	Technique ?
4	14393	Etole évêque	Panneau 3	Dorure à l'argent ?
5	14394	Main évêque	Panneau 3	Retouchée ?
6	14395	Brocart personnage en arrière plan	Panneau 2	Technique ?
7	14396	Auréole évêque	Panneau 2	Dorure ?
8	14397	Bas visage évêque	Panneau 2	Liant ?

Tableau 42 : Récapitulatif des zones d'échantillonnage et des questions posées.

Observations sous microscope optique ou polarisant, étude de la stratigraphie des couches picturales à la lumière blanche et sous ultraviolet

L'observation des échantillons au microscope optique montre la présence de feuilles métalliques et l'existence d'une stratigraphie complexe qui compte entre trois et six couches.
L'usage de glacis et de diverses techniques de dorure semblent avoir été employé. De la feuille d'or (fig. 311 à 314) est présente sur quasiment tous les échantillons en association avec une autre feuille métallique aujourd'hui noircie (fig. 312). Sur les échantillons prélevés dans les carnations (BDX 14394 et 14397) une couche rose est présente, parfois recouvrant une feuille métallique (fig. 313). Sur la plupart des échantillons, des couches jaunes, épaisses sont visibles et peuvent s'apparenter à de la cire destinée à modeler les vêtements et donner du relief (fig. 314). Une couche bleue est également visible sur les deux premiers échantillons provenant de la même scène ainsi que sur d'autres brocarts.

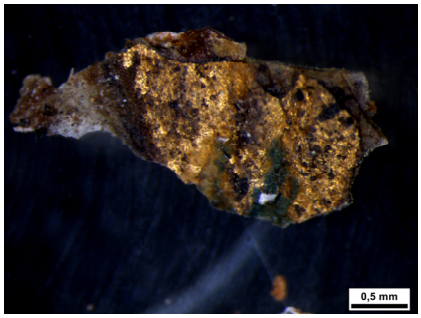


Figure 311 : Exemple d'un échantillon prélevé dans le brocart du personnage, panneau 11 (BDX 14391) x25. La feuille d'or est présente sur plusieurs couches brun jaune.

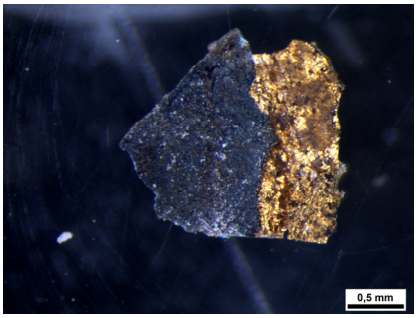


Figure 312 : Prélèvement dans le brocart de l'évêque du panneau 3 (BDX 14392) x25. La couche de surface est noire, de l'or est présent sur une couche brun jaune épaisse.

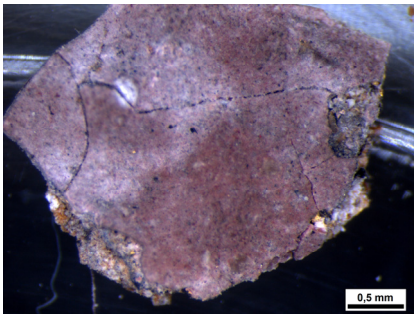


Figure 313 : Echantillon prélevé dans la main de l'évêque, panneau 3 (BDX 14394) x25. La main est peinte en rose sur plusieurs couches dont une feuille d'or dessous, qui doit correspondre à l'auréole de Saint Exupère.

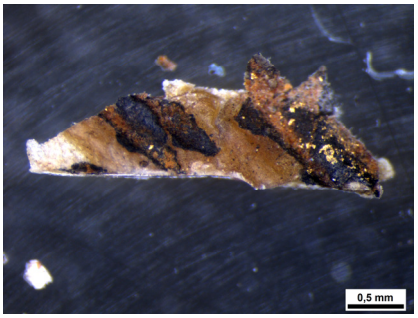


Figure 314 : Autre échantillon provenant du brocart d'un personnage en second plan du panneau 2 (BDX 14395) x25. On note des restes d'or en surface sur une couche noire et un support épais brun jaune pouvant correspondre à de la cire.

Résultats

Les analyses ont montré la présence de la technique du brocart appliqué sur six échantillons. Une feuille d'or alliée à l'argent est appliquée sur un certain nombre de couches de pigments et liants, sur une couche d'étain qui permet de donner du volume et du modelé afin de simuler le tissu. Un échantillon présente une dorure à la feuille d'étain et un ne présente pas de dorure.

Echantillon prélevé dans la châsse, panneau 11 (BDX 14390)

La châsse qui renferme les restes de Saint Exupère présente une couche picturale très lacunaire. Cet objet représentant symboliquement le Saint, on suppose qu'il était doré. Une observation fine, sur le terrain, a permis de voir des zones épaisses et quelques écailles métalliques. Nous avons donc prélevé sur cet objet afin de vérifier nos hypothèses.

Cinq couches composent ce micro-prélèvement.

La couche support est constituée d'azurite, qui doit correspondre au bleu du fond de la scène.

Une couche de cire est ensuite appliquée afin de donner du volume à la châsse et faire adhérer une première feuille métallique d'étain, assez épaisse (10 à 15 µm).

Par-dessus, une couche de mixtion composée d'un liant organique et de pigments à base de plomb est visible. Du noir de carbone, du gypse et de l'hématite ont également été identifiés (fig. 315). Etant donné le microclimat instable de conservation des peintures, le gypse provient certainement de cristallisations salines à la surface. Enfin, une feuille d'or (1 à 2 µm d'épaisseur) termine la réalisation du brocart appliqué.

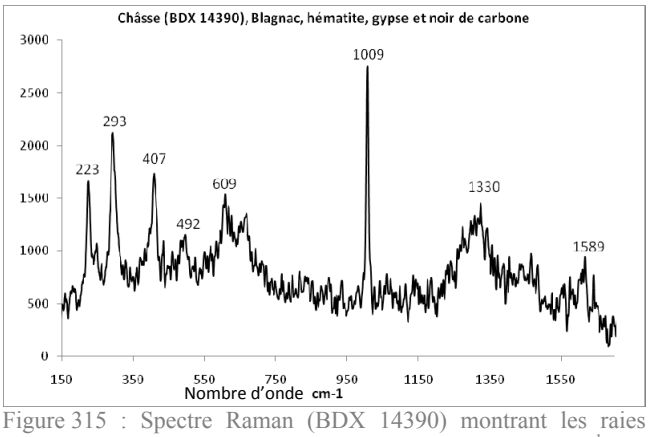


Figure 315 : Spectre Raman (BDX 14390) montrant les raies caractéristiques de l'hématite à 223, 293, 407, 492 et 609 cm^{-1} ; du gypse à 1009 cm^{-1} et du noir de carbone à 1330 et 1589 cm^{-1}.

Echantillon provenant du brocart d'un personnage en retrait, panneau 11 (BDX 14391)

Sur la plupart des panneaux, Saint Exupère revêt un vêtement plus cossu que les autres personnages. Plusieurs couches sont visibles et une réelle recherche dans le rendu du vêtement est perceptible malgré des couches picturales lacunaires. Les peintures traitant de la vie du Saint, il parait normal que l'on ait porté une attention toute particulière à sa représentation.

Six couches composent ce brocart (fig. 316).

En guise de support, quelques grains d'azurite ont été détectés. Dessus, une épaisse couche de cire jaune, servant d'assise à la technique du brocart appliqué, reçoit une feuille d'étain. Elle est très épaisse et varie entre 15 et 30 µm.

Une couche de mixtion la recouvre. La spectrométrie Raman a permis de mettre en évidence la présence d'un mélange de pigments : l'hématite, la goethite, le gypse (et le minium ?) associés à un liant organique.

Cette couche de mixtion colle la feuille d'or contenant de l'argent (1 à 2 µm d'épaisseur) (fig. 317).

Par endroit, à la surface, une couche orangée est visible, elle se compose principalement de plomb, calcium et silicium. Il pourrait s'agir d'une couche de peinture ou de glacis qui a permis de réaliser des motifs sur la feuille d'or afin d'imiter le tissu du brocart.

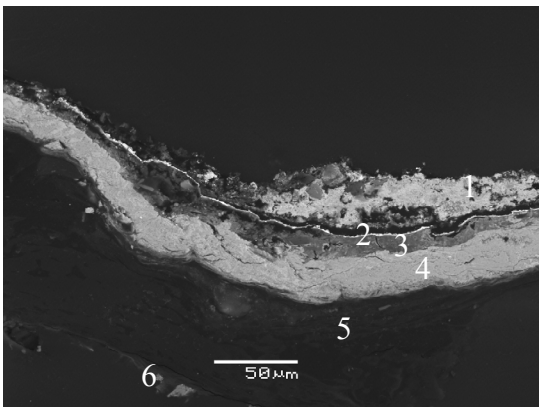


Figure 316 : Image MEB x400, 20keV, 25Pa, BES, lv (BDX 14391). 6 couches se superposent. 1 : plomb ; 2 : feuille d'or d'1 à 2 µm ; 3 : mixtion ; 4 : Feuille d'étain 15-30 µm ; 5 : cire ; 6 : azurite.

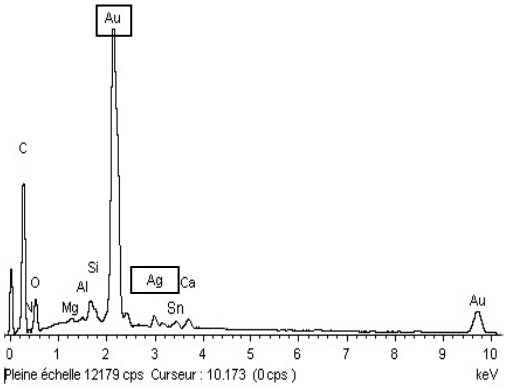


Figure 317 : Spectre EDS (BDX 14391) montrant la présence d'une feuille d'or-argent ainsi que la présence d'étain.

Echantillon venant du brocart de l'évêque, panneau 3 (BDX 14392) et de l'étole d'un autre évêque (BDX 14393)

Quatre ou cinq strates sont nettement visibles sur ces échantillons (fig. 318).

Pour rendre le brocart appliqué plus facile à travailler et lui donner plus de volume, une couche de cire sert de support pour le premier échantillon. Pour le second, une simple couche de mixtion est présente. Il s'agit d'un mélange de blanc de plomb, d'un liant organique et d'ocres rouges (hématite) et jaunes (goethite).

Dans les deux cas, la feuille d'étain est épaisse de 15 à 20 µm, elle donne de la consistance au vêtement. La feuille d'étain (fig. 320) de l'étole s'est altérée en hydro-romarchite (SnO) ce qui explique son noircissement (fig. 321).

Ensuite, une feuille d'or-argent de moins d'un micron d'épaisseur est présente. Une couche de mixtion a pu être appliquée également entre les deux feuilles métalliques. Elle est visible sur l'échantillon prélevé dans l'étole.

A la surface, une couche épaisse de pigment bleu a été identifiée : il s'agit d'azurite (fig. 319) employée seule pour le brocart de l'évêque et mélangé à l'ocre pour l'étole. Ce mélange devait donner une couleur verdâtre, que l'on observe d'ailleurs aujourd'hui. Certaines parties de la feuille d'or semblent avoir été laissées à nue afin de montrer l'éclat métallique doré, d'autres ont été recouvertes d'un glacis bleu ou « vert » afin de représenter les motifs et les traits du tissu.

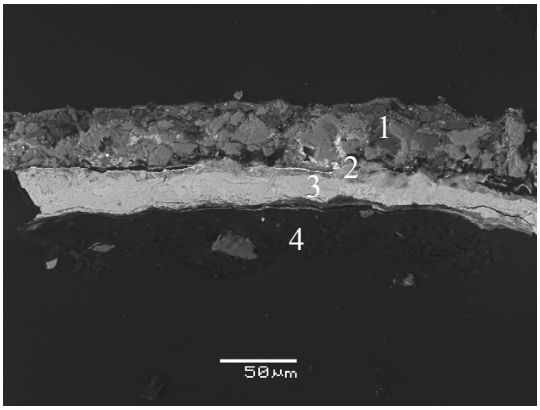


Figure 318 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés x370, 20 KeV, 25 Pa, LV (BDX 14392). Les quatre couches sont bien visibles. En 1 : couche d'azurite ; en 2 : feuille d'or ; en 3 : feuille d'étain et en 4 : cire.

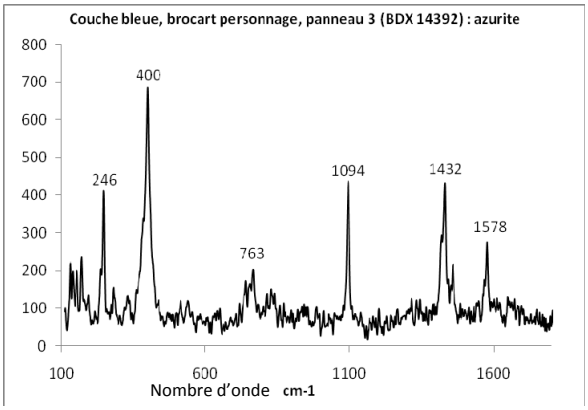


Figure 319 : Spectre Raman (BDX 14392) présentant les raies caractéristiques de l'azurite, carbonate basique de cuivre employé sur la feuille d'or.

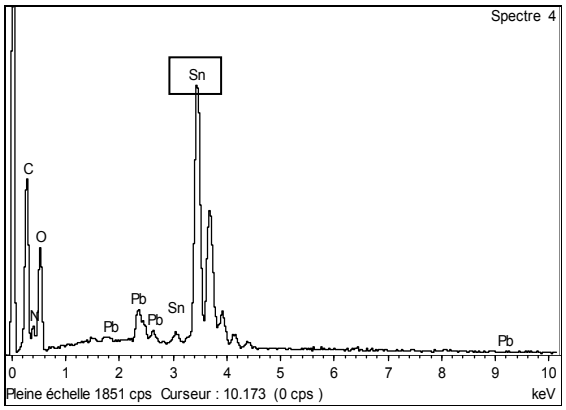


Figure 320 : Spectre EDS (BDX 14392) indiquant la présence d'une feuille d'étain.

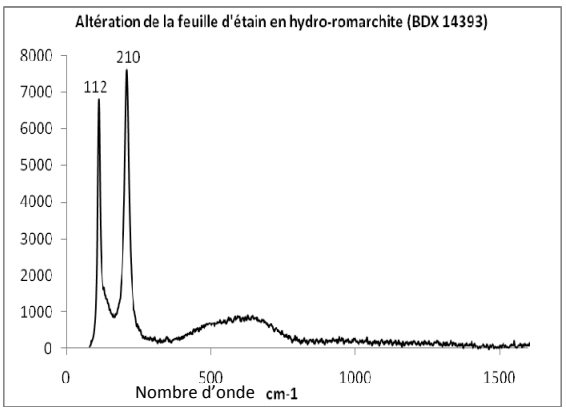


Figure 321 : Spectre Raman (BDX 14393) de l'hydro-romarchite obtenu sur la feuille d'étain qui s'est altérée (Duran *et al*., 2008).

Echantillon fait sur la main de l'évêque, panneau 3 (BDX 14394)

Six couches composent la main de l'évêque (fig. 322).

Deux feuilles d'étain se superposent sur le fond des peintures. Une couche support devait exister mais elle n'est pas présente sur cet échantillon. La première feuille d'étain déposée mesure entre 8 et 10 µm et la seconde entre 10 et 15 µm d'épaisseur. Cette technique s'apparente à celle du zwischgold. La feuille d'étain a été utilisée pour renforcer la feuille d'or et donner plus de volume à l'auréole. Elle s'est altérée en hydro-romarchite (identifiée par spectrométrie Raman) et est devenue noire

Par-dessus, une fine couche de blanc de plomb est présente certainement appliquée avec un liant organique.

Au-dessous encore, une couche de mixtion permet l'adhésion de la feuille métallique. Elle se compose d'un liant et d'une ocre jaune (identification de la goethite).

Dessus, une feuille d'or (1 à 2 µm) est présente, elle correspond à l'auréole de l'évêque qui devait être dorée.

Le rose de la main de l'évêque, visible sur les peintures, a été obtenu en mélangeant du cinabre (Hg, S) (fig. 323) et du blanc de plomb (Pb).

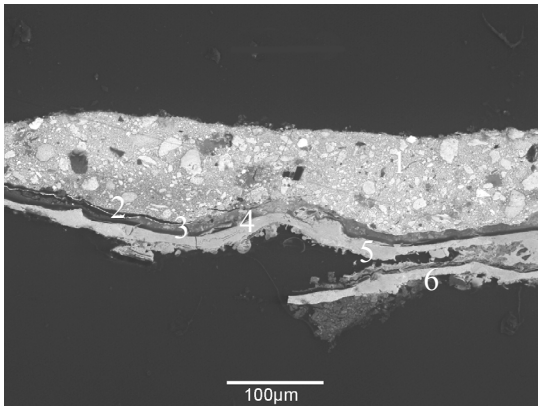


Figure 322 : Image MEB, mode BES, LV, x23020 KeV, 20 Pa (BDX 14394). 6 couches se superposent. En 1 : cinabre + blanc de plomb ; 2 : feuille d'or [1-2 µm] ; 3 : liant + ocre ; 4 : liant + blanc de plomb ; 5 : feuille d'étain [10-15 µm] ; 6 : feuille d'étain [8-10 µm].

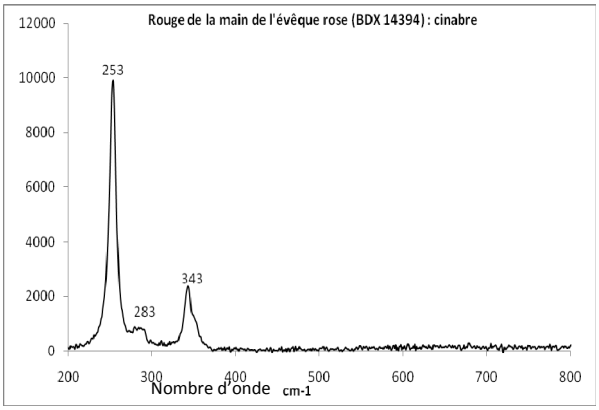


Figure 323 : Spectre Raman (BDX 14394) présentant les trois raies caractéristique du cinabre à 253, 283 et 343 cm^{-1} (Belle *et al*., 1997).

Le peintre a du réaliser en premier l'auréole de l'évêque et ensuite, par-dessus, la main de l'autre évêque.

Echantillon du brocart du personnage du second plan, panneau 2 (BDX 14395)

Sur cet autre brocart, cinq couches sont superposées.

Le brocart appliqué repose sur une fine couche rouge composée d'un mélange de minium et d'ocre (Si, Al, Pb, Fe, Ca majoritairement, fig. 324).

Une couche épaisse de cire jaune permet ensuite de modeler en volume le décor, seul le carbone a été identifié dans cette strate.

Une feuille d'étain plus épaisse (12 - 20 µm) est ensuite appliquée. Elle a noircie et de l'hydro-romarchite a encore ici été identifiée comme produit d'altération (Duran *et al*., 2008) (fig. 325).

Une couche de mixtion jaune contenant le liant et de l'ocre jaune permet l'adhésion de la feuille d'or, très fine, qui est visible à la surface.

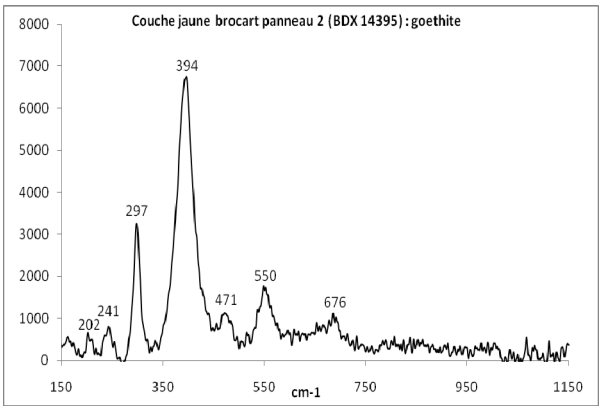


Figure 324 : Spectre Raman (BDX 14395) présentant les raies caractéristiques de la goethite, pigment de l'ocre jaune qui constitue la couche jaune du brocart du personnage au second plan.

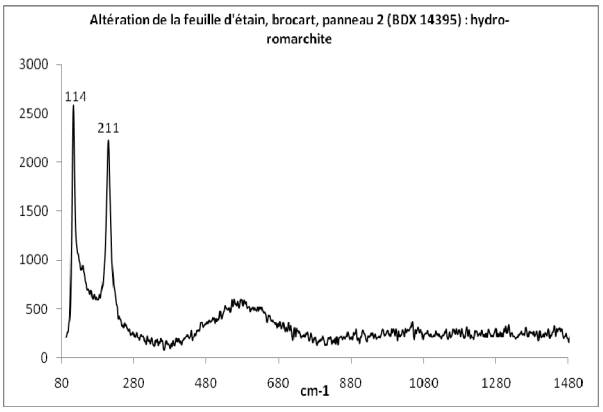


Figure 325 : Spectre Raman (BDX 14395) de l'altération de la feuille d'étain en hydro-romarchite (114 et 211 cm^{-1}).

Echantillon réalisé dans l'auréole de l'évêque, panneau 2 (BDX 14396)

Cet échantillon a été réalisé afin de vérifier l'existence d'une dorure, à l'œil nu invisible. Trois couches se superposent :

La couche support rouge contient principalement de l'ocre rouge puisque l'hématite a été identifiée comme pigment.

Une couche d'ocre jaune (goethite) recouvre l'ocre rouge.

A la surface, la couche noire est une feuille d'étain. Cette feuille d'étain aurait pu être recouverte d'un vernis jaune afin de simuler l'or mais aucune trace n'a été détectée.

Echantillon prélevé sur le cou de l'évêque, panneau 2 (BDX 14397)

Une couche blanche sert de support, elle se compose essentiellement de calcite et blanc de plomb.

A la surface, afin de réaliser le rose, on voit qu'il s'agit en réalité d'un mélange de pigments : rouges, blancs et noirs. Ils ont tous été identifiés : cinabre, hématite (ocre rouge) et minium pour les rouges ; blanc de plomb et calcite pour les blancs et noir de carbone (fig. 326 et 327).

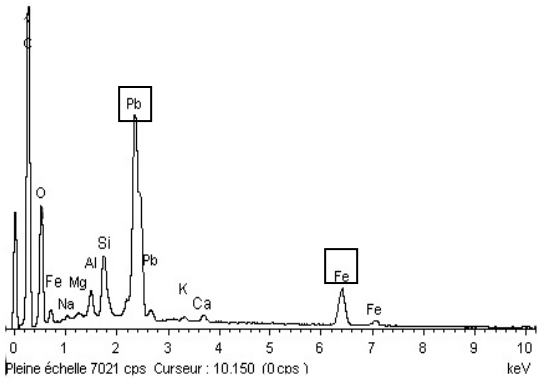


Figure 326 : Spectre EDS (BDX 14397) indiquant la présence de plomb et d'éléments supposant la présence d'une ocre avec le silicium, l'aluminium, le magnésium et sodium avec l'agent chromogène : le fer.

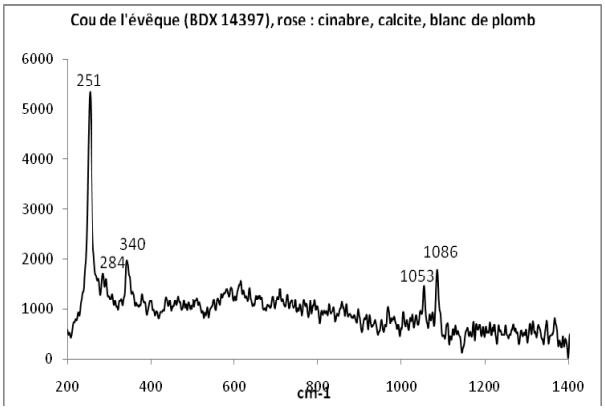


Figure 327 : Spectre Raman (BDX 14397) indiquant la présence de cinabre (251, 284 et 340 cm^{-1}), du blanc de plomb (1053 cm^{-1}) et de la calcite (1086 cm^{-1}), mélange qui donne la tonalité rose au visage de l'évêque.

Identification des liants

Les premières observations sous UV montrent une fluorescence jaune, ce qui laisse présager la présence d'un ou plusieurs liants lipidiques. Les couches qui fluorescent sont localisées principalement sous les feuilles métalliques ou prises en sandwich entre la feuille d'or et la feuille d'étain. Elles correspondent en lumière naturelle à des couches souvent épaisses et jaunes (fig. 328 à 335).



Figure 328 : Echantillon prélevé dans la châsse (BDX 14390) x100. La couche brun jaune épaisse correspond à une couche de cire.

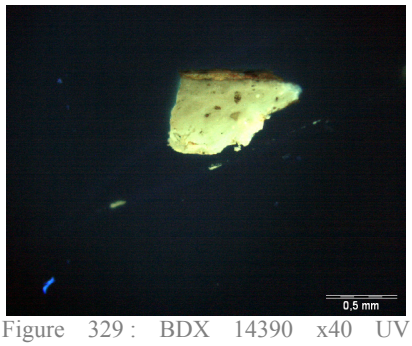


Figure 329 : BDX 14390 x40 UV Fluorescence jaune indiquant la présence d'un liant lipidique.

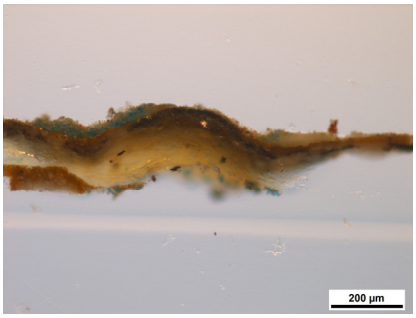


Figure 330 : Echantillon prélevé dans le brocart d'un personnage (BDX 14391) x100 : cinq couches se superposent.

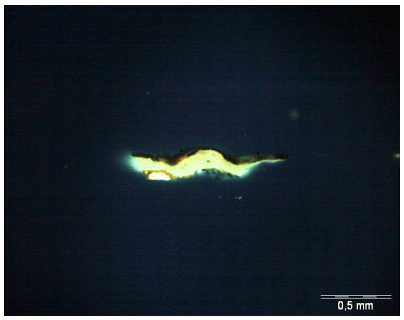


Figure 331 : BDX 14391 x40 UV Fluorescence jaune : présence de lipides.

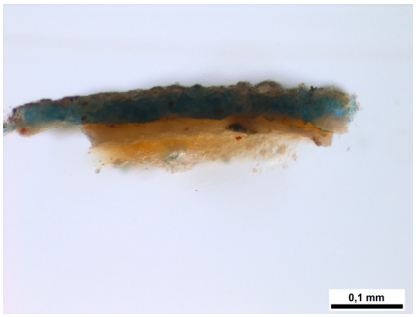


Figure 332 : Echantillon venant du brocart de l'évêque, panneau 3 (BDX 14392) x200. Quatre couches se superposent.

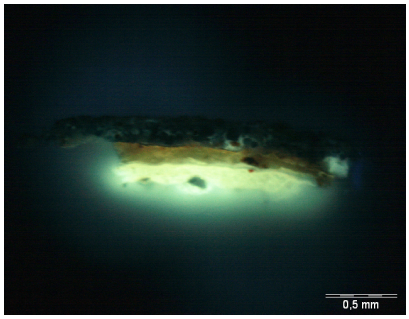


Figure 333 : BDX 14392 x40 UV. Présence de fluorescences orangées et jaunes : présence de divers liants (lipidiques et protéiniques ?).

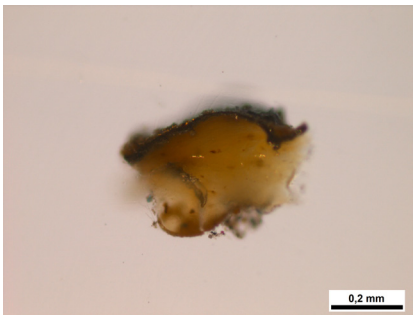


Figure 334 : Echantillon réalisé dans le brocart d'un personnage, panneau 2, (BDX 14395) x100.

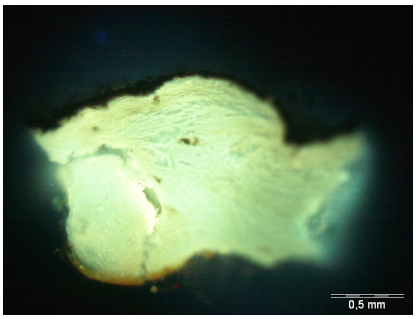


Figure 335 : BDX 14395 x200. Fluorescence jaune pâle : cire et fluorescence jaune soutenu en bas : huile.

L'analyse en IRTF a permis de mettre en évidence en comparaison avec des spectres de référence (Derrick *et al*., 1999), la présence de liants lipidiques et protéiniques.

La cire est très présente, notamment dans les brocarts appliqués sur les vêtements des évêques et la châsse, ce qui est en accord avec les observations d'une fluorescence jaune sur les coupes stratigraphiques et avec les recettes techniques du brocart appliqué.
La plupart du temps, avec la cire, on détecte également les bandes d'absorption qui correspondent à l'huile de lin (BDX 14390, 14391, 14395) (fig. 336). Après les observations des coupes stratigraphiques et les analyses, l'huile de lin a surtout été employée en une fine couche de mixtion, associée au plomb, afin de faire adhérer la feuille d'or. La cire est utilisée pour donner du relief au brocart, en couche épaisse, sur une couche support ou directement sur le mur.

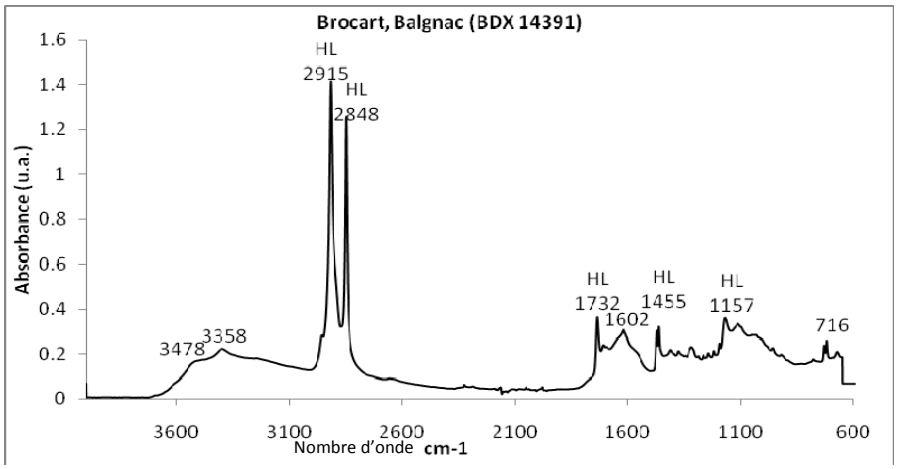


Figure 336 : Spectre infrarouge d'un brocart présentant les bandes des O-H entre 3200-3600 cm^{-1} ; des C-H (2915, 2848 cm^{-1}, 1455 cm^{-1} et 716 cm^{-1}), des C=O à 1732 cm^{-1} et des C-O à 1157 cm^{-1}. Ces bandes suggèrent un liant lipidique comme l'huile de lin (HL). De la cire peut également avoir été utilisée ce qui expliquerait l'intensité des C-H.

Les brocarts appliqués du panneau 3 (BDX 14392 et 14393) semblent avoir été fixés à l'aide de deux liants : de la colle protéinique pour la première couche de pigment, qui correspond à la peinture et de la cire pour modeler le brocart. D'autres liants ont pu être mélangés à la cire, chose courante à l'époque mais il est difficile d'identifier toutes les espèces organiques par cette méthode (fig. 337).

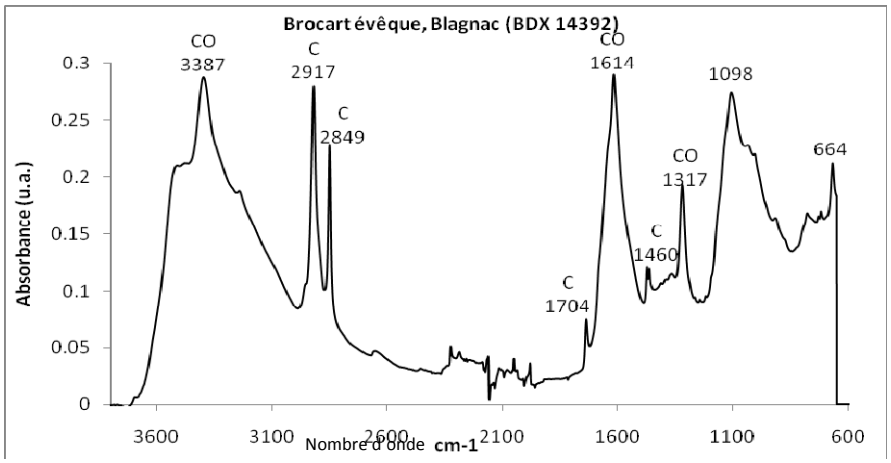


Figure 337: Spectre IRTF présentant les bandes caractéristiques d'une cire (C), les bandes d'un liant plutôt protéinique noté CO à 3387, 1614, 1317cm^{-1}.

Sur l'échantillon prélevé sur la main de l'évêque, du gypse a été détecté (BDX 14394) et un mélange de colle protéinique et d'huile pour peindre la couche rose du cou de l'évêque (BDX 14397). L'huile est à l'état de trace et la colle parait plus présente et correspond à la couche picturale.

Sur l'auréole de l'évêque, une colle protéinique a été identifiée (raies à 3367, 1611, 1397, 1315 cm^{-1}).

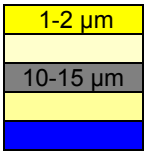
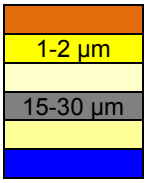
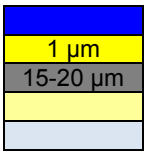
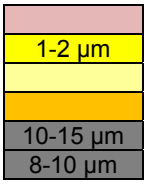
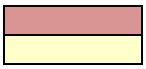
BDX	Localisation / Observations	Stratigraphie reconstituée	Identification ou hypothèse
14390	Châsse, panneau 11		Feuille d'or-argent Mixtion (huile de lin) Feuille d'étain Cire Azurite
14391	Brocart, personnage, panneau 11		Minium Feuille d'or-argent Mixtion (huile de lin) Feuille d'étain Cire Azurite
14392	Brocart Saint Exupère, panneau 3		Glacis d'azurite ? Feuille d'or-argent Feuille d'étain Cire, miel ou gomme arabique Colle protéinique
14393	Etole évêque, panneau 3		Glacis Feuille d'or-argent Mixtion : liant + plomb Feuille d'étain altérée cire + ocres + plomb
14394	Main évêque, panneau 3		Cinabre+blanc plomb Feuille d'or Mixtion : liant + ocre jaune Liant + plomb Feuille d'étain Feuille d'étain
14395	Brocart personnage au second plan, panneau 2		Feuille d'or Mixtion : plomb + huile Feuille d'étain Cire Ocre + minium
14396	Auréole de l'évêque, panneau 2		Feuille d'étain Ocre jaune + cristallisation sels Ocre rouge + caséine
14397	Bas du visage de l'évêque, panneau 2		Blanc de plomb+cinabre+ocre rouge colle + huile Support de blanc de plomb

Tableau 43 : Résumé des résultats obtenus sur les échantillons prélevés dans les dorures et brocarts appliqués des peintures de Saint-Exupère de Blagnac par MEB/EDS et spectrométrie Raman et IRTF.

Les peintures murales de la chapelle Saint-Exupère de Blagnac montre une grande diversité de couleurs et une certaine richesse dans la représentation et l'emploi de matériaux onéreux. L'usage de la dorure était très présent, même si aujourd'hui, elle est difficilement visible à l'œil nu. La technique du zwischgold (or sur étain) semble avoir été employée pour réaliser les auréoles. La technique du brocart appliqué est préférée pour représenter le tissu des vêtements des évêques et généralement des personnages importants.

La feuille d'or (1-2 µm) est collée sur une couche de mixtion principalement constituée d'un liant organique de type lipidique (telle l'huile de lin), de plomb et/ou d'ocre rouge ou jaune. Elle repose sur une feuille d'étain beaucoup plus épaisse (10-30 µm), elle-même déposée sur une couche épaisse de cire afin de modeler, de donner du volume et du relief afin de simuler le brocart. Des colles protéiniques ont également été employées mais semblent appartenir à la réalisation de la peinture et non réellement de la dorure. Les peintures murales de Blagnac semblent avoir été réalisées à la détrempe (colle animale, caséine…).

L'artiste-peintre ou le doreur a volontairement voulu donner de la profondeur et du volume à ses personnages en les revêtant de brocarts à l'aide de la technique du brocart appliqué dit *couvrant*. Il a su jouer sur le mélange de différents pigments pour donner du volume et la tonalité recherchée.

Ces peintures, par l'emploi de la technique du brocart appliqué, sont un des rares exemples en France du développement, sur des zones aussi importantes, de cette technique. Elles constituent un ensemble riche et intéressant par cette volonté de se rapprocher de la représentation au plus près de la réalité, avec l'usage de glacis (ou couches pigmentées) à la surface de la feuille d'or afin notamment de représenter les motifs du tissu. Ces peintures mettent l'accent sur l'histoire de l'évêque de la ville de Toulouse par l'emploi de techniques et matériaux témoignant de la richesse et l'importance des personnages.

Remarque sur le rôle de la couche sous-jacente à la feuille de métal

A partir des traités anciens et des observations de la couleur des couches sous-jacentes aux feuilles métalliques retrouvées sur sites, le jaune, le rouge, le blanc et le noir sont les plus communes sous la feuille d'or. Sous la feuille d'argent, le rouge est récurrent tandis que sous la feuille d'étain on trouve le rouge, le blanc mais surtout le bleu.

Nous avons cherché à savoir quel rôle joue la couleur sous-jacente à la feuille de métal dans la perception et dans la conservation des dorures.

La plupart du temps, la feuille métallique a disparu partiellement ou totalement et seule la couche sous-jacente reste visible. Cette couche, selon la technique de dorure, est composée soit d'un pigment au plomb et d'une huile dans le cas de la technique à la mixtion, soit d'un pigment dilué à l'eau et une colle pour la détrempe.

La couleur sous la feuille d'étain ne semble pas véritablement jouer un rôle sur la perception de la dorure, car la feuille est épaisse. Notons toutefois que dans les cas que nous avons étudiés, le bleu est souvent présent sous forme d'azurite. Les feuilles d'étain sont souvent employées pour réaliser des motifs en relief comme les étoiles, les soleils ou les broches… La couleur bleue correspond le plus souvent à la couleur de fond des peintures (ciel étoilé, vêtement…).

L'étude de la couche sous-jacente est plus pertinente sous la feuille d'or, très fine, qui se délite et se détache de son support selon les conditions de conservation environnementales et qui laisse apparaître la couleur de la sous-couche selon son épaisseur. Dans les textes anciens (Pline, 1er s., Théophile, XIIe s., Cennini, XIVe s.), le rouge et le jaune sont recommandés pour donner à l'or plus de profondeur, renforcer sa couleur et combler les micro-trous de la feuille métallique. Ces couleurs harmonisent l'ensemble et masquent les éventuelles lacunes.

Sur les différentes études de sites, à travers les couches stratigraphiques des prélèvements, on peut dire que même si le blanc (bouton de rose, cathédrale de Bordeaux) et le noir (auréoles au château de Meyrals) sont fréquents, les tonalités jaune, orange et rouge sont les plus présentes. Ces teintes chaudes sont souvent le résultat d'un pigment ou d'un mélange de pigments comme les ocres jaune (broche d'un prophète à Audignon) et rouge (auréole de la Vierge, Oloron-Sainte-Marie), le cinabre et le minium (couronnes à Audignon ou soleil et rose à Cahors) (fig. 338 à 347).



Feuille d'or
Blanc de plomb + huile
Cinabre + calcite + ocre rouge

Figures 338-339 : Cathédrale St-André, Bordeaux XIVe s., Peintures funéraires d'Arnaud de Puylehaut, bouton de rose, scène de la Gloire du Christ.



Feuille d'or
Ocre rouge + calcite
Calcite
Minium + calcite
Support

Figures 340-341 : Couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte-Marie, XIVe s., peintures funéraires, auréole de la Vierge.



Feuille d'or
Minium + blanc de plomb + huile
Noir de carbone

Figures 342-343 : Château de Meyrals, XVe s., peintures de l'oratoire., auréole du Christ du portement de croix.



Feuille d'or
Minium + ocre jaune + huile
Support

Figures 344-345 : Retable d'Audignon, XVe s., scènes de l'Enfance du Christ, couronnes des Rois Mages.



Feuille d'or
Ocre jaune + huile
Calcite+blanc de plomb

Figure 346-347 : Retable de l'église d'Audignon, XVe s., broche d'un prophète.

Afin de mieux comprendre le rôle de cette sous-couche colorée, nous avons fait des expériences sur des feuilles d'or et des recréations de dorures sur pierre calcaire selon la technique de la détrempe et de la mixtion sur un bol noir, rouge et blanc (Annexe 1).

De l'or a été déposé sur une lame de verre à l'aide d'un métalliseur Emscope SC 500 et analysé par spectrométrie d'absorption optique UV-VIS (Varian CARY 1). La première lame a été métallisée pendant une demi-minute. La seconde lame pendant une minute. L'épaisseur de la lame d'or n'a pas été mesurée mais on estime que la seconde lame est deux fois plus épaisse que la première, puisqu'elle a reçu deux fois plus d'or.

Le profil global et la longueur d'onde maximale sont les mêmes pour les deux spectres. L'or réfléchit 95% de la lumière incidente dans l'infrarouge et les grandes longueurs d'onde. Des facteurs d'absorption ont été calculés et déterminés en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente (Loebich, 1972). En ce qui concerne la transmission de la lumière, seule l'intensité transmise diminue puisque l'on considère que l'épaisseur de la couche d'or doit être deux fois plus importante pour la seconde lame. La longueur d'onde maximale est centrée vers 516 nm (fig. 348). C'est donc une couleur verdâtre qui est transmise à travers l'or. Afin de compenser cette dominante verte, on utilise la couleur complémentaire, le rouge. La couleur escomptée est plus chaude. Cela sera d'autant plus perceptible lorsque la feuille d'or sera lacunaire par endroits ou aura terni avec le temps.

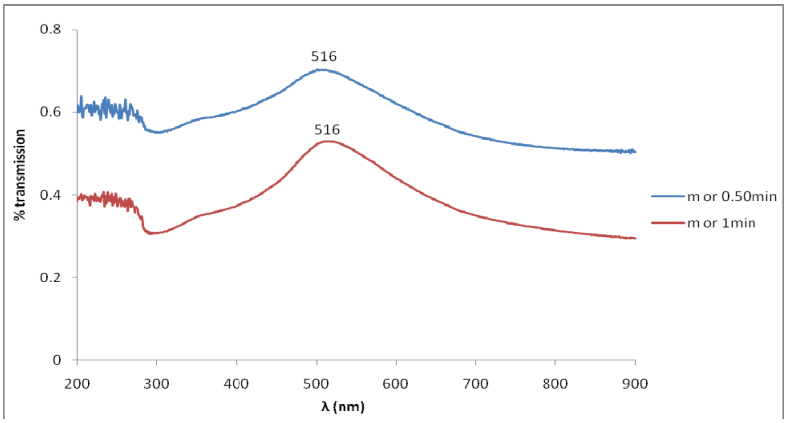


Figure 348 : Spectres en transmission de la métallisation (m) à l'or pendant 30 secondes (courbe bleue) et 1 minute (en rouge).

Des mesures de couleurs ont été réalisées sur les dorures afin de voir si la couleur de la couche sous-jacente et le liant employé influencent notre perception de l'or en surface. Les mesures de couleur ont été réalisées avec un spectrophotomètre Minolta CM-2600d. Pour chaque échantillon, les coordonnées chromatiques sont exprimés dans le système L*a*b*, trois mesures sont faites sur cinq zones différentes.

Seuls les résultats obtenus sur la technique à la mixtion montrent quelques variations.
D'après les coordonnées chromatiques, la feuille d'or posée sur un bol rouge tend vers le rouge tandis que sur bol noir, tend vers le noir (fig. 349). Même si les écarts sont minimes, à terme, lorsque la feuille d'or se délite et présente des lacunes, on peut penser que ces écarts se creusent de manière significative. Ce qui indique que la couleur de la couche sous-jacente est « visible » à travers la feuille d'or qui n'est pas totalement opaque. La feuille d'or posée sur un bol noir, d'après nos résultats, sera plus brillante que sur un bol blanc (fig. 350). Cette observation explique pourquoi sur certains sites on trouve un bol noir. Il sera certainement préféré lorsque l'on souhaite faire ressortir l'éclat du métal.

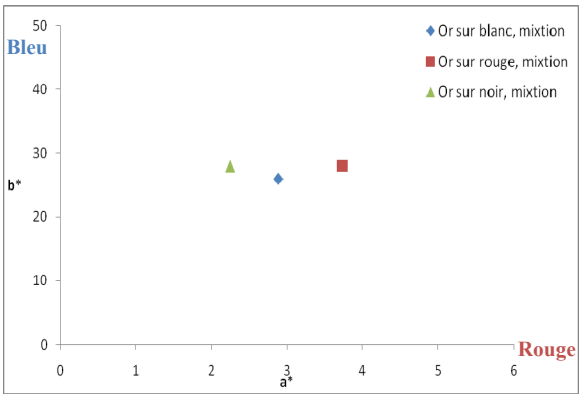


Figure 349 : La feuille d'or posée sur une sous-couche rouge tend vers des coordonnées chromatiques rouges tandis que sur bol noir, la couleur de l'or tend vers le noir. Le bol semble jouer un rôle indéniable dans la perception de la couleur de l'or.

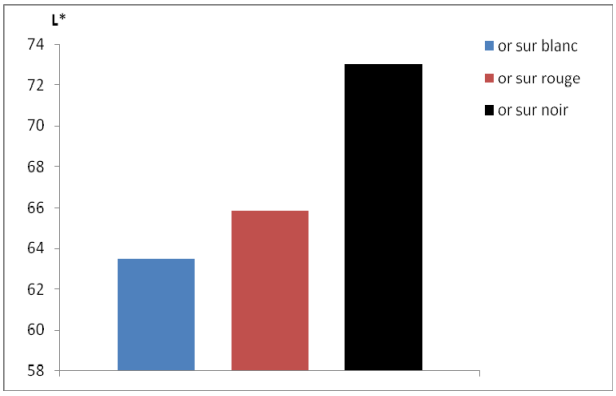


Figure 350 : D'après les mesures colorimétriques, la feuille d'or appliquée sur une sous-couche noire semble être la plus brillante. Ce résultat va dans le sens de l'observation à l'œil nu des éprouvettes.

Une étude et des résultats similaires ont été réalisés par Dumazet *et al*. en 2007 afin de comprendre l'apparence visuelle de sculptures dorées. L'équipe a procédé à des recréations d'une sculpture en ronde bosse dorée sur des couches colorées : du blanc de plomb, des mélanges minium et cinabre et une couche d'huile afin de coller la feuille d'or (24 K, 8 x 8 cm, 200 nm d'épaisseur). Les mesures par spectrophotométrie ont montré qu'une petite fraction de lumière passe à travers la feuille d'or et qu'elle est sélectivement absorbée par la couche colorée sous-jacente. Par le spectre en transmission de la feuille d'or, l'indice de réflexion diffuse de l'or a été calculé grâce au modèle de Kubelka-Munk (facteur $K/R = (1-R\infty)^2 / 2R\infty$). Des mesures de couleur (CIE D65, 10°) en réflexion spéculaire ont été réalisées sur de l'or pur, de l'or sur bol noir et sur rouge. Le rôle de la couche sous-jacente est important, notamment la granulométrie des grains de pigments de la couche sous-jacente qui influe sur l'aspect de la feuille d'or. Si la couche est granuleuse ou grossière, des aspérités à la surface de l'or sont visibles et les phénomènes de réfraction complexes.

La rugosité de la feuille de métal semble modifier les données colorimétriques. De plus, l'application d'une feuille d'or reste une technique délicate et selon les zones, surtout lorsqu'il s'agit d'une sculpture, et non d'une zone plane, la feuille d'or est pliée ou froissée. Ces aspérités sont nettement visibles et la lumière ne se réfléchit pas de la même manière. Ces phénomènes seront accentués par les trous et les craquelures de la feuille d'or. La conservation et le vieillissement ou l'altération des couches sous-jacente à l'or jouent également sur la perception de la dorure. Dans tous les cas, le rouge permet d'équilibrer la perception d'ensemble de la dorure.

La sous-couche rouge à la feuille d'or a pour but de corriger la tonalité verte transmise par l'or.

Un bol rouge permet d'harmoniser la vision d'ensemble de la dorure. De près, les traces rouges du bol sont visibles mais de loin, seul l'éclat doré est perceptible même si des lacunes sont présentes. Si du blanc est appliqué en sous-couche, le risque est que la dorure apparaisse verdâtre et plus terne.

La dorure entre nuances et diversité

Les méthodes d'investigation archéométriques appliquées aux échantillons de différents sites ont permis de montrer que de nombreux sites renferment des décors métalliques. Les dorures sont aujourd'hui lacunaires mais l'observation minutieuse des peintures en accord avec la symbolique permet de localiser les zones où la dorure a pu être appliquée. Sur la dizaine de sites étudiés, la feuille d'or est la plus représentée. Dans les sites les plus anciens, elle est pure, elle sera ensuite souvent associée à l'argent et/ou au cuivre. Ces derniers métaux sont connus pour être des impuretés de l'or et peuvent donc être présents naturellement. S'il s'agit d'un ajout volontaire à l'or, on peut y voir deux explications, d'ordre économique ou de perception colorée. Afin d'abaisser le carat de l'or, on lui ajoute d'autres métaux, cette pratique était courante notamment pendant la guerre de Cent ans qui appauvrit la France et les échanges commerciaux. L'alliage a également pu être envisagé afin de modifier la couleur de l'or mais cette hypothèse est peu probable. L'ajout de cuivre, par exemple, donne un or rouge ; l'argent et le cuivre donneront plutôt un or foncé (Perego, 2005)… Les deux hypothèses sont possibles et nous ne pouvons pas trancher ici. Les analyses qualitatives ne peuvent pas affirmer l'une des hypothèses et la quantité infime d'or encore présent sur les peintures, voire sur les échantillons, ne permet pas de répondre à ces questions ni d'extrapoler à une plus grande échelle. L'hypothèse des impuretés reste la plus probable.

A ses côtés, la feuille d'étain est largement employée, comme substitut à l'or ou à l'argent, comme support à l'or ou pour donner du relief et servir d'assise à certains types de décors. Les feuilles d'or et d'argent sont très fines, souvent de l'ordre du micron alors que la feuille d'étain est plus épaisse et peu parfois atteindre les trente microns.

Aucune feuille de cuivre, de bronze ou de laiton n'a été trouvée pour les sites médiévaux, pourtant leur emploi est indiqué dans les traités médiévaux. Ces feuilles métalliques apparaissent dans les dorures plus tardives, pour les XVIIe et XIXe siècles (Cadillac ou Sorde).

L'or et l'argent peuvent être économisés et appliqués sur une feuille d'étain plus épaisse selon la technique du zwischgold. L'emploi de cette technique, que les anciens nomment *l'or parti*, s'explique également pour des raisons techniques. Il sera plus aisé de manipuler l'or et l'argent collé sur une feuille d'étain. Cette technique est surtout utilisée sur des motifs en relief (étoiles, soleils, broches), elle leur confère plus de volume et du modelé.

Du *sgraffito* a été utilisé, notamment pour simuler les motifs des vêtements des personnages (Rois Mages). Cette technique n'a été identifiée que sur un seul site du XVe siècle (Audignon).

A la fin du Moyen-âge, un nouveau type de décoration mettant en œuvre les feuilles métalliques semble se développer en peinture murale. Afin d'imiter la richesse réelle du brocart (le tissu), on applique de véritables « gâteaux », de successions de couches de pigments et liants entre une feuille d'or en surface et une feuille d'étain sous-jacente, sur les vêtements des personnages importants. On joue et simule les fils et motifs du tissu en appliquant des glacis colorés…

Il semble que plus on avance dans le temps et plus les techniques sont diverses et variées. L'or est de plus en plus employé, sur des zones plus grandes. De nouveaux types de dorures apparaissent, notamment sur les cheminées de Cadillac : la bronzine et la peinture grise à base de zinc pour donner un aspect métallique doré ou argenté.

La technique à la mixtion est la technique de référence en matière de peinture murale. La détrempe n'est pas totalement exclue. Les conditions de conservation ont pu privilégier la technique à la mixtion, beaucoup plus résistante et moins vulnérable aux attaques extérieures.
La plupart des dorures comportent une couche de mixtion composée d'un liant lipidique, de type huile de lin et de siccatifs sous forme de pigments au plomb (blanc de plomb, minium…). La cire a également été trouvée, notamment dans la confection des éléments dorés en relief (étoiles,…).

En ce qui concerne les couches sous-jacentes, certains pigments sont récurrents. Les ocres sont dans tous les cas appliquées, notamment pour le bol de la feuille d'or, mais on trouve aussi le bol jaune, noir et, en moindre mesure, blanc. Les pigments au plomb dans la couche adhésive sont automatiques. On emploie couramment le minium, mêlé aux ocres, ou le blanc de plomb. Ils jouent le rôle de siccatif pour l'huile et d'isolant contre l'humidité des murs.

Les divers matériaux et techniques sont conformes aux recettes décrites dans les traités anciens. La plus grande difficulté rencontrée est l'analyse des liants et des ingrédients de la couche de mixtion. Cennini et Théophile évoquent divers mordants ou vernis afin de dorer les feuilles argentées (huiles, ail, vinaigre, urine..) que nous n'avons pas détectés. Si les analyses par infrarouge nous ont bien montré la présence de liants lipidiques, dans la plupart des cas, il est difficile d'identifier le liant précisément. De plus, nous faisons des études globales (IRTF en mode ATR), or, il aurait été intéressant de procéder à de l'infrarouge à transformée de Fourier sur coupes stratigraphiques afin d'orienter précisément nos analyses et identifier le type de liant par couche, en fonction des fluorescences observées sous UV.
Cennino Cennini, par exemple, parle de l'emploi systématique d'ail mélangé au blanc de plomb pour ses propriétés collantes et nos analyses n'ont pas permis de l'identifier mais des études ont montré qu'on pouvait le détecter. On peut donc penser qu'avec le temps, l'ail a du mal à se conserver. Des analyses plus fines, par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, par exemple, pourraient répondre à ces questions (Bonaduce *et al*., 2006).

La dorure présente de nombreuses variantes, adaptations au motif à représenter et nuances. On joue sur les métaux pour mettre en valeur certaines zones ou personnages importants. Une hiérarchisation est alors permise par le jeu des couleurs métalliques. C'est ainsi que l'or est préféré pour le Christ et l'argent pour la Vierge. Les représentations symboliques du Christ (soleils) ou des évangélistes (le bœuf, l'aigle…) présentent également de la dorure afin d'indiquer le sens caché de l'image.

La recherche d'édifices où la dorure est présente est difficile aujourd'hui puisque la plupart des dorures ont disparu ou se sont altérées. Malgré tout, il s'avère que cette quête de dorure porte ses fruits pour peu que l'œil soit exercé. Malheureusement, l'état de conservation de ses peintures est souvent critique. Depuis 800 ans, les édifices ont subi de nombreuses modifications architecturales et repeints. Ces décors étant fragiles, ils disparaissent avec des variations thermo-hygrométriques qui entrainent des phases d'assèchement et d'humidification des enduits et qui fragilisent leur support. La plupart du temps, les peintures médiévales ont été recouvertes de badigeons à différentes époques et lors de leur dégagement, les dorures peuvent tomber. Les analyses ont montré que la feuille d'or ne s'altère pas mais elle se desquame et disparait. La feuille d'argent noircie, comme le précise les traités anciens, et s'altère en sulfate ou chlorure d'argent. La feuille d'étain noircit également et s'altère en oxyde d'étain, l'hydro-romarchite.

L'évolution des techniques de dorure est peu perceptible. On retrouve les mêmes matériaux pendant toute la période considérée (XIe – XVIe s.). Il faut donc rester prudent quant à la datation de ces décors métalliques qui ont pu être ajoutés aux peintures lors d'un remaniement de l'édifice. Les églises, chapelles et châteaux ont changé d'abbés, d'évêques ou de propriétaires et souvent, ils ont apporté au monument des modifications (architecturales ou décoratives) afin de marquer leur présence. Les dorures ont pu également être appliquées lorsque les finances le permettaient. Nous avons considéré ici la date de réalisation des peintures murales (donnée dans les sources bibliographiques) pour dater les dorures, prises dans l'ensemble qu'elles forment avec les décors.

Deux cas d'études se sont révélés infructueux en matière de dorures médiévales. A Sorde-l'Abbaye, nous étions vraisemblablement en présence de décor du XIXe siècle puisque des dorures à la feuille d'aluminium et des pigments récents (lithopone, bleu outremer…) ont été identifiés. A la Tour Veyrones de Mérignac non présenté ici, huit échantillons ont été réalisés dans des zones noires mais seul du plomb a été identifié. Les zones noires sont vraisemblablement dues à une altération d'un pigment de type minium, blanc de plomb… Une autre étude est en cours sur l'altération du blanc de plomb mélangé à différents liants afin de mieux comprendre ces noircissements. Les conditions n'ont pas permis, dans cette tour, de prélever dans des zones hautes, susceptibles d'avoir été dorées (cordes des instruments de musique des anges…).

L'étude archéométrique aura permis de montrer la grande richesse et diversité des dorures. Comme vous l'aurez compris, le problème préalable est la détection de ces décors souvent lacunaires, altérés ou disparus. On trouve une aide grâce à l'interprétation iconographique et à la symbolique de certaines représentations (comme le Christ) mais cela reste insuffisant.
Une partie des recherches a donc consisté à trouver un moyen fiable et rapide pour localiser, *in situ*, les zones anciennement dorées. Dans un certain nombre de sites, la fluorescence des liants, restant de la couche adhésive, nous a permis de localiser les traces de dorures et faciliter l'échantillonnage.
L'étude des dorures ne pouvait être envisagée sans tenir compte des conditions de conservation des décors. Une étude sur la dégradation des matériaux en fonction du vieillissement du décor a été entreprise.

En rapport avec l'étude de cas, de nombreux travaux ont été publiés et communiqués :

- **10 rapports DRAC**

Mounier A., Daniel F., 2009 - ***Polychromies et dorures du bloc de l'ancien couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte-Marie, Béarn, 64 – Etude préliminaire.***
DRAC Aquitaine (Dany Barraud) ; SRA Aquitaine (Olivier Ferullo) ; Alix Bastian (Animatrice de l'Architecture & du Patrimoine Ville d'art & d'histoire - Service Patrimoine)

Mounier A., Daniel F., 2009 - ***Peintures murales de la chapelle Sainte-Anne, Cathédrale Saint-André de Bordeaux, Gironde, 33 – Etude préliminaire.***
DRAC Aquitaine (Patrick Lemaître)

Mounier A., Daniel F., 2009 - ***Dorures des peintures murales funéraires de la chapelle Sainte-Anne de la Cathédrale Saint-André de Bordeaux, Gironde, 33.***
DRAC Aquitaine (Patrick Lemaître)

Mounier A., Daniel F., 2009 - ***Dorures et polychromies des peintures murales de l'église Saint-Jean-Baptiste de Sorde-l'Abbaye, Landes (40).***
DRAC Aquitaine (Roland Eymard, Dominique Peyre)

Mounier A., Daniel F., 2010 – **Dorures et polychromies du retable de l'église de Notre-Dame d'Audignon (Landes, 40)**.

DRAC Aquitaine (Dominique Peyre)

Mounier A., Daniel F., 2010 – ***Dorures de l'oratoire du château La Roque de Meyrals, Dordogne (24)***
DRAC Aquitaine (Dominique Peyre, Muriel Mauriac, propriétaire du château)

Mounier A., Daniel F., 2010 – ***Dorures des peintures des niches et bas-relief de la chapelle du Sacré-Cœur de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors, Lot.***
DRAC Midi-Pyrénées (Pierre Sicard) et restauratrice (Françoise Tollon)

- **Collectivités locales**

Mounier A., Daniel F., 2010 – ***Dorures de la chapelle Saint-Exupère de Blagnac, Midi-Pyrénées (31)***
Mairie de Blagnac (Marie Ténégal) et restauratrice (Françoise Tollon)

- **Revue**

Mounier A, Daniel F., Bechtel F., 2009, **L'illusion de l'or - Imitation de dorures dans les peintures murales médiévales,** Colloque Aurum, Paris, 11-13 Mai 2009, C2RMF, *Archéosciences* 33 : *Authentification and analysis of goldwork*, pp. 397-403.

- **Actes de colloques**

Mounier A., Daniel F., Bechtel F., 2008, **Gilding techniques in mural paintings: three examples in the romanesque period in France**, *in Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry, 13th - 16th May 2008, Siena, Italy,* sous la direction d'Isabella Turbanti-Memmi, Springer, pp. 273-278.

Mounier A., Daniel F., 2010, **Role of the under-layer on the coloured perception of gilts in mediaeval mural paintings**, *38th International Symposium on Archaeometry*, May 10-14, 2010 in Tampa, Florida, en cours de relecture.

PARTIE 4

CONSERVATION ET ALTERATION DES DORURES DANS LES PEINTURES MURALES MEDIEVALES

I – Généralités

La conservation préventive est une notion récente qui a pour objectif de créer des conditions favorables pour limiter la dégradation des peintures murales et éviter le recours à des traitements curatifs (Colloque ICOMOS, 2003). Pour préserver et conserver un édifice ou des décors, l'ensemble du bâtiment et le microclimat ambiant doivent être pris en compte. Pour contrôler le microclimat, il faut mesurer l'humidité relative et la température de cet environnement et, si nécessaire, proposer des aménagements ou des travaux pour limiter au mieux les variations thermo hygrométriques. L'étude des différents sites où de la dorure a été identifiée montre que les édifices subissent de nombreuses modifications architecturales, les murs sont repeints et badigeonnés, le microclimat est instable et les peintures dans des états de conservation critiques. La plupart des sites ont également fait l'objet de plusieurs campagnes de restauration depuis le XIXe siècle. Depuis 800 ans, ces lieux ont vécu et ont subi les effets du temps. Retraçons les paramètres et notions à considérer pour l'étude et la conservation de ces vestiges, notamment pour comprendre leur état actuel de dégradation.

Le microclimat

Le microclimat d'un édifice où sont conservés des décors peints correspond à l'environnement de conservation. Il prend en compte le taux d'humidité, la température, la circulation de l'air, la lumière… C'est le contrôle de l'environnement qui influence et qui régit une bonne conservation des peintures murales. Une fois que l'on connaît le climat ambiant et son influence sur l'altération des décors, il va falloir limiter les variations climatiques et les surveiller pour pouvoir agir rapidement si des variations venaient modifier cet environnement.

L'humidité

L'humidité est l'un des principaux facteurs de dégradation des peintures murales, et plus précisément l'humidité relative qui est le rapport, à une température donnée, entre la quantité d'eau en phase vapeur effectivement contenue dans l'air et la quantité maximale que ce même air peut contenir. Elle indique le niveau de saturation de l'air en pourcentage. Si la température de la masse d'air varie, son humidité relative varie également : si on chauffe, l'humidité baisse (l'air se dessèche), si on le refroidit, elle augmente (l'air s'humidifie). Cette augmentation peut aller jusqu'à saturation : c'est la condensation. L'humidité absolue est le nombre de grammes (ou kg) d'eau vapeur par m^3 d'air.

Les matériaux poreux sont sensibles à l'humidité relative. L'humidité en soi n'est pas forcément néfaste. Dans les grottes, l'humidité relative est très élevée (>90%) mais elle est restée très stable pendant des milliers d'années (cf grottes de Lascaux) ce qui a permis la conservation. Le problème vient des variations de l'humidité relative, entraînées par l'ouverture et les visites, et des conséquences qui en résultent.

Un autre phénomène intervient dans les conditions de conservation : c'est la condensation. Elle se produit quand l'air s'est saturé en vapeur d'eau. Ce qui est du à un apport d'eau dans l'air et/ou à une baisse de la température de l'air, qui atteint la température de rosée. L'eau en excès se condense sous forme de gouttelettes (c'est le phénomène du brouillard).

Si l'air est en contact avec une surface dont la température est égale à la température de rosée, il y a condensation à la surface, c'est le principe de la paroi froide (cf la buée sur la vitre). Ce phénomène se rencontre dans les églises car la température est basse et l'air est voisin de la saturation.

Tous ces phénomènes sont accentués avec la respiration de l'homme qui dégage de la vapeur d'eau. Il existe une relation entre la variation de l'humidité relative et la cristallisation et la dissolution des sels. Quand il y a évaporation le taux d'humidité relative tombe, les sels cristallisent.

L'humidité relative est mesurée et contrôlée grâce à des hygromètres. Il en existe plusieurs types : l'hygromètre à cheveux présente l'inconvénient de devoir être souvent étalonné ; des thermo hygromètres, de type « montre », avec un cadran et deux aiguilles indiquant la température et l'humidité relative ; des enregistreurs à cheveux qui dessinent des courbes sur un tambour grâce à un bras muni d'un stylet (cf dans les musées) ; une gamme d'appareils électroniques qui enregistrent les variations de la température et de l'humidité relative. Les données sont récupérées par une connexion à un ordinateur (SFIIC, 2001).
L'humidité maximale qui peut être tolérée dans un mur est de 3 à 5% mais les proportions peuvent être très différentes selon le type de matériaux.

La température

La température n'a pas une influence directe sur les matériaux dans les conditions que l'on rencontre le plus souvent : entre 0° C et 35° C. Par contre, à 0° C, l'eau gèle, ce qui entraîne une augmentation du volume et peut provoquer des dégâts. A partir d'une certaine température plus ou moins élevée, certains matériaux peuvent se transformer physiquement (évaporation) ou chimiquement (oxydation).
La température agit indirectement sur l'humidité relative de l'air car l'air contient de l'eau à l'état vapeur : la quantité maximale que l'air peut contenir dépend de la température (SFIIC, 2001).

Pour mesurer la température, un simple thermomètre à mercure suffit mais encore faut-il, pour que les résultats soient exploitables, que les mesures se fassent avec le même instrument et aux mêmes heures.
Nous l'avons vu, la température et l'humidité relative sont intimement liées et il est nécessaire de les mesurer tous les deux en parallèle. C'est pourquoi, on utilise finalement une gamme d'appareils électroniques qui effectuent les deux mesures simultanément.

Les sels

D'où viennent les sels ?

- *Eau de pluie* : ce sont des sels qui sont chargés de chlorures (provenant de l'eau de mer pulvérisée portée par les vents) et de sulfates dus à la pollution atmosphérique.
- *Pollution atmosphérique* : elle transporte principalement des sulfates.
- *Sol* : on peut trouver tous les types de sels qui vont remonter par capillarité dans les murs.
- *Eau ruisselante* : elle pénètre dans les fondations des édifices (murs) lorsque le bâtiment se dégrade. Elle peut venir de gouttières cassées, du toit lorsque la charpente ou les tuiles sont défaillantes, de canalisations en mauvais état…
- *Nappe phréatique* : les sels remontent par capillarité.
- *Micro-organismes* : (algues, champignons et lichens) Ils prolifèrent très vite en milieu humide et détruisent la pierre, ils dissolvent le carbonate de calcium.

- *Des matériaux de construction* : les mortiers et les enduits contiennent souvent des sels initialement inclus dans les ciments silicatés modernes et dans les additifs (Philippon *et al*, 1992).

Les différents types de sels dans et sur les murs

Un sel est la réunion d'un anion et d'un cation.

- *Le chlorure de sodium :* c'est un composé chimique de formule NaCl, c'est notre sel de table, la halite. Il est blanc ou transparent, sa structure cristalline est cubique à faces centrées, sa solubilité est de 35,9g/100cm^3. Ils peuvent venir de l'atmosphère, lorsque l'air est chargé de sels marins (Mora et Philippot, 1977).

- *Le chlorure de baryum :* sa formule chimique est $BaCl_2$, c'est un sel de chlore et de baryum, de couleur blanche. C'est un composé ionique soluble dans l'eau. Il est relativement toxique. Pour l'identifier on peut l'enflammer, il produit une flamme de couleur jaune vert. Sa forme hydratée la plus fréquente est $BaCl_2.2H_2O$. Il est monoclinique, sa solubilité est de 37,5 g dans 100 ml d'eau à 26°C. Il peut réagir avec les ions sulfates en formant un précipité blanc de sulfate de baryum. Ce phénomène s'observe après la restauration d'une peinture murale car certains produits de fixage des enduits en contiennent.

- *Les sulfates :* ils peuvent être présents dans les matériaux de construction. On trouve des sulfates de sodium, de potassium et de magnésium (pouvant venir d'une argile) et des sulfates de silicium (Mora et Philippot, 1977).

Anions :
- *Les nitrates* : ils viennent du sol, ce sont des nitrates de sodium, de potassium ou de calcium (Mora et Philippot, 1977). Les nitrates de sodium viennent de matières organiques décomposées ou du sol.

- *Les carbonates* : ce sont des sels de sodium ou de potassium, ils sont alcalins et peuvent attaquer les minéraux silicatés ou même certains pigments comme l'azurite (Vergès-Belmin, Bromblet, 2001).

- *Les oxalates* : ils peuvent être de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium et d'ammonium (Arnold, 1995), ils sont produits par les micro-organismes.

Types de cristallisations :

- *En surface :* lorsque les sels cristallisent au dessus de la surface, il se forme des efflorescences ou des croûtes noires. Ces croûtes sont dues à la pollution atmosphérique. Le plus souvent, elles viennent du dioxyde de soufre qui interagit avec le carbonate de calcium et deviennent noires avec le temps. Les sels cristallisent en surface quand l'air est assez sec (humidité relative inférieure à 60% (Arnold, 1995)).
Les efflorescences appelées salpêtre sont dues aux infiltrations dans le sol qui remontent par capillarité dans le mur. L'humidité arrive dans l'enduit puis dans la couche picturale. L'eau peut transporter des sels en solution (nitrates, sulfates) qui cristallisent à la surface. On peut suivre la remontée capillaire

car il se forme une frange d'altération (Vergès-Belmin, Bromblet, 2001). Elles peuvent être provoquées par des infiltrations venant de la toiture ou de la voûte (SFIIC, 2001, chap.21).

- *Au-dessous de la surface :* quand les sels précipitent au sein du matériau, ce sont des sub-florescences (Vergès-Belmin, Bromblet, 2001). Le plus souvent, ils fragilisent l'enduit et provoquent la desquamation et les décollements des décors.

Causes de l'apparition des sels :

- *Les écarts thermiques :* ils engendrent une pression mécanique.
- *Les variations thermo-hygrométriques* : les variations de température et d'humidité sont très liées. Lorsque la température s'élève, l'humidité relative baisse. Cela provoque l'assèchement des enduits et les sels ont tendance à cristalliser en surface. Quand la température baisse et que l'humidité relative est importante, les sels sont solubilisés.
- *La biodégradation* : c'est un phénomène dû à l'action des êtres vivants. Le phénomène le plus répandu est la micro végétation qui se développe dans des endroits humides et sombres. Ce sont des algues ou des champignons qui produisent des acides très corrosifs. Par exemple, les algues libèrent des acides qui interagissent avec le carbonate de calcium. Les champignons produisent des acides organiques qui forment, avec le calcium, le fer ou le potassium, des sels solubles qui provoquent des efflorescences salines. Les lichens se développent plutôt à l'extérieur des édifices.

Les restaurateurs, couramment en contact avec des sels cristallisés à la surface des peintures, peuvent identifier ces sels. La méthode consiste à prélever une efflorescence saline et à la dissoudre dans de l'eau déminéralisée. L'identification se fait avec des bandes test MERK qui, par changement de couleur, mettent en évidence la présence d'une famille de sel (nitrates…).

L'identification des sels peut également se faire par chromatographie ionique.

Types d'altérations des peintures murales en partie dues aux sels

La surface de la paroi qui reçoit la couche picturale se trouve toujours dans des conditions d'instabilité car le milieu ambiant varie continuellement. Il existe différents types de sels et ils n'ont pas tous les mêmes effets sur les matériaux et sur la conservation des peintures murales. Les sels qui s'avèrent les plus nocifs pour les peintures murales semblent être les sulfates de sodium, de potassium, de magnésium et de calcium. Les carbonates de calcium forment des incrustations très dures (Mora et Philippot, 1977).

- *Desquamations*

Une desquamation est un décollement de l'enduit peint du mur qui provoque la chute des décors. On assiste à une desquamation quand les sels précipitent au sein du matériau sous la surface.

- *Voile blanc opaque*

Le sulfate de calcium semble être à l'origine de ces voiles blancs qui recouvrent en surface les peintures murales.

Les nitrates (Na, K et Ca) sont des sels solubles qui peuvent aussi former des efflorescences (Mora et Philippot, 1977).
Nous savons que l'humidité est le principal responsable des altérations des peintures murales. Par exemple, si l'air de la chapelle est asséché, l'humidité contenue dans le mur s'évapore et les sels qu'elle véhicule à l'état dissous cristallisent à la surface du mur qui porte les peintures et les recouvrent d'un voile blanc (SFIIC, 2001, chap.21).

Dans l'église de Vals, en Ariège, les restaurateurs (Morin, 1998) ont constaté ce type de phénomène d'assèchement : les carbonates dissous par l'humidité de condensation ont cristallisé à la surface de la couche picturale et formé un voile de calcite. Ces phénomènes de condensation et d'assèchement se produisent selon les saisons et selon les courants d'air.
Paradoxalement, ce voile peut dans certains cas permettre de conserver les peintures murales. A Vals, le voile de calcite a emprisonné la couche picturale ce qui a permis de fixer les décors (Morin, 1998).

Changement de couleur de certains pigments

Les peintures murales restent des ensembles fragiles et sensibles aux agents extérieurs. Elles font partie intégrante du bâtiment qui les abrite et subissent des problèmes de dégradation liées ou non à l'édifice. Il existe plusieurs causes d'altérations des peintures : naturelles (lumière, température et humidité) ou anthropiques (pollution atmosphérique, restaurations mal conduites).

La lumière naturelle ou artificielle peut avoir des effets néfastes pour la conservation des peintures. La lumière fait pâlir les teintes. Les restes de peintures murales qui arrivent jusqu'à nous apparaissent aujourd'hui comme des « fantômes décolorés » (Gaborit, 2002). L'éclairage artificiel de peintures, par exemple dans une église, s'il est mal orienté et trop près des décors assèche les enduits et risque de causer des desquamations de pans entiers de peinture murale. Il en est de même pour les rayons du soleil. Une fenêtre trop proche d'un décor mural et orientée vers le sud, par exemple, laisse passer trop de lumière et de chaleur qui vont, au fil du temps, assécher totalement l'enduit et, à long terme, provoquer la tombée des peintures. On pense que c'est ce qu'il s'est passé dans la chapelle de Moissac, où toutes les peintures du mur sud sont tombées. Ici, on peut rajouter également la circulation de l'air provenant de l'ouverture dans le mur ouest qui aurait entraîné l'assèchement du mur.

La température est liée au problème de la lumière, des expositions des décors et des ouvertures faites et souvent remaniées (fenêtres, portes…) dans les édifices. L'air circule et véhicule par convection la chaleur ou le froid. On observe des altérations de pigments, de liants ou d'enduit qui peuvent modifier la couleur d'origine.

La principale cause de dégradation des peintures murales reste l'humidité qui peut entraîner une réaction chimique modifiant la composition du pigment et sa couleur. L'humidité peut venir de la pièce (peu chauffée au Moyen-âge, fort taux d'humidité), des fondations de l'édifice, de problèmes d'infiltrations d'eau (gouttières, fuites…), mais aussi des remontées capillaires des murs qui, en séchant en surface, entraînent des efflorescences salines. La matière colorante devient pulvérulente ou molle et peut se desquamer de son support (Brandi, 1977).

Parmi les changements de couleurs de certains pigments, on peut évoquer l'azurite (carbonate de cuivre bleu) qui se transforme en malachite (carbonate de cuivre vert) (Barbet, in Pact XVII, 1987).
Le cinabre, sulfure de mercure rouge, se transforme en métacinabrite noire du fait d'une modification de la structure cristalline du pigment sous l'effet de l'humidité et peut être de la lumière (Pompéi) (Mora et philippot, 1977).
Elle peut également entraîner la formation de plattnérite (PbO_2), noire, pour les peintures à base de plomb : la céruse ($PbCO_3$), blanc, le massicot (PbO), jaune, le minium (Pb_3O_4), rouge. Cet oxyde, de couleur noire, présente un fort degré d'oxydation, ce qui entraîne le brunissement des pigments sous un fort taux d'humidité et une température élevée.

On peut également évoquer les causes d'altération anthropiques. Elles sont liées à la pollution atmosphérique et surtout au soufre qui s'en dégage. Le soufre peut interagir avec certains pigments tels que la céruse, le minium ou le massicot. Ces pigments sont à base de plomb et interagissent avec le soufre pour donner la galène (PbS). Les pigments deviennent noirs.
Même si tous les édifices renfermant des peintures murales ne sont pas directement affectés par la pollution, certains types d'éclairement au gaz des rues aux XVIIIe et XIXe siècles dégageaient du dioxyde de soufre (SO_2). Ce soufre libéré par l'activité industrielle contribue aussi à l'altération du carbonate de calcium ($CaCO_3$) en gypse ($CaSO_4$).

Les causes de dégradation des peintures murales sont nombreuses et les conséquences parfois tragiques (perte d'une partie des peintures, difficulté à interpréter l'iconographie, noircissement de certaines zones…).
A partir des sites étudiés dans le cadre de ce travail, nous allons voir rapidement quelles sont les principales causes et types de dégradations des peintures, des pigments et des dorures.

II- Etat de conservation des peintures murales étudiées

1. Les peintures (enduits et matières colorantes)

Dans le cadre de cette étude, plus d'une dizaine de sites ont été étudiés. Les édifices dans lesquels sont conservées les peintures murales ont tous une histoire, qui peut expliquer l'état actuel de conservation des décors. Nous allons tenter d'évoquer l'état actuel des peintures, les différentes restaurations subies et de lister les principales causes d'altération de ces décors.

La conservation restauration des différents sites

Saint-Nicolas de Nogaro

Les peintures de l'absidiole nord ont été dégagées de couches plus modernes par Jean-Marc Stouffs en 1998. Elles ont ensuite été nettoyées, consolidées et la couche picturale réintégrée au cours de plusieurs campagnes de restauration jusqu'en 2001.

Les peintures de l'absidiole sud ont été découvertes en 2004 lors d'une campagne de restauration menée par l'atelier d'Autan visant à consolider le décor du XIXe siècle qui recouvrait en partie les peintures médiévales. La présence d'un décor plus ancien obligea l'atelier à ne restaurer que les parties récentes et procéder à la dépose d'un badigeon du XVIIIe siècle qui les recouvrait totalement. En 2006, l'entreprise Eures de Didier Legrand est alors chargée de restaurer le décor roman.

Chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac

Les peintures murales de cette chapelle sont lacunaires, seule la partie nord de la voûte a gardé ses décors. La chapelle a énormément été remaniée depuis le XIIe siècle et les peintures sont conservées dans un environnement instable. Trois campagnes de restauration ont été menées afin, notamment, d'enlever les sels qui cristallisent à la surface des peintures et qui les recouvrent d'un voile blanc opaque. Les problèmes de conservation que pose ce site seront développés plus loin, Partie 4, IV, 3).

Eglise Saint-Jean de Sorde l'Abbaye

Les peintures sont conservées dans l'absidiole sud du chevet de l'église. Elles n'ont pas été restaurées puisqu'elles sont encore sous un badigeon du XIXe ou XXe siècle. Mais les analyses ont montré le doute sur leur ancienneté. Cette église souffre de l'humidité et le bas des murs est rongé par les remontées d'eau. La partie basse de l'absidiole est dégradé et les peintures se desquament fortement. Les remontées capillaires et un fort taux d'humidité relative semblent être à l'origine de la perte des décors (fig. 353).

Ancien couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte Marie

Le bloc peint et doré, découvert lors de fouilles en 1997, s'intègre dans le cadre d'une réhabilitation des bâtiments de l'ancien couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte-Marie (actuellement

un collège). Il a été utilisé en remploi dans un caveau plus récent. Il est actuellement conservé au Service Régional de l'Archéologie, à la DRAC Aquitaine (Bordeaux). Les couches picturales ont été consolidées. La perte des couleurs peuvent s'expliquer par le remploi du bloc comme pierre de caveau (fig. 351).

Cathédrale Saint-André de Bordeaux

Les interventions sur les peintures de la chapelle Sainte-Anne de la cathédrale de Bordeaux ont été réalisées par la conservatrice-restauratrice Rosalie Godin. Elles se sont faites en plusieurs étapes.

Ces peintures ont été complètement mises au jour en 1997 et ont fait l'objet d'une restauration en 2000 sous la direction de Michel Goutal, architecte en chef des Monuments Historiques (Araguas, Dubau, 2001). A cette occasion, huit prélèvements microscopiques de la couche picturale ont été effectués par la restauratrice.

Un constat de l'état de conservation de ces peintures a été réalisé dans le but d'évaluer l'étendue des dégradations. En surface, des altérations telles que des poussières noires et grasses ainsi que des efflorescences blanches ou encore des zones de blanchiment ont été observées. De plus, d'anciennes interventions de colmatage des lacunes d'enduit avec du plâtre et du mortier très dur, peut-être du ciment, ont été relevées. Un système d'accrochage en fer forgé scellé au ciment a endommagé les enduits peints et a été retiré. Les peintures ont été dégagées de badigeons successifs qui les recouvrent par simple clivage au bistouri. Elles ont ensuite été nettoyées au moyen d'application de compresses d'ouate de cellulose imbibées d'eau et d'éthanol. Par la suite, les couches préparatoires et picturales ont été consolidées en renforçant leur cohésion. Quant aux décollements d'enduit, ils ont été traités par injection d'un coulis ou mélange aqueux composé de chaux grasse et de chamotte finement tamisée.

La deuxième phase de la restauration a consisté en la présentation esthétique des peintures murales. En effet, les lacunes d'enduit, de joints et de la surface de la maçonnerie ont été comblées par l'application d'un mortier de chaux grasse ainsi que de sables lavés et tamisés (fig. 352). Ces derniers ont été choisis en fonction de la couleur et de l'aspect souhaités pour le résultat final. En ce qui concerne la peinture funéraire, elle a été réintégrée de façon dite minimaliste, c'est-à-dire sans reconstituer les formes mais en essayant, malgré tout, de redonner une meilleure lecture globale de l'image. Ceci a été réalisé en appliquant des petits points et des aplats d'aquarelle très diluée d'une valeur plus claire que l'original. Cette opération respecte donc le principe de réversibilité par l'utilisation de ces matériaux. Les lacunes plus vastes ont, quant à elles, été traitées avec un badigeon de chaux grasse déposé sur le mortier de colmatage. Une coloration à l'aquarelle très diluée a également été appliquée dans le but de retrouver le découpage et l'organisation de la composition des différentes scènes. Enfin, un badigeon de chaux grasse, coloré et très dilué, a été appliqué sur les maçonneries dépourvues de décor peint. Il respecte les aspérités superficielles et la couleur des pierres de taille.

Cathédrale Saint-Etienne de Cahors

Portail occidental

Les restes de polychromies du portail occidental de la cathédrale ont été découverts derrière un linteau du XVIIe siècle. Les feuilles métalliques sont altérées et ont noirci. Les polychromies sont

aujourd'hui fantomatiques et l'exposition directe aux conditions climatiques extérieures a favorisé la perte des couleurs. Ces décors n'ont jamais été restaurés. Aujourd'hui, seules quelques pierres du linteau ont été dégagées et une partie des dorures a été mise au jour.

Chapelle du Sacré-Cœur

Les restes du XVe siècle sont aujourd'hui restreints et disséminés parmi des peintures du XVIIe siècle et un retable doré à la feuille déposé au fond de la chapelle. C'est sans doute à l'occasion ou à la suite de cette installation que l'on a procédé à l'obturation des quatre grandes niches médiévales afin de présenter un nouveau cycle peint consacré à la vie de Marie : l'Annonciation, la Visitation, l'Adoration des Bergers et la Présentation au temple.

Les fines parois sur lesquelles sont peints les quatre panneaux de la fin du XVIIe siècle ont été partiellement sondées en 1980 et plus récemment afin de déterminer le contenu de l'intérieur des niches. Des vestiges d'une scène du XVe siècle ont été révélés par l'observation notamment grâce à une micro caméra même si le badigeon blanc qui les recouvrait a limité l'investigation.

En l'état actuel, il est difficile d'évoquer l'état de conservation des peintures médiévales des cadres. La dépose des peintures du XVIIe siècle, même si elle a été évoquée, est trop risquée et n'est plus d'actualité aujourd'hui.

Les seules traces des décors médiévaux sont les cadres sculptés des peintures. Des fleurs-de-lys et soleils sont sculptés et dorés. Les analyses ont montré que les dorures ont été reprises plusieurs fois puisque l'on note la superposition de feuilles d'or et couches rouges préparatoires (fig. 354).

En ce qui concerne le bas relief de la Vierge de l'Annonciation, les têtes des personnages ont été bûchées, les couleurs sont fades et l'on a perdu la totalité des aspects métalliques (fig. 355).

L'histoire et les remaniements par des architectes peu scrupuleux a entrainé la perte d'un certain nombre de décors, comme les restes de brocarts appliqués sur le mur Est, sous le badigeon blanc du XIXe siècle.

Eglise Saint-Sauveur de Saint-Macaire

Ces peintures ont subi une première « restauration » en 1825, par un peintre verrier bordelais dénommé « Sandré ». Ce dernier a signé son ouvrage sur la voûte de la croisée du transept de la mention « Restauré en 1825, Sandré fils, Bordeaux » dans un cartouche.

C'est la municipalité de la ville de Saint-Macaire qui fut à l'origine de ces travaux de réfection dans toute l'église, en plus de repeindre les peintures murales de la croisée du transept et du chevet. L'ampleur de la tâche à réaliser, dans un temps très court, couplée à la formation de Sandré, de peintre décorateur, peut expliquer les maladresses d'exécution. Ses traits, rehauts et aplats de couleurs donnent un caractère caricatural et grossier aux personnages concernés. Les contemporains de l'époque ont critiqué son non respect des couleurs d'origine même s'il semble qu'il ait respecté l'iconographie générale des peintures.

En 1997, Michelle Gaborit effectue des investigations et des sondages sur ces peintures. En 2007, Rosalie Godin, restauratrice est chargée de leur conservation restauration. Elle étudie les repeints de Sandré afin d'en évaluer l'ampleur et dégage une partie des peintures médiévales.

Sandré a employé une peinture épaisse, mate et couvrante qui est pulvérulente et qui s'écaille facilement. Il pourrait s'agir d'une peinture à la détrempe (Branzakova, 2008).

Dans ce cas, les restaurations du XIXe siècle ont accéléré le processus de dégradation et rendu difficile la lecture des peintures murales médiévales.

Retable de l'église d'Audignon

Ce retable a subi de nombreux repeints (bleu de smalt identifié) et une restauration en 1989. Le retable du XVe siècle a été découvert derrière un retable du XVIIIe siècle dans les années 1960 par l'abbé de l'époque. Les peintures étaient dans un mauvais état, couvertes de moisissures. De nombreuses mutilations de la frise médiane sont visibles et la statue de la Madone a disparu de son socle, dans la loggia séparant le retable en deux. Les moisissures peuvent s'expliquer par l'humidité de l'église et son emplacement pendant près de deux siècles derrière un autre retable de bois. Le microclimat du retable de pierre a du être modifié, privé d'air et de lumière. Ce cloisonnement a provoqué le développement de l'humidité, à l'origine du développement de moisissures. De plus, le foin qui a servi à colmater les espaces entre l'ancien et le nouveau retable a du pourrir et accentuer la dégradation des peintures.

Oratoire du château de Meyrals

Ces peintures ont fait l'objet de deux campagnes de restauration, car les dégradations étaient importantes et nombreuses : efflorescences salines, manque de cohésion et d'adhérence des enduits, fissures, lacunes et abrasions. La desquamation de la couche picturale et des zones du dessin préparatoire était avancée et le risque de perdre de nombreux éléments du décor était grand.

La première restauration menée par Rosalie Godin (1994 à 1999) a consisté à consolider les enduits et les couches picturales ainsi qu'à nettoyer la surface des peintures. Les analyses réalisées par la société « Pictoscopie », par « Serma technologie » et par le « laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) [92] ont permis de mettre en évidence l'utilisation de nombreux liants, notamment de résine, huile ou cire, mélangés ou non.

La seconde (2000) a principalement consisté à réintégrer les pigments selon la technique du pointillisme et du *tratteggio*.

Les interventions de restauration peuvent expliquer nos résultats ou les observations de certains échantillons qui paraissent englués dans un liant ou produit d'altération.

Ce château privé est habité et situé sur les hauteurs, mais il reste enclavé dans une vallée de la Dordogne. La pièce est humide et froide. Un chauffage est présent et l'on peut imaginer qu'il fonctionne pendant l'hiver. Ces changements de température doivent jouer sur le taux d'hygrométrie et provoquer des assèchements et humidifications des enduits, difficilement appréciables par les peintures. A terme ces variations expliquent le décollement des enduits et les cristallisations salines observés.

Chapelle Saint-Exupère de Blagnac

Ces peintures murales semblent avoir souffert de nombreuses interventions architecturales ou picturales. Belhomme (Belhomme, 1835) nous dit qu'elles ont souffert de la démolition de la nef et des nombreux badigeons qui les ont recouvertes. Le sol a été rabaissé d'un mètre à la fin du XIXe siècle pour retrouver le soi-disant niveau du sol médiéval. Les modifications architecturales, vécues comme un véritable traumatisme, ont modifié le microclimat de conservation des peintures. Françoise Tollon a montré que les variations thermo-hygrométriques sont trop importantes, en particulier le taux d'humidité relative dont les variations atteignent 20%. Ces instabilités de l'environnement expliquent les cristallisations salines, le décollement des enduits, les boursouflures des couches picturales et la

[92] Pictoscopie de Poitiers, « Serma technologie » de Pessac (laboratoire d'analyses industrielles), Paris (rapport LRMH n°1009A).

fragilisation des enduits (fig. 356). Les conditions de conservation sont aujourd'hui contrôlées et de nombreux travaux visant à stabiliser le milieu ont été effectués. On peut souligner ce réel effort de conservation à tout point de vue.

Les « restaurations » ont également été nombreuses et toutes n'ont peut être pas respecté le dessin initial. Trois restaurations ont eu lieu avant celle, très importante, réalisée par Benezet à la fin du XIXe siècle. Vers 1835, un dessinateur en charge des relevés des peintures, aurait accentué les contours des personnages. En 1864, Pierre Denis, professeur aux Beaux-Arts de Toulouse, retouche les peintures de manière peu adaptée. L'abbé Alzieu, en 1870 efface les cinq dernières inscriptions et les remplace par ses propres textes. Malheureusement, ces interventions sont mal documentées et il est difficile de faire la part de chacun dans ces repeints. En 1886, l'abbé Massot entreprend la restauration de ces peintures en espérant les sauver. Le peintre Benezet est chargé de cette mission. Il aurait utilisé des couleurs à base d'eau de chaux ce qui explique peut-être le côté terne des peintures actuellement. Benezet a créé les quatre scènes du mur Est, afin de remplacer les originales, entièrement détruites au XVIIIe siècle lors de la réalisation d'un autel.

Même si les interventions ont été nombreuses, il est aujourd'hui difficile de faire la part des choses et de dissocier la peinture d'origine des repeints, hormis les quatre panneaux de l'Est. Les matériaux employés ne sont peut-être pas tous adaptés à de bonnes conditions de conservation mais ces interventions ont certainement contribué à la sauvegarde des peintures murales de la chapelle Saint-Exupère de Blagnac.

En 2003, Françoise Tollon entreprend une campagne de restauration, de nettoyage, de consolidation et de conservation curative des décors (élimination des sels cristallisés à la surface, consolidation des mortiers et refixage des soulèvements des couches picturales). Les interventions antérieures ont laissé leur marque, les modifications architecturales ont été nombreuses, un feu a ravagé également tout l'édifice et les conséquences sur leur conservation sont non négligeables. Ces peintures sont aujourd'hui conservées et stabilisées derrière une paroi vitrée avec un système d'aération modulable.

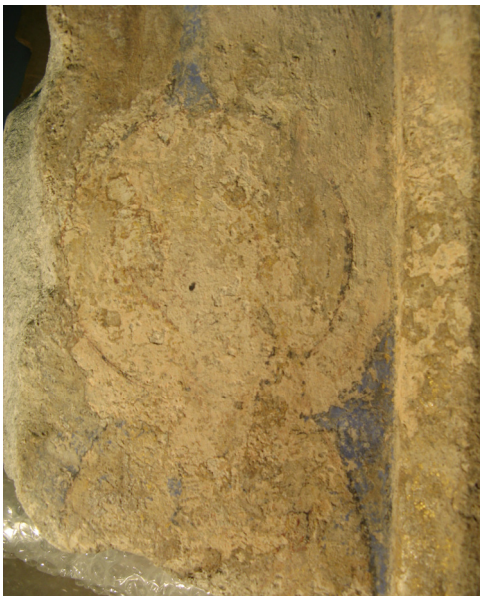


Figure 351 : Perte des couches picturales qui peut s'expliquer par l'histoire de ce bloc du couvent des Cordeliers d'Oloron Sainte-Marie qui a été réemployé pour constituer une pierre d'un caveau. On ne distingue que les principaux traits des personnages.



Figure 352 : Perte de certains motifs floraux (certainement métalliques) qui parsèment le fond de cette scène des peintures funéraires d'Arnaud Puylehaut, cathédrale Saint-André de Bordeaux. Dans le bas de l'image la lacune a été comblée par un enduit neutre.

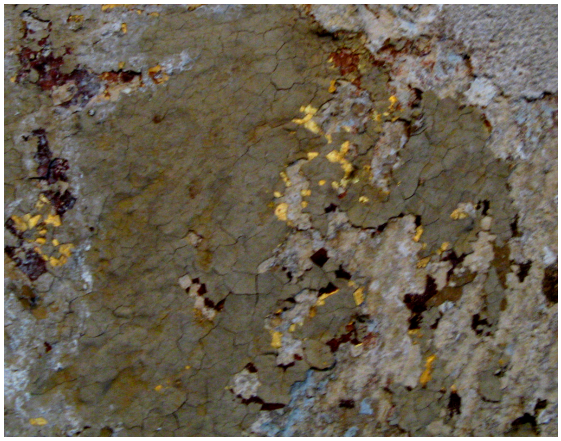


Figure 353 : Exemple de desquamation, sur les peintures de l'absidiole sud de Sorde l'Abbaye, du support au badigeon XIXe provoquant la perte des couches picturales et dorures plus anciennes.



Figure 354 : Perte de peintures et reflets métalliques des motifs en demi-soleil sur le bas-relief du Couronnement de la Vierge de la chapelle du Sacré-Cœur de la cathédrale de Cahors.



Figure 355 : Aile d'un ange du Couronnement de la Vierge dans la cathédrale de Cahors. La feuille d'argent s'est altérée et est devenue noire. La perte de la feuille métallique laisse apparaitre le bol jaune.



Figure 356 : Les variations thermo-hygrométriques ont entrainé la fragilisation des enduits et la cristallisation de sels en surface. Les conséquences sont encore visibles sur départ des voûtes de la chapelle Saint-Exupère de Blagnac.

Causes et conséquences

A travers ces différents sites, les dégradations, voire la perte des décors, peuvent s'expliquer.

Un certain nombre de sites a subi des **modifications architecturales** qui ont perturbé leur environnement climatique. L'ouverture ou la fermeture de portes ou fenêtres a créé une circulation d'air qui a pu assécher des enduits et provoquer la perte de décors (Moissac). La lumière a également été modifiée et a pu agir sur la décoloration de certains pigments. Certains édifices ont été complètement remodelé ou détruits et des restes de polychromies sont réapparus lors de fouilles (ancien couvent d'Oloron Sainte-Marie). Enfin, beaucoup d'édifices ont vu leur fonction originelle évoluer : les chapelles ont souvent été employées pour le stockage de denrées ou d'animaux. Certaines ont été réhabilitées et « sauvegardées » dans un nouvel édifice ayant une toute autre fonction (chapelle de Blagnac transformée en théâtre…).

Les églises et les châteaux sont des lieux froids et humides mais parfois leur **microclimat** est perturbé par le chauffage lors des messes, dans les églises, ou par les occupants des châteaux privés afin de se chauffer l'hiver. Les enduits réagissent à ces variations thermo-hygrométriques qui sont parfois violents. On constate ainsi la cristallisation de sels en surface des peintures (chapelle de Moissac, chapelle du Sacré-Cœur de la cathédrale de Cahors…) qui les recouvrent d'un voile blanc opaque, empêchant toute lisibilité de l'œuvre.

Un cas plus grave, sont les décollements des enduits ou des couches picturales qui peuvent provoquer la perte totale ou partielle des peintures (Moissac, Blagnac, Sorde). Si les peintures ont résisté, on observe des boursoufflures, des desquamations importantes et si des mesures de conservation ne sont pas prises rapidement, on perdra les décors.

De nombreuses peintures étudiées sont lacunaires et cela rend difficile l'interprétation iconographique. Les couches pigmentées se délitent au fur et à mesure et les peintures apparaissent très fades aujourd'hui (bloc d'Oloron Sainte-Marie).

Parfois, de mauvaises conditions de conservation engendrent **l'altération de pigments**. Les enduits de peintures notamment, souvent réalisés avec de la calcite, se transforment en gypse. L'azurite, souvent employée pour réaliser les fonds bleu des peintures, devient verte et s'altère en atacamite ou en composés cuivreux (Cahors, cathédrale Saint-André de Bordeaux).

D'autres cas exceptionnels nuisent considérablement à la conservation des peintures, il s'agit d'**incendies** qui ont ravagé une partie de l'édifice ou les peintures elles-mêmes (Cadillac, Blagnac). L'eau employée à son extinction va imbiber les murs et va accélérer la perte des décors si aucune mesure de conservation n'est rapidement mise en place.

Beaucoup de sites ont également été **badigeonnés**, selon les goûts des époques. Dans certains cas, on peut considérer que ces badigeons constituent une couche de protection aux peintures qui restent isolées des conditions extérieures. La découverte de ces peintures, fortuite ou voulue, engendre également de nombreux dégâts, notamment si ce n'est pas fait dans de bonnes conditions, en s'assurant de l'adhérence des enduits peints au mur (Chapelle Sainte-Anne, cathédrale de Bordeaux, Eglise de Nogaro). La composition de certains badigeons du XIXe siècle (sulfate de baryum) directement en contact avec les peintures médiévales peut expliquer la dégradation des couches anciennes.

Enfin, tous les sites ont été **restaurés**, souvent à maintes reprises depuis le XIXe siècle. Malheureusement, les restaurateurs n'avait pas tous le même professionnalisme et leurs traitements ont, dans certains cas, favorisé l'altération des peintures anciennes et rendu difficile leur compréhension (Saint-Macaire, retable d'Audignon).

Avec ce panel de sites, l'état actuel de conservation des peintures se comprend et s'explique par de nombreux paramètres qu'il faut considérer lorsqu'une restauration est programmée. Les causes de dégradation sont nombreuses et sont à la fois liées à l'édifice, aux matériaux et aux interventions postérieures.

Après s'être intéressé à l'état de conservation général des peintures qui ont des dorures, nous allons nous focaliser plus précisément sur l'altération de ces décors.

2. Les dorures

Les dorures qui ornaient les peintures murales médiévales, appliquées à sec, à l'aide d'un liant organique, explique leur fragilité et leur mauvaise conservation. La plupart du temps, la feuille métallique a disparu. L'observation de l'aspect des couches sous-jacentes à la feuille métallique peut nous orienter. Souvent, cette couche colorée, mêlée à un liant organique sert de couche adhésive à la feuille de métal. Elle est souvent rouge ou jaune (ocres rouge, jaune). Elle est épaisse et « grasse ». Elle contient souvent du plomb qui sert de siccatif, sous forme de pigment (litharge, minium ou blanc de plomb). Parfois, on devine des restes de feuille d'or ou des zones noires, granuleuses, épaisses qui suggèrent l'altération d'une ancienne dorure. Notamment pour les feuilles d'argent ou d'étain, l'aspect est noir ou gris, comme de la suie, et épais.

Les causes de la perte des dorures sont nombreuses et liées à l'état de conservation de l'édifice (conditions thermo-hygrométriques, lumière, micro-organismes, pollution). On en compte principalement deux :

- les causes physiques (cristallisations salines qui entrainent la desquamation des couches picturales et des feuilles métalliques)
- les causes chimiques (le liant organique se dégrade et perd ses propriétés adhésives ; le métal, notamment l'argent, s'altère, noircit…). Ce sont les causes que nous souhaitons illustrer ici par quelques exemples.

Les mesures thermo-hygrométriques réalisées dans la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac, à l'aide de capteurs, ont expliqué la cristallisation des sels en surface et sont des indices pour expliquer la perte des dorures à la feuille d'étain. Les enduits subissent des phases d'humidification et de séchage au fil du temps, de la température extérieure, des entrées et sorties dans les pièces où sont conservées ces peintures… (Mounier, 2006). Les restaurations sont aussi des causes d'altération des dorures.

Les dorures réalisées selon la technique de la détrempe sont plus fragiles. Les colles employées, représentent un milieu nutritif très favorable au développement des micro-organismes. Les colles protéiniques sont également moins résistantes aux intempéries que les huiles. Avec la chaleur et la lumière, la réticulation des huiles induit un durcissement des couches. Celles contenant le liant lipidique ont tendance à jaunir.

Les feuilles de métal sont également sensibles aux conditions de conservation. En règle générale, l'or évolue peu, excepté un simple ternissement de la surface. L'étain et l'argent sont beaucoup plus sensibles. Ils perdent leur aspect métallique pour former une couche grise ou noire. L'argent, en particulier, s'altère très rapidement en présence de soufre, en contact avec l'air pollué.

Afin de comprendre le mécanisme d'altération, des recréations de dorures selon les recettes anciennes de l'époque romane ont été réalisées. Les altérations ont été reproduites en faisant subir des vieillissements accélérés aux échantillons.
Par ailleurs, l'étude expérimentale menée sur la dégradation des liants et leur impact sur leur fluorescence sous UV a permis de les identifier et de détecter *in situ* la présence de dorures anciennes.

- **Perte partielle ou totale des dorures**

Sur certains sites, la dorure est inexistante, du moins, invisible à l'œil nu. Il ne reste que la couche pigmentée, mêlée au liant organique qui assurait la tenue de la feuille métallique. Les zones de dorure peuvent cependant être détectées grâce à la fluorescence du liant employé pour la dorure ou par l'examen de la surface qui présente un aspect différent des peintures, souvent une couche épaisse. La couche sous-jacente est souvent jaune ou rouge lorsque nous sommes en présence d'une dorure à la feuille d'or ou gris blanc pour une ancienne dorure à la feuille d'étain.

Dans la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac (XIIe siècle, Tarn-et-Garonne), les zones anciennement dorées sont localisées sur les auréoles du Christ et d'un des symboles évangélistes. La feuille métallique a complètement disparu, la couche colorée est très abimée et l'on constate une perte de matière importante. Une couche blanc gris est appliquée sur une couche jaune. L'aspect est assez épais, et dans cette zone, seules subsistent ces auréoles, ce qui indique qu'elles n'ont pas été appliquées selon la simple technique de la fresque mais à l'aide d'un liant. L'identification de cette huile, menée par IRTF, montre qu'il s'agit d'une huile mélangée à du blanc de plomb pour obtenir une mixtion permettant de coller une feuille d'étain. Une couche d'ocre jaune est appliquée directement sur le mur et sert de support.

Cette perte totale de la feuille métallique s'explique par les conditions de conservation. Les variations d'humidité et de température entraine la fragilité des enduits et désolidarise les dorures de leur support. De plus, la cristallisation des sels solubles se concentre dans la couche sous-jacente à la feuille métallique. Les oxalates notamment, cristallisent dans la couche où le liant est présent ce qui explique, à terme, la perte du métal (Lluveras *et al*., 2008).

- **Altération des feuilles métalliques**

Argent :

La dorure à la feuille d'argent est toujours très mal conservée, elle supporte mal l'humidité. Il est très rare de trouver encore l'éclat de ce métal. La plupart du temps, les zones argentées sont devenues noires, épaisses et craquelées (fig. 358). C'est la localisation de ces zones noires qui indiquent la possibilité d'être en présence d'une dorure. L'argent s'altère principalement en présence d'hydrogène sulfuré, un gaz acide contenant du soufre, naturellement présent dans le pétrole, le gaz naturel…, dans l'atmosphère. Il forme un sulfure d'argent (Ag_2S) et devient noir assez rapidement. Ce

phénomène est accéléré par la température, l'humidité relative et la présence d'oxygène (Degrigny *et al.,* 1996). Le chlore est toujours associé à l'argent dans nos résultats pour former du chlorure d'argent (AgCl). Il se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le chlorure d'argent réagit en présence de lumière en noircissant (photosensible). Ce composé est à la base de la photographie argentique[93]. Le chlore peut venir de sels qui cristallisent par de mauvaises conditions de conservation ou par des traitements de restauration non adaptés (Duran *et al.,* 2008). Pour pallier au noircissement de l'argent, une couche de vernis est souvent appliquée mais elle aussi, avec le temps, ne joue plus son rôle protecteur (Martin *et al.*, 1998).

- Ce type d'altération est présent sur les peintures funéraires de la chapelle Sainte-Anne de la cathédrale Saint-André de Bordeaux (XIVe siècle, Gironde). *In situ*, on observe des zones noires sur les rayons du soleil car l'argent est altéré en sulfure d'argent noir. Sur la couronne de la Vierge, seule la couche de mixtion subsiste. C'est grâce à la fluorescence sous UV du liant que notre échantillonnage a été orienté et a permis d'identifier de la dorure. Ce métal a été identifié sur les rayons du soleil et sur la couronne de la Vierge dans le registre inférieur des peintures. L'argent est appliqué sur une couche orangée de minium et ocre rouge, sur de la calcite. Les feuilles métalliques ont été collées à l'aide d'un liant lipidique.
- Sur les peintures de l'église Saint-Sauveur de Saint-Macaire (XIVe, Gironde), des restes d'une feuille d'argent ont été localisés sur le glaive que tient le Dieu de l'Apocalypse dans sa bouche. Elle était pourtant invisible à l'œil nu, puisque seule une couche grise peut être observée. La feuille d'argent est collée à l'huile sur une couche d'ocre rouge mêlée à du blanc de plomb sur une couche blanche de calcite et blanc de plomb.
- La même chose est visible sur les polychromies du bas et haut relief de la chapelle profonde de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors (XVe, Lot). Les ailes des anges apparaissent aujourd'hui altérées, noircies. L'analyse a permis de mettre en évidence l'existence d'une dorure à la feuille d'argent sur ces ailes, sur fond jaune et rouge. La feuille d'argent a été collée grâce à une couche de mixtion à l'huile sur diverses couches jaune et orange de minium, ocres et cinabre.

Etain :

Le problème du noircissement se pose également pour les dorures à la feuille d'étain. Elle aussi a tendance à noircir et à perdre son éclat. Sur les feuilles retrouvées à ce jour et qui ont pu être étudiées, on a observé des résidus gris d'altérations avec une surface très granuleuse. Par l'aspect, en comparaison avec la peinture qui accueille la dorure, on peut émettre l'hypothèse de l'existence d'une ancienne dorure à la feuille d'étain. L'effet de surface est différent, les couches plus épaisses, plus « grasses ».

- A la cathédrale Saint-André de Bordeaux, sur des étoiles noires qui parsèment le fond des décors, de l'étain est présent sur une sous couche verte composée d'un pigment au cuivre. L'étain s'est oxydé et s'est transformé en romarchite (Sn0). Cette oxydation se produit naturellement lorsqu'il est exposé à l'air. Ce phénomène peut être accéléré à cause du liant lipidique (de la mixtion) qui sert d'adhésif au métal (Duran *et al*., 2008). L'oxydation de l'huile qui entraine son séchage au cours du temps peut favoriser l'oxydation du métal.
- Sur le portail de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors (XIIIe, Lot), d'anciennes dorures ont été mises au jour derrière un linteau posé au XVIIe sur le portail de la façade occidentale de la cathédrale : figures peintes, auréoles dorées, instruments de musique. Sous le linteau, les fleurettes et les fleurs-de-

[93] http://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_d'argent

lys présentent des restes métalliques identifiés comme de l'étain. Les couches picturales sont fines et très effacées par endroits. Les décors floraux présentent une couche gris noir à la surface sur une sous-couche rouge pour les fleurettes ou bleue pour les fleurs-de-lys. La couche noire représente ce qui reste d'une feuille d'étain qui s'est altérée. Cette feuille métallique est collée à l'aide d'un liant lipidique (révélé par IRTF) sur une couche d'azurite, de blanc de plomb ou une couche préparatoire de blanc de plomb et ocre jaune pour la fleur-de-lys (fig. 359). L'étain des fleurettes hexalobes, adhérait grâce à une huile mélangée à du cinabre, sur une couche de blanc de plomb (Mounier *et al*., 2009).

- Sur le retable de l'église d'Audignon (XVe, Landes), de l'étain a également été identifié sur des zones noires (vitraux, clés, armure). Les feuilles d'étain sont posées sur une couche de minium.
- Dans la chapelle profonde de la cathédrale de Cahors, sur le Couronnement de la Vierge, la frise du bas présente des petits motifs d' « yeux » ou des soleils en relief, noirs. Les analyses ont montré que la feuille d'étain a été employée sur une épaisse couche de cire afin de modeler le motif en volume. Le métal s'est altéré et a noirci.
- Sur les peintures murales de la chapelle Saint-Exupère de Blagnac, la technique employée est celle du brocart appliqué afin d'imiter la texture et le modelé des vêtements des évêques. La feuille d'étain, qui sert de support à la feuille d'or et des couches de liants et pigments, s'est également altérée. De l'hydro-romarchite a été identifié sur la plupart des zones où cette technique est utilisée.

L'identification de la dorure et de sa technique à l'œil nu est rendue très difficile tellement les couches métalliques sont fines et altérées. Notamment dans le cas de superposition de feuilles métalliques comme la technique du zwischgold où la feuille d'argent est battue avec la feuille d'or jusqu'à l'obtention d'une feuille très fine, la face dorée étant visible. La feuille d'argent est souvent retrouvée altérée en sulfure d'argent et il est souvent difficile de dire s'il s'agit de zwischgold ou d'un alliage (Colinart, 1993).

- Dans l'oratoire du château La Roque de Meyrals (XVIe, Dordogne), d'autres traces de métal devenues noires, sont visibles sur des restes d'étoiles qui parsèment le fond des scènes de la voûte et sur la broche de la robe de l'ange. La plupart du temps, les étoiles sont tombées, on n'observe que leur fantôme blanc, leur dessin qui indique leur emplacement. Les prélèvements ont montré la présence d'une technique qui s'apparente au zwischgold (une feuille d'argent collée sur une feuille d'étain plus épaisse (fig. 360)). Mais l'aspect général est une étoile noire. A la surface, de l'or a été détecté sans pouvoir dire s'il s'agit d'une feuille métallique ou d'une peinture à l'or. Pour donner du relief à l'étoile, une couche épaisse de cire permet de donner un effet « bombé », de la consistance au motif.

Or

La feuille d'**or** subit peu d'altération. Elle peut s'user et perdre de l'épaisseur mais elle ne peut disparaître complètement, surtout si elle est pure. En revanche, la feuille d'or de 12 carats, qui est donc mélangée pour moitié avec de l'argent, noircit à cause de ce dernier, comme nous l'avons vu plus haut. En général, si la dorure n'a pas disparu, la feuille d'or est assez bien conservée même si elle peut avoir terni. A la Cathédrale Saint-André de Bordeaux, sur les boutons de rose disposés au bout des rayons du soleil représentant la gloire de Dieu, une feuille d'or est employée. Elle est collée sur une couche de blanc de plomb, elle-même sur une couche de fond de cinabre et ocre rouge.

Des expérimentations de vieillissements accélérés thermo-hygrométriques et à la lumière réalisés sur des recréations de dorures selon les techniques anciennes montrent que la feuille d'or perd légèrement de son éclat. C'est à la technique à la détrempe que la feuille d'or semble subir le plus d'altération. On observe principalement une rétractation et un réseau de craquelures qui s'est formé à la surface. Parfois, de la matière est perdue puisque la couche picturale sous-jacente à la feuille d'or, mêlée au liant protéinique, se desquame et emporte avec elle l'or. In situ, si l'on perd une feuille d'or

cela peut s'expliquer par les conditions climatiques, par l'altération de la peinture elle-même, qui subit de violents contrastes thermo hygrométriques.

- Le retable de l'église Sainte-Marie d'Audignon (XVe, Landes) qui ferme l'abside centrale de l'église présente une grande variété de polychromies et dorures. La feuille d'or est bien conservée et visible à de nombreux endroits (auréoles, couronnes, vêtements, bijoux, attributs (clés, armures, ciboire…), pinacles (fig. 357). Le métal a perdu de son brillant et la feuille s'apparente à une couche brun jaune.
- Dans l'oratoire du château La Roque de Meyrals (XVIe, Dordogne), les dorures à l'or sont visibles sur les auréoles. Certaines sont encore très brillantes et d'autres plus ternes. Les feuilles d'or des auréoles sont collées à l'aide d'un liant lipidique sur une couche de mixtion composée d'un pigment au plomb, le minium et le blanc de plomb ou sur de l'ocre jaune. Ce ternissement s'explique certainement par les conditions thermo hygrométriques, des sels ont pu cristalliser à la surface et enlève l'éclat métallique de l'or.

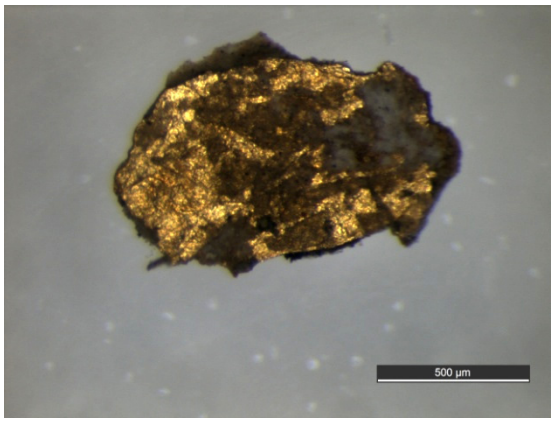


Figure 357 : Prélèvement de la couronne du Roi David du retable d'Audignon (BDX 13506) au microscope optique x50. On voit nettement la feuille d'or brillante et terne par endroits avec des zones de lacunes où la couche sous-jacente est visible.

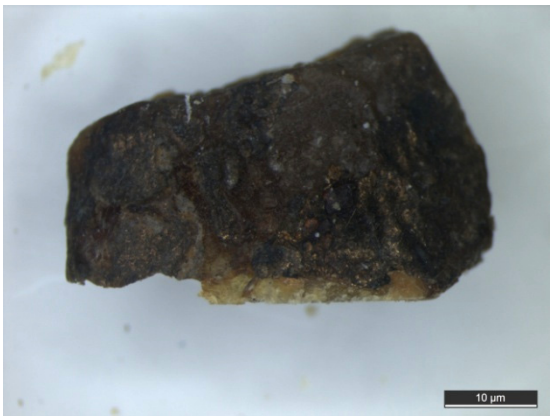


Figure 358 : Prélèvement d'une étoile des peintures murales du château de Meyrals (BDX 13594) au microscope optique x12. A la surface, on voit principalement une couche épaisse, noire mais on devine à la surface des « paillettes » dorées. Une feuille d'or a été posée sur une feuille d'argent, elle-même sur une feuille d'étain.

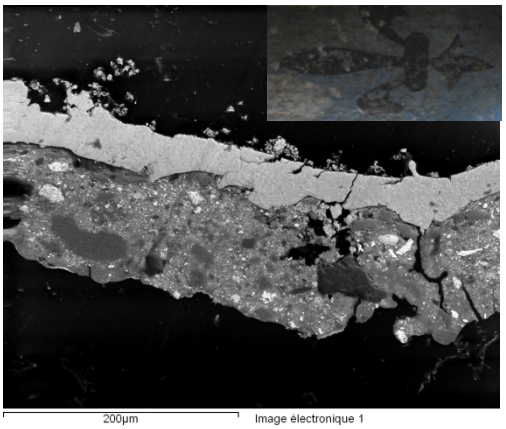


Figure 359 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés (x300) d'un prélèvement réalisé dans une fleur-de-lys (BDX 10111) sur la façade de la cathédrale de Cahors. En gris clair, il s'agit d'une feuille d'étain. Elle est épaisse et bien visible sur coupe stratigraphique alors qu'en réalité, les fleur-de-lys sont noires.

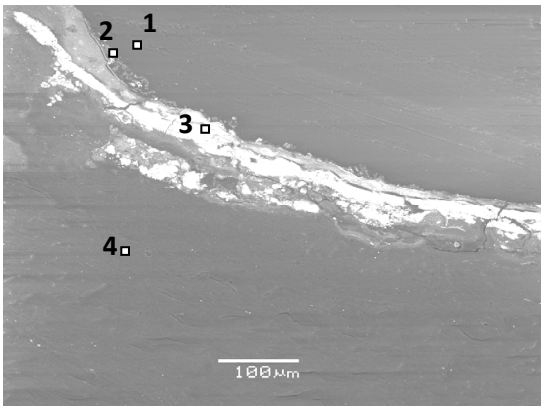


Figure 360 : Image en électrons rétrodiffusés (x190) du prélèvement venant de l'étoile de Meyrals (BDX 13594). On voit ici 4 zones : en 1: la feuille d'argent (1 à 2 µm) altérée en sulfure d'argent, en 2 : une couche adhésive contenant le liant, en 3 : la feuille d'étain (15-20 µm), en 4 : couche de cire avec du plomb.

- **Altération des mixtions (blanc de plomb + liant lipidique)**

Le blanc de plomb trouvé dans les stratigraphies n'est pas altéré[94], contrairement à ce à quoi on pourrait s'attendre. Son emploi est localisé dans une des couches internes de la stratigraphie, il occupe donc une place qui le met à l'abri sous la feuille métallique. C'est pourquoi dans toutes les stratigraphies que nous avons pu observer, il a gardé sa couleur blanche. Malgré tout, on constate souvent la présence de savons métalliques qui se forment en présence de certains pigments (minium, blanc de plomb, vert-de-cuivre, laque rouge) associés à un liant lipidique. Les savons de plomb sont les plus communs. Ils se forment en présence d'un mélange minium / huile de lin par exemple. Des « grumeaux » sont alors observables dans la couche pigmentée et résultent d'une émulsion huile / œuf. La présence de savons métalliques est un bon indicateur de l'emploi d'huile comme liant, qui peut avoir été mélangée à de l'œuf (Spring, Higgitt, 2006).

La résine et la cire, quant à elles, étant des éléments organiques, ont tendance à s'assombrir. La plupart du temps, elles sont bien conservées car elles se situent sous la dorure qui les protège. De plus la résine est résistante car elle est de consistance solide. Les autres matériaux s'altèrent peu, il en est de même pour l'huile de lin qui même lorsqu'elle vieillit, varie très peu de couleur (léger jaunissement). Par contre des études de vieillissements thermo hygrométriques de protéines utilisées dans la technique de la dorure à la détrempe, comme les colles ou la caséine, montrent que ce type de technique favorise la desquamation de la couche sous-jacente à la feuille de métal et engendre une perte de dorure.

En matière de restauration de ces restes de dorures

Bien souvent, la restauration d'une dorure sur peinture murale consiste au nettoyage de la surface afin de lui redonner son brillant. Sur les peintures de chevalet, on procèdera à un allègement des vernis qui donnent un voile jaune aux décors.

Les types d'altération sont nombreux et diffèrent selon les matériaux et métaux employés. Des traitements curatifs sont possibles mais ne doivent pas être pris comme des cas isolés. La dorure forme une partie intégrante de l'œuvre et leur relation si étroite affecte l'approche du restaurateur dans le choix de ses traitements. L'aspect ou la perte d'une dorure altère la vision générale de la peinture tandis que la perte d'une dorure sur un objet ou une chaise ne fera qu'appauvrir son apparence et non sa fonction. Le restaurateur aura la dure tâche de bien choisir ses traitements et sa technique de restauration.

Sur des petites lacunes, de l'or en poudre ou en coquille sera mélangé à du Paraloïd B72 ou à de la gélatine et appliqué. Très souvent, les lacunes sont laissées si la lisibilité de l'œuvre est encore possible. Si l'or a disparu, le gesso ou la couche de mixtion ont jauni à cause de la dégradation des liants employés et la couleur s'harmonise parfaitement avec la dorure. Dans ce cas, aucun traitement n'est appliqué (Dunkerton, 2001).

Sur des zones plus importantes, la dorure sera reprise selon la technique du *tratteggio* (petits traits parallèles) ou par *abstraction chromatique* avec l'application des couleurs primaires (le jaune, le rouge.. et le noir) permettant d'homogénéiser l'ensemble et dissimuler la perte d'or (Dunkerton, 2001). En ce qui concerne les dorures à la feuille d'argent ou d'étain, les cas de restauration sont trop rares. De plus, bien souvent la méconnaissance de l'existence de ces dorures engendre un nettoyage de ces zones devenues noires, prises pour une altération de pigment ou une salissure.

[94] cf. observation des stratigraphies issues des prélèvements effectués sur la façade de la cathédrale de Cahors, mais également le colloque d'Amiens « La couleur et la pierre ».

III- Etude expérimentale de vieillissement accéléré sur des éprouvettes de dorure

1. Réalisation d'éprouvettes de dorures

Pour mieux appréhender et comprendre les techniques de la dorure et ses altérations, nous avons procédé à des recréations de dorures sur pierre calcaire selon les recettes anciennes, données dans les traités médiévaux (Théophile, XIe ; Cennini, XIVe…). Il était également important que le choix des techniques de dorure corresponde à ce que l'on a trouvé sur des sites déjà étudiés (Moissac, Cahors…).

Sept types de dorures (de PM1 à PM7) ont été choisis et mis en œuvre. Douze séries de ces échantillons ont été réalisées ce qui mène à 84 échantillons qui ont subi différentes analyses (MEB/EDS, Raman, IRTF, fluorimétrie) et tests en laboratoire (vieillissement)[95]. En annexe, on trouvera les analyses de chaque matériau employé pour la confection des différentes dorures : trois techniques à la feuille d'étain ; trois à la feuille d'or et une feuille d'étain sous feuille d'or plus connue sous le terme allemand de zwischgold (Annexe 5). La structure stratigraphique est donnée ci-dessous.

Dorures à la mixtion

<table>
<tr><td>Eprouvette 1</td><td>Eprouvette 2</td><td>Eprouvette 3</td><td>Eprouvette 4</td><td>Eprouvette 5</td></tr>
<tr><td colspan="3" rowspan="2"></td><td>Feuille d'or</td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>Mixtion à dorer</td></tr>
<tr><td colspan="4">Feuille d'étain</td><td>Feuille d'or</td></tr>
<tr><td colspan="5">Mixtion (blanc de plomb + huile de lin)</td></tr>
<tr><td colspan="5">Couche de blocage de fond : huile de lin + siccatif</td></tr>
<tr><td>Ocre rouge</td><td>Azurite</td><td>Cinabre</td><td colspan="2">Ocre rouge</td></tr>
<tr><td colspan="5">Intonaco</td></tr>
<tr><td colspan="5">Arricio</td></tr>
<tr><td colspan="5">Support pierre : pierre calcaire tendre</td></tr>
</table>

Dorures à la détrempe

<table>
<tr><td>Eprouvette 6</td><td>Eprouvette 7</td></tr>
<tr><td colspan="2">Feuille d'or</td></tr>
<tr><td colspan="2">Assiette à dorer : colle de peau + bol + eau</td></tr>
<tr><td>Colle d'encollage de blocage : colle de peau de lapin</td><td>Couche de blocage de fond : blanc d'œuf battu en neige + eau</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ocre rouge</td></tr>
<tr><td colspan="2">Intonaco</td></tr>
<tr><td colspan="2">Arricio</td></tr>
<tr><td colspan="2">Support pierre : pierre calcaire tendre</td></tr>
</table>

La feuille d'étain a été employée pour comparer avec la fausse dorure médiévale. La feuille d'étain a été collée à la mixtion sur une couche d'ocre rouge, une couche d'azurite puis sur du cinabre. Le zwischgold a été appliqué sur une mixtion et une couche d'ocre rouge. Puis la feuille d'or sur une mixtion et une couche d'ocre rouge, et selon la technique de la détrempe : sur bol d'Arménie à la colle de peau et sur bol d'Arménie à l'œuf (fig. 361).

[95] Ces échantillons ont pu être réalisés grâce à une convention signée avec le CICRP de Marseille. C'est Antoinette Sinigaglia, restauratrice de l'entreprise SINOPIA à Aix-en-Provence, qui a confectionné les éprouvettes.

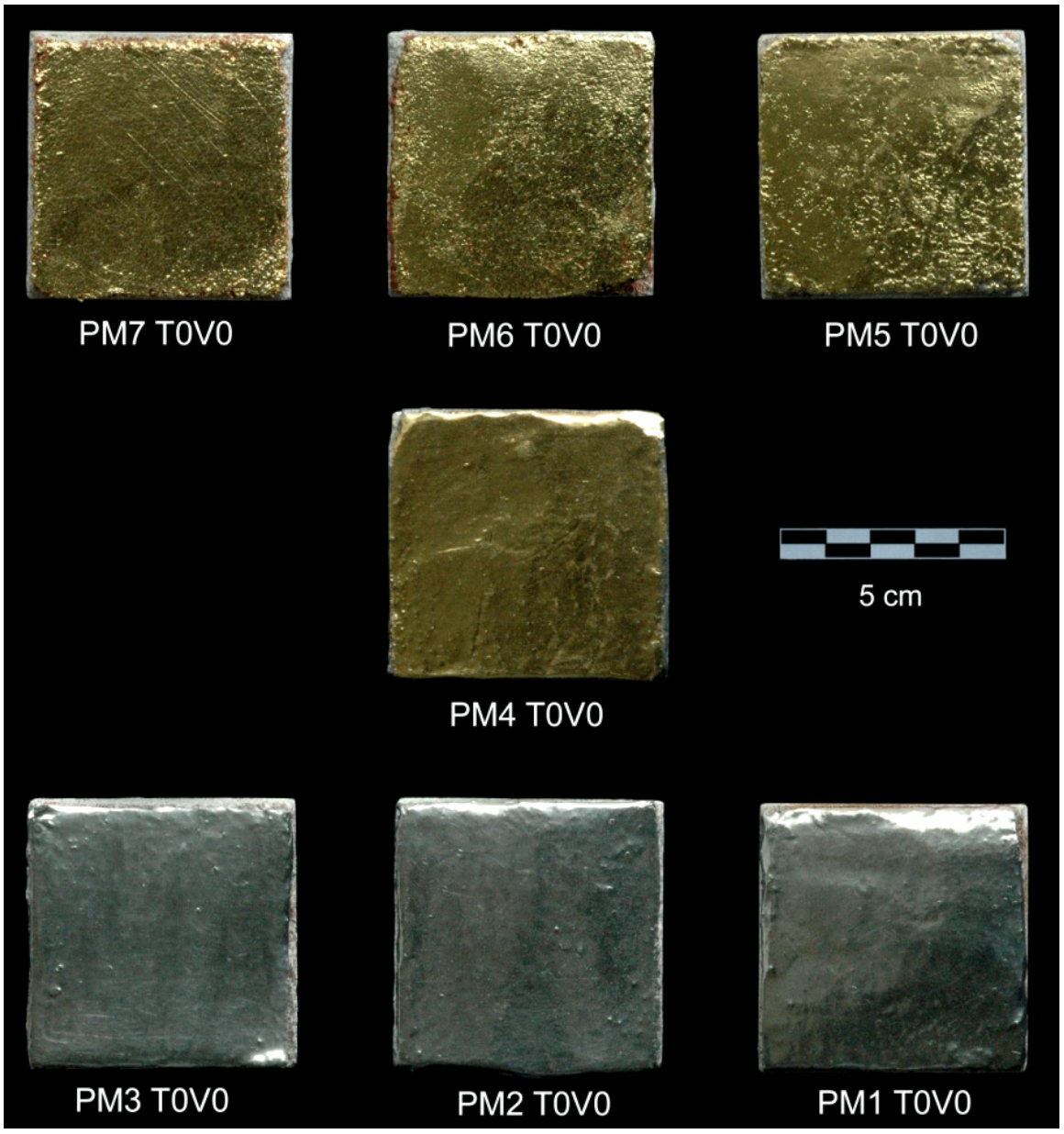


Figure 361 : Eprouvettes de dorures selon les deux principales techniques décrites dans les traités anciens (à la mixtion et à la détrempe) à la feuille d'or et d'étain.

Ces 12 séries des 7 types de dorures vont subir différentes analyses et tests (des vieillissements thermo-hygrométriques et à la lumière sous UV, décrits dans la partie 2) :

- 3 séries des 7 types de dorures (T_0) servent de références, 1 série des 7 sert de témoin (T_0 V_0) une autre pour le vieillissement T°/HR (T_0 V_{HT} ou V1) et une pour le vieillissement sous UV (T_0 V_{313c} ou V2).

Observation des éprouvettess sur coupe stratigraphiques

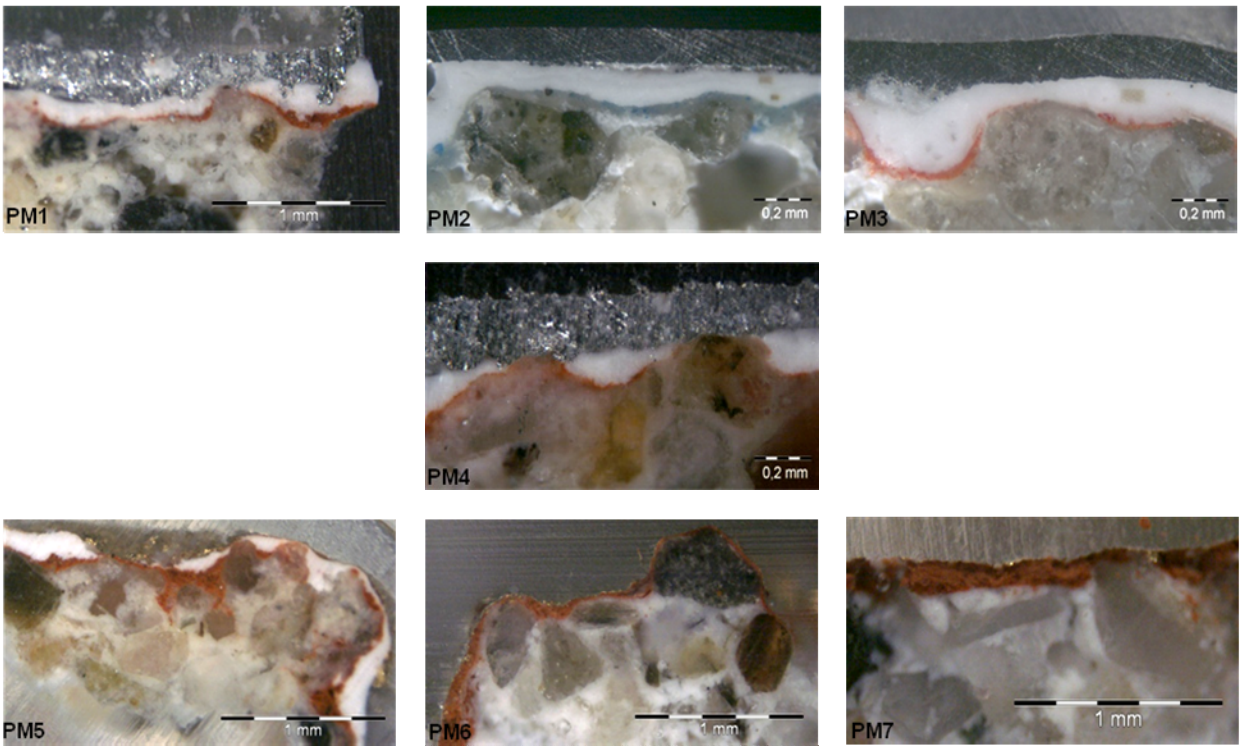


Figure 362 : Coupes stratigraphiques des sept recréations de dorures où l'on observe bien l'organisation des différentes couches : le sable et la chaux qui composent les deux couches d'enduits (arricio et intonaco), la couche pigmentée (ocre rouge, cinabre ou azurite), la couche de mixtion (composée de blanc de plomb et du liant des PM1 à PM5), la feuille métallique (étain et/ou or).

Ces coupes stratigraphiques sont bien loin de celles observées sur les sites (fig. 362). Les couches sont bien moins définies et il est rare de retrouver les couches du support à fresque sur nos micro-prélèvements.
Les couches de mixtion blanches semblent également être plus épaisses dans les recréations que dans la réalité.
La feuille d'étain atteint ici 150 µm alors qu'à l'époque médiévale les batteurs obtenaient des feuilles d'épaisseur inférieure à 10 µm. Les feuilles d'étain identifiées lors des analyses des prélèvements peuvent atteindre 40 µm mais pas au-delà.
La feuille d'or, par contre, est conforme à celle que l'on trouve au Moyen-âge, elle mesure entre 1 et 3 µm. Parfois, elle ne dépasse pas le micron tant l'érosion et son degré de desquamation est important.

2. Mise en évidence des altérations

❖ Mesures de couleur

Des mesures spectrales en réflectance diffuse ont été effectuées afin de décrire les variations chromatiques provoquées par les tests de vieillissement artificiel. Celles-ci sont exprimées dans l'espace colorimétrique CIE L*a*b* 1976. Trente mesures ont été effectuées pour chacune des éprouvettes. Chacune de ses mesures correspond à une moyenne de trois mesures.

Eprouvettes de dorure témoin (PM T0V0)

Observations liminaires : la technique de la dorure à la détrempe semble être plus fragile que la technique à la mixtion. La feuille d'or se délite facilement.

Les mesures de couleur effectuées sur les éprouvettes de dorure témoin mettent en évidence une plus grande dispersion des coordonnées chromatiques pour les éprouvettes dorées à la feuille d'or (feuille d'or et « zwischgold ») que pour celles dorées à la feuille d'étain. Cette différence s'explique par la différence d'épaisseur entre les feuilles d'étain et les feuilles d'or (fig. 363). Les feuilles d'étain, beaucoup plus épaisses (entre 120 et 250 µm) ne laissent pas transparaitre la couleur de la couche sous-jacente. Ce qui n'est pas le cas des feuilles d'or dont l'extrême finesse (quelques microns) les fragilisent, fragilité qui peut parfois occasionner des lacunes. La dispersion est plus importante sur b* (composante jaune) que sur a* (composante rouge) (fig. 364 et 365).

La couleur des dorures à l'or tendent vers une tonalité orangée, ce qui peut s'expliquer par la présence de cuivre dans l'alliage utilisé.

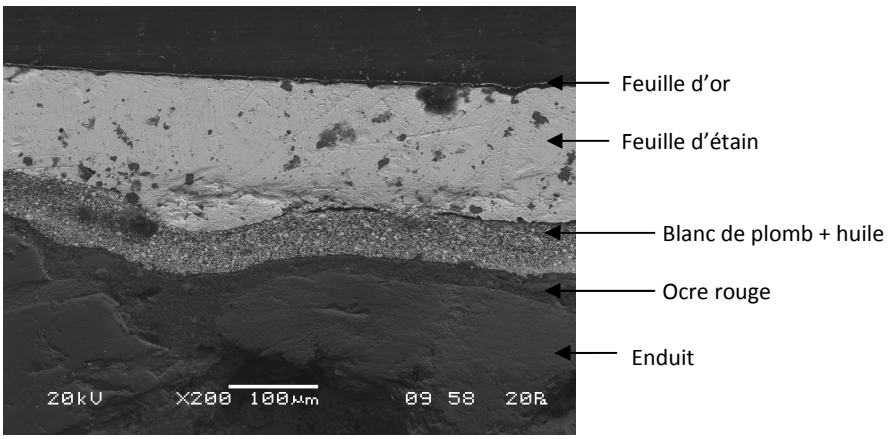
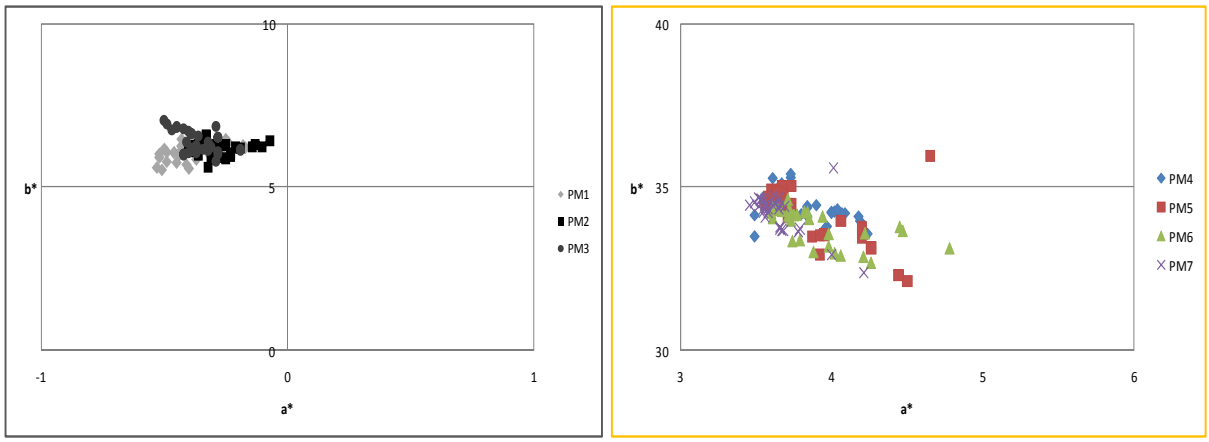


Figure 363 : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'éprouvette de dorure PM4 T0V0 (zwischgold réalisé à la mixtion) montrant la très nette différence d'épaisseur entre la feuille d'or (quelques microns) et la feuille d'étain (entre 120 et 150 microns).

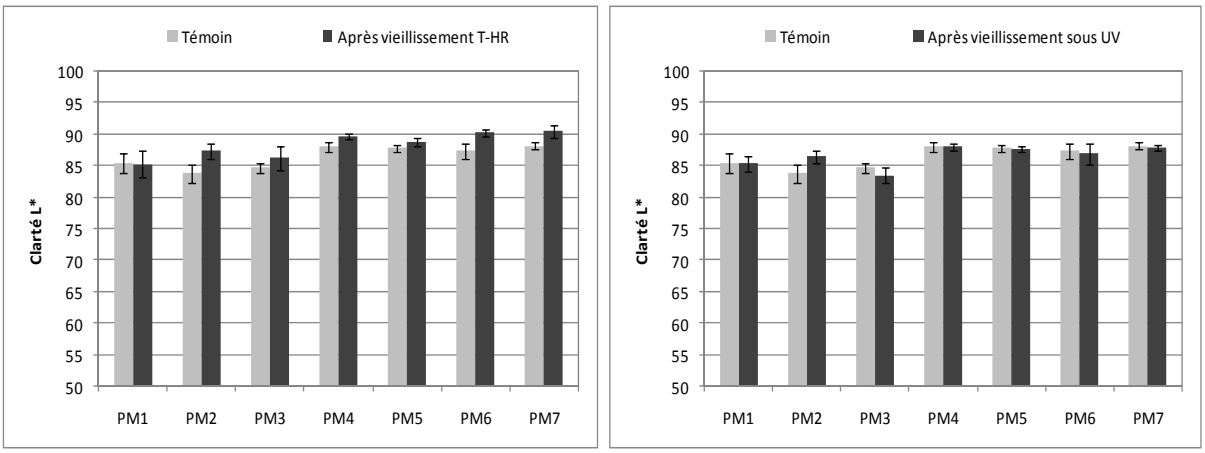


Figures 364 et 365 : Représentation des coordonnées chromatiques a* et b* mesurées sur les éprouvettes de dorure à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) dans le système L*a*b*.

On observe un léger jaunissement de la mixtion sous-jacente à la dorure.

- **Effet sur la clarté (L*)**

L'effet des vieillissements artificiels sur la clarté n'est pas significatif (fig. 366 et 367).



Figures 366 et 367 : Valeurs moyennes de la clarté L* des éprouvettes de dorures avant et après vieillissement thermo-hygrométrique (à gauche) et sous UV (à droite).

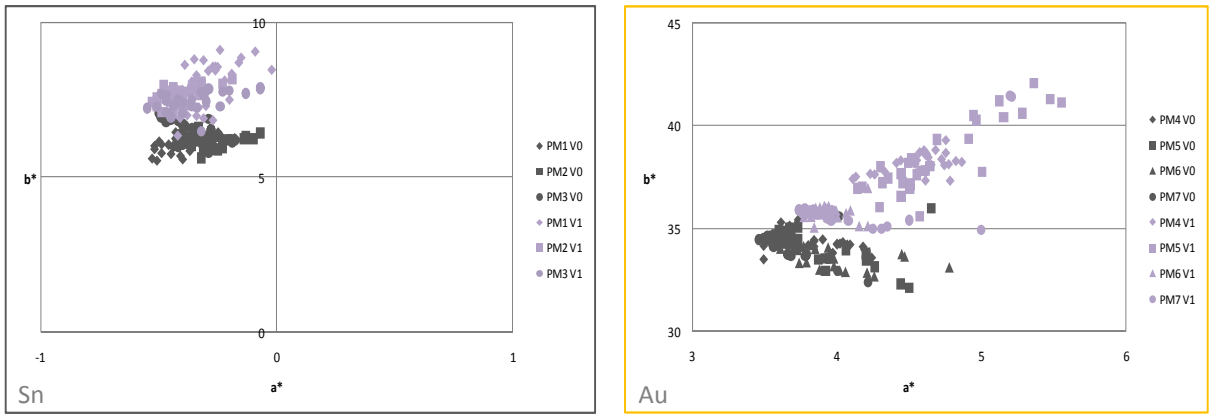
- **Effet sur la couleur (a* et b*)**

L'ensemble des mesures de couleur effectuées sur les éprouvettes de dorure avant et après vieillissement artificiel est présenté dans les figures 368 à 373. En gris sont indiquées les éprouvettes de référence et en parme les éprouvettes vieillies artificiellement. On peut noter que le vieillissement sous UV n'a pas produit d'effet sur la couleur des dorures, les nuages de points avant et après vieillissement étant confondus (fig. 371 et 372). En revanche, les nuages de points sont différenciés pour le vieillissement thermo-hygrométrique (fig. 370). Ceux des éprouvettes vieillies tendent vers une composante plus jaune (b*), en particulier les éprouvettes dorées à l'or. L'augmentation de b* est particulièrement sensible pour les éprouvettes de dorure PM4 et PM5, toutes deux réalisées à l'or sur mixtion (fig. 369). On a vu précédemment que la feuille d'or pouvait laisser transparaître la couleur de la couche sous-jacente, or on a pu constater sur ces deux échantillons un léger vieillissement de la couche de mixtion. C'est d'ailleurs pour ces deux éprouvettes que les écarts de couleurs sont les plus importants (ΔE* supérieur à 4) (fig. 373).

- **Ecarts de couleur ΔE^*_{TV}**

La variation globale de la couleur superficielle des éprouvettes peut être décrite par l'écart total de couleur ΔE^*_{TV}, calculé à partir des coordonnées chromatiques moyennes, en prenant pour référence les mesures effectuées sur les éprouvettes de dorures témoin (fig. 373). En général, un écart de couleur supérieur ou égal à un est visible, mais dans certaines régions de couleur comme le jaune, même un écart de couleur plus important n'est pas forcément visible[96]. En effet, l'espace CIELAB n'étant pas parfaitement uniforme, un écart de couleur d'une unité n'a pas le même sens visuel suivant l'endroit de l'espace où il se trouve (Dupont et Steen, 2004).

[96] « Les bases de la colorimétrie » from http://www.kleocolor.com/part1_chapitre3.php, consulté en 05/2008.



Figures 368 et 369 : Représentation des coordonnées chromatiques a* et b* des éprouvettes de dorure à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) avant (gris) et après vieillissement thermo-hygrométrique (parme), dans le système L*a*b*. On peut remarquer un effet du vieillissement thermo-hygrométrique, les coordonnées chromatiques tendent vers une composante plus jaune.

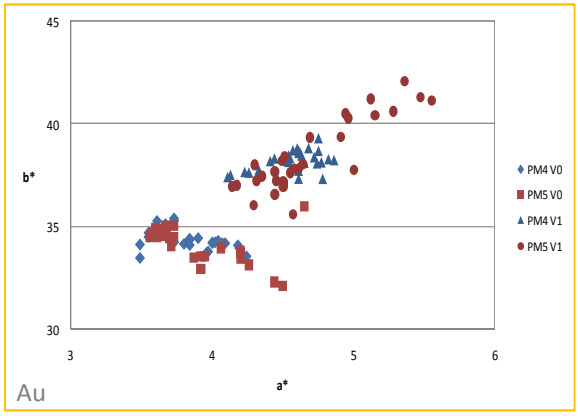
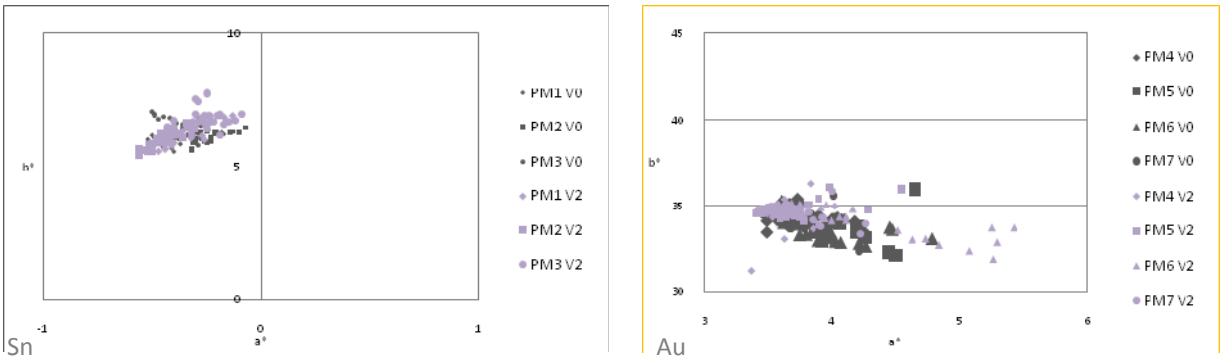


Figure 370 : Comparaison des coordonnées chromatiques a* et b* avant et après vieillissement thermo-hygrométrique des éprouvettes de dorure PM4 et PM5, toutes deux réalisées à l'or sur mixtion. On constate une augmentation relativement sensible sur l'axe b*, ce qui traduit un jaunissement.



Figures 371 et 372 : Représentation des coordonnées chromatiques a* et b* des éprouvettes de dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) avant et après vieillissement sous UV, dans le système L*a*b*. Le vieillissement sous UV ne semble pas avoir produit d'effet sur la couleur des dorures.

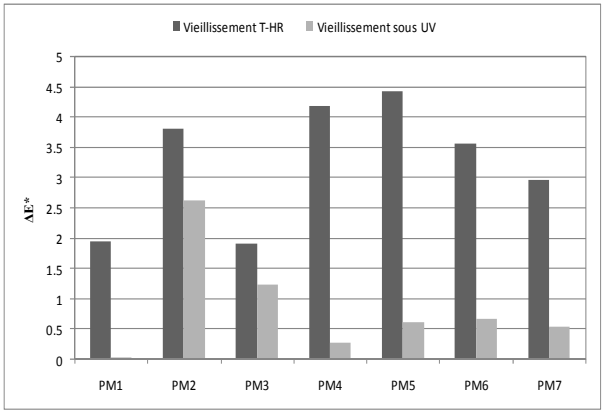
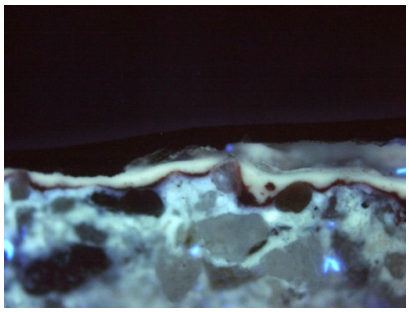


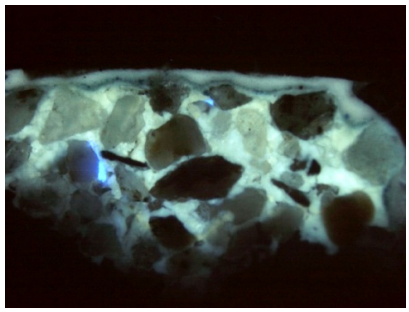
Figure 373 : Ecarts de couleur ΔE* entre les éprouvettes de dorure témoin et les éprouvettes vieillies thermo-hygrométriquement (gris foncé) et sous UV (gris clair). On constate des écarts de couleurs beaucoup plus importants pour les éprouvettes vieillies à la chaleur et humidité.

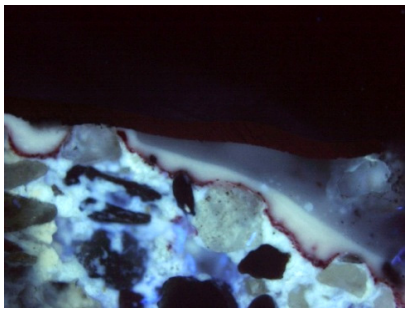
C’est le vieillissement thermo-hygrométrique qui semble avoir le plus d’incidence sur les mesures de couleurs puisque les écarts de couleurs (ΔE*) sont les plus importants.

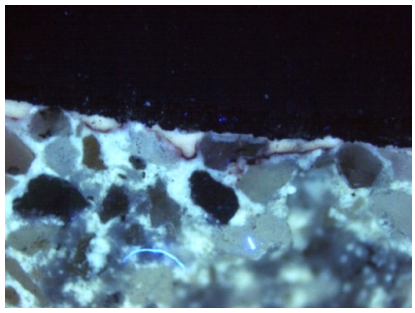
Observation sur coupe stratigraphique sous UV

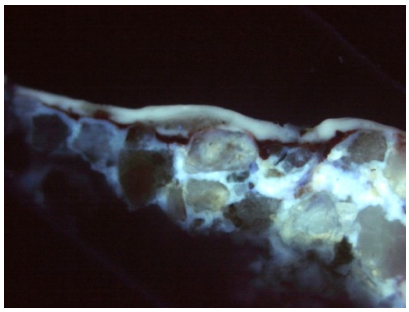
Les éprouvettes de dorures ont été observées sous UV pour comparer la fluorescence des liants observée *in situ*. L’objectif est de réaliser ce type d’observation sous UV sur les dorures fraiches, vieillies à la température et l’humidité relative et sous UV puis de comparer la couleur de fluorescence.
Ces éprouvettes présentent l’avantage d’avoir une composition connue et réalisées selon des techniques et matériaux anciens pour une plus grande fiabilité des résultats.

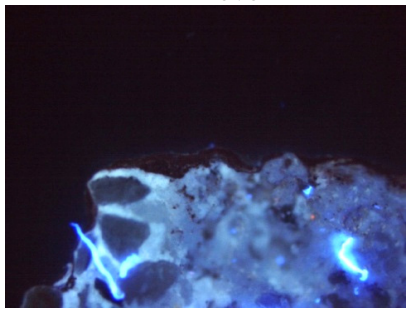

PM1 T0V0


PM2 T0V0


PM3 T0V0


PM4 T0V0


PM5 T0V0


PM6 T0V0

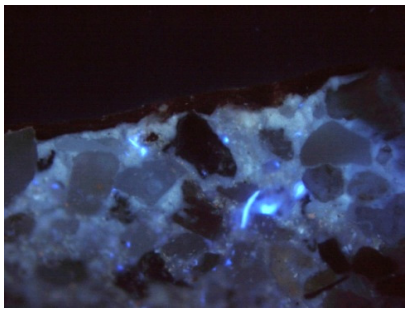

PM7 T0V0

Figure 374 : Image en lumière naturelle des stratigraphies des sept recréations de dorure observées sous une lampe UV. On note des différences de fluorescence selon la nature du pigment employé (inhibiteur ou non de la fluorescence) et du liant (protéinique ou lipidique)…

On constate que les feuilles métalliques ne fluorescent pas. Une légère différence apparaît entre la technique à la mixtion et la technique à la détrempe (fig. 374). Le bol, composé d’argile et de fer ne fluoresce pas dans la technique de la dorure à la détrempe (PM6 et PM7). Cette observation corrobore les informations données par la littérature puisque des études ont déjà montré que l’huile de lin mélangée à de l’ocre rouge ne fluoresce pas (De la Rie, 1989c), ce dernier est un inhibiteur de fluorescence. Dans tous les cas, les enduits de la fresque présentent une légère fluorescence bleutée qui s’explique par la présence d’un liant protéinique. Mais cette fluorescence est beaucoup plus

prononcée pour les dorures à la mixtion (PM1 à PM5). On pense que ce sont les couches de liants[97] qui ont pénétré dans ces couches.

Sur les éprouvettes de dorures à la mixtion (couche composée d'huile de lin, blanc de plomb et siccatif industriel) une légère fluorescence blanche, voire jaunâtre, apparaît (cf PM1 à PM5).

La couche d'apprêt des techniques à la détrempe fluoresce plutôt dans les bleus mais son intensité est très faible.

Les vieillissements n'ont pas apporté de modifications visuelles de la fluorescence des couches sous UV. Les coupes stratigraphiques étant faites à l'intérieur du bloc, la feuille métallique a protégé l'altération des couches internes et aucune modification de la couleur de la fluorescence n'a été observée sur coupe.

❖ Spectres IRTF avant et après vieillissement T/HR et sous UV

L'analyse des liants par infrarouge à transformée de Fourier montre que les vieillissements ont une influence négligeable, voire nulle, sur leur altération.

En ce qui concerne les spectres infrarouge des éprouvettes PM1 réalisées à la mixtion, on peut observer la présence des bandes les plus caractéristiques des lipides, à savoir les bandes de vibrations d'élongation ν C-H à 2916 et 2848 cm^{-1} et à 1724 cm^{-1} (fig. 375). On remarque, comme pour les dorures prélevées sur site, que la bande de vibration ν C=O des lipides se situe autour de 1720 cm^{-1}, alors que la littérature la situe plutôt entre 1750 et 1730 cm^{-1}. Ce déplacement peut sans doute s'expliquer par la présence de blanc de plomb et la contribution de sa bande d'absorbance. Cette bande peut varier en intensité et son augmentation peut s'expliquer par la formation d'esters (Mallégol *et al*, 2000). L'apparition de cette bande a été démontrée lors de vieillissements réalisés par l'Université de Tartu en Estonie. Elle apparait au bout de dix semaines de vieillissement à une température de 80°C et 40% d'humidité relative (tabl. 20, partie 2).

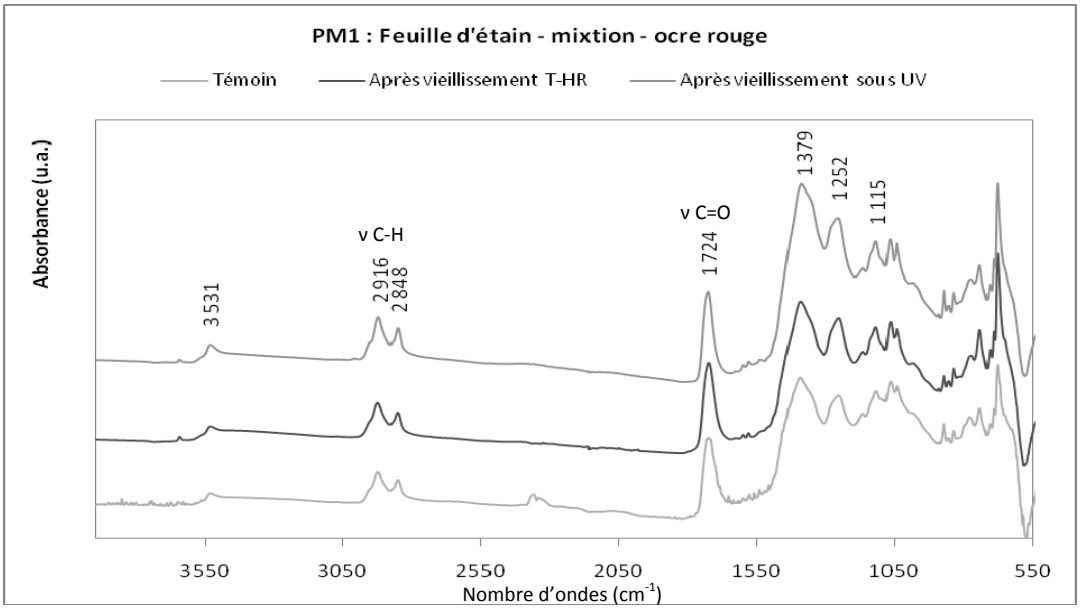


Figure 375 : Spectres infrarouge de l'éprouvette de dorure PM1 avant et après vieillissement thermo-hygrométrique et UV.

[97] Couches de liants nommées « sous couche grasse de blocage des fonds absorbants » par la restauratrice.

Quant aux spectres infrarouge des éprouvettes réalisées à la détrempe, on peut noter la difficulté d'obtenir des spectres exploitables en fonction des prélèvements. En effet, les spectres des échantillons avant et après vieillissement thermo-hygrométrique montre principalement la présence de calcite – bandes de vibration ν CO_3^{2-} à 1403 cm^{-1} et δ O-C-O à 870 cm^{-1} (fig. 376). D'ailleurs, la présence de calcite masque le reste des bandes pour l'éprouvette témoin. La présence des bandes de vibration ν O-H à 3691, 3654 et 3618 cm^{-1} caractéristiques du kaolin (Derrick *et al.*, 1999) n'est pas surprenante en raison de l'utilisation d'assiette à dorer pour la réalisation de cette éprouvette. Enfin, on peut noter la présence – peu marquée – de la bande de vibration ν C=O à 1654 cm^{-1} des protéines.

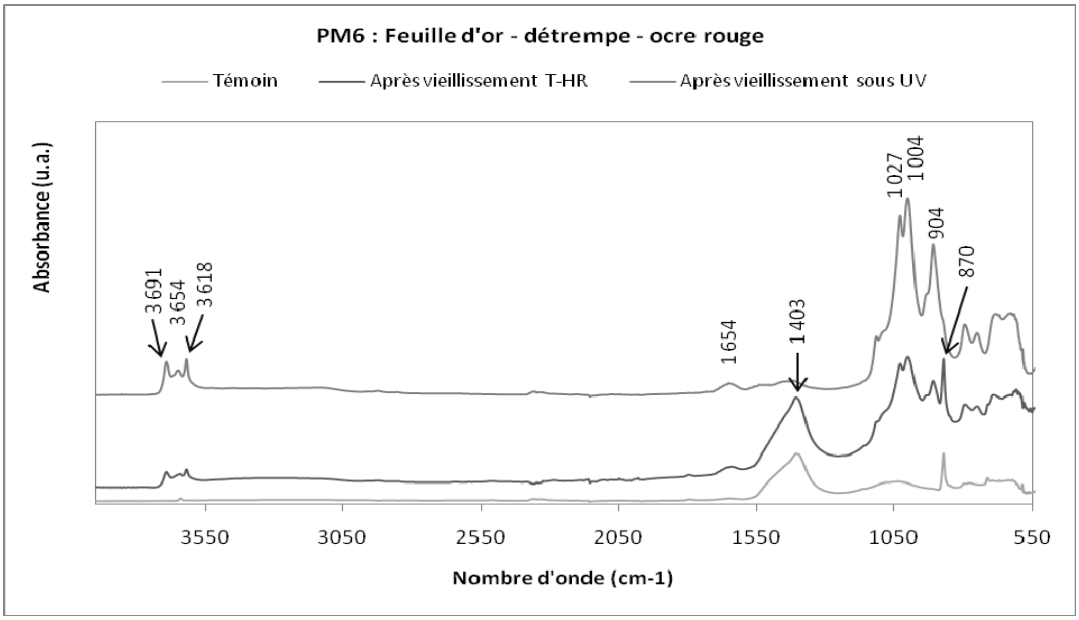


Figure 376 : Spectres infrarouge de l'éprouvette de dorure PM6 avant et après vieillissement thermo-hygrométrique et sous UV.

Bilan sur le vieillissement artificiel des éprouvettes de dorure

Les mesures de couleur effectuées sur les éprouvettes de dorure ont mis en évidence la participation de la couche sous-jacente à la dorure pour les éprouvettes réalisées à l'or en raison de son extrême finesse. Les mesures effectuées correspondent donc à la combinaison de la couleur de la feuille d'or et de celle de sa couche support.

En ce qui concerne les test de vieillissements artificiels, le vieillissement sous UV ne semble pas avoir produit d'effets sur les dorures. En revanche, le vieillissement thermo-hygrométrique, s'il n'a pas eu d'effet significatif sur la clarté des dorures, en a eu sur leur couleur, principalement celles réalisées à l'or. Le déplacement positif des coordonnées chromatiques sur l'axe b* dénote un jaunissement, relativement plus marqué pour les éprouvettes PM4 et PM5 (feuille d'or sur mixtion), sans doute dû au léger jaunissement (constaté visuellement) de la couche de mixtion.

Altération des dorures

Pour la plupart des sites, l'existence d'anciennes dorures a été mise en évidence par les observations de l'état de surface des peintures, par leur localisation dans les scènes et grâce à la fluorescence des liants utilisés pour coller les feuilles métalliques.
Dans la majorité des cas, les feuilles métalliques ont été déposées selon la technique de la dorure à la mixtion. De l'huile a été identifiée. Parfois, de la cire est présente, notamment sur les étoiles ce qui va dans le sens des techniques décrites dans les traités anciens. Ces liants subissent un jaunissement, un brunissement au fil du temps.
Les observations et analyses sur coupes stratigraphiques des couches de mixtion montrent souvent la présence de grumeaux blanc et rouge. Il s'agit de savons de plomb, les grains de minium et/ou de blanc de plomb se sont combinés avec le liant huileux et forment des amas dans cette couche.
L'étude du vieillissement des liants montre que, plus l'huile vieillit, plus la fluorescence devient jaune. Les lampes UV utilisées *in-situ* peuvent permettre d'orienter l'échantillonnage, ou au moins d'indiquer la présence d'un liant organique, voire d'une dorure.
La feuille d'or n'est pas altérée mais il n'en reste souvent que des traces. Les feuilles d'étain et d'argent s'altèrent rapidement et deviennent noires. En effet, l'étain s'altère en hydro-romarchite tandis que l'argent se retrouve sous la forme de sulfure d'argent ou de chlorure d'argent.

L'étude du vieillissement des éprouvettes de dorure semble avoir été trop courte pour altérer réellement les matériaux employés. Les tests en enceinte climatique sont intéressants mais doivent être poursuivis sur des durées plus longues ou des conditions plus sévères.

IV - Conditions de conservation des peintures

1. L'apport d'une étude du microclimat en matière de conservation : le cas de Moissac

Rares sont les sites où la dorure est conservée sans avoir subi d'altération. L'étude des dorures dans les peintures murales ne peut s'envisager que dans l'ensemble qu'elles forment avec leur support. En histoire de l'art, l'identification des matériaux et des procédés de mise en œuvre peut fournir des informations susceptibles d'aider à l'interprétation de la symbolique, des matières colorantes et de l'iconographie. Toutefois, l'étude de leurs altérations ne peut se comprendre que dans un contexte plus global de conservation de l'édifice, en prenant en compte les modifications architecturales, les sources d'éclairage, la circulation de l'air… Afin d'illustrer ces propos, nous avons choisi de montrer les conditions de conservation d'un site qui présente à la fois des matériaux fragiles comme la dorure et une grande instabilité de son environnement, ce qui peut expliquer la perte globale des décors et des feuilles métalliques en particulier. Il s'agit des peintures murales de la voûte de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac (XIIe siècle, Tarn-et-Garonne).

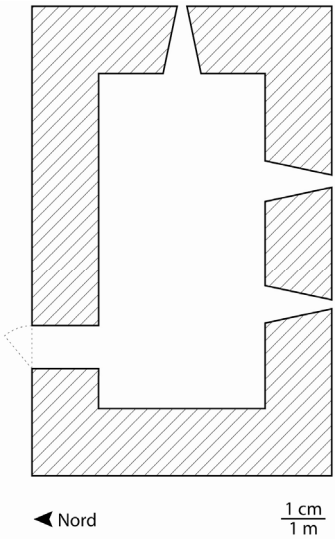
Les modifications du climat et leurs causes

Déjà, dans les années 1960, on (Mesuret, 1967) évoquait la mauvaise conservation des peintures murales de la chapelle : « *Dans cette atmosphère de cave, pénétrée d'humidité, ce qui subsiste du décor menace de disparaître* ». En effet, autrefois, le rez-de-chaussée de la chapelle était au niveau du sol actuel et non un mètre en contrebas comme on le voit aujourd'hui. Au XIXe siècle, la chapelle servit de réservoir d'eau pour un établissement de bains (thermes). C'est certainement à cette époque que des siphons d'aération en céramique appelés tubes de Knappen ont été incérés dans les murs. Ils permettent d'absorber l'humidité comme une éponge et la cède dans l'atmosphère par évaporation. Si l'édifice a été utilisé comme réservoir d'eau, les murs ont dû se gorger d'eau et l'humidité devint une des causes de dégradation de ces peintures. Avant 1850, le christ et les six apôtres du mur sud avaient disparu (Mesuret, 1967) (fig. 377).

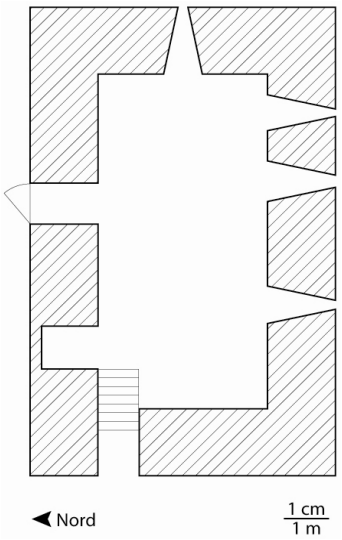


Figure 377 : Voûte de la chapelle de Moissac. Perte de la moitié sud des décors à cause de l'ouverture de la fenêtre du mur ouest.

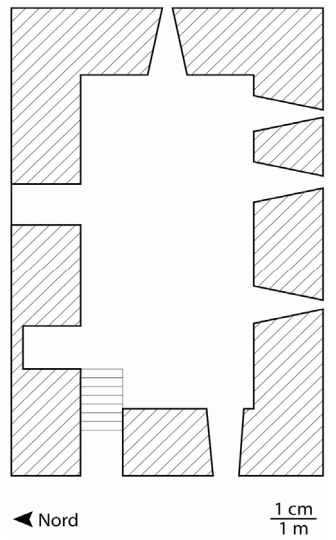
Aujourd'hui, on constate à divers endroits, une différence de teintes probablement due à la circulation de l'air, les ouvertures modernes ayant dégradé le milieu ambiant. L'encaissement progressif de la chapelle a vraisemblablement modifié le taux d'hygrométrie originel et contribué à une fragilisation des pierres et enduits. La formation d'un voile blanc, opaque gêne la lisibilité des peintures en les recouvrant régulièrement. Au fil des siècles, la chapelle a subi de nombreuses modifications et aménagements de son architecture (fig. 378) qui ont engendré des modifications climatiques. Ces nombreux changements expliquent la perte de la moitié sud des décors de la voûte et le développement des sels en surface des peintures.



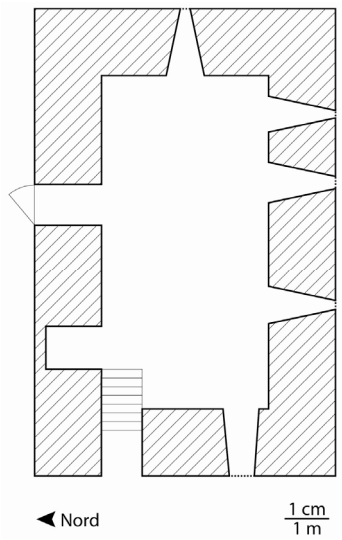
Plan XIe siècle : l'entrée de la chapelle se fait par le mur nord. Une fenêtre est ouverte dans le mur est et deux au sud.



Plan du XVe au XVIIIe siècle : la porte d'entrée, au nord, est condamnée, une autre est ouverte à l'ouest. La chapelle est séparée en deux par un plancher et une 3e porte est ouverte au nord après 1770. Une fenêtre est percée au sud.



Plan XIXe siècle : une fenêtre est ouverte dans le mur ouest au niveau de la corniche, la porte du mur nord est « condamnée ». On y accède par des escaliers.



Plan actuel : les ouvertures ont été fermées par un film transparent et en contre-plaquer pour limiter la circulation de l'air.

Figure 378 : Aménagements architecturaux de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac de l'époque médiévale à nos jours.

Restaurations

Ces peintures ont fait l'objet de trois campagnes de restaurations[98] en raison de leurs conditions de conservation instables qui peuvent expliquer la perte des décors de la partie sud de la voûte.

En juillet 2001, consolidation et refixage de l'enduit au support pour la scène de David (mur occidental) car celle-ci était fragilisée par une lacune importante située à droite du genou de David. Elimination des nitrates et des sulfates (sels), qui recouvrent les peintures d'un voile blanc opaque, par application de compresses d'eau distillée et de carbonates d'ammonium.

En août 2004, l'ensemble de la voûte peinte est recouvert de concrétions blanches (sels). Le dessalement est un travail très long et le restaurateur procède en trois étapes car les peintures sont très fragiles. Elles sont, dans un premier temps, recouvertes de deux couches de papier Japon et d'un consolidant (Paraloïd à 3%) puis la couche picturale est refixée ponctuellement. L'ouverture d'une baie dans le mur occidental a provoqué une nouvelle entrée d'air qui va engendrer l'assèchement et la recristallisation des enduits, ce qui rend la peinture plus vulnérable aux changements climatiques et la fragilise au point que, par endroits, elle se détache de son support.

La dernière partie de la restauration a consisté à réintégrer les couches picturales. Pour les zones lacunaires où la restitution était possible sans réinterpréter les motifs, les traits ont été redessinés afin de retrouver la continuité des figures. Ce type de retouche sert à combler les zones à traiter avec un enduit dont la couleur est proche de l'original puis en retouchant cet enduit à l'aquarelle suivant la technique du glacis. Toute retouche doit être faite un ton en dessous de la tonalité d'origine afin de bien dissocier la restauration de la peinture d'origine. Jusqu'en 2008, la majeure partie du travail a consisté à traiter, selon la technique du glacis, les lacunes, les usures et les accidents où le mortier blanc apparent perturbait la lecture des peintures.

Un suivi du microclimat de la chapelle a été mené sur une année afin d'établir un diagnostic des conditions de conservation de ces peintures.

- **Mesures du microclimat de conservation**

Objectifs

La campagne de restauration de ces peintures était une bonne occasion d'étudier le microclimat, d'orienter les choix de traitement et de prévenir les éventuelles altérations futures. Le contrôle des variations climatiques dans le nouvel environnement devrait permettre d'évaluer l'influence du climat et ses effets sur la conservation des peintures. Il permet également de constater l'influence des travaux récents (fermeture de la fenêtre). Les mesures d'humidité relative et de température permettent d'expliquer pourquoi les sels cristallisent en surface et de proposer des aménagements pour ralentir ce processus.

Résultats

De janvier 2006 à janvier 2007, sept capteurs[99] de température et d'humidité relative ont permis de suivre l'évolution du climat dans la chapelle. Ils ont été placés dans des zones susceptibles

[98] Campagnes de restaurations menées par Jean-Marc Stouffs de juillet 2001 à octobre 2008.

[99] « Data logger » HOBO U12 (réf. U12-011) : enregistrement jusqu'à 43000 valeurs, 64Ko de stockage de données, données visualisables et traitables grâce au logiciel « Greenline ». Les capteurs sont autonomes. Ils fonctionnent avec des piles au lithium (3 volts, CR-2032).

de connaitre des variations importantes (portes, ouvertures…) (fig. 379). Une mesure a été réalisée toutes les 15 minutes.

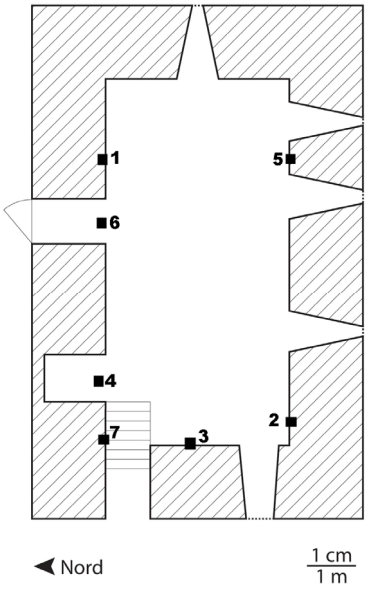


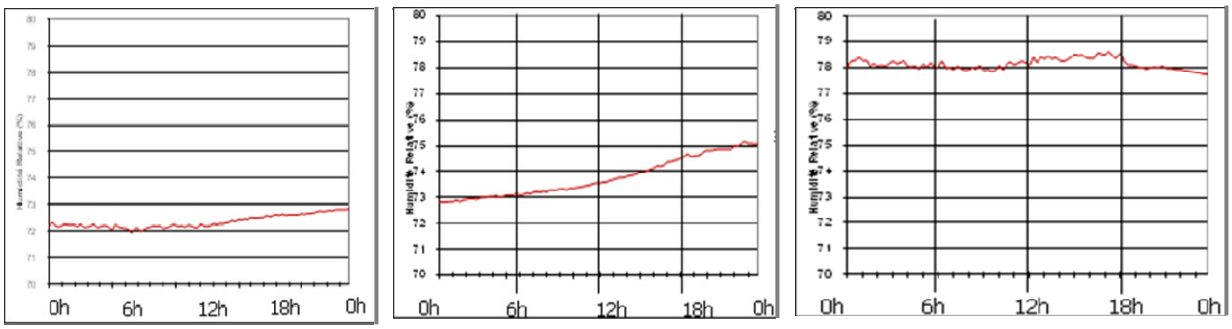
Figure 379 : Localisation des sept capteurs:

Capteurs 1, 2 et 4 posés sur la corniche de la voûte (au pied des peintures).
Capteur 3 déposé à l'entrée dans un trou de boulin qui permettait l'emplacement d'une poutre qui soutenait l'ancien plancher. Il est à l'entrée.
Capteur 5 dans un trou de boulin dans le mur sud (exposé au soleil).
Capteur 6 déposé dans l'ouverture de la porte du mur nord, celle qui va vers le musée.
Capteur 7 doté d'une sonde de contact, il a été placé au dessus de la porte d'entrée, sur la corniche du mur nord.

Ces mesures, réalisées sur une année afin de suivre les évolutions au fil des saisons montrent que la température intérieure suit celle du climat extérieur (données fournies par Météo France). Elle passe progressivement de 5° C au mois le plus froid (février) à 25° C au mois le plus chaud (août). En revanche l'humidité relative subit de fortes fluctuations à périodicité, hebdomadaire, mensuelle et saisonnière.

Variations quotidiennes de l'humidité relative

Les variations journalières de l'humidité relative sont négligeables. A titre d'exemple les courbes ci-dessous, correspondant au 29, 30 et 31 janvier 2006, montrent que la variation entre le jour et la nuit, n'est que de 1 à 2%, ce qui a peu d'influence sur la conservation des peintures (fig. 380 à 381).



Figures 380, 381 et 382 : Variations journalières de l'humidité relative mesurées les 29, 30 et 31 janvier 2006. Elles ne dépassent pas les 2 %.

Variations hebdomadaires

Sur toute la période, les taux d'HR fluctuent avec une périodicité hebdomadaire, qui ne peut s'expliquer que par des causes anthropiques (visites, entretien…). Ces variations restent inférieures à

10%. A titre d'exemple, les variations pour la première semaine de février sont de 6% (fig. 383). On passe de 72 % à 78 % d'humidité relative.

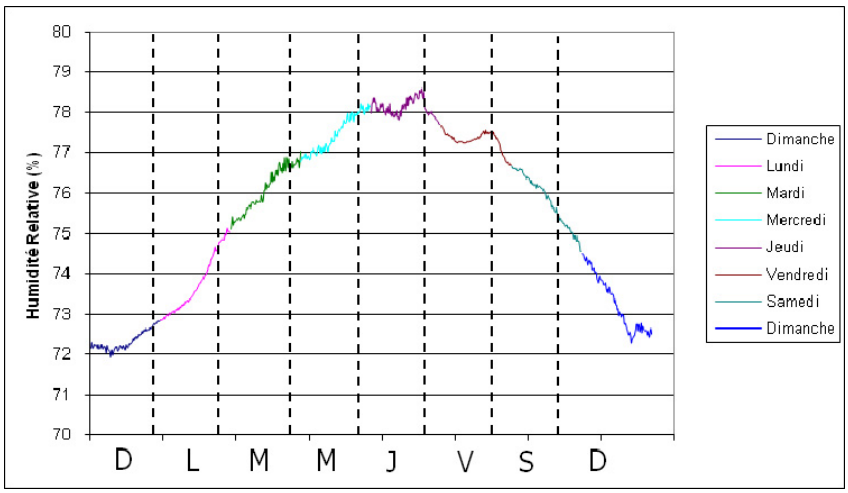


Figure 383: Première semaine de février, variations de l'HR de 6%.

Variations mensuelles

Sur plusieurs mois, les variations de l'HR sont beaucoup plus importantes et significatives. Elles peuvent atteindre 20% de janvier à avril (fig. 384) et jusqu'à 28% de mai à août. Ces fortes variations de l'humidité relative sont néfastes à une bonne conservation des peintures.

En effet, l'humidité élevée favorise les remontées capillaires et la mise en solution de sels dans le réseau poreux des murs (Mora et Philippot, 1977). Une chute brutale de l'humidité relative, en dessous de l'humidité relative d'équilibre de ces sels, provoque leur précipitation et leur cristallisation sur ou sous la couche picturale (Arnold, 1995). Ces cycles d'assèchement et d'humidification entraînent le décollement des enduits, la pulvérulence et la desquamation des couches picturales (Brandi, 1977).

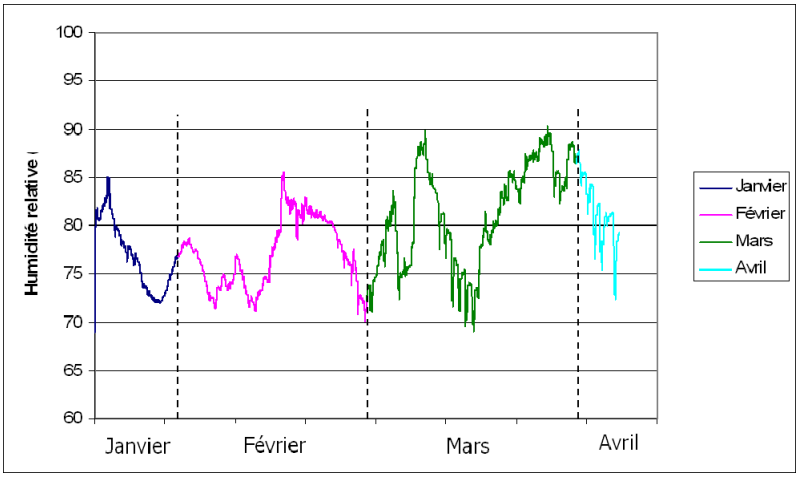


Figure 384 : Variations mensuelles de l'humidité relative du 19 janvier au 26 avril 2006. Elles atteignent les 20% au mois de mars.

Variations saisonnières

Les mesures permettent d'observer et de comparer l'évolution de la température et de l'humidité relative au fil des saisons. La température oscille de 5° à 7°C en hiver ; de 8° à 17°C au printemps ; de 17° à 25°C en été.

Les taux d'humidité relative varient entre 69 et 92% en hiver ; entre 61 et 92% au printemps ; entre 55 et 80% en été. A teneur en eau constante dans l'air, l'humidité relative baisse avec l'augmentation de la température. C'est ce que nous constatons, par exemple, sur la courbe d'HR mesurée par le capteur posé près de la scène des apôtres. En juin, les taux d'HR chutent mais on note deux « accidents », début juin et mi août, où l'HR chute brutalement de 28%. Les variations de l'HR sont plus élevées avec l'arrivée de l'été (28%). Les taux d'HR restent les plus élevés à l'entrée de la chapelle. C'est au niveau de la fenêtre du mur occidental que les taux d'HR sont les plus bas en été.

Sur toute la période de mesure, l'HR a tendance à chuter lorsque la température augmente. C'est en été, par exemple, que l'on mesure des températures pouvant atteindre les 25°C et une baisse de l'humidité relative dans toute la chapelle. C'est dans les zones exposées à la lumière et au soleil qu'on relève les températures les plus élevées et, par conséquent, les taux d'HR les plus faibles. Au début du mois d'août, la température atteint son maximum et on enregistre, dans les 15 jours qui suivent, une chute de l'HR de 28% en raison de l'élévation de la température.

Grâce aux relevés journaliers de température et d'humidité relative extérieures[100] et aux données de Météo France, certains pics d'HR peuvent s'expliquer (fig.385) par un apport d'humidité dû aux pluies, d'autres, par l'ouverture de la chapelle au public.

Au début du mois de juin, les taux d'HR de tous les capteurs chutent brutalement. Ceci s'explique par les informations fournies par Météo France qui a enregistré un temps très sec en même temps qu'une température assez stable (17°C).

Les conditions hygrométriques (fig. 385) mesurées pendant les mois du printemps et de l'été sont élevées (25°C, >70% HR) et restent propices aux développements de micro-organismes (Camuffo, 1998).

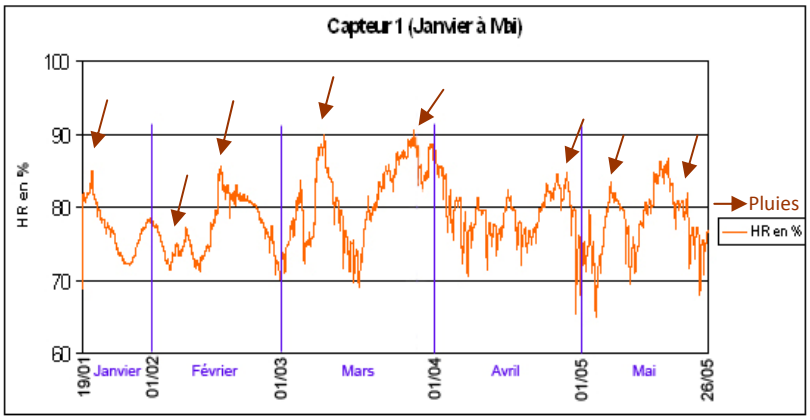


Figure 385 : Variation de l'humidité relative sur cinq mois. Certains pics d'HR peuvent s'expliquer grâce aux précipitations.

Ces mesures ont permis d'expliquer pourquoi des sels se développent en surface des peintures pour former un voile blanc qui les recouvre. Dans les églises, de petites quantités de sels sont en

[100] Thermomètre à mercure placé à l'extérieur et température relevée par la responsable du Musée.

contact avec de grands volumes d'air humide et l'humidité de l'air conditionne la précipitation ou la dissolution des sels (Arnold, 1995). Les nitrates (Na, K et Ca) sont des sels solubles qui peuvent aussi former des efflorescences (Mora et Philippot, 1977). L'eau transporte des sels en solution (nitrates, sulfates) qui cristallisent à la surface (Vergès-Belmin, Bromblet, 2001). Si l'air de la chapelle est asséché, l'humidité contenue dans le mur s'évapore et les sels qu'elle véhicule à l'état dissous cristallisent en surface du mur qui porte les peintures et les recouvrent d'un voile blanc (SFIIC, 2001).

Sels

Des chlorures, des nitrates et des sulfates ont été identifiés par chromatographie ionique pour la période hivernale et printanière (pour une température comprise entre 5° et 17°C et pour une humidité relative de 61% à 92%). Pendant la période estivale, des nitrates de sodium ont cristallisé en surface des murs de la chapelle. Ce sel cristallise sur les murs quand l'humidité relative chute en dessous de 60% (Arnold, 1995) ; ce qui est le cas dans la chapelle pour les mois les plus chauds.

2. Recommandations de conservation

Au vu de ces résultats, plusieurs précautions et aménagements seraient envisageables.

Une température élevée associée à un fort taux d'humidité relative favorise le développement des micro-organismes. En revanche, si l'humidité relative est trop basse, les sels cristallisent en surface. Il faut donc trouver un compromis pour obtenir une température modérée (15°C) et conserver une humidité relative stable (75%).

Pour conserver le patrimoine religieux mobilier et dans certains musées, on préconise une température de 20°C et une humidité relative de 55%[101]. L'atelier de conservation préventive du musée du Louvre recommande une température comprise entre 18 et 23°C et une humidité relative de 47 à 53% en ne dépassant pas des variations de ± 2% par jour[102].

Une étude sur la transformation d'une tour médiévale en musée a montré que les bonnes conditions de conservation, pour ce lieu, étaient de 50% d'HR et de 20°C. Pour maintenir ces conditions, un système de chauffage, ventilation et air conditionné (HVAC), a été installé tout en veillant au respect de l'édifice historique (Papadopoulos *et al*, 2003).

Maintien des conditions thermo-hygrométriques optimales dans la chapelle

Installer une climatisation permettant de refroidir l'air (surtout en été) et d'humidifier en permanence par un humidificateur d'air, peut stabiliser le taux hygrométrique tout en veillant à ne pas provoquer de condensation (Camuffo *et al*, 1999). L'humidificateur qui semble avoir fait ses preuves est le système à évaporation (Oddos, 1995). Il s'agit d'un humidificateur à vapeur, l'eau est chauffée par une résistance électrique jusqu'à vaporisation (Flieder, 1999).

Pour faire baisser le taux d'HR en maintenant une température constante, il faudrait faire baisser l'humidité absolue en installant un déshumidificateur tout en veillant à ne pas trop assécher l'enduit pour éviter que les décors se desquament de leur support. Cependant, par rapport aux conditions thermo hygrométriques mesurées dans la chapelle, certains recommandent un déshumidificateur à absorption et à condensation (Oddos, 1995).

[101] http://byc.ch/hga/museo.html
[102] http://www.abacc.fr/joomla/images/downloads/vmcp.pdf

Plusieurs études ont montré que l'installation d'un HVAC (chauffage, ventilateur et air conditionné) limite les variations de l'HR et de la température due aux visiteurs et à l'éclairage (Baggio *et al*, 2004). Une étude sur la conservation de peintures romanes sur bois dans une église de Suisse (Bläuer Böhm *et al*, 2001) présentait les mêmes problèmes que les peintures de Moissac : desquamation de la couche picturale, développement de sels, de micro-organismes, variations du taux d'HR (50% – 80%) et de la température (0°C – 20°C) sur une année… L'étude a montré que les plus importantes variations de l'HR étaient dues à l'échange avec le climat extérieur. Pour rendre le climat plus stable, la décision a été d'installer un système de ventilation, le PLC (programmable contrôle logique), qui contrôle les échanges d'air entre l'intérieur et l'extérieur du bâtiment. L'appareil mesure toutes les 15 minutes l'humidité absolue (HA) et ouvre ou ferme la ventilation (s'il pleut, l'HA extérieure est plus élevée que celle de l'intérieur : la ventilation se coupe). Ce système est très flexible : il humidifie et ventile « à la demande » et est réversible. Cet échangeur d'air se met en marche à une certaine valeur d'humidité absolue, il réduit l'humidité, la stabilise et assure le renouvellement de l'air (Bläuer Böhm *et al*, 2001).

Plancher isolant

Le remontage d'un plancher au niveau de l'ancien qui assurait le lien entre le niveau du sol du musée (du premier étage du logis abbatial) permettrait l'entrée dans la chapelle par la porte du mur nord.

Cela présenterait plusieurs avantages :
- Ouvrir la chapelle à la visite
- Eviter le conditionnement de l'air
- Réduire l'espace à humidifier
- Faciliter de contrôle de l'état de conservation des peintures
- Déterminer plus rapidement le développement de micro-organismes ou de sels
- Poser des capteurs et relever les données plus facilement

Quelle que soit la solution adoptée, il faudrait envisager des mesures thermo-hygrométriques sur une année pour contrôler les nouvelles conditions de conservation et observer le comportement des peintures dans ce nouvel environnement.

Microclimat et conservation des peintures

L'étude du microclimat de conservation des peintures murales explique la perte des décors. Les modifications architecturales entrainent des variations thermo-hygrométriques importantes. L'alternance de phases d'humidification et d'assèchement des enduits provoquent des tensions mécaniques entre les différentes couches qui composent la peinture et, à terme, désolidarisent les couches picturales des enduits. Ces phénomènes favorisent le développement des sels et de microorganismes. Les décors métalliques étant fragiles, ils seront les premiers décors à souffrir de ces variations.

La plupart des édifices étudiés présentent des instabilités en matière de conservation. Ils ont été restaurés et des mesures de stabilisation ont souvent été entreprises mais la dorure n'a pas pu résister, c'est pourquoi nous sommes, dans la majorité des cas, en présence de restes de dorures.

L'observation des types d'altérations et l'apparence des traces de dorures sur le terrain montrent que les feuilles métalliques sont lacunaires ou inexistantes. La feuille d'or ternit avec le temps et les feuilles d'argent et d'étain noircissent en grande partie à cause des conditions de conservation.

La restauration de ces décors est possible mais encore faut-il les avoir repérés au préalable. Généralement, le restaurateur intervient pour préserver l'ensemble des décors, pour les nettoyer, les dégager, les consolider et leur offrir une meilleure pérennité. La dorure, si elle est détectée, ne reçoit pas de traitement particulier mais est considérée au même titre que les peintures. Divers traitements curatifs existent mais ils ne sont certainement pas tous adaptés à ce type de décoration.

3. Les contraintes de la conservation curative appliquée aux peintures murales in situ : le cas de la fumigation

Problématique et objectifs

Les églises sont aujourd'hui des lieux de conservation de nombreux objets (tableaux, peintures…) du patrimoine. Les matériaux et les types d'altération sont divers et variés. Or, il est difficile de réguler le microclimat dans ce genre de bâtiments qui de ce fait sont soumis à toutes sortes de causes de dégradation et notamment des causes biologiques.

La question posée était de savoir comment réagiraient les pigments et dorures si l'église était traitée par fumigation[103].

Tous les secteurs concernés par la protection du patrimoine sont touchés par les problèmes d'infestations :

• Les monuments historiques avec une diversité des œuvres présentes : retables, mobilier, peintures murales, peintures de chevalet, sculptures… et une hétérogénéité des matériaux : bois, pierre, dorure, textile…

• Les bibliothèques et les archives : manuscrits, monnaies et médailles, tapuscrits… constitués de papier, parchemin, métal, cuir, textile…

• Les musées (réserves et collections) : objets ethnographiques, peintures, sculptures, peintures de chevalet… dont les matériaux sont également très divers : bois, pierre, métal, dorure, textile…

Les bâtiments historiques et leurs collections y sont confrontés de manière plus problématique en raison de la difficulté d'intervention dans les lieux *in situ* et la difficulté liée au fait que les œuvres, bien souvent, sont intransportables et non démontables.

En effet, l'environnement de ces lieux est propice au développement des insectes et moisissures. Souvent, les attaques sur les matériaux, en particulier le bois, nécessitent des traitements chimiques de désinsectisation. Jusqu'à présent, un gaz était utilisé, le bromure de méthyle, mais depuis le premier janvier 2007, et suite à la directive 2006/140/CE du 20 décembre 2006, il a été interdit et définitivement abandonné en usage biocide au profit du fluorure de sulfuryle en tant que substance active.

Dans le domaine patrimonial se pose en 2008 la question de l'utilisation de ce fumigant en tant que gaz de substitution ainsi que celle du phosphure d'hydrogène (PH3) et du disulfure de diméthyle (DMDS). Le fluorure de sulfuryle et le phosphure d'hydrogène sont des gaz homologués et validés en usage biocide, le DMDS est en cours de validation et sa perspective d'autorisation de mise sur le marché se profile pour l'Europe pour 2010. Il nous est apparu cependant intéressant de l'intégrer, d'ores et déjà, dans le cadre de l'étude, en raison de ses potentiels prometteurs. En 2009, un quatrième gaz a été ajouté, il s'agit du cyanogène (C_2N_2).

Il importait de mener une étude afin d'en observer les interactions physico chimiques avec les matériaux du patrimoine culturel.

Différents matériaux seront exposés dans le cadre d'un traitement de désinsectisation. Les objectifs de l'étude seront de mettre en évidence les éventuelles altérations que peuvent provoquer sur ces matériaux, les différents gaz considérés dans le cadre de notre projet.

[103] Cette étude a été réalisée grâce à une convention de trois ans avec le CICRP de Marseille, le LNDS-Qualis (Laboratoire National d'étude des techniques de fumigation et de protection des denrées stockées) de Villenave d'Ornon et Materia Viva de Toulouse.

Deux types de supports rencontrés communément dans le secteur patrimonial ont été sélectionnés : bois et pierre (comportant des enduits peints). Des échantillons ont été réalisés selon les techniques anciennes de dorure les plus récurrentes que l'on rencontre en peinture murale et en peinture sur bois.
Sept types d'applications de métal sur support pierre et neuf types sur support bois ont été choisis.
Les métaux étant particulièrement réactifs aux gaz nous avons complété l'échantillonnage par des coupons de métal brut (cuivre, fer, étain, plomb et argent seront étudiés par Materia Viva).
Les liants et les pigments ont également été étudiés seuls.

Ne seront évoqués ici, que l'étude des dorures sur pierre par fumigation aux quatre gaz.

Afin d'observer les effets de ces gaz dans le temps, les échantillons ont été altérés artificiellement, selon un vieillissement hygrothermique et un vieillissement à la lumière (Partie 3, II, 1), et comparés aux échantillons de référence ayant subi les mêmes vieillissements. Les traitements de fumigation et les vieillissements sont identiques pour les trois ensembles. Seuls les coupons métalliques n'ont pas fait l'objet de vieillissement à la lumière.

Protocole analytique (cf Méthodologie Partie 2, I) :

Certains échantillons ont été inclus dans une résine et observés au microscope optique afin d'observer les coupes stratigraphiques et d'étudier les altérations dues aux gaz non seulement sur la couche métallique mais aussi sur la couche de préparation et la couche colorée, qui peuvent, par leur transformation, affecter l'aspect de surface.
Des mesures de couleurs ont été réalisées avant et après traitement afin de voir l'effet des gaz de fumigation sur l'aspect métallique.
Des analyses par MEB/EDS, spectrométrie Raman et spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier ont ensuite été réalisées.

Echantillons

Métaux

Les coupons de métal brut (30 échantillons) ont été analysés selon des procédés électrochimiques afin de tester le degré de corrosivité des gaz[104]. Dans le cas où des modifications physico-chimiques seraient observées, des analyses semi quantitatives de caractérisation de ces produits de corrosion pourront être envisagées (MEB-EDS, SIMS et XPS[105]).
Les métaux sont les plus susceptibles d'être altérés par les gaz étudiés. Il convenait donc de compléter ce projet en y associant des métaux bruts de composition connue.
Cinq types de métaux ont été choisis pour analyses : coupons d'argent (M1), de cuivre (M2), de plomb (M3), de fer (M4) et d'étain (M5) et par précaution, nous avons 2 lames de chacun des métaux. (8 x chaque type métal pour des échantillons de 50 x 20 x 1,5 mm)
Une série de ces 5 (x2) coupons métalliques a été placée dans l'enceinte climatique du CRPAA pendant 144 heures selon le protocole de vieillissement artificiel de Sébastien Aze.
Sur les coupons de cuivre on constate à l'œil quelques tâches rouges plus foncées. Sur les coupons de plomb, on voit des zones plus verdâtres mais rien de très significatif. Le taux maximal d'humidité

[104] Ce domaine de compétence n'étant pas celui du CICRP, il a été fait appel au laboratoire Materia Viva (Toulouse), associé à Luc ROBBIOLA de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. L'étude de ces métaux après traitement et vieillissement permettra de tester la non corrosivité d'un traitement par rapport à un autre.
[105] Laboratoire Materia Viva.

relative est de 85% et nous pensons qu'une humidité relative de 100% aurait été beaucoup plus probante. Le métal s'oxyde beaucoup plus rapidement et facilement en présence d'eau.

Il est fréquent que la désinfection d'objets mobiliers dans le cadre de monuments historiques (retables, tableaux, sculptures,…) agisse sur d'autres éléments de décor comme les enduits peints, stucs dorés,…. Les peintures murales, en particulier, comportent des pigments et des éléments métalliques (dorures à la mixtion, à la détrempe, à la coquille, bronzine,…). Il était important de vérifier sur des échantillons choisis, l'effet de ces gaz sur les pigments et les décors métalliques.
Sept types de décors ont été choisis en fonction d'analyses effectuées sur des prélèvements de peintures murales étudiés et commentés plus haut : Ancien logis abbatial de Moissac, église Saint-Nicolas de Nogaro, portail de la Cathédrale de Cahors et en fonction de recettes décrites dans les textes anciens. L'étude de ces dorures et de leur comportement au vieillissement (hygrothermique ou à la lumière) représente pour ce projet la référence pour la comparaison de l'effet des gaz de fumigation.

Recréations de dorure selon les techniques anciennes[106]

La structure stratigraphique des reconstitutions de dorure réalisées a déjà été donnée plus haut. Pour chaque type, trois éprouvettes sont réalisées : un témoin, un pour le vieillissement accéléré thermo-hygrométrique, le dernier pour le vieillissement à la lumière.

Comme nous l'avons vu plus haut, les différents matériaux utilisés pour la réalisation des éprouvettes de dorure ont été caractérisés pour vérifier leur nature et acquérir des données analytiques de référence. Les pigments ainsi que l'assiette à dorer ont fait l'objet d'analyses par micro-spectrométrie Raman. La composition élémentaire de la pierre support, des différents sables et de la chaux utilisés pour la préparation de l'*arricio* et l'*intonaco*, du siccatif, de l'assiette à dorer ainsi que des feuilles métalliques d'or et d'étain a été déterminée par MEB-EDS. Enfin, l'huile de lin, le siccatif et la mixtion employés pour les dorures à la mixtion ainsi que l'assiette à dorer, l'œuf et la colle de peau utilisés pour les dorures à la détrempe ont fait l'objet d'analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (Annexe 5).

Conduite des fumigations[107]

Les traitements étudiés sont des fumigants, c'est à dire qu'ils se trouvent sous forme gazeuse, dans les conditions normales de température et de pression. C'est leur grande toxicité qui permet l'éradication des insectes. L'efficacité de la fumigation est déterminée par le produit de la concentration par le temps de traitement (C.T.) et qui s'exprime en gh/m^3.
L'efficacité varie aussi en fonction de la pression. Un traitement est donc plus efficace dans une enceinte sous vide. Cependant, il est évident que lorsque l'ensemble d'une collection, ou bien un bâtiment, sont traités, la fumigation ne peut se faire sous vide.
Après avoir testé l'étanchéité des trois enceintes d'1 m^3, les échantillons ont été disposés, et les traitements appliqués *(*fig. 386 et 387).

[106] Les échantillons de dorure ont été réalisés par une restauratrice, Antoinette Sinigaglia, de la société SINOPIA.
[107] Les fumigations de notre étude ont été menées à l'INRA de Bordeaux, au LNDS-QUALIS.



Figure 386 : Enceintes de fumigation.

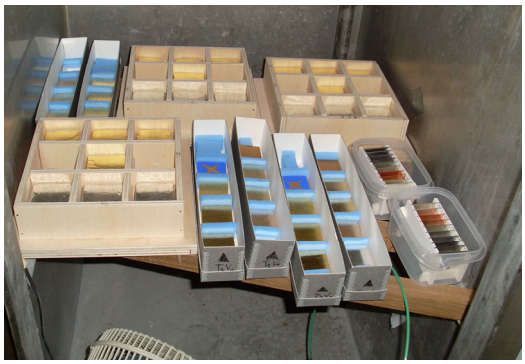


Figure 387 : Disposition des échantillons dans l'enceinte : bois dorés, peintures murales dorées, coupons métalliques.

Il a été choisi de doubler les doses habituellement efficaces pour le traitement des insectes. Le mode d'injection de ces fumigants diffère :

- Le **DMDS** (T1), liquide, est disposé dans un récipient au niveau du sol. C'est la température et le système de ventilation qui vont assurer sa dispersion dans la chambre. 60 g/m^3 ont été injectés. La durée du traitement est de 24h. C'est un insecticide puissant qui présente l'inconvénient majeur de dégager une odeur d'ail.

- Le **phosphure d'hydrogène** (commercialisé sous le nom : **phospohine**) (T2), se présente sous forme de pilules composées de phosphure métallique (ici, aluminium) qui réagit avec la vapeur d'eau atmosphérique et provoque la formation de phosphure d'hydrogène. Il est donc important de mesurer le taux d'humidité avant la fumigation. 2 g/m^3 de ce gaz très toxique ont été injectés. Le traitement s'étale sur 7 jours.
Pour ces deux traitements, un certain nombre d'heures sont nécessaires avant d'obtenir la concentration désirée du produit.

- Le **fluorure de sulfuryle (**plus communément appelé le **Vikane)** (T3) est liquide, sous pression, et est injecté à la concentration de 120,6 g/m^3 dans l'enceinte. Un pic de concentration est rapidement observé, puis la diminution de cette concentration se fait progressivement. Le traitement s'étale sur 24h.

- Le **Cyanogène** (appelé le **C_2N_2**) (T4) est un gaz incolore, dont l'odeur est proche de celle de l'amande. Il est injecté sous forme liquide selon une dose de 200 litres pour une durée d'exposition de 24h. Ce gaz a la propriété d'être à la fois un insecticide et fongicide.

Un suivi est ensuite effectué. Le calcul de la concentration se fait régulièrement au cours du traitement.

Observations

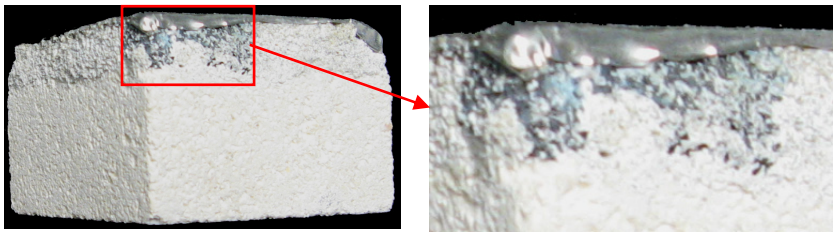
Sur les échantillons de référence

Eprouvettes de dorure témoin (PM T0V0) :
La technique de la dorure à la détrempe, et en particulier la technique de la dorure à l'œuf, semble être plus fragile que la technique à la mixtion. La feuille d'or se délite facilement.

Sur les échantillons traités par les gaz :

- **DMDS** : On observe sur les échantillons à la feuille d'étain un léger ternissement[108]. La dorure à l'or semble ne pas avoir évolué. Cependant l'odeur dégagée par les échantillons traités est assez incommodante ; Il faudra en tenir compte lors des préconisations de traitement.

- **Phosphine** : L'échantillon de dorure à la feuille d'étain sur couche d'azurite (PM2 T2V0) semble avoir le plus souffert du traitement par la phosphine puisque la couche d'azurite est devenue noire (fig. 388-389). Cette réaction était attendue car l'azurite est un pigment à base de cuivre ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$) et il a été établi que la phosphine a un effet corrosif important sur le cuivre et ses alliages (Bertholon, 1993).



Figures 388-389 : Noircissement de la couche d'azurite sur la dorure à l'étain (PM2) traitée par la phosphine.

Un spectre Raman a été réalisé sur la couche d'azurite de l'échantillon traité par la phosphine (PM2T2V0) et qui est devenue noire. Le composé formé n'a pas été identifié par Raman, aussi une analyse par diffraction X a été tentée pour nous éclairer sur cette forme d'altération des pigments au cuivre (fig. 390).

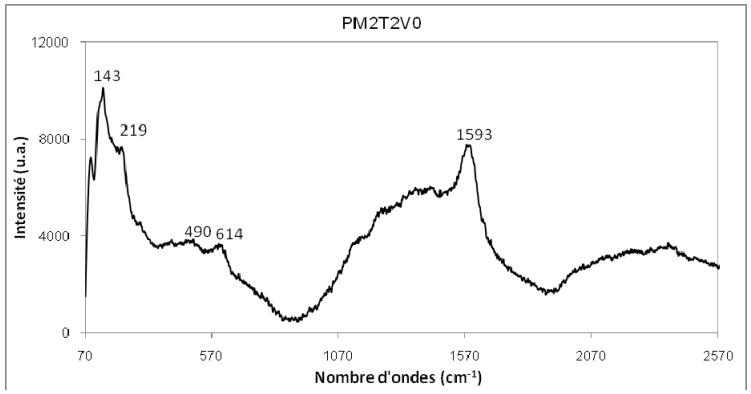


Figure 390 : Spectre Raman de la couche d'azurite devenue noire après traitement par la phosphine.

[108] Il faut noter que le ternissement (perte de brillance) n'est pas pris en compte par les mesures de colorimétrie.

Pour les autres types de dorure, on observe seulement un « voile » qui a terni la surface des échantillons.

- **Vikane** : Mis à part un ternissement des surfaces, aucune altération n'apparaît à l'œil nu. Cependant une évaluation, en 1999) des effets de certains fumigants sur les pigments et les métaux montraient que le Vikane provoque des modifications visibles de l'aspect du zinc et du plomb (Kigawa *et al*., 1999). Quant aux pigments, des tests menés sur des éprouvettes de peintures composées de lin enduit d'une colle protéinique puis d'un mélange de blanc de plomb et huile et enfin d'une couche de pigments (bleu de cobalt, bleu de Prusse, ocre jaune,…) montrait que le Vikane affectait, en termes de changement de couleur et de brillance, la plupart des éprouvettes (Koestler *et al*., 1993).

- **C_2N_2** : aucun changement significatif n'est réellement visible, mise à part une légère perte de brillance des feuilles métalliques.

En outre, les échantillons de dorure à la détrempe (PM6) traités par la phosphine et le Vikane présentent une grande fragilité. La couche d'or perd son adhérence.

Sur les échantillons traités et vieillis sous T° et HR

- **DMDS** : Sur les dorures à la feuille d'étain, on observe un brunissement (PM1 et PM2) et un début de noircissement sur l'étain appliqué sur du cinabre.
  Les autres types de dorures ne semblent pas avoir subi d'altération.

- **Phosphine** : Les dorures à l'étain paraissent plus ternes avec un dépôt blanchâtre à la surface (PM1 et PM2). Sur la feuille d'étain de PM3 on note, en plus, un brunissement par endroit.
  La dorure à l'or sur mixtion et ocre rouge (PM5) montre une rétractation de la feuille d'or et laisse paraitre une altération du liant, l'huile est devenue noire.
  La technique à la détrempe (PM6) est très fragilisée et l'or se desquame.

- **Vikane** : Un jaunissement est observé sur les techniques à l'étain avec des dépôts bruns à la surface notamment sur PM1, étain sur ocre rouge.
  Sur le Zwischgold (PM4), une tâche jaune mate apparait au centre.
  La dorure à l'or (technique à la mixtion) sur ocre rouge présente également une rétractation de la feuille métallique.
  La dorure à la détrempe à l'œuf montre des tâches brunes orangées.

- **C_2N_2** : Après vieillissements, les altérations sont plus signifiantes, principalement pour le vieillissement thermo-hygrométrique. Ce sont les dorures à la feuille d'or qui ont le plus souffert surtout dans les préparations à la détrempe (PM6 et PM7).
  La feuille d'or s'est rétractée et a quasiment disparue. Elle se délite et emporte avec elle le bol rouge (fig. 391).
  On note également, un jaunissement plus prononcé pour les dorures à la feuille d'or traitées et vieillies.

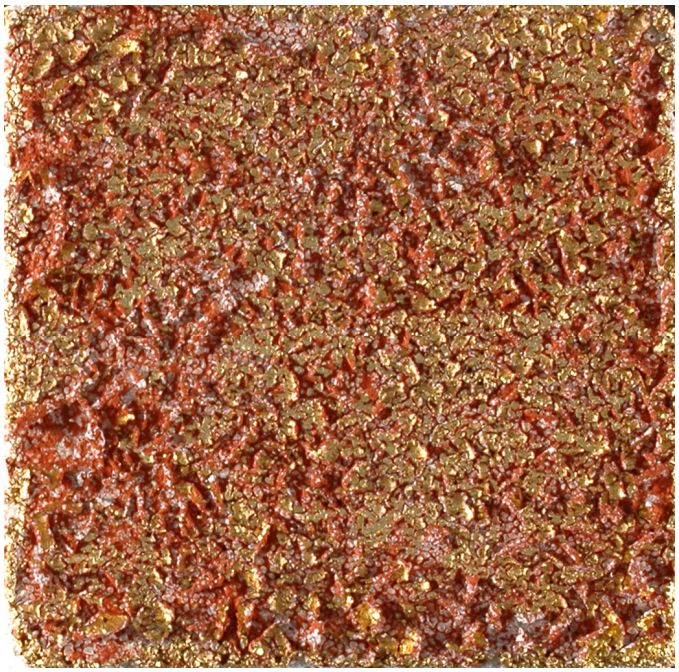


Figure 391 : Photographie de la recréation selon la technique de la détrempe PM7 traité au C2N2 et vieillie à la température et à l'humidité relative. On constate que la feuille d'or se desquame et la perte de matière est importante.

Sur les échantillons traités et vieillis sous UV

- **DMDS** : La feuille d'étain paraît plus terne (PM1), elle a noirci et présente des traces blanches (PM2 et PM3).
  La dorure à la détrempe se desquame (PM6). Les autres types de dorures ne semblent pas avoir souffert du vieillissement sous UV.

- **Phosphine** : Là encore, on note un noircissement de la feuille d'étain pour les trois techniques avec une altération plus prononcée pour la dorure sur azurite (PM2). Là où la feuille métallique ne recouvre pas l'azurite, elle est devenue noire.
  Sur le zwischgold, on voit une auréole au centre blanchâtre.
  La dorure à la détrempe à la colle de peau est fragilisée et l'or se desquame de l'ocre rouge.

- **Vikane** : Les trois dorures à l'étain se sont ternies et noircissent.
  Les deux dorures à la détrempe (PM6 et 7) sont fragilisées et l'or se détache facilement de son support.

- **C_2N_2** : Ternissement des surfaces métalliques (perte de l'aspect brillant des métaux pour PM1, PM5 et PM7), parfois un jaunissement de l'or qui devient plus « pâteux » et sa tonalité tire sur l'orange (PM2, PM4). Le métal du PM5 se desquame et forme un réseau de craquelures ainsi que sur le PM4.

En résumé :

- Pour les trois traitements, on constate un noircissement ou un ternissement des surfaces des recréations de dorures à la feuille d'étain (PM1, PM2 et PM3) avec une intensité plus importante pour la phosphine et le Vikane.

- L'altération de l'azurite avec la phosphine est visible sur les dorures à l'étain sur azurite (PM2) là où le pigment à base de cuivre est visible, notamment sur la tranche des échantillons. Sous la feuille d'étain, l'azurite protégée reste bleue.

- Lors du vieillissement thermo-hygrométrique des dorures traitées, on constate en plus un jaunissement des dorures à l'étain et l'apparition de tâches orangées sur les dorures à l'or.

- Les techniques à la détrempe (PM6 et PM7) semblent les plus fragiles et l'or se détache davantage sous l'action du traitement et du vieillissement à la lumière.
L'or (PM5) paraît se rétracter lors du vieillissement température/humidité relative.

- Le liant employé pour la dorure à l'or sur mixtion et ocre rouge (PM5) a noirci après traitement et vieillissement thermo-hygrométrique. Cette observation a été possible car un morceau de métal a sauté, laissant paraitre la couche de mixtion. On peut imaginer que l'huile constituant d'autres types de dorures s'est également altérée.

- Avec le cyanogène, les dorures traitées mais non vieillies (T4V0) sont celles qui ont subi le moins de dégradations. On observe un simple ternissement de la surface du métal pour les PM1, PM6 et PM7 et un jaunissement plus prononcé du PM4 (on dirait qu'une couche de vernis opaque a été appliquée en surface). Les dorures traitées et vieillies à la température et l'humidité relative (T4V1) sont celles qui ont le plus souffert. Pour les dorures à la feuille d'étain, la surface du métal a terni. Sur le côté du PM2, on note que le liant lipidique a complètement jauni et l'on observe un verdissement du pigment bleu d'azurite. Pour les dorures au zwischgold, on note un jaunissement très prononcé du PM4 et de l'or du PM5 ainsi qu'un réseau de craquelures en surface. L'altération la plus prononcée sur tous les vieillissements est celles des dorures réalisées à l'or avec un liant protéinique : rétractation forte du métal et desquamation de la feuille métallique qui emporte avec elle la couche colorée d'ocre rouge. L'aspect est « sec », et parfois l'or a quasiment entièrement disparu. Enfin, pour le vieillissement à la lumière, on note un ternissement des surfaces métalliques (perte de l'aspect brillant des métaux pour PM1, PM5 et PM7), parfois un jaunissement de l'or qui devient plus « pâteux », plus orange (PM2, PM4). Le métal du PM5 se desquame et le métal forme un réseau de craquelures ainsi que sur le PM4.

Colorimétrie

Des mesures de couleur ont été réalisées sur les échantillons de référence (cf partie 4, III), sur les échantillons traités par les trois gaz puis sur les échantillons vieillis.

Echantillons traités par les trois gaz

- **Effet sur la luminance**

Les différences de luminance entre dorures à l'étain et dorures à l'or sont importantes (on note L* 85% en moyenne pour les dorures à l'étain, 88% pour les dorures à l'or) (fig. 392).
L'effet des traitements sur la luminance n'est pas statistiquement significatif. Les écarts-type de L* sur une même technique de dorure pouvant atteindre des valeurs supérieures à 2 (ce qui, à priori, est peu détectable à l'œil nu).

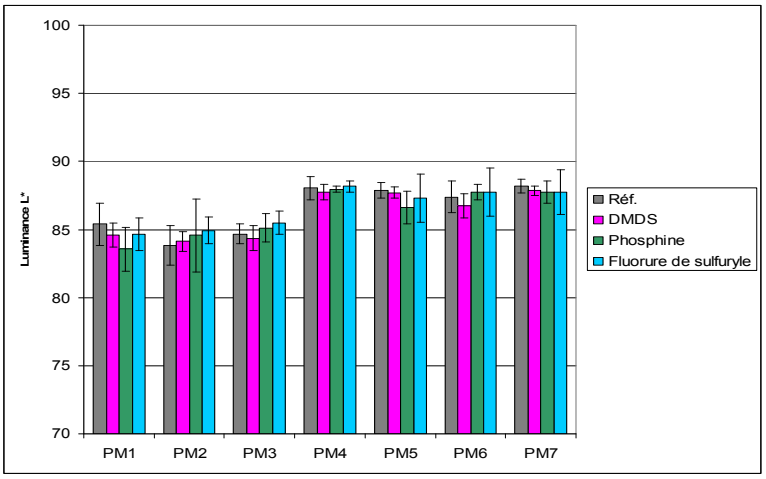
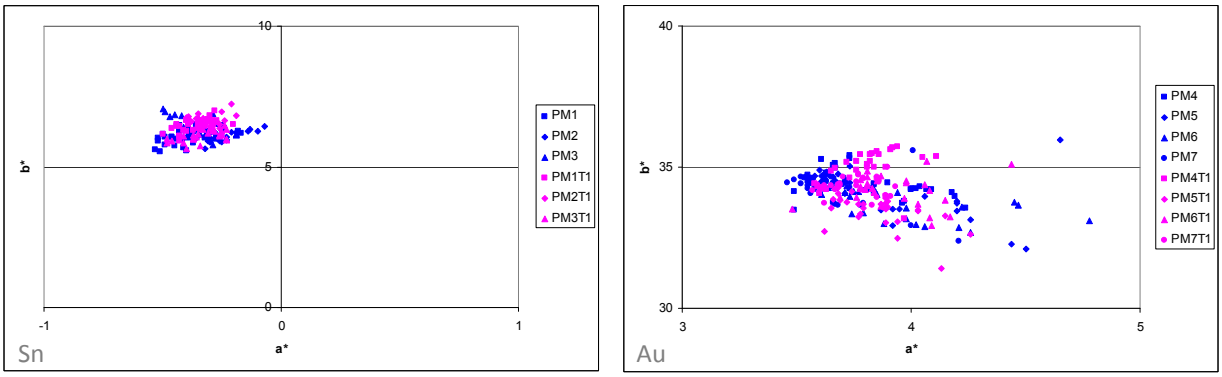


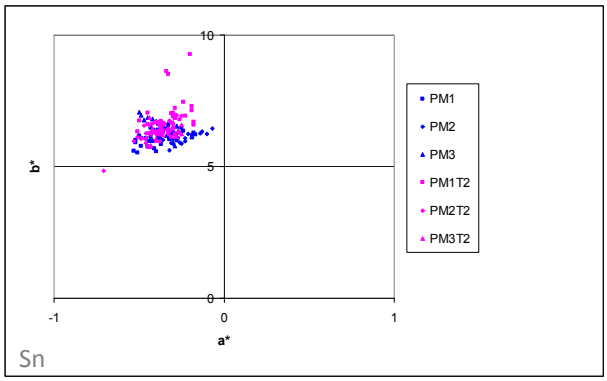
Figure 392 : Effet des traitements de fumigation sur la luminance (L*).

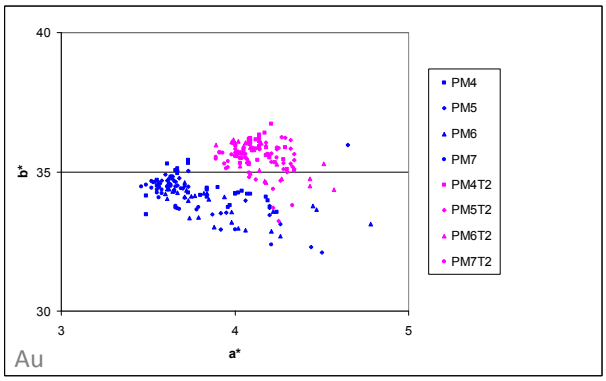
- **Effet sur la couleur (a* et b*)**

Les figures 393 à 398 présentent les valeurs de a* et b* pour les différentes techniques de dorure. On note que les nuages de points des échantillons de référence (en bleu) et des traités (en rose) par le **DMDS** sont confondus (fig. 393-394). Le traitement de fumigation n'a pas produit d'effet sur la couleur des dorures.
En revanche pour le traitement à la **phosphine**, les nuages de points sont nettement différenciés (fig. 395-396). Si le traitement n'a pas eu d'effet significatif sur la luminance, il en a eu sur les dorures, principalement à l'or) en déplacement la couleur vers les jaunes sur l'axe b* et vers les rouges sur l'axe a*. Les écarts sont faibles (2 points en moyenne).
En ce qui concerne le traitement par le **fluorure de sulfuryle**, on note une différence de couleur intermédiaire entre ceux traités par le DMDS et ceux traités par la phosphine (fig. 397-398).
L'ensemble de ces observations est synthétisé sous la forme de la mesure de l'écart de couleur ΔE*.

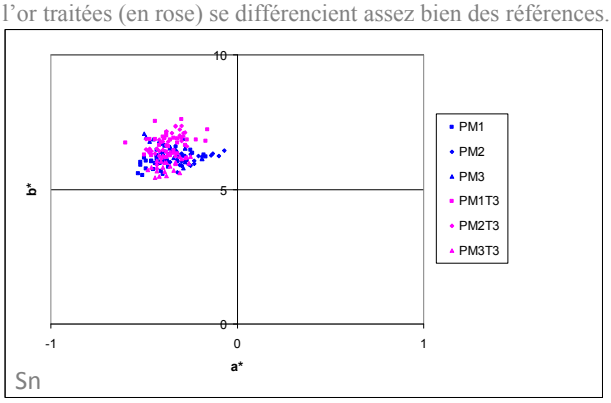


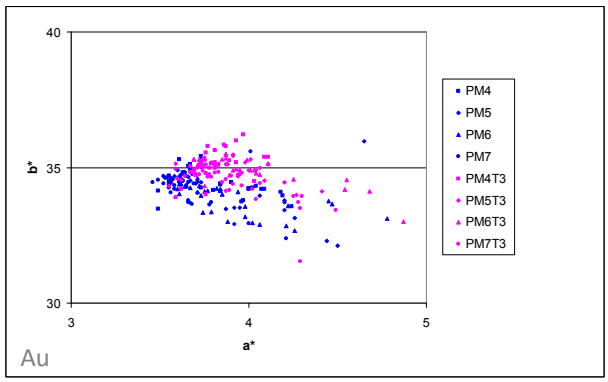
Figures 393 et 394 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) avant et après traitement par le DMDS.





Figures 395 et 396 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) avant et après traitement par la phosphine. Les dorures à l'or traitées (en rose) se différencient assez bien des références.





Figures 397 et 398 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) avant et après traitement par le fluorure de sulfuryle. Les dorures à l'or traitées (en rose) se différencient un peu des références.

- **Ecarts de couleur**

L'écart de couleur ΔE* prend en compte l'ensemble des valeurs de L*, a* et b*.

La mesure des écarts de couleur moyens par rapport aux échantillons de référence montre que c'est le traitement à la phosphine qui produit le plus d'effet sur la couleur des dorures (fig. 399). En plus du ternissement observé à l'œil, un ΔE* proche de 2 est mesuré pour plusieurs échantillons. Le traitement qui produit le moins d'effet est celui au DNDS.

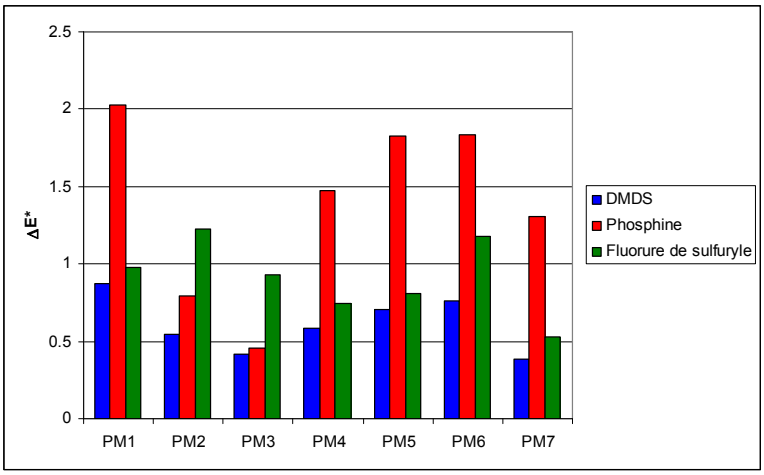
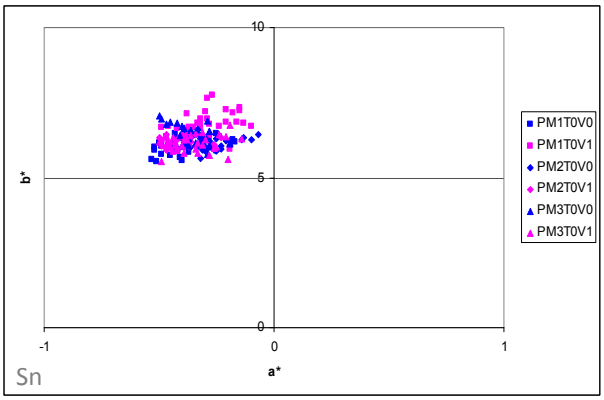
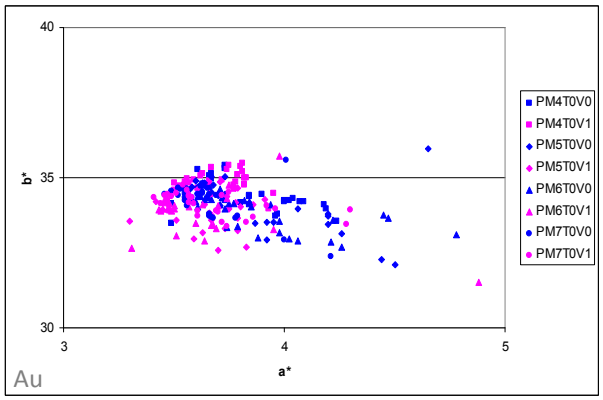


Figure 399 : Ecarts de couleur par rapport au témoin : c'est la phosphine qui détériore le plus la couleur des dorures.

Echantillons vieillis sous T° et HR

Nous avons vu que le vieillissement thermo hygrométrique a peu d'effet sur la couleur des dorures (différences de valeurs de L*, a*et b* non significatives compte tenu de la dispersion des résultats) (fig. 400, 401 et 402). Les écarts de couleur sont un peu plus importants pour les dorures à l'étain mais restent très faibles (≤ 2) (fig. 403).





Figures 400 et 401: Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) avant et après vieillissement à la chaleur humide

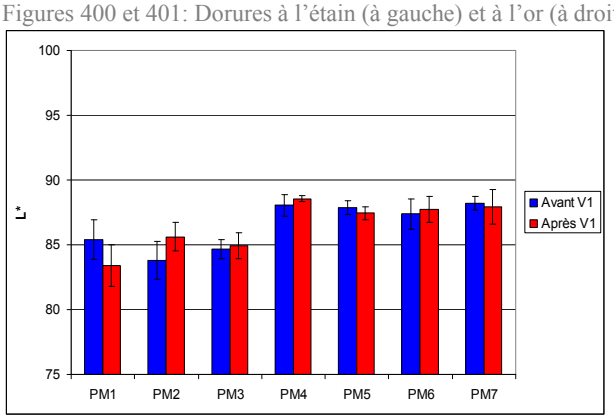


Figure 402 : Valeurs moyennes de luminance des peintures murales dorées avant et après vieillissement à la chaleur humide.

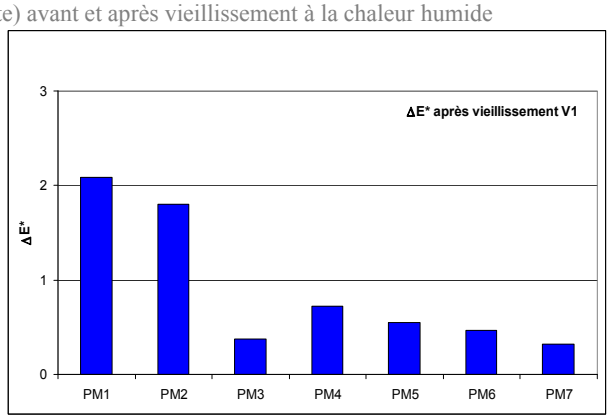
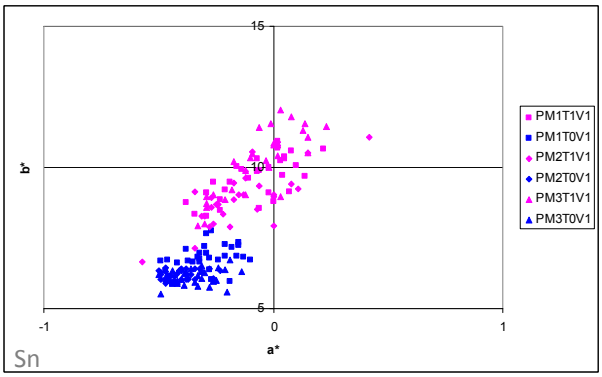


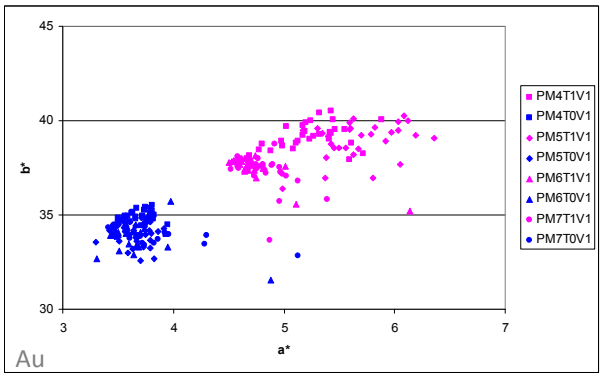
Figure 403 : Ecarts de couleur par rapport au témoin après vieillissement à la chaleur humide.

Echantillons traités par les trois gaz puis vieillis sous T° et HR

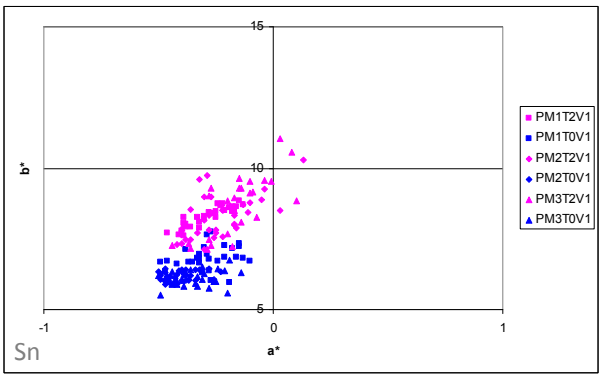
Le vieillissement thermohygrométrique a un effet important sur les dorures traitées par les gaz (fig. 404 à 409). Surtout sur les dorures à l'or. Les écarts de couleur sont supérieurs à 2 (fig.410). La phosphine et le fluorure de sulfuryle ont des niveaux d'altérations similaires (ΔE* de 2 à 6) mais l**'effet le plus important est constaté sur les dorures traitées par le DMDS (ΔE* de 4 à 8)**. La phosphine a tendance à éclaircir (L*) les dorures (fig. 411).

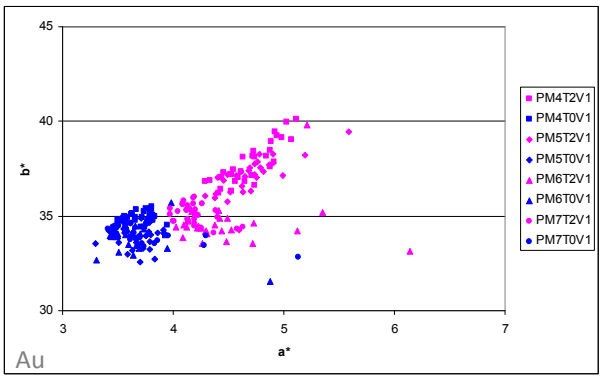
Ci-après sont représentés en bleu les échantillons n'ayant subi aucun traitement par gaz mais un vieillissement thermo-hygrométrique. En rose, se sont les échantillons traités par les différents gaz.



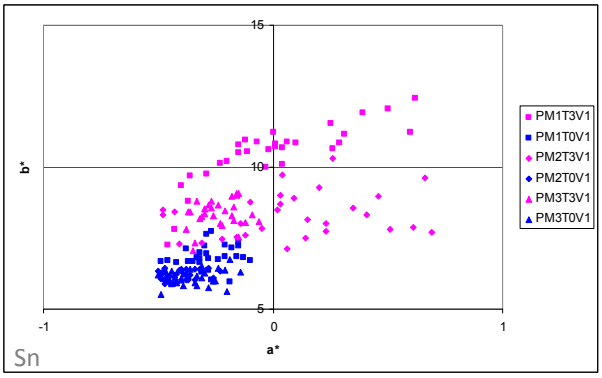


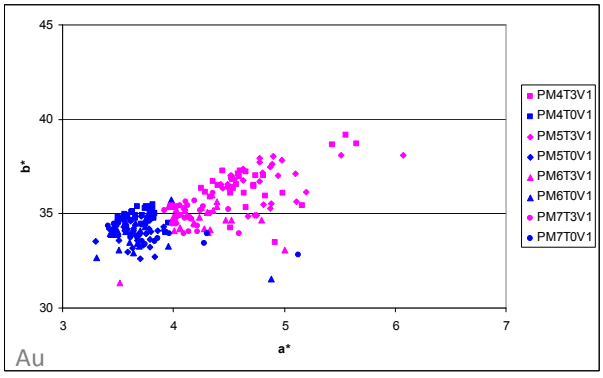
Figures 404 et 405 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) après traitement par le DMDS et vieillissement à la chaleur humide.



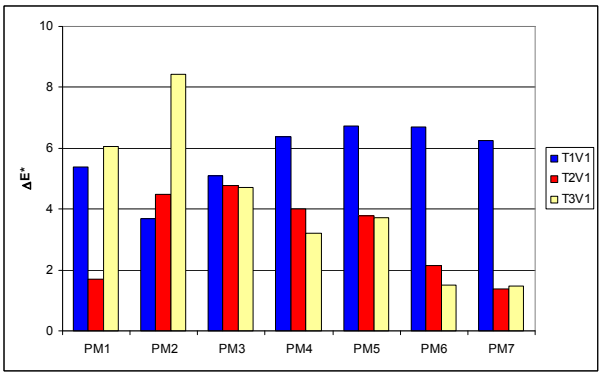


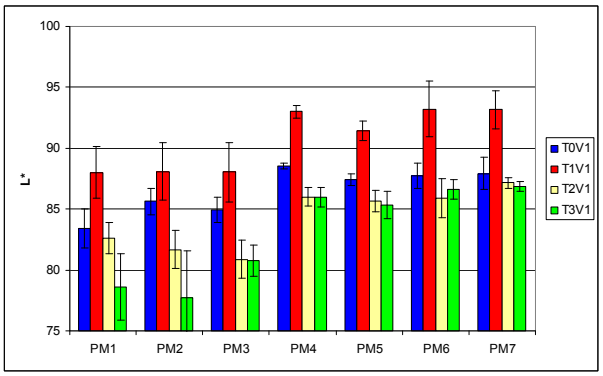
Figures 406 et 407 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) après traitement par la phosphine et vieillissement à la chaleur humide.





Figures 408 et 409 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) après traitement par le Vikane et vieillissement à la chaleur humide.

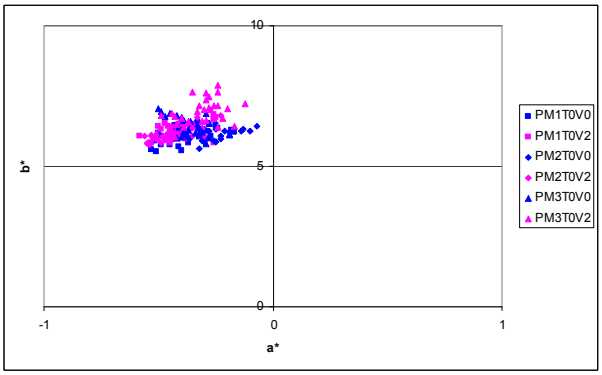


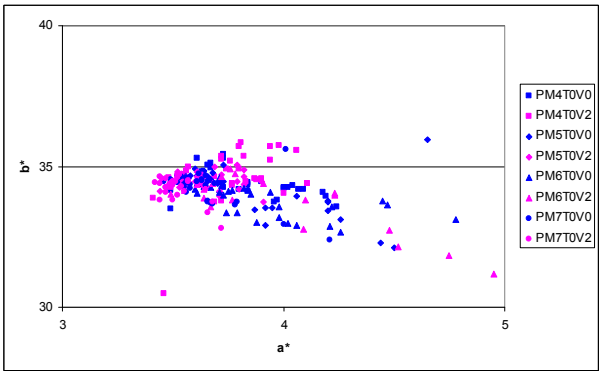


Figures 410 et 411 : Valeurs de L* des dorures traitées et vieillies à la chaleur humide (à gauche). Ecarts de couleur par rapport aux témoins vieillis de la même manière (à droite).

Echantillons vieillis sous UV

On ne note pas de changement significatif de couleur après vieillissement aux UV (fig. 412-414). Le ΔE* est inférieur à 1 sauf le PM2 et PM3 (étain) pour lesquels le ΔE* est supérieur à 1 (fig. 415). Notons, de plus, qu'avant vieillissement, les éprouvettes destinées au vieillissement à la lumière et les éprouvettes témoins présentent déjà des hétérogénéités de la couleur.





Figures 412 et 413 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) avant et après vieillissement aux UV.

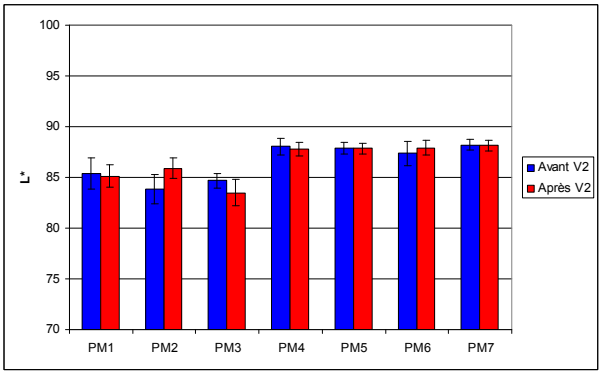


Figure 414 : Valeurs moyennes de luminance des peintures murales dorées avant et après vieillissement à la lumière.

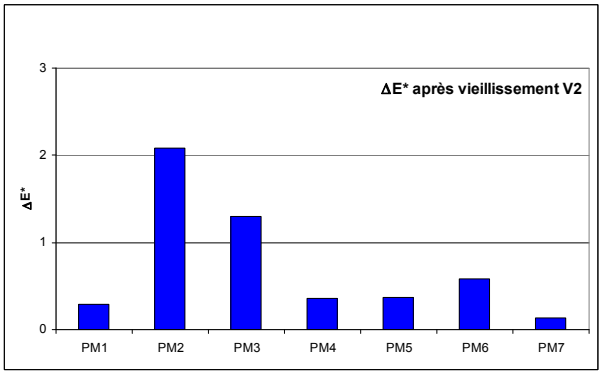
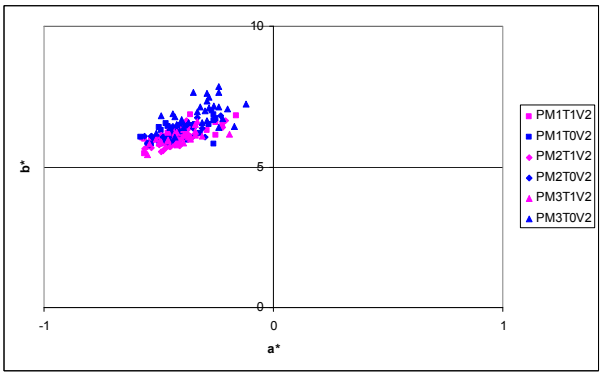


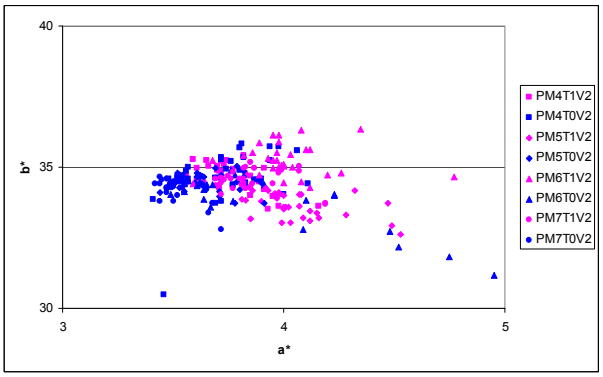
Figure 415 : Ecarts de couleur par rapport au témoin après vieillissement à la lumière.

Echantillons traités et vieillis sous UV

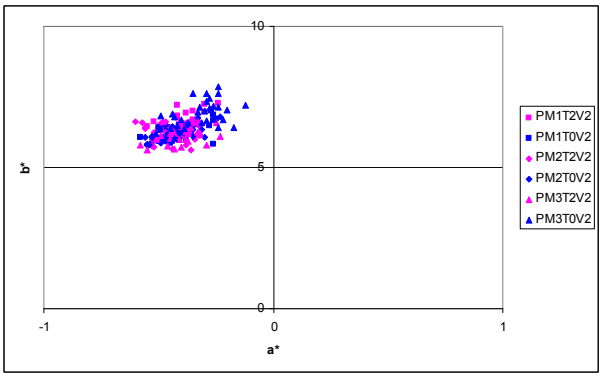
Le vieillissement à la lumière a un effet moins important sur les dorures traitées par les gaz que le vieillissement thermohygrométrique (fig. 416 à 421). Les altérations les plus importantes sont

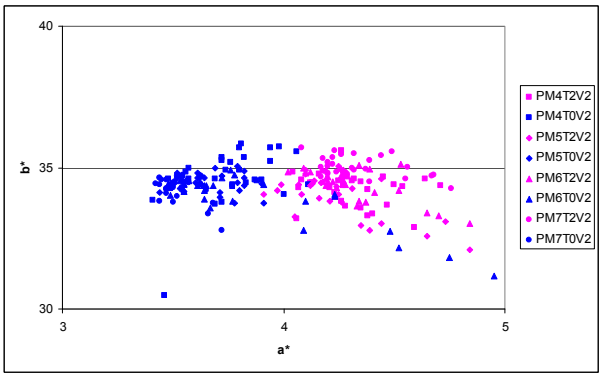
constatées pour les dorures à l'or traitées par la phosphine puis vieillies. Toutefois, les écarts de couleur sont inférieurs à 2 et les variations de L* ne sont pas significatives (fig. 422 et 423).



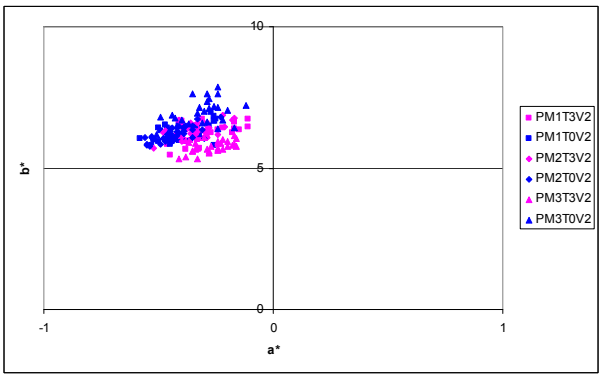


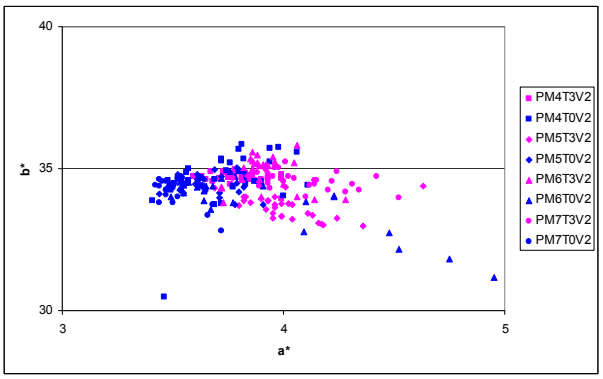
Figures 416 et 417 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) après traitement par le DMDS et vieillissement à la lumière.



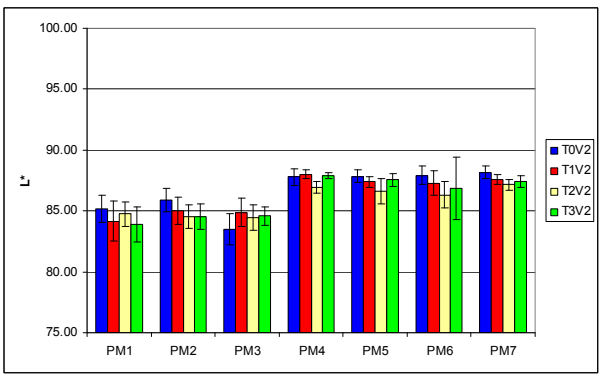


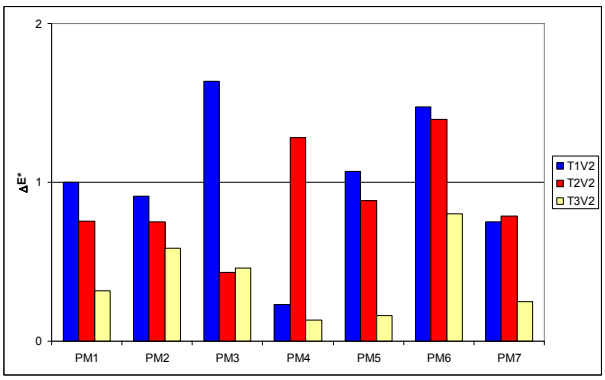
Figures 418 et 419 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) après traitement par la phosphine et vieillissement à la lumière.





Figures 420 et 421 : Dorures à l'étain (à gauche) et à l'or (à droite) après traitement par le fluorure de sulfuryle et vieillissement à la lumière.





Figures 422 et 423 : Valeurs de L* des dorures traitées et vieillies à la lumière (à gauche). Ecarts de couleur par rapport aux témoins vieillis de la même manière (à droite).

En ce qui concerne l'analyse des liants par infrarouge à transformée de Fourier nous aovns vu qu'elle n'est pas concluante. Aucune déplacement des bandes de vibrations n'est observé avant ou après traitement ou vieillissement.

Résultats avec le traitement par C_2N_2

Effet du traitement au C_2N_2 sur les recréations de dorures

Ce graphique (fig. 424) présente les échantillons témoins (PM T0) comparés aux échantillons traités au gaz (PM T4). Deux familles se distinguent : les échantillons à la feuille d'étain et ceux à la feuille d'or. On constate que le C_2N_2 a peu d'effet sur les recréations à l'étain (PM1, PM2 et PM3), seulement un léger éclaircissement de la feuille métallique. En ce qui concerne, les dorures à la feuille d'or (PM4 à PM7), les dégradations sont plus importantes. Le cyanogène terni les feuilles d'or et les jauni. Ces mesures rejoignent les observations visuelles : une opacification de la surface de l'or. Ce ternissement et jaunissement est le plus probant pour les recréations de dorures à la feuille d'or à la mixtion sur ocre rouge (PM4 et PM5).

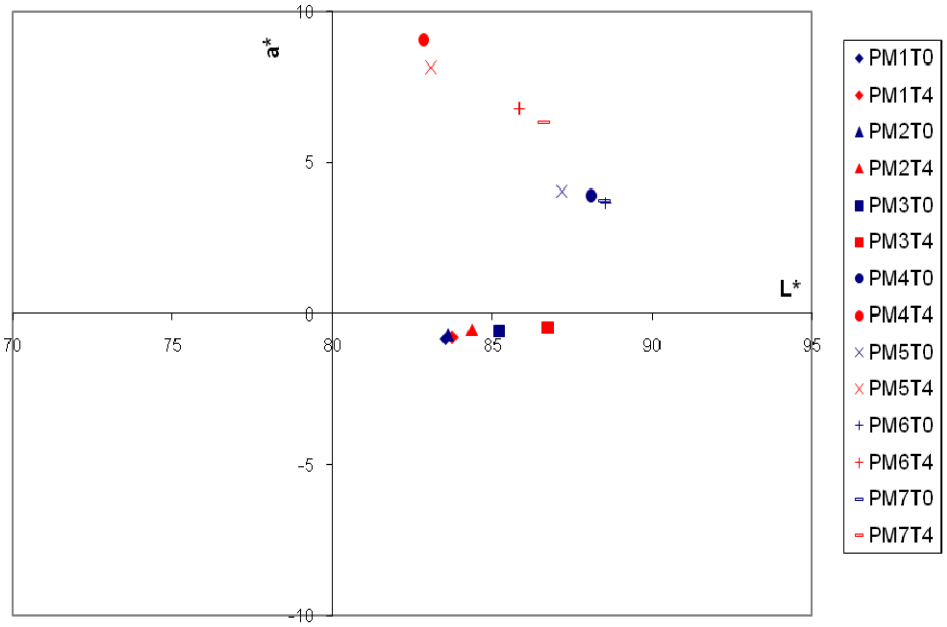


Figure 424 : Effet du traitement au cyanogène sur les éprouvettes de dorures. Mesures colorimétriques sur les échantillons témoins (en bleu) et traitées au gaz (en rouge). C'est sur les feuilles d'or que le gaz a le plus d'effet : ternissement et jaunissement. Pour les feuilles d'étain les effets sont limités, un simple éclaircissement.

Effet des vieillissements thermo hygrométrique et à la lumière

Le graphe ci-dessous (fig. 425) présente les effets des vieillissements thermo hygrométrique (V1) et à la lumière (V2). Le vieillissement température humidité relative engendre peu de modifications pour les dorures à l'étain. Pour la dorure à l'or, on note un fort jaunissement de la surface métallique accompagné d'un ternissement. Pour les deux échantillons de dorure à la détrempe,

les mesures n'ont pas pu être réalisées tellement la feuille métallique a souffert : desquamation et rétractation de la feuille d'or, perte de matière.

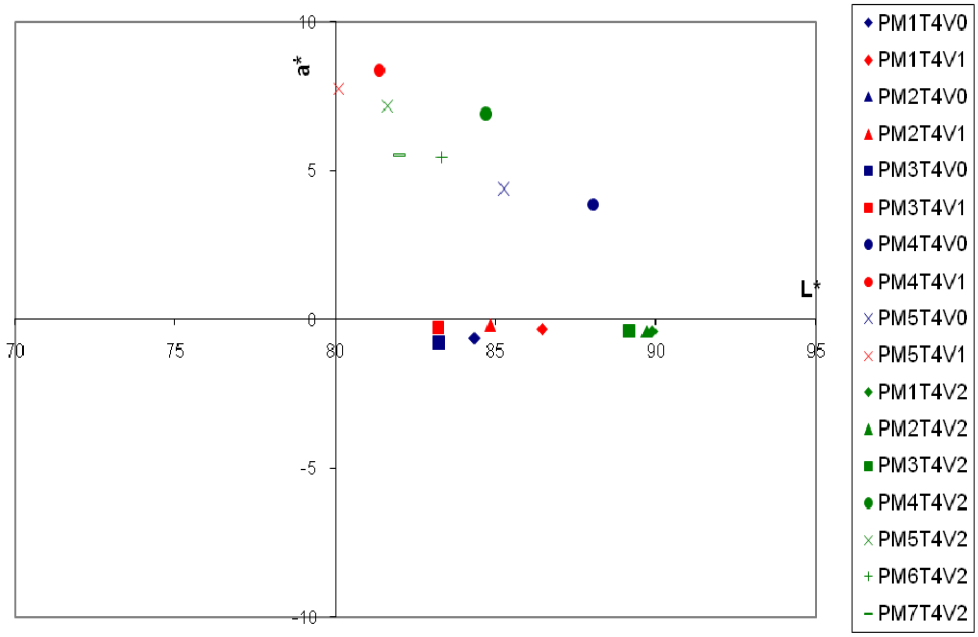


Figure 425 : Effet du traitement au cyanogène associé à un vieillissement thermo hygrométrique (en rouge) et à la lumière (en vert). On constate que le vieillissement à la température et humidité relative a peu d'effet sur les dorures à l'étain mais par contre l'effet est plus important sur la feuille d'or : un fort jaunissement. Le vieillissement à la lumière propose plus d'altérations : un fort éclaircissement des feuilles d'étain et un jaunissement important de l'or. Sur les PM6 et PM7 T4V0 et T4V1, les mesures de couleurs n'ont pas pu se faire car les dégradations (desquamation et perte) de la feuille d'or sont trop importantes.

Le vieillissement à la lumière entraîne plus de dégradations. Pour les dorures à l'étain, l'éclaircissement de la surface est important. Pour les dorures à l'or, le métal a terni et a jauni intensément.

Le vieillissement thermo hygrométrique c'est avéré être le plus néfaste à la conservation de ces éprouvettes. Notamment sur les échantillons réalisés selon la technique de la détrempe (impossibilité d'effectuer les mesures, feuille d'or fragilisée qui se délite). Le C_2N_2 accompagné de vieillissements drastiques éclaircissent les feuilles d'étain tandis qu'ils entraînent la perte de l'éclat des feuilles d'or en les opacifiant et les jaunissant.

Les écarts de couleurs (fig. 426) vont également dans ce sens.

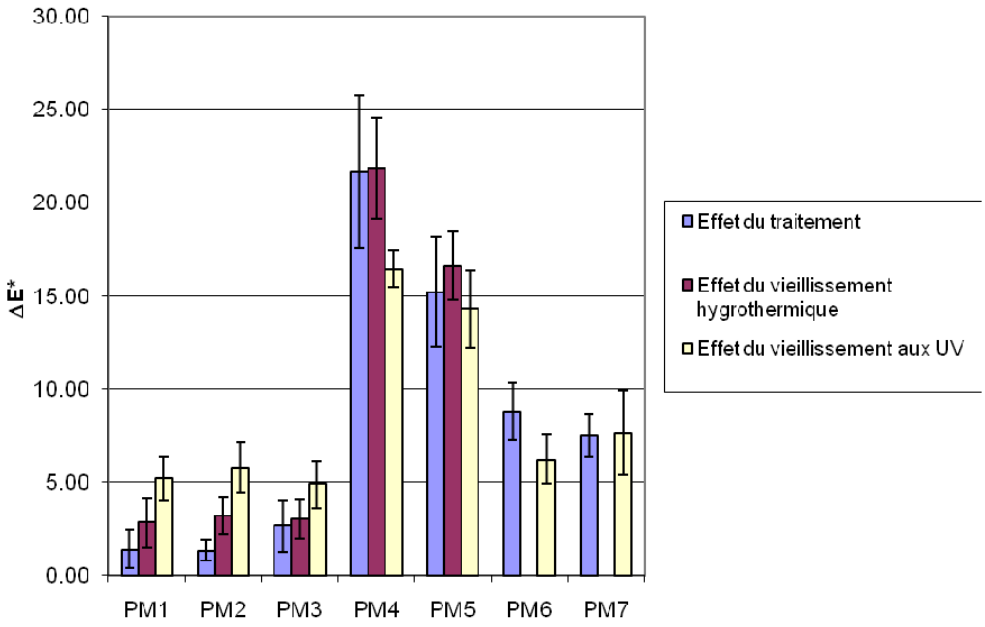


Figure 426 : Le simple traitement entraîne des écarts de couleurs importants, notamment pour les dorures à l'or et sur mixtion et ocre rouge. Pour ces mêmes éprouvettes, c'est le vieillissement thermo hygrométrique qui a le plus d'effet. Pour le vieillissement à la lumière, les écarts de couleurs sont visibles également mais moins probants.

Ces résultats et observations montrent que l'emploi de ce gaz comme moyen de désinfection semble compromis et non adapté à ce types de matériaux.

Sept types de décors ont été choisis en fonction d'analyses effectuées sur des prélèvements de peinture murale étudiés et en fonction de recettes décrites dans les textes anciens.

Les différents matériaux utilisés pour la réalisation des éprouvettes de dorure ont été caractérisés pour vérifier leur nature et acquérir des données analytiques de référence.

Les observations faites après traitement et vieillissements montrent que :

- Pour les trois premiers traitements, on constate un noircissement ou un ternissement des surfaces des recréations de dorures à la feuille d'étain (PM1, PM2 et PM3) avec une intensité plus importante pour la phosphine et le Vikane.

- L'altération de l'azurite avec la phosphine est visible sur les dorures à l'étain sur azurite (PM2) là où le pigment à base de cuivre est visible, notamment sur la tranche des échantillons. Sous la feuille d'étain, l'azurite reste bleue, elle est protégée.

- Lors du vieillissement thermo-hygrométrique des dorures traitées, on constate en plus un jaunissement des dorures à l'étain et l'apparition de tâches orangées sur les dorures à l'or.

- Les techniques à la détrempe (PM6 et PM7) semblent les plus fragiles et l'or se détache davantage sous l'action du traitement et du vieillissement à la lumière.
L'or (PM5) paraît se rétracter lors du vieillissement température/humidité relative.

- Le liant employé pour la dorure à l'or sur mixtion et ocre rouge (PM5) a noirci après traitement et vieillissement thermo-hygrométrique. Cette observation a été possible car un morceau de métal a sauté, laissant paraitre la couche de mixtion. On peut imaginer que l'huile constituant d'autres types de dorures s'est également altérée.

Le vieillissement sous UV ne semble pas avoir produit d'effets sur les dorures. En revanche, le vieillissement thermo-hygrométrique, s'il n'a pas eu d'effet significatif sur la clarté des dorures, en a eu sur leur couleur, principalement celles réalisées à l'or. Le déplacement positif des coordonnées chromatiques sur l'axe b* dénote un jaunissement, relativement plus marqué pour les éprouvettes réalisées à la feuille d'or sur mixtion, sans doute dû au léger jaunissement (constaté visuellement) de la couche de mixtion.

Les vieillissements artificiels ne semblent pas avoir eu d'effet sur les liants, les bandes de vibrations obtenues sur les spectres infrarouges sont similaires avant et après vieillissements artificiels. Le gaz qui provoque le plus d'altérations de la couleur immédiatement après le traitement est la **phosphine**, en particulier sur les dorures à l'or. Cependant les ΔE^* sont faibles (<2). Le vieillissement à la lumière a peu d'effet sur les dorures, même traitées. Les ΔE^* par rapport aux témoins ayant subi le même vieillissement sont inférieurs à 2. Les conclusions restent donc les mêmes que pour les dorures non vieillies.

Le procédé d'obtention du **fluorure de sulfuryle** rend possible la présence d'impuretés qui sont les produits utilisés pour la synthèse (dioxyde de soufre, chlore, acide fluorhydrique) ou les produits de la réaction (acide chlorhydrique) comme le montre la réaction tirée d'un article des années 1990 (Derrick *et al*. 1990). Les acides, en particulier peuvent avoir un effet négatif sur les pigments basiques (en général ceux employés sur les fresques) et certains matériaux organiques comme le papier. C'est pourquoi, en 1989, Derrick recommandait d'éliminer les impuretés acides (HF et HCl) en faisant passer le gaz à travers un filtre rempli de calcaire[109].

$$\mathbf{SO_2 + Cl_2 + 2HF \xrightarrow[35°\ C]{cat.} SO_2F_2 + 2HCl\ (1)}$$

L'effet de la phosphine sur le cuivre, les alliages cuivreux (laiton, bronze) et les pigments à base de cuivre (azurite, malachite,…) avait déjà été montré (Bertholon, 1993).

Le vieillissement accéléré thermo hygrométrique est le vieillissement le plus sévère et qui génère les écarts de couleur les plus importants. Les effets les plus négatifs sont dus au **DMDS**, sur l'or en particulier. En effet, les mesures colorimétriques montrent que si le gaz a peu d'effets immédiats, le vieillissement à la chaleur humide a un effet d'altération important. Il se peut que les produits soufrés adsorbés à la surface des échantillons réagissent à long terne dans des conditions d'humidité relative élevée.

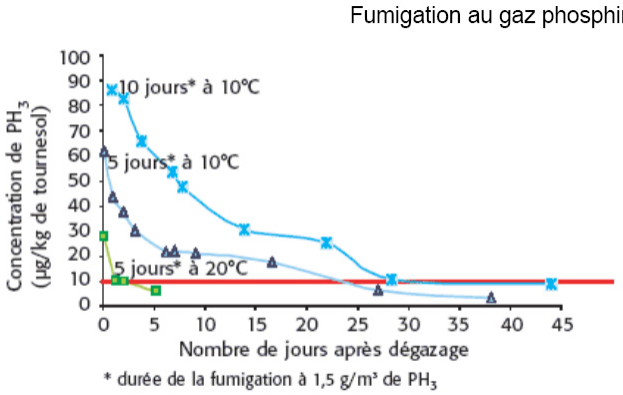
Rétention des gaz par les matériaux

Il semble que la rétention du gaz dans les matériaux traités par le **DMDS** soit suffisante pour que l'odeur d'ail très prononcée persiste pendant plusieurs mois, ce qui est **un obstacle à l'utilisation**

[109] Derrick, M.1989. Résultats non publiés, Getty Conservation Institute, cités dans Derrick *et al*., 1990

de ce produit pour le traitement des biens culturels. Notons toutefois que le seuil olfactif, très bas (8 à 10 ppb), est très inférieur à la concentration pouvant représenter un danger toxicologique[110].

En ce qui concerne la phosphine, une étude a été réalisée par le CETIOM[111] en 2002−2003 sur la fumigation au gaz **phosphine** du tournesol, en collaboration avec le Laboratoire National des denrées stockées de la Protection des Végétaux. Il a été montré que 3 à 30 jours sont nécessaires (courbe ci-dessous) pour passer sous la LMR[112] de phosphine pour une fumigation à 1,5 g/m^3.



Le seuil olfactif du **fluorure de sulfuryle** n'est pas déterminé en raison des dangers associés à la substance.

Nous donnons pour les trois gaz les valeurs limites d'exposition (VLE) et les valeurs moyennes d'exposition (VME). La VLE est une valeur plafond mesurée sur une durée maximale de 15 minutes, en fonction de la nature du risque, des conditions de travail et des possibilités techniques de mesurage; Le respect des valeurs limite d'exposition à court terme (VLE), dont permet d'éviter le risque d'effets toxiques immédiats ou à court terme. Les valeurs limites de moyenne d'exposition (VME) sont destinées à protéger les travailleurs des effets à terme, mesurées ou estimées sur la durée d'un poste de travail de 8 heures. La VME peut être dépassée sur de courtes périodes, sous réserve de ne pas dépasser la VLE, lorsqu'elle existe.

	VLE (ppm)	VME (ppm)
Phosphine	0,3	0,1
Fluorure de sulfuryle		5
DMDS	Pas de données	

[110] TEELs (Temporary Exposure Emergency Limits). Valeurs pour le DMDS :
TEEL-0 : seuil pour lequel il n'y a aucun risque appréciable pour la santé : 3,5 ppb
TEEL-1 : seuil d'irritation et d'effets mineurs : 10 ppb
TEEL-2 : seuil d'effets irritants et réversibles : 50 ppm
TEEL-3 : seuil d'effets sérieux, effets létaux possibles : 250 ppm
Informations Centre de Documentation, de Recherche et d'Expérimentations sur les Pollutions Accidentelles des Eaux (Cedre) : http://www.cedre.fr/fr/publication/guides/chimique/dmds.pdf
[111] Centre technique interprofessionnel des oléagineux métropolitains
[112] LMR : Limite maximale de résidus : 10 mg/kg.
Site web : http://www.cetiom.fr/index.php?id=10044

Compatibilité entre la fumigation et les enduits peints

L'expérience de la fumigation a déjà été menée dans des édifices mais cela nécessite de vider au maximum l'église, la calfeutrer au mieux et de la fermer au public pendant au moins une semaine.
D'après ces premiers résultats, on voit que ces gaz peuvent être nocifs, altérer les pigments et les liants et dégrader les feuilles métalliques. Bien évidemment, nous avons réalisé ici des vieillissements draconiens, poussés à des conditions lointaines de la réalité. Mais si l'on raisonne à long terme, on peut penser que ces gaz auront des effets néfastes sur la bonne conservation de certains matériaux.
Des tests plus poussés doivent être réalisés afin de valider ou non ce type d'action, même si certaines églises ont déjà été traitées de la sorte pour exterminer les insectes du bois et autres ravageurs.

La conservation des dorures traite de nombreux aspects et a fait l'objet de divers écrits :

- Daniel F., Mounier A., 2010, **Alteration of gildings on mediaeval mural paintings,** *réunion intermédiaire de* l'ICOM CC *"Multidisciplinary conservation, a holistic view for historic interiors",* communication orale et article en ligne *http://www.icom-cc.org/54/document/alteration-of-gildings-on-mediaeval-mural-paintings/?id=797*

- Daniel F., Mounier A., 2008, ***Effet de gaz de désinfection sur les matériaux constituant les enduits peints dorés***, rapport de la convention de recherche avec le *CICRP* (Marseille).

- Daniel F., Mounier A., 2009, ***Effet du C_2N_2, gaz de désinfection, sur les matériaux constituant les enduits peints dorés***, rapport de la convention de recherche avec le *CICRP* (Marseille).

- Mounier A., Daniel F., 2011, **Case studies of atypical wall paintings conservation in southwest of France (XIIth c. to XVIth c.),** 1th *ICOMOS International Scientific Committee on Mural Paintings Conference in Florence*, 13-16 avril 2011.

PARTIE 5

LA RESTITUTION VIRTUELLE : UN OUTIL DE RECHERCHE

I- Le recours à la restitution virtuelle en 3D

Restauration et restitution. Ethique et parti pris

Le terme de « restitution » peut présenter une certaine ambigüité dans le sens où l'évolution de la notion de patrimoine a induit des modes de perception et de comportements différents à l'égard des objets culturels. Dans un sens premier, la restitution introduit une notion de morale. Il s'agit de rendre quelque chose à quelqu'un (le restituer), lui rendre son dû qui « en réalité n'a jamais cessé de lui appartenir » (Brunel, 1994). Ces valeurs propres qu'il s'agirait de restituer à un objet culturel a été conceptualisé par Riegl au début du XXe siècle (Riegl, éd. 1984). Elles sont de plusieurs ordres (esthétique, historique,…) et en fonction de l'importance relative qu'on attache à un aspect par rapport aux autres, la notion de restitution prend des nuances diverses, ce qui fût illustré au XIXe siècle par les divergences de points de vue entre Viollet-le-Duc et Ruskin à propos de la restauration[113]. Selon le premier, « *Le mot et la chose sont modernes. Restaurer un édifice, ce n'est pas l'entretenir, le réparer ou le refaire, c'est le rétablir dans un état complet qui peut n'avoir jamais existé à un moment donné.* ». Ce que Viollet-Le-Duc entend restituer est l'esprit, l'essence du monument et non pas une réalité matérielle. Ruskin a une vision plus matérialiste et laisse peu de place à l'interprétation. La charte de Venise (1964) préconise l'intervention minimale. Selon l'article 9, la restauration est une opération qui doit garder un caractère exceptionnel. En vertu de ce principe, aujourd'hui, la restauration ne consiste plus à replacer ou à ajouter tout ce qui manque à un monument en ruine mais à agir avant tout au service de la pérennité de l'œuvre et de sa compréhension par le public (Golvin, 2008). Le travail du restaurateur est guidé par une éthique et contraint par les solutions techniques de restauration à sa disposition. Il est admis que toute intervention sur une œuvre doit être lisible, visible et réversible. Le respect de l'œuvre exige parfois de ne pas intervenir et de laisser, par exemple, des lacunes et une œuvre fragmentaire. Peu à peu, le champ d'intervention du restaurateur a été réduit aux limites du respect de l'authenticité de l'œuvre. De la réparation à la restauration puis à la conservation, le principe d'intervention minimale s'est imposé.

Chaque œuvre a son histoire. Elle a été conçue selon une forme, une technique spécifique, le savoir-faire de l'artisan et le goût artistique d'une époque. Selon Brandi, le temps et le caractère irréversible de son écoulement (dont la patine est le signe extérieur) doivent être pris en considération. L'objectif étant de pérenniser l'œuvre d'art dans un bon état de conservation et de limiter au maximum sa dégradation. Les choix opérés pour élaborer un document de restitution (image, dessin, aquarelle) a une implication directe pour le restaurateur qui doit rendre lisible pour le public une peinture, un bâtiment, un objet souvent fragmentaire. La valeur artistique d'origine de chaque ensemble peint, son importance archéologique et son état de conservation doivent être considérés (Allag, 1985). « Il reste difficile de trancher entre la présentation de l'objet pur, qui doit rester comme pièce à conviction et la nécessité d'en éclaircir la lecture pour le non-spécialiste »[114].

Du point de vue conceptuel, des rapprochements sont possibles entre restauration et restitution, même si pratiquement, l'un s'attache à l'intervention matérielle sur l'objet tandis que le second n'a pour champ d'action que sa représentation par quelque moyen que ce soit (dessin ou informatique). Cependant les deux pôles idéologiques qui s'affrontaient au XIXe siècle perdurent dans

[113] Nous n'évoquerons pas ici les conceptions antérieures au XIXe siècle selon lesquelles il s'agissait de réparer ou de « raccommoder » une œuvre plutôt que de le restaurer, au sens actuel du terme.
[114] Nicole Blanc, chargée de recherche au CNRS, UMR 8546, Paris.

les différentes approches de l'acte de restitution. Plusieurs conceptions coexistent dans la manière de rendre aux œuvres ou édifices endommagés leur aspect initial. Certains prônent une intervention minimale, d'autres considèrent légitime de redessiner, réinterpréter ou reconstruire des parties manquantes.

Selon le dictionnaire de Pérouse de Montclos (1972), une restitution est une représentation par le dessin ou par une maquette de l'aspect présumé d'un édifice mutilé ou détruit. Une restitution exécutée est une construction souvent hypothétique d'un édifice ou d'une partie d'édifice disparu ou le rétablissement d'un parti (architectural) primitif présumé, conception relativement proche de celle de Viollet-Le-Duc. La restitution est, avant tout, celle de l'image d'un édifice fidèle à son état d'origine, ou à une période définie de son histoire.

D'autres préfèrent employer le terme de reconstitution (= former de nouveau) qui vise, idéalement, à donner au tout une intégrité et une existence retrouvée. Elle consiste donc en un remontage complet de l'édifice à partir de ses blocs par exemple. Ce terme renferme une idée d'authenticité et de concret (Golvin, 2008).

La restitution – du crayon à la souris

L'évolution des techniques a eu son influence sur les possibilités de formuler des hypothèses lors des tentatives de restitution. Le terme « restitution » a bien entendu été employé de tout temps pour désigner tout dessin graphique d'architecture, d'un objet ou d'une peinture. Par dessin graphique, on entend dessin au trait, peintures à l'eau, gouaches et aquarelles réalisées à partir de monuments et de peintures.

Aux XVIII et XIXe siècles, pour ces types de restitution, les artistes se souciaient peu de la réalité. Les vestiges retrouvés étaient idéalisés au moyen de l'aquarelle et les interprétations subjectives y avaient une part importante. Les archives de l'école des Beaux-arts conservent un grand nombre de ces « restaurations » de monuments antiques sous forme de dessins aquarellés. La nécessité de dissocier un relevé strict (état réel) et une restitution (hypothèse) est peu à peu apparue avec le développement des techniques. Plus tard, la réalisation de relevés photographiques a pu être considérée comme une technique de restitution (Barbet, 1987). Des restitutions globales permettant de retrouver des formes et des volumes ont pu prendre également la forme de maquettes. Mais celles-ci, au même titre que les aquarelles, restaient trop figées et ne permettaient pas de rendre compte, par exemple, de l'évolution complexe des sites. Les avancées dans le domaine de l'informatique, on permis des restitutions virtuelles offrant la possibilité de redonner, autant que possible, aux œuvres leur aspect original. Une bonne restitution ne doit pas être naïve, elle doit s'appuyer sur des sources écrites, graphiques et monter les éventuelles hypothèses en différenciant les vestiges des parties restituées (Brunel, 1994).

Avec l'évolution de l'éthique de la restauration, la place de la restitution virtuelle s'accroît et propose un support où toutes les interprétations sont possibles, devenant ainsi un espace de réflexion et de recherche où les hypothèses des historiens d'art, des restaurateurs et des archéologues peuvent être testées.

L'essor de la 3D

Bref historique

Depuis une dizaine d'années, les ressources de l'informatique offrent aux archéologues la possibilité de restituer des monuments disparus ou en ruines. Il est possible aujourd'hui, sans quitter

son bureau, de visiter des sites, se promener dans la Rome antique, visiter le *Circus Maximus* ou les thermes de Pompéi. En 1994, sous l'impulsion du Projet « Pompéi IIIe millénaire : la machine à remonter le temps », la ville revit dans un espace entièrement virtuel, visitable et visible dans le cadre d'images de synthèses. Ce musée virtuel est possible grâce à la reconstitution tridimensionnelle, intégrant le dessin numérisé et des nouveaux systèmes stéréoscopiques dits « système stéréoG ». Les images de synthèse sont obtenues par numérisation de clichés photographiques à l'aide d'un scanner à haute résolution (Collectif, 1996). Beaucoup de ces restitutions virtuelles sont réservées à l'architecture. Le site le plus restitué est sans doute celui de Pompéi : visite des *Domus*, du *caldarium* (bain chaud des thermes), du forum… (Collectif, 1996).

Majoritairement, les restitutions proposées sont des restitutions d'architecture en 3D. Elles nécessitent une grande connaissance artistique. « Reconstruire » virtuellement une cathédrale, par exemple, implique une immersion complète dans son histoire. Pour comprendre la complexité d'un tel édifice il faut tenter de « se mettre à la place » des architectes qui l'ont bâti. De telles constructions exigent une excellente connaissance des matériaux, techniques de construction, gestion des hommes et des budgets. La restitution architecturale virtuelle a évolué en nouant des liens de plus en plus serrés avec la recherche scientifique. Elle fait l'objet de travaux et de thèses universitaires parfois à caractère pluridisciplinaire et devient une discipline de recherche à part entière.

Technique du relevé

De nombreuses techniques existent comme le **relevé point par point** d'une architecture, par exemple. Le **scanner** est également un outil très utilisé pour, notamment, modéliser une sculpture. Avant tout, un relevé photographique s'avère être nécessaire pour « capturer » une œuvre et pouvoir la retravailler sur ordinateur. Le **relevé photographique** offre une restitution d'une œuvre ou un édifice à une certaine époque. Il constitue une documentation importante de l'état de conservation. Il peut présenter un intérêt pour la restitution des couleurs mais celles de la photographie sont instables et dépendent des paramètres de l'appareil photographique et de l'éclairage. Il donne l'aspect général d'un monument ou d'un décor. C'est une restitution du visible, par un procédé physico-chimique de reproduction (Huriet, 1997-1998). Utilisé en lumière rasante, il peut révéler des tracés préparatoires par les fissures caractéristiques du mortier. On peut aussi deviner les traces d'un compas ou les *giornates* et *pontates* et cela donne des informations sur la technique picturale (Barbet, 1987). Cependant, la photographie n'est pas très objective surtout si elle est utilisée pour des rendus plus artistique que scientifique. L'éclairage, l'orientation et la distance de la prise de vue ainsi que le choix de l'objectif sont autant de paramètres qui peuvent, sur un même décor ou monument, changer totalement notre vision de celui-ci. Il suffit de changer d'objectif pour obtenir des images différentes. Par ailleurs le rendu des couleurs et de la matière peuvent varier selon les paramètres de l'appareil (Ginouvès, 1987).

Depuis quelques années, le monde de la photographie, profite de la mutation **informatique**. Les techniques de numérisation transforment une image en données chiffrées, stockables dans la mémoire d'un ordinateur. Ces images sont faciles à manier puisqu'elles ne nécessitent plus de support papier. Le grain de la pellicule est remplacé par un pixel sur écran. Cela offre beaucoup plus de possibilités puisque tout est permis : juxtapositions, retouches de formes et de couleurs, reflets, brillance… (Huriet, 1997-1998). En annexe vous trouverez quelques termes spécifiques aux techniques de restitution 3D (annexe 6).

Du bon usage de la restitution virtuelle, un véritable outil de recherche

« *Il y a aussi loin de l'enluminure au livre de poche*
que du relevé sur papier millimétré à la triangulation laser » (Deiller, 1998).

Les restitutions ne concernent pas que l'architecture, des objets ont aussi été restitués. Souvent on cherche à « reconstituer » la partie manquante de cet objet archéologique. Lors des fouilles de la faïencerie de Meillonnas, dans l'Ain, on a trouvé un objet mutilé et on a tenté d'en restituer la moitié manquante. Les infographistes ont réalisé une modélisation à partir de moules en plâtre. Ils ont employé une caméra et une source laser pour relever des informations et des points caractéristiques de la surface de l'objet qui sont définis dans la 3D. Avec la triangulation laser, on est en présence d'un moyen aussi essentiel que la radiographie. Toutes les applications de la modélisation sont envisageables. On peut développer des hypothèses de reconstitution, on peut représenter l'objet dans son vécu, dans son contexte historique ou dans son processus de dégradation.

Nous n'entrerons pas ici dans les méthodes utilisées pour la restitution des architectures en 3D. Nous mettrons l'accent sur les méthodes appliquées aux peintures. La recherche en matière de restitution de décor et surtout de peintures murales en est encore aux balbutiements et nous avons peu d'exemples aussi frappants que les restitutions des décors à Pompéi où les techniques électroniques de reprise de lacunes ont été mises au point, par échantillonnage sélectif des couleurs conservées sur les murs. La restitution virtuelle d'édifices médiévaux se développe, notamment avec le projet numérique Gunzo qui vise à faire renaître la grande église abbatiale de Cluny, en développant de nombreux outils attractifs et interactifs pour le public (visites virtuelles via une tablette Ipad…). La restitution des décors consistera à effectuer un remontage d'un ensemble réduit à l'état de fragments (vitraux, enduits peints…).

Des ambiances colorées peuvent ainsi être simulées et proposées. L'évolution architecturale d'un édifice peut également être restituée tout en prenant en compte les modifications d'éclairement produits, par exemple, par le percement de portes ou de fenêtres tout au long de l'histoire de l'édifice et qui ont pu induire des modifications du microclimat intérieur expliquant certains types de dégradation des décors. Nous avons tenté ce type de restitution sur les peintures murales de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac.

L'outil numérique permet de rassembler de nombreux chercheurs de divers horizons (historiens d'art, graphistes, physiciens…) autour de thématiques de recherches où l'outil informatique s'avère être une enveloppe dans laquelle toutes les hypothèses sont possibles et réalisables. Il peut également servir de base de données où par le simple jeu de clics on ouvre des fenêtres livrant des informations sur les couleurs, la nature des pigments utilisés, la restauration… (Daniel, Mora, 2007).

Diffusion au public

Une interrogation fréquente en matière de reconstitution informatique provient du caractère trop virtuel, hyperréaliste, des résultats obtenus. En effet, n'est-ce pas « abuser » le spectateur que de lui donner à voir des images de qualité photographique dans lesquelles il ne peut distinguer ce qui est de l'ordre de l'hypothèse plus ou moins étayée par les études scientifiques ? Souvent, ces restitutions s'attardent à rendre les vérités archéologiques. Par exemple, les décors sont « ajoutés » pour montrer au public l'abondance des ornements pompéiens et des couleurs dans l'architecture romaine. L'objectif étant de montrer des éléments perdus et des ambiances souvent méconnus. Les images doivent alors être accompagnées d'un avertissement stipulant que le réalisme est une traduction

d'hypothèses et que les fresques présentées sont intégrées à partir d'images scannées de peintures « retravaillées ».

L'outil numérique s'associe au patrimoine pour réaliser des maquettes virtuelles en 3D. Pour réaliser, par exemple, la restitution d'une *domus*, celle de l'immense maison d'Africa dans l'Antique El Jem, il a fallu faire des relevés d'architecture et des mesures optiques par photogrammétrie et balayage laser 3D. Il a fallu également utiliser les bases de données constituées par les architectes qui sont alors mises au service du raisonnement archéologique à propos d'une architecture disparue (hypothèses, vérifications, remises en causes). Elles servent aussi de support pour la gestion des opérations de conservation du patrimoine architectural ou encore aider à la valorisation muséographique d'un site en mettant à la disposition des visiteurs de nouveaux parcours calculés (dispositifs muséographiques sur le site comme les panneaux ou les bornes interactives ou sur Internet via les réseaux de télécommunication) (Fleury-Alcaraz, 2000). Les restitutions virtuelles peuvent se diffuser de différentes manières. Des vidéos permettent une approche dynamique montrant, par exemple, l'évolution de l'architecture au fil du temps.

En résumé

Depuis une trentaine d'années, l'utilisation systématique de l'informatique permet de classer et traiter des informations et de restituer des décors et des architectures. La restitution et la reconstruction de monuments disparus font partie de la recherche archéologique.

Dans les années 70, le progrès du dessin assisté par ordinateur donne naissance aux premières images produites par les infographistes. Des reproductions en 3D d'objets familiers sont réalisées, donnant naissance au monde de la réalité virtuelle. Ces ressources sont peu utilisées jusque dans les années 90, car elles restent très coûteuses et donc appliquées à des programmes de prestige. Depuis 20 ans, les images de synthèse sont appliquées à tous les domaines (recherche médicale, visites virtuelles d'architecture, archéologie…). Une des réalisations majeures fut la reconstitution en image de synthèse de la ville de Pompéi. Le passé et notre patrimoine sont recomposés sous forme d'images virtuelles et en 3D[115]. Aujourd'hui, il est banal, via Internet, de visiter et se promener dans divers musées, châteaux et villes antiques sans quitter son ordinateur des yeux.

Les ressources de l'informatique permettent de valoriser le patrimoine en permettant au grand public d'y accéder par des moyens simples (Espinasse, 2002). Restituer c'est donner la possibilité de comprendre et d'expliquer les sites tout en faisant en sorte que chaque visiteur puisse disposer d'une information de qualité, concise et efficace.

L'imagerie 3D scientifique, mise au service du patrimoine disparu, offre une aide précieuse à l'historien. La consultation, pour comparaison, d'études historiques ou artistiques de bases de données d'objets du patrimoine culturel est aujourd'hui une pratique courante. Le musée virtuel est devenu possible. Il demande, en amont, une expertise technique afin de maitriser les différents paramètres et niveaux de représentation graphique (image en basse résolution, l'objet en 3D, effets d'éclairage, animation…), traiter et analyser les images (Callet, 1998).

[115] www.meurthe.crai.archi.fr/media/pdf/echternach.pdf

II- Application aux peintures de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac

Problématique

A l'origine l'ensemble des murs de la chapelle de l'ancien logis des abbés de Moissac (XIIe siècle, Tarn-et-Garonne) étaient peints. En raison des problèmes de conservation liés à l'environnement (cristallisations salines en surface et desquamations), seule la partie nord de la voûte a conservé son décor. Trois campagnes de restauration ont été menées afin de consolider les enduits, éliminer les cristallisations de sel qui nuisaient à la lecture des thèmes iconographiques et stabiliser leur état de conservation.

L'étude des modifications architecturales a montré qu'au cours des siècles le plan de la chapelle a souvent été transformé : percement de nouvelles portes et fenêtres, fermeture d'autres, adjonction d'un plancher séparant la partie basse de la chapelle de la voûte, … Ces mutations ont fragilisé le microclimat de la chapelle et entraîné une perte du décor et des altérations importantes. Les variations thermo-hygrométriques, mesurées pendant une année, ont montré que l'environnement des peintures murales était instable (variations néfastes, à l'origine de la cristallisation des sels en surface, perte des décors…).

Les analyses des pigments et matériaux employés pour la réalisation de ces peintures se sont avérées être une aide précieuse pour la restitution virtuelle 3D des décors de la chapelle[116]. Si la restauration permet de fixer et conserver les restes de peintures, la restitution 3D permet de rendre virtuellement à la chapelle les éléments perdus. L'éclat métallique des dorures de l'époque médiévale peuvent ainsi être restituées et des hypothèses faites sur les zones où l'on a totalement perdu les scènes. La perception d'ensemble peut être suggérée en fonction des modifications architecturales (ouvertures de fenêtres, éclairage différent). La 3D, outre son intérêt pour la présentation du site et de ses peintures, est un outil de recherche qui permet de confronter les hypothèses de l'historien d'art, du restaurateur, des physico-chimistes et des graphistes quand la restauration atteint ses limites imposées par l'éthique. On peut ainsi remonter le temps et suggérer différents états, selon les époques, voire « redessiner » les peintures lorsqu'elles ont disparues.

Technique employée : la photogrammétrie

La restitution en elle-même consiste dans un premier temps à réaliser une campagne photographique très précise, à très haute définition.

La technique employée est la photogrammétrie. Les photographies sont traitées par un premier logiciel (PMVS version 2) qui réalise un nuage de points « grossier », qui atteint 8 millions de points. La qualité de ce premier traitement n'est pas suffisante pour une bonne restitution. Un second logiciel est donc utilisé afin d'affiner la résolution. Ce nuage de points peut être observé à différentes résolutions (fig. 427 et 428). Les outils informatiques réalisent automatiquement ces étapes en quelques heures.

Grâce au logiciel Geomagic Studio 11, on réalise un maillage à partir du nuage de points. L'outil informatique récupère la couleur au sommet de chaque point (vue en 3D).

Vient ensuite l'étape qui consiste à « re-topologiser ». On pourrait traduire ce néologisme en disant qu'on recrée un maillage plus simple qui permet de caler le modèle 3D de façon géométrique.

[116] La restitution virtuelle 3D a été réalisée par la cellule Archéotransfert d'Ausonius.

Enfin, on procède à un développé des peintures à partir du nuage de points. En considérant que la voûte est un demi-cylindre, les décors sont extraits et une mise à plat de la voûte et de ses décors sur le demi-cylindre est réalisée. Il s'agit d'une projection des peintures sur un cylindre théorique, ce qui permet de travailler plus facilement les textures et la restitution des peintures.

Pour terminer, on recale le volume sur la voûte grâce à 3ds Max.



Figure 427 : Image réalisée à partir de PMVS 2. Nuage de points d'après le traitement des photographies. L'architecture se dessine.



Figure 428 : Image réalisée à partir de PMVS 2. Nuage de points d'après le traitement des photographies à très haute définition (un milliard de points). La peinture apparait sur la voûte.

Discussion autour des possibilités et des limites de cette restitution

Si la restitution virtuelle offre de nombreuses possibilités, elle pose le problème des limites à se fixer dans la réinterprétation des décors ou les modifications architecturales.
Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux modifications architecturales subies depuis le XIIe siècle avant de s'attacher à l'influence de ces travaux sur l'éclairage de l'édifice et sur la conservation des peintures (Partie 4, IV, 1).

Grâce aux textes, nous avons pu définir quatre états de la chapelle qui au cours du temps a subi des modifications majeures ayant eu un impact sur la perception des peintures et sur leur état de conservation (voir partie 4, IV, 1). Pour la restitution virtuelle, nous avons choisi de présenter trois états correspondant à la chapelle au XIIe siècle, entre le XVe et le XVIIIe siècle et au XIXe siècle (fig. 429 à 431). L'état actuel ayant été présenté dans ce mémoire à de nombreuses occasions et les photographies parlant d'elles-mêmes.

L'objectif de cette restitution était de rendre, suggérer l'ambiance médiévale de la chapelle en prenant en compte les ouvertures et les fermetures de portes ou fenêtres ainsi que l'adjonction d'un plancher entre le XVe et XVIIIe siècle. L'éclairage, aux différentes époques, a été simulé.

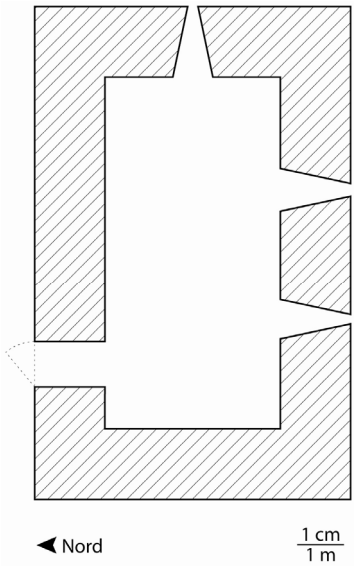


Figure 429 : **Plan XIe siècle** : l'entrée de la chapelle se fait par le mur nord, on a une fenêtre dans le mur est et deux au sud.

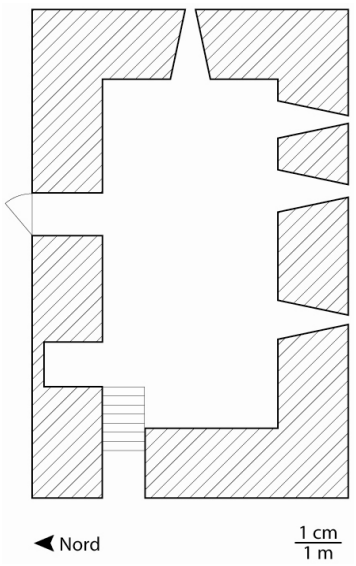


Figure 430 : **Plan entre le XVe et le XVIIIe siècle** : on condamne la porte d'entrée du mur nord, on ouvre une porte à l'ouest, on sépare la chapelle en deux par un plancher et on ouvre une nouvelle porte dans le mur nord après 1770, on ajoute une fenêtre au sud.

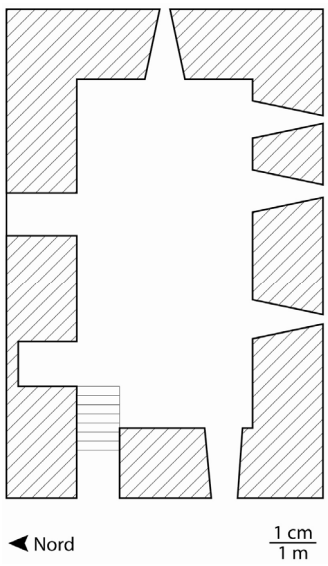


Figure 431 : **Plan XIXe siècle** : on ouvre une fenêtre dans le mur ouest au niveau de la corniche, on obstrue la porte du mur nord. On y accède par des escaliers car le niveau du sol de la chapelle a baissé.

Modifications architecturales et influence sur l'éclairage et la conservation des peintures

L'informatique a permis d'enlever les ouvertures faites au cours des siècles et de retrouver les différents éclairages selon les modifications du bâti. Deux sources lumineuses sont appliquées : une source homogène simule la lumière diffuse du ciel. Une seconde source imite l'éclairement du soleil en fonction de l'orientation polaire (l'éclairage est le même pour tous les états). Nous avons choisi la lumière d'une journée ensoleillée, le 21 octobre en début d'après-midi (13h43), heure à laquelle la lumière entre par le plus grand nombre d'ouvertures et qui donne une lumière assez homogène, non violente. Nous avons considéré ici, qu'aucun bâtiment n'a été construit autour de la chapelle et que l'éclairement arrive donc directement par les ouvertures.

Outre les questions de l'éclairage, d'autres points ont suscité de nombreux échanges afin de proposer la restitution la plus pertinente possible.

Etat XIXe s.

L'ouverture de la fenêtre dans le mur ouest au XIXe siècle a été percée dans une partie des peintures représentant le Roi David. Pour des raisons d'éclairage ou de besoins, on n'a pas hésité, semble-t-il à détruire des décors pour adapter l'édifice à une nouvelle fonction. Les conséquences directes de l'éclairage et de l'entrée d'air sont telles que nous avons perdu la totalité des décors du côté sud de la voûte (peintures dans l'axe de la fenêtre). La restitution virtuelle permet donc d'apporter des informations intéressantes dans la compréhension de la dégradation des peintures et la perte de certains décors (fig. 432 et 433).



Figure 432 : Ouverture d'une fenêtre dans le mur ouest. La lumière et l'air qui entrent par cette ouverture ont asséchés l'enduit et causés la perte des décors du côté sud de la voûte.



Figure 433 : Vision de la chapelle au XIXe siècle vers l'est. La dépose du plancher et les nombreuses ouvertures ont provoqué une instabilité du microclimat, affectant la conservation des peintures.

Etat XV – XVIIIe s.

En ce qui concerne l'état de la chapelle entre le XVe et le XVIIIe siècle, la restitution du plancher, notamment, pose de nombreux questionnements sur la façon dont il a été posé. La photogrammétrie permet, d'après le nuage de points et le maillage, d'observer les trous dans les murs qui correspondent à l'emplacement des solives (cela correspond aux trous de boulin que l'on observe aujourd'hui sur le site). D'autres ont été bouchés, mais le maillage a permis de les repérer. La séparation en deux niveaux de la chapelle par le plancher paraissait compliquée et la superficie de la chapelle nous laissait penser que cette séparation rendrait les deux étages inconfortables, avec peu de hauteur sous plafond. Grâce à la restitution, nous avons pu constater qu'au rez-de-chaussée il était possible, pour une personne de taille moyenne, de tenir debout et d'utiliser la pièce confortablement. A l'étage, il en est de même, la hauteur de la porte qui en permettait l'accès est de 1,80 m et la hauteur sous la voûte est tout à fait agréable. Le plancher n'altère en rien l'éclairage des deux pièces, alors qu'on aurait pu penser le contraire. Une troisième fenêtre a été ouverte dans le mur sud pour augmenter les sources lumineuses. Sans cette restitution, il était difficile d'imaginer un plancher dans cette chapelle. La modélisation montre un état, une ambiance, totalement perdus et tout à fait plausible (fig. 434 et 435). Pour accéder à la chapelle, une nouvelle porte d'entrée a été ouverte dans le mur ouest avec un escalier permettant de descendre au rez-de-chaussée. Une porte dans le mur nord permet désormais d'accéder directement à l'étage.



Figure 434 : Etat de la chapelle entre le XV[e] et le XVIII[e] siècle. La pose d'un plancher la sépare en deux niveaux. Vue de l'étage. La hauteur permet de se tenir debout, l'éclairage est suffisant et rend la pièce tout à fait utilisable.



Figure 435 : Etat de la chapelle entre le XV[e] et le XVIII[e] siècle. La pose d'un plancher la sépare en deux niveaux. Vue du rez-de-chaussée où l'on peut tenir debout. Les trois fenêtres du mur sud laissent entrer suffisamment de lumière.

Plus on remonte le temps, plus les limites de la restitution sont nombreuses et délicates en raison du manque d'information. Les limites de l'outil sont dues, non à la technique, mais à cause du manque de donnée.

A la recherche de l'ambiance médiévale. Couleurs, reflets métalliques et verroteries

Pour restituer l'aspect de la chapelle tel qu'il pouvait apparaitre à l'époque médiévale, nous avons cherché à restituer les décors peints, les dorures et les cabochons perdus (fig. 436 et 437).

L'iconographie du thème représenté, l'arbre de Jessé, suggère que d'autres prophètes et apôtres étaient peints sur le côté sud. N'ayant aucune image de ces décors, nous avons choisi de procéder à un reflet miroir des décors restants. Les physionomies étaient certainement différentes mais les couleurs et les thèmes devaient être similaires. Les zones centrales (la Vierge et le Christ en Majesté) n'ont pas pu être restituées car les manques sont trop importants. Nous avons tenté, par rapprochement stylistique, de retrouver ces personnages mais le résultat ne peut être satisfaisant car les interprétations sont difficilement justifiables.



Figure 436 : Image représentant l'état médiéval restitué. Vue vers l'Est. Deux ouvertures existent sur le côté sud et l'entrée se fait par le mur nord. Les peintures avec les dorures et cabochons ont également été restituées.



Figure 437 : Vue du côté ouest. La scène de David ainsi que la partie sud de la voûte ont retrouvé une partie de leur décor.

Les analyses physico-chimiques ont montré que les auréoles du Christ et des évangélistes étaient réalisées selon la technique de la dorure à la feuille d'étain. Nous avons donc essayé de retranscrire ces dorures et les reflets qu'elles pouvaient avoir en fonction des sources d'éclairage. Nous savons qu'à l'époque médiévale, l'étain pouvait être utilisé pour sa couleur « argentée » mais qu'il pouvait également être « doré » à l'aide d'un vernis jaune. Des essais ont été réalisés afin de modifier l'apparence des auréoles « argentées » ou « dorées » même s'il est difficile d'être juste dans le rendu et le jeu de matière.

Enfin, autour du Christ en Majesté, des « cabochons » étaient présents. De nombreux sites revêtaient de tels décors mais malheureusement aucun ne nous est parvenu encore en place. Avec les dorures et les pigments, ils participent à l'ambiance colorée du site et leur utilisation renvoie à l'influence des arts de la couleur, de l'enluminure (Reveyron, 2000). Seuls les négatifs de ces incrustations restent dans les enduits, aucun n'a été retrouvé sur place. Ainsi, par exemple, sur le fond de la mandorle du Christ peint dans la chapelle du château des Moines de Cluny à Berzé-la-Ville (XIIe s.), des « cavités » dans l'enduit indiquent l'emplacement de petites incrustations rondes (Rollier-Hanselmann, 2009). Il en est de même sur les peintures de la cathédrale Saint-Cyr de Nevers où le fond de la mandorle du Christ était semée à l'origine de petits disques de verre insérés dans l'enduit (Christe, 1993). Ces disques sont de véritables petits miroirs qui reflètent la lumière et les couleurs à proximité (Christe, 2002). Vraisemblablement, ce type de décor permet de hiérarchiser les scènes iconographiques, au même titre que les dorures, davantage encore lorsqu'ils sont associés. Le but était de faire de l'édifice peint l'équivalent d'une châsse avec une hiérarchisation entre les images (Voyer ; Bonne, 1999).

Afin d'imaginer ce à quoi ils pouvaient ressembler, des rapprochements sont à faire du côté des cabochons semi-précieux ou des verroteries incrustées dans les châsses, l'orfèvrerie ou sur les plats de reliures. Ces verres colorés incrustés dans des reliquaires (reliquaire pentagonal de Conques), des sculptures (statue reliquaire de Sainte-Foy de Conques) ou des plats de reliures (cf reliure médiévale rhénane, XIIIe s., musée de Cluny) permettent de faire des hypothèses sur les types de cabochons à Moissac. N'ayant aucune indication sur leur couleur, nous avons choisi ici de les représenter de la manière la plus neutre possible, de la couleur d'un verre légèrement coloré en blanc tout en gardant sa transparence.

La zone du Christ en Majesté est la plus lacunaire. C'est celle où la dimension symbolique est la plus forte. Les pigments les plus onéreux y ont été employés, associés à des dorures à la feuille d'étain et à des cabochons, certainement en verre. La restitution virtuelle a permis de discuter de la place de ces décors dans une scène iconographique. A l'époque médiévale, les ouvertures sont peu nombreuses et de taille modeste, l'ambiance générale est assez sombre. Par rapport à l'emplacement des fenêtres, la lumière ne peut pas éclairer directement les dorures et les cabochons qui se trouvent au sommet de la voûte en berceau plein cintre. Comme nous pouvons le voir sur la figure ci-dessous (fig. 438), si l'on se place dans l'axe perpendiculaire des peintures, les auréoles paraissent peintes en gris et les cabochons quasiment opaques. Pour montrer l'effet métallique de ces dorures et le scintillement des verres, nous avons simulé l'éclairage artificiel qui pouvait être donné par des lampes à l'huile ou des bougies. Les reflets métalliques de l'étain sont ainsi visibles et les cabochons reflètent la lumière et offrent de la vibration aux peintures (fig. 439). Cette observation est fondamentale pour la perception des dorures. Dans un édifice sombre, les reflets métalliques sont mineurs et leur existence peut être incomprise. Nous pouvons supposer que l'utilisation de matières précieuses comme don aux esprits supérieurs. La dorure n'était pas seulement là pour être vue mais, peut-être, simplement offerte

à Dieu. Dans ce cas, on peut se demander si l'on peut tromper Dieu en camouflant de l'étain avec un vernis jaune pour lui donner l'illusion de l'or ? Ruse pour économiser l'or ou tromper tout spectateur quel qu'il soit ?

De nombreuses équipes ont travaillé sur ces questions d'éclairage de peintures et d'édifices notamment antiques (fresques pompéiennes) en simulant des éclairages artificiels (exposition dans un musée par exemple) ou ce que l'on suppose pour l'époque (lampe à l'huile, bougies…). Jassim Happa *et al* (2010) viennent de publier un état de l'art sur la réalité virtuelle et évoquent les problèmes que pose la représentation de l'éclairage des temps anciens. La question de notre perception actuelle des décors avec nos lumières artificielles doit être posée si on se propose de restituer le bon éclairage aux décors selon les lumières disponibles et l'éclairage naturel au fil de la journée, selon la saison, l'heure… L'effet des lumières sur les éléments brillants ou métalliques sont également évoqués et leur restitution pose encore de nombreux problèmes. Une des solutions envisagée est de se replacer dans les mêmes conditions afin de voir, de nos yeux, l'apparence lumineuse et colorée produite afin de le retranscrire virtuellement au plus juste.

Bien évidemment, les images présentées ci-dessous montrent un état statique, un certain point de vue. L'abbé, dans sa chapelle, se mouvait dans l'espace et les reflets métalliques devaient plus ou moins apparaitre selon les jours et l'heure, même avec le simple éclairage naturel des ouvertures.



Figure 438: Restitution des cabochons et dorures à la feuille d'étain de la scène du Christ en Majesté en éclairage naturel, selon les ouvertures de l'époque médiévale. Les éclats métalliques sont peu visibles dans une position statique.



Figure 439 : Restitution de la même zone en éclairage artificiel. La brillance et le scintillement des dorures et cabochons apparaissent de manière plus franche.

Nous pensons que les murs de la chapelle étaient entièrement peints. Sur le mur ouest était représenté le bas de l'arbre de Jessé : certainement Jessé (père de David) allongé, endormi ou absorbé dans sa méditation ; sa position fait également référence à Adam lors de la création d'Eve par le Tout Puissant. L'arbre prend racine dans ses entrailles, ses reins ou plus rarement dans sa bouche (Salvan-Guillotin, 2000). Nous n'avons plus aucune trace de ce décor dans la chapelle et aucune restitution ne peut être envisagée.

Les autres murs devaient être recouverts soit d'un décor, soit d'un mur badigeonné de blanc, avec ou non un faux appareil, comme c'est le cas de nombreux édifices de l'époque. Les murs sont construits en pierres de taille, alternées de rangs de briques rouges. Leur répartition n'est pas homogène. Ne sachant pas si ces murs étaient recouverts d'un badigeon (hypothèse très probable), nous avons décidé de laisser l'aspect brut de la pierre de taille, sans couleur ni brique.

Apport de la simulation 3D à l'étude des peintures murales de Moissac

La restitution virtuelle a offert, dans cette étude, la possibilité de modéliser les modifications architecturales et de montrer les conséquences directes de ces transformations sur l'éclairage de la pièce. La simulation de différents états architecturaux a permis de mieux comprendre l'état de conservation des peintures et leur influence sur le microclimat. Ainsi, grâce à une interface virtuelle on peut expliquer « concrètement » pourquoi les peintures de la voûte, du côté sud, sont tombées. La restitution montre que l'ouverture d'une fenêtre dans le mur ouest a apporté une source de lumière et une entrée d'air conséquente favorisant l'assèchement des enduits peints, ce qui a provoqué leur desquamation. Il en est de même pour la scène du Christ en Majesté, aujourd'hui très lacunaire. L'ouverture d'une troisième fenêtre dans le mur sud peut être la raison de la perte importante de ces décors. Les modifications de l'architecture, donc de l'éclairage a permis de faire varier la perception des décors de la chapelle et ainsi créer des ambiances différentes en fonction des époques.

Nos choix peuvent être sujets à discussions. L'outil virtuel présente l'avantage d'être modulable et d'introduire facilement les modifications nécessaires si de nouvelles informations sur l'architecture ou les décors venaient infirmer les hypothèses avancées. La restitution virtuelle n'est pas figée et constitue un véritable support à la recherche sur le bâti, les décors, l'organisation des pièces et des modifications architecturales. Les limites sont principalement définies par la connaissance d'ordre historique. La restitution virtuelle constitue un outil précieux dans la recherche d'ambiances anciennes. Un large champ de possibilités s'offre à nous, que l'on s'intéresse à l'iconographie, au bâti architectural ou à la conservation des enduits peints.

Vous trouverez sur le CD joint différentes vidéos réalisées avec le concours de Pascal Mora de la cellule Archéotransfert de l'institut Ausonius. Leur usage doit être limité à une utilisation pour la recherche. Merci.

- Deux vidéos présentent l'évolution architecturale de la chapelle de l'état actuel à l'époque médiévale selon deux angles de vue (une caméra est tournée vers l'est, l'autre vers l'ouest).
- Une vidéo fait un focus sur la zone représentant le Christ en Majesté où les personnages les plus importants ont retrouvé leurs auréoles dorées à la feuille d'étain… qui pouvaient être recouvertes, à l'origine, d'un vernis jaune afin de lui donner l'aspect de l'or.
- Enfin, la dernière vidéo permet de passer de l'état actuel à l'état médiéval, de retrouver l'ambiance du XIIe siècle avec les peintures et les dorures. Les zones trop lacunaires ont été laissées car les interprétations auraient été trop importantes. Après avoir étudié les pigments et dorures appliqués sur les murs, nous pourrions appliquer notre méthodologie à l'étude de ces matériaux sur d'autres types de supports et pourquoi pas à l'étude des enluminures… (ce qui explique le fondu sur une enluminure du Lectionnaire de Cluny représentant la Dormition et l'Ascension de la Vierge f°122).

La restitution virtuelle de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac a fait l'objet d'une communication et d'un article :

Mounier A., Mora P., Daniel F., 2011, **La photogrammétrie appliquée à la restitution virtuelle des peintures murales de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac (XIIe s, France)**, Actes du c*olloque Arch-I-Tech*, 17, 18 et 19 novembre 2010, Cluny, éditions Ausonius.

SYNTHESE :

La dorure, une palette de points de vue

❖ Relation entre image et dorure, Considérations symboliques.

A chaque image son reflet métallique et sa technique, choisis en fonction d'une représentation symbolique et de l'importance que l'on accorde à un personnage ou une scène. Ainsi pourrait se résumer l'apport des analyses scientifiques couplées à l'étude iconographique et symbolique des peintures murales du Sud-Ouest de la France, comme le montre le tableau 44.

Sites	Datation	Département	Dorures	Localisation
Eglise de Sorde l'Abbaye	XIe	Landes	Or Etain ou argent ?	Sous enduit XIXe Auréoles ?
Chapelle de Moissac	Fin XIIe	Tarn-et-Garonne	à l'étain	Auréoles du christ et des symboles évangéliques
Eglise de Nogaro	XIIe	Gers	Or sur le manteau du Christ Or sur étain pour les étoiles	Voûte en berceau, absidiole sud, « ciel » étoilé
Chapelle abbatiale de Lagrasse	XII-XIIIe	Aude	Or	Mur Est, figures aux nimbes dorés et gaufrés
Cathédrale de Cahors	Fin XIIIe	Lot	à l'or et à l'étain sur des fleurettes, des fleurs de lys et en aplats	Façade de la cathédrale sur les voussures et le linteau
Clocher-Porche de Mimizan	XIIIe	Landes	Or sur Christ en gloire Etain sur losange et étoiles	Manteau du Christ, cheveux et barbe ; manteau et fond bleu
Eglise Notre Dame du Taur, Toulouse	XIIIe	Garonne	Or	Etoiles et couronnes des personnages, scène de la généalogie de Jacob
Bloc couvent des Cordeliers : Oloron-Sainte-Marie	XIII - XIVe	Béarn	Or	Vierge, frises des côtés
Eglise des Frères Prêcheurs, Toulouse	XIII-XIVe	Garonne	Or	Sur les voussures de la voûte
Cathédrale Saint André de Bordeaux	XIVe	Gironde	Or sur les boutons de rose des rayons du soleil les plus courts Argent sur le soleil, couronne et auréole de la Vierge Etain sur les étoiles	Chapelle Sainte Anne : Peintures d'Arnaud de Puylehaut Peintures de Pons de Pommiers
Eglise de Garraux	~1300	Haute Garonne	Or	Voûte d'une travée semis d'étoiles
Eglise Saint-Sauveur de Saint-Macaire	XIVe	Gironde	Argent sur le glaive	Scène de l'Apocalypse, cul-de-four de l'abside centrale
Tour Veyrines, Mérignac	XIVe	Gironde	Argent sur les cordes des instruments de musique ?	Voûte de la tour, scène des anges musiciens, sur le luth
Chapelle Château de Bioule	XIVe	Tarn-et-Garonne	Or	Scène vie du Christ
Eglise Saint-Ybars, chapelle Ste-Anne	Fin XIVe	Haute-Garonne	Or	Scène de l'Enfance de la Vierge : auréoles des saints ornés de rayons incisés

Eglise d'Audignon	XVe	Landes	Or sur les pinacles, sur les attributs, les auréoles Argent, étain	Retable en pierre, abside centrale
Eglise Saint-André de Sorède	~1400	Pyrénées orientales	Or ?	Soleil et lune autour de la crucifixion
Château de La Roque, Meyrals	XVe	Dordogne	Or sur la voûte Or scène de la nativité	Auréole du Christ Auréole de la vierge
Eglise cathédrale d'Albi	Mi XV XV-XVIe	Languedoc	Or	Tours : saints en tuniques blanches et nimbes d'or Sur les voûtes, chapelle et tribunes ; figures AT et NT
Eglise Saint-Pierre de Moissac	Fin XVe – début XVIe	Tarn-et-Garonne	Or	Symboles évangélistes nimbés d'or
Chapelle Saint-Exupère de Blagnac	Fin XVe – début XVIe	Haute-Garonne	Or	Brocart des vêtements, auréoles des évêques
Chapelle profonde cathédrale de Cahors	XVIe	Lot	Brocard appliqué, or sur rose, soleils Argent sur les ailes des anges	Niche Est, brocart Couronnement de la Vierge
Château de Montaigne	XVIe	Dordogne	Or ?	Tour de Montaigne, cheminée de la chambre
Château de Saint-Sauveur à Lafitte	XVIe	Lot-et-Garonne	Or	Sur manteau de la cheminée : adoration des mages : Melchior offre cassette d'or
Salle Château de Bioule	XVIe	Tarn-et-Garonne	Or ?	Harnais chevaux des Preux
Eglise de Ciadoux	Milieu XVIe	Haute-Garonne	Or	Face Est de l'abside : Annonciation chapiteaux et bases de colonnes
Eglise Saint-Pierre de Pervillac	XVIe	Tarn-et-Garonne	Or	Voûtain Est : Christ en Majesté portant une tunique blanche galonnée d'or
Eglise Saint-Martin de Moissac	XVIe	Tarn-et-Garonne	Or	Anges à la chevelure d'or + motif de fleurs noires : étain ?
Eglise ND de Saux, Montpezat de Quercy	XVIe	Tarn-et-Garonne	Or	Scène de l'éducation de la Vierge : ses cheveux sont dorés
Château de Piquecos, chapelle	XVIe	Tarn-et-Garonne	Or	Sibylle de Cumes, de Tibur, de Phrygie et Européenne : robes dorées, fils d'or sur les manches, cheveux d'or
Château de la Baratie, chapelle	XVIe - XVIIe	Tarn-et-Garonne	Or	Sibylle de la Baratie : robe dorée
Château de Cadillac, cheminées	XVIIe	Gironde	Or, bronze, laiton, étain…	Sur les cheminées monumentales
Eglise Saint-Eulalie de Bordeaux	XVIIe	Gironde	?	Sur le retable en pierre
Eglise Saint-Seurin de Bordeaux	XVIIe	Gironde	?	Portail extérieur

Tableau 44 : Sites, répertoriés selon leur ordre d'apparition chronologique, présentant des dorures sur les peintures murales dans le sud-ouest. Les résultats des analyses scientifiques, portés dans la colonne dorures, sont codifiés par les couleurs : dorure à l'or (en orange), à l'argent (en bleu), à l'étain (en violet) et divers types de dorures (en rouge bordeaux). Les sites en vert sont ceux référencés à travers les textes. Ces couleurs correspondent à celles de la carte ci-après.

Chaque type de dorure a sa place dans les décors. L'application d'une feuille d'or, d'argent ou d'étain, sur une scène n'est pas anodine. Le choix du métal est dicté par un message, une idée, un sens à l'image que le concepteur ou le commanditaire veut transmettre. La hiérarchisation des métaux (des techniques de dorures) sur les décors est fonction du thème représenté et de l'importance qu'on lui porte. La feuille d'or est souvent réservée au Christ, à la Vierge et aux apôtres, elle permet de mettre en valeur les auréoles, les vêtements (Nogaro), les barbes ou cheveux (Mimizan). La feuille d'argent et surtout celle d'étain sont employées pour des motifs ou scènes de moindre importance. Ces métaux sont employés pour réaliser des étoiles (Mimizan), des motifs floraux (Cahors) ou décoratifs (losanges sur le manteau du Christ de Nogaro…).

Le choix d'un métal est à mettre en relation directe avec celui des pigments qui sont utilisés pour mettre en valeur la dorure et l'image à laquelle ils sont attachés. Les matériaux les plus onéreux (feuille d'or, lapis-lazuli, cinabre) sont appliqués sur le Christ principalement (Nogaro, Mimizan, Meyrals). D'autres, tels que l'azurite, le minium ou les feuilles d'argent sont localisées sur des scènes d'ordre mineur dans certaines représentations : la Vierge, les symboles évangéliques… La feuille d'étain, peu chère, est difficilement « classable ». En effet, elle peut être employée seule, sur des motifs floraux (Cahors) ou décoratifs (Mimizan) mais également sur des auréoles (Moissac), certainement pour imiter l'or. Là, on retrouve toute la malice des artistes qui savaient utiliser leurs matières pour tromper l'œil du spectateur ou pour économiser l'or. Les matériaux simples et peu chers (aérinite, ocres, calcite…) composent le reste des décors.

Dans un certain nombre de peintures murales, il existe une hiérarchisation des pigments associés aux différentes dorures, à travers les bleus et les rouges notamment. Le lapis-lazuli est réservé au Christ (Moissac, Nogaro…) et l'azurite à la Vierge (Moissac). L'aérinite est surtout utilisée pour couvrir de larges surfaces : fonds de décors (Moissac, fig. 440), auréoles des évangélistes (Nogaro, fig. 441)… C'est d'ailleurs, l'étude menée sur les bleus et verts de la chapelle abbatiale de Moissac et de l'église de Nogaro qui a permis de découvrir l'emploi en France de l'aérinite comme pigment bleu (Daniel *et al*., 2008). L'étude des carrières de ce minéral et les similitudes stylistiques entre les peintures de différents sites conduisent à envisager son usage de part et d'autre des Pyrénées grâce à la possible circulation d'un atelier itinérant entre France et Espagne. En ce qui concerne les rouges, le cinabre est rencontré sur les représentations du Christ ou des évangélistes, les ocres se localisent sur certains personnages mineurs, en grands aplats ou sur les frises décoratives.
Sur le Christ du clocher-porche de Mimizan, on note également une hiérarchisation du type de dorure. La dorure à l'or est localisée sur le personnage du Christ (barbe, cheveux et bord de la tunique) et à l'étain sur les décorations de la tunique et le fond de la mandorle. Ces dorures sont associées à quatre couleurs : le jaune, le vert et le rouge (de la tunique) et le bleu (du fond de la mandorle). Leur localisation est en lien direct avec le personnage que l'on souhaite mettre en valeur.



Figure 440 : Détail des peintures de Moissac, bleu vif d'azurite localisé sur la Vierge et bleu pâle d'aérinite réservé au fond du décor (cliché A. Mounier, 2006).

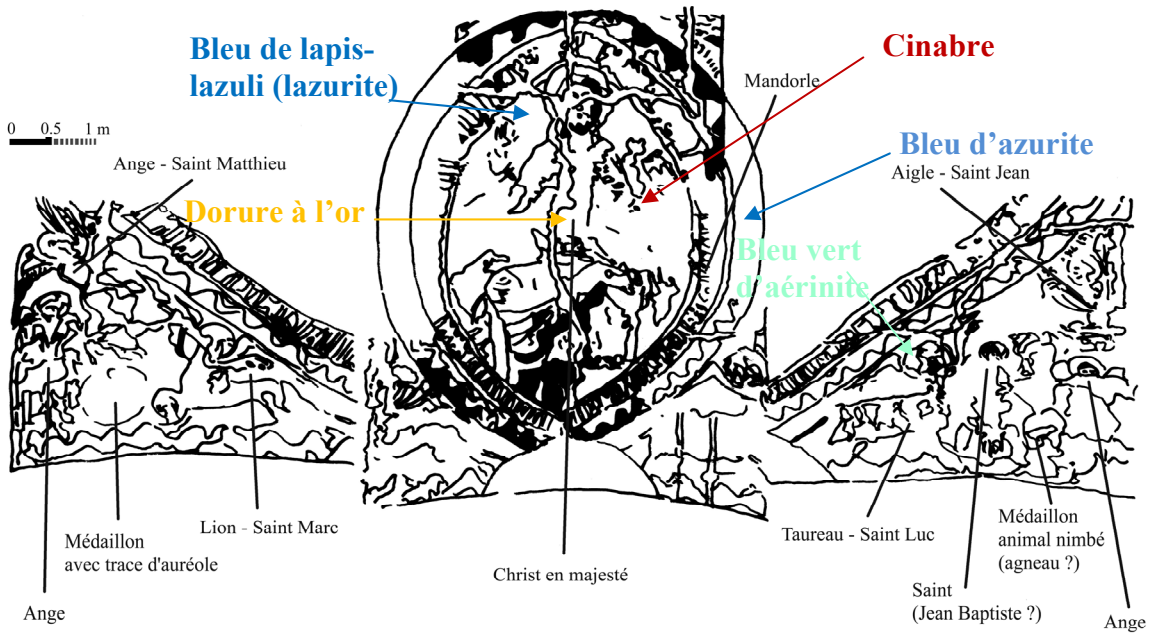


Figure 441 : Schéma représentant le Christ en Majesté de Nogaro. On note que les pigments les plus onéreux ainsi que de la dorure à l'or sont appliqués sur le personnage principal, le Christ, qui a la plus forte connotation symbolique (d'après le relevé de Didier Legrand).

Le message, transmis à travers l'emploi de la dorure, a pour rôle de relier le monde d'en haut au monde d'en bas ; il atteste de la présence divine, cerne le sacré, est comparable à une révélation.

Les aspects techniques tiennent autant compte des aspects symboliques que pratiques, pour leur facilité de mise en œuvre dans la réalisation des dorures. Les dorures ne présentent pas le même type de stratigraphie. Suivant le métal (or, argent, étain), les feuilles métalliques ne sont pas appliquées de la même manière.
Le cinabre et les ocres rouges sont employés en couche de préparation à la feuille d'or pour leur donner le meilleur éclat. L'azurite est souvent employé sous la feuille d'étain ou d'argent car ce pigment bleu met en valeur l'aspect métallique et éclatant de l'argent et donnera, aux étoiles recouvertes de dorure à la feuille d'étain, plus de profondeur aux ciels. Les différentes dorures ne sont pas apposées arbitrairement sur les personnages mais mises en relation avec le décor représenté et les couleurs associées.

Sur le portail de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors, l'or et l'étain ont été très utilisés sur le linteau et les personnages qui encadrent les voussures. Nous sommes en présence de l'évocation de la musique céleste, de scènes iconographiques figurées ainsi que de motifs décoratifs secondaires mais assez abondants recouverts d'une feuille d'étain. Sur ce site également, on note une hiérarchisation des couleurs et surtout du type de dorure. En effet, l'or est réservé aux figures et à la représentation des instruments de musiques à forte connotation divine tandis que l'étain est préféré pour recouvrir des ornements tels que les fleurettes hexalobes des voussures blanches et du linteau ou les fleurs-de-lys (cf figure 442, page suivante).



Figure 442 : Portail de la façade occidentale de la cathédrale de Cahors avec des vues détaillées des zones dorées (cl. M. Tessariol, F. Daniel, 2007.

A la cathédrale Saint-André de Bordeaux, deux types de métaux sont employés sur les peintures funéraires d'Arnaud de Puylehaut. Dans le registre supérieur, sur le soleil qui représente le Christ, on trouve, sur les rayons, de l'or mais aussi de l'argent qui devait certainement être recouvert d'un vernis jaune pour lui donner l'aspect doré. L'astre solaire est généralement doré à la feuille d'or. Dans le registre médian, la couronne et l'auréole de la Vierge ont une dorure à la feuille d'argent (fig. 443).

Par souci de réalisme, en général, les couronnes et auréoles sont plutôt dorées à l'or. Elles ont pu être recouvertes d'un vernis mais nous pensons plutôt que l'argent a été choisi, associé à l'or, pour hiérarchiser les scènes et souligner les parties les plus importantes.

Dans le domaine symbolique, le soleil, ordonnateur du cosmos et inspirateur de la lumière, est comparé au Christ. Tout ce qui s'apparente au soleil, couronne, auréole, symbolique de la royauté, emprunte à cet astre la lumière de l'or, son éclat et sa grandeur. Il en découle également les flèches, le glaive, symbole de la force solaire. Les étoiles sont autant de petits soleils et à chaque astre correspond un métal qui le symbolise. Pour le soleil, il s'agit de l'or puisqu'il concerne le divin, le parfait (Davy, 1977). Le glaive est souvent représenté sur des scènes de l'apocalypse. Le Christ de l'apocalypse tient dans sa bouche une épée à deux tranchants. Le Christ est normalement vêtu d'une robe longue, une ceinture d'or et un glaive dans sa bouche. Il est souvent entouré de sept chandeliers d'or et sept étoiles s'échappent de sa main droite. A Saint-Macaire, dans l'église Saint-Sauveur, ce thème est représenté et le glaive que tient Dieu dans sa bouche, présente effectivement une dorure à la feuille d'argent (fig. 444).



Fig. 443 : Peintures d'Arnaud de Puylehaut, cathédrale Saint-André de Bordeaux.



Fig. 444 : Peintures murales du cul-de-four de l'abside centrale de l'église de Saint-Macaire

Comme il en est question à Saint-Macaire, l'emploi d'argent s'explique par souci de réalisme, en particulier sur les épées, glaives, clés ou armures. Sur le retable de l'église d'Audignon, les exemples de représentation réalistes sont nombreux. Hérode est vêtu d'une armure à la feuille d'étain ce qui suggère l'effet métallique argenté. Saint Pierre tient une clé également réalisée à la dorure à la

feuille d'étain, tandis que le calice, les bijoux ou autres accessoires sont plutôt à la feuille d'or. Dans l'iconographie et les images bibliques représentant Saint Pierre, on lui attribue deux clés : l'une en or (symbole du céleste) et l'autre en argent (symbole du terrestre) lui permettant d'ouvrir et de fermer les portes du paradis. Pourtant ici, à Audignon, il a été représenté avec une seule clé, recouverte d'une feuille d'étain. On peut alors se demander si ce choix était volontaire ou non, dû à la méconnaissance de cette règle ou si un repeint est venu, postérieurement, masquer une seconde clé présente à l'origine.

On retrouve le même type d'organisation au château de Meyrals où la dorure à la feuille d'or est préférée pour les auréoles tandis que l'argent ou l'étain est employé sur des accessoires comme la broche de l'ange ou les étoiles qui parsèment la voûte.

L'emploi du *sgraffito* ou du brocart appliqué à Audignon, à Blagnac ou Cahors s'explique par la volonté de représenter la réalité des tissus précieux ou les 'jours' ou motifs présents dans la joaillerie des couronnes.

Pour mieux expliquer la place et le rôle des dorures dans les peintures murales, la restitution virtuelle en 3D des peintures de la chapelle de Moissac s'est avérée un outil riche de possibilités. Les analyses ont montré que de la dorure à la feuille d'étain était présente sur les auréoles du Christ et des évangélistes. Tout autour du Christ en Majesté, des cabochons étaient également appliqués. La restitution a montré que ces éléments, qui participent à l'ambiance colorée de l'édifice, n'étaient pas forcément localisés de manière à exploiter leurs propriétés (brillance, éclats, scintillements…). En effet, ces décors sont au sommet de la voûte, dans une zone où aucune lumière n'arrive directement. La restitution virtuelle a montré qu'à l'époque médiévale, la chapelle était tellement sombre que les éclats métalliques n'étaient que difficilement perceptibles, à moins, bien évidemment, d'apporter une source lumineuse artificielle. Autrement dit, seul l'abbé pouvait jouir de toute la richesse des peintures. L'emploi de matières précieuses n'est pas seulement dicté par l'effet produit. Elles pouvaient être employées pour leur richesse et tout simplement offertes à Dieu. Sans la simulation 3D afin de retrouver l'aspect médiéval des peintures, nous n'aurions pas pris conscience que les dorures et cabochons de ce site ne rendaient pas leur éclat ou leur scintillement avec la seule lumière qui arrive des ouvertures. La réalité virtuelle aura permis de conforter les principes antiques où la magnificence des couleurs et matériaux n'a pas de prix et doit être offerte au Dieu.

❖ Fluorescence moléculaire et liants de la dorure

L'étude des liants par trois techniques d'observation et d'analyses a permis de montrer les relations qui existent entre la couleur de la fluorescence et le liant employé. Les expérimentations de vieillissement thermo-hygrométriques, à la lumière UV et à différentes longueurs d'onde, des liants purs employés dans les techniques de dorure ont mis en évidence que selon la nature chimique du liant, la fluorescence observée est différente. Grâce à la spectrofluorimétrie, deux grandes familles de liants ont été distinguées sur la base de leur longueur d'onde dominante et donc de la couleur perçue de leur fluorescence : bleue pour les protéines et jaune pour les lipides. Si elle est jaune et très intense, on est certainement en présence d'une mixtion (blanc de plomb et huile).

Par ailleurs, la spectrofluorimétrie s'est avérée être une technique appropriée pour suivre l'évolution des liants en fonction du temps et des conditions environnementales. L'étude par l'excitation à 366 nm a permis une corrélation entre les observations *in situ* et l'étude en laboratoire. Le vieillissement de l'huile de lin provoque un déplacement du maximum de fluorescence vers les

grandes longueurs d'onde, ce qui est encore plus prononcé avec le blanc de plomb qui accélère le phénomène et donne un signal plus lumineux.

Le jaunissement naturel de l'huile de lin serait lié à l'oxydation et surtout à la photo-oxydation des impuretés présentes dans l'échantillon. Le jaunissement est d'autant plus important que l'échantillon sèche rapidement, en particulier en présence d'un siccatif comme le blanc de plomb. Un film d'huile non sec présente le phénomène réversible de jaunissement / blanchiment en fonction de son exposition ou non à la lumière. La lumière semble avoir plus d'effet que les conditions thermo-hygrométriques sur la dégradation des liants.

Ces informations permettent d'emblée de différencier *in situ*, les liants. La présence d'une fluorescence peut suggérer la présence d'une ancienne dorure aujourd'hui disparue et donc orienter l'échantillonnage. Elle peut également indiquer aux restaurateurs l'existence d'un ajout, de produit organique et leur permettre ainsi de mieux adapter leurs traitements.

La localisation de la fluorescence dans l'image couplée à une analyse du programme iconographique dévoile la présence de décors métalliques, employés pour rehausser des zones de l'image symboliquement importantes. C'est la corrélation de tous ces éléments qui permet de détecter *in situ* l'existence d'une dorure. La lampe ultraviolette (avec une longueur d'onde d'excitation de 366 nm) s'avère un bon outil d'examen et de détection rapide. Ces résultats vont dans le sens des observations *in situ* sur des peintures murales médiévales (Moissac, cathédrale Saint-André de Bordeaux…).

Cette étude a également permis de montrer que la longueur d'onde excitatrice de 366 nm est efficace pour l'observation des huiles sur le terrain. L'apport essentiel de cette étude est d'avoir validé une technique de détection des traces témoins de la présence de dorures dans des sites médiévaux dans le Sud-Ouest de la France.

❖ Considérations sur les techniques de dorure dans le Sud-Ouest de la France

Il semble qu'il n'y ait pas de frontières géographiques, techniques ni chronologiques pour la réalisation de la dorure. En effet, en confrontant les diverses sources bibliographiques et analyses faites sur les matériaux et la technique de la dorure dans différents pays (France, Italie, Grèce, Espagne, Portugal, Afghanistan…) on constate que l'on retrouve l'emploi des mêmes matériaux selon des superpositions de couches stratigraphiques relativement semblables. Evidemment, la stratigraphie décrite dans les traités de recettes anciennes n'est pas toujours respectée à la lettre et chaque peintre était libre d'ajouter ou modifier ces ingrédients. Le Sud-Ouest de la France ne fait pas exception à ces constats, comme le montre l'inventaire des résultats obtenus (fig. 445)

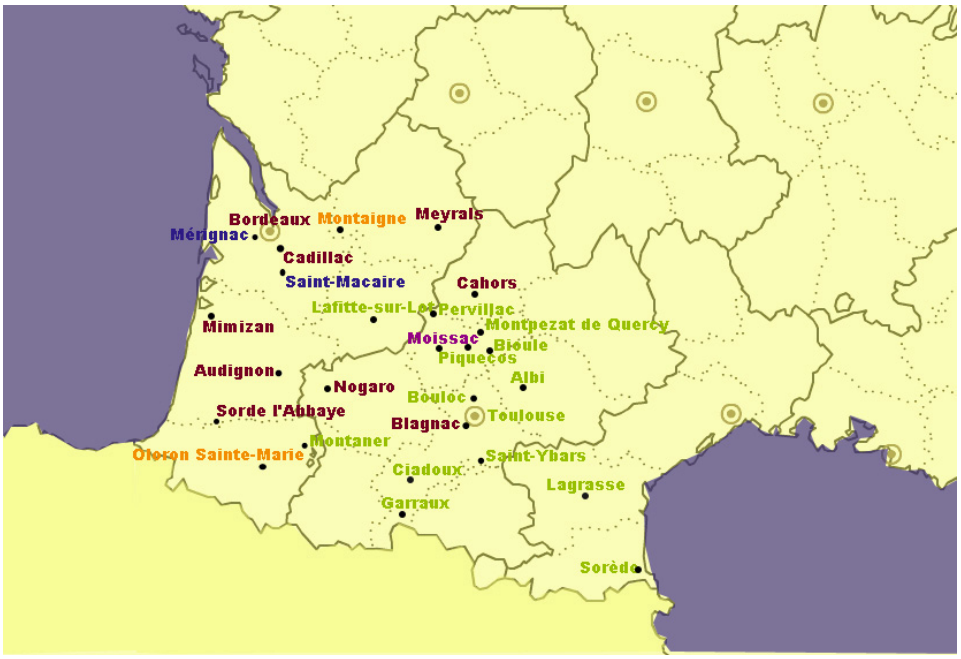


Figure 445 : Sud-Ouest de la France avec la localisation des sites étudiés dans cette étude (XI[e] au XVII[e] s.) où la dorure à l'or (en orange), à l'argent (en bleu), à l'étain (en violet) et les sites à grande variété de dorures (en rouge bordeaux) ont pu être inventoriés grâce aux observations et analyses physico-chimiques. En vert, on retrouve les sites où la dorure serait présente selon les textes.

On constate une certaine pérennité dans les matériaux et peu de différences techniques au fil des siècles. Aucune différence notable n'est détectable entre les dorures réalisées en extérieur et en intérieur. Les mêmes pigments et feuilles métalliques sont employées et appliquées selon la technique de la mixtion qui s'avère être plus solide et mieux supporter les effets du temps. La feuille d'argent semble avoir été peu utilisée en extérieur en raison de sa mauvaise conservation et de son noircissement rapide. On la remplace par la feuille d'étain qui résiste plus longtemps et qui est plus facile à travailler.

La feuille d'or est largement représentée dans les peintures murales médiévales et souvent associée à la feuille d'étain. Dans de nombreux cas, on note une réelle volonté de donner du relief aux motifs et la feuille d'or est appliquée directement sur une feuille d'étain ou sur des couches de pigments ou cire pour donner de la matière et de la consistance afin de modeler le motif. Si l'application de sous-couches en pigments ou cire donne du relief, elle offre, en revanche, un support trop mou pour polir la feuille d'or, ce qui réduit l'éclat métallique. L'usage de glacis est également visible afin d'ajouter des variations et des effets de couleurs. Les techniques de dorure sont donc variées et l'on peut jouer sur les matériaux selon l'effet escompté. La technique de dorure est d'une extrême richesse tant d'un point de vue matériel que technique et offre une large palette de possibilités et de nuances. L'existence du zwischgold (or sur étain ou argent sur étain) s'explique pour des raisons économiques (économiser l'or) et techniques (plus grande facilité à déposer l'or sur un support plus épais et rigide et à modeler les motifs). Le *sgraffito* est réservé aux dorures à l'or où l'on cherche à représenter des décorations ou des motifs sur les couronnes, les auréoles ou les vêtements. La présence de la technique du « brocart appliqué » dans les peintures murales indique clairement un transfert de technologies, de la sculpture vers la peinture ainsi qu'un déplacement géographique des savoirs-techniques. Au sein de cette technique, on trouve le brocart dit *couvrant* (sur le vêtement des évêques des peintures murales de la chapelle de Blagnac), le brocart *en bandes étroites* (sur l'étole de l'évêque)

afin de simuler des broderies et le brocart *isolé,* à Cahors où il suggère un décor tissé, une tenture ou une soierie.

Au fil de nos rencontres, une des idées reçues les plus répandues était que la technique de la dorure à la détrempe était la technique la plus utilisée, la plus enseignée et la plus « logique ». La dorure à la détrempe, plus populaire, offre plus de possibilité d'éclat, notamment parce qu'elle permet d'être polie à la pierre d'agate. Les dorures actuelles sont le plus souvent réalisées à la détrempe et se basent sur des traités et livres post médiévaux comme celui de Watin (1773) ou Perrault (1992) et concernent principalement la dorure sur bois. La dorure sur pierre semble être beaucoup moins populaire et avoir été oubliée. Pourtant, d'après nos résultats d'analyses et nos observations de terrain, tout concourt à dire qu'à l'époque médiévale, c'est la dorure à la mixtion qui est la plus représentée pour les peintures murales. Pour avoir nous-mêmes doré sur pierre selon les deux techniques, la technique à la mixtion est plus facile. Elle ne nécessite pas autant de couches préparatoires, les surfaces peuvent être moins lisses et la feuille métallique semble mieux adhérer qu'à la détrempe. Le temps de réalisation est beaucoup plus rapide à la mixtion puisqu'on n'est pas obligé d'appliquer une douzaine de couches d'apprêts... Une autre différence, décrite dans les traités ou récits, met en avant le fait que la dorure à la détrempe est plus brillante puisque l'on peut la polir. L'aspect de la dorure à la mixtion ou à la détrempe non polie montre déjà un brillant tout à fait acceptable surtout pour des églises peu éclairées. Le polissage de l'or donne plus de brillant aux dorures mais pour des dorures conservées dans des édifices sombres et éclairés par de simples bougies, l'éclat métallique est sérieusement atténué et le polissage de la feuille se justifie peu.

Les échantillons prélevés dans les zones dorées des différents sites ne montrent pas une succession de nombreux enduits et le plus souvent, un seul liant lipidique a été identifié.

N'oublions pas également que les dorures dans les églises sont réalisées à des hauteurs assez élevées, souvent sur des voûtes ou en extérieur, après la réalisation des peintures murales. Elles sont appliquées à sec. Cela implique que l'artisan venait déposer chaque couche d'apprêt, attendait qu'elle sèche pour réitérer son geste plusieurs fois de suite. Cette pratique est plus facilement envisageable pour un doreur sur bois, sur cadre ou retable qui déposera les différentes couches sur l'ensemble du support à dorer.

Pour les peintures murales, l'artisan exécute d'abord les couches de peintures, souvent à fresque. Si la commande prévoit de la dorure pour la mise en valeur de certaines zones, la peinture sera reprise à sec, à l'aide d'un liant organique pour apposer la feuille métallique. En règle générale, les couches sous-jacentes aux feuilles de métal correspondent aux couleurs de fond de la zone à dorer. Toutefois, dans la plupart des cas, nous avons noté la présence d'un pigment au plomb, mêlé à un liant lipidique, qui peut être mélangé à d'autres pigments tels que des ocres. Ces pigments au plomb (minium ou blanc de plomb) jouent un rôle siccatif important pour l'huile. Parfois, cette couche est localisée directement sur le mur. Son rôle est plutôt isolant, pour freiner les remontées humides dans les couches de peintures. Le plus souvent, dans le cadre de la dorure, la couche est placée sous la feuille de métal car l'huile colle le métal et le plomb en accélère le séchage, autre argument en faveur de la technique à la mixtion.

Les considérations techniques sont nombreuses et variées. Il s'avère qu'une approche pratique de la dorure apporte énormément d'informations. Si, à priori, la dorure à la détrempe était plus adaptée, les observations, analyses et recréations de dorure avec les différents matériaux employés à l'époque médiévale ont montré que la technique de la dorure à la mixtion est plus employée.

La dorure à la détrempe semble demander une plus grande pratique, patience et minutie dans sa réalisation. Cela repose le problème de la production de ces décors métalliques, la nécessité ou non

de faire appel à un corps de métier spécialisé. Etaient-ils exécutés par les peintre-imagiers, par ceux qui réalisent les peintures, par des orfèvres ou des doreurs ? La technique de la mixtion semble nécessiter le moins d'application et de savoir-technique. La pose de la feuille d'or est délicate mais l'on peut rapidement maitriser le geste. Un artisan pouvait rapidement se former à cette technique puisque dans la technique à la mixtion, la pose de la feuille est la phase la plus délicate, les couches sous-jacentes étant les couches de peintures. En ce qui concerne le brocart appliqué ou le zwischgold, le savoir-faire semble plus important mais la pose d'une feuille d'étain est plus simple que celle de l'or. On ne peut pas affirmer que les peintres-imagiers étaient tous capables de poser l'or mais rien ne permet de confirmer que l'on faisait systématiquement appel à un doreur.

Au cours des siècles, les techniques et le jeu sur les couleurs et les métaux se sont diversifiés et multipliés. S'agit-il réellement d'une évolution technique, d'une volonté d'enrichir davantage les décors ou bien simplement les conditions de conservation qui ont plus ou moins bien préservé les décors. Les dorures du début de l'époque médiévale étaient peut-être très riches mais le temps n'a pas permis de les conserver. Seuls les décors des XVe et XVIe siècles auraient pu parvenir jusqu'à nous en meilleur état.

❖ Altérations et conditions de conservation

La plupart des édifices étudiés présentent des dégradations et des instabilités de leur environnement en matière de conservation. Ils ont été restaurés et des mesures de stabilisation de leur état d'altération ont souvent été entreprises. Mais la dorure était déjà dégradée, c'est pourquoi nous sommes, dans la majorité des cas, en présence de restes de dorures.

Les analyses ont montré que le feuille d'or se délite et devient très lacunaire. Dans certains cas, elle ternit ou disparait complètement. La feuille d'argent a noirci dans tous les cas étudiés et devient difficilement détectable à l'œil nu. L'argent s'altère en sulfure d'argent. L'étain s'altère en hydro-romarchite et présente une coloration grise, voire noire.

L'étude modèle du microclimat de conservation des peintures murales de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac explique la perte des décors. Les modifications architecturales entrainent des variations thermo-hygrométriques importantes. L'alternance de phases d'humidification et d'assèchement des enduits provoquent des tensions entre les différentes couches qui composent la peinture et, à terme, désolidarisent les couches picturales des enduits. Ces phénomènes favorisent le développement des sels et de microorganismes. Les décors métalliques étant fragiles, ils seront les premiers à souffrir de ces manifestations.

Les premières expérimentations de fumigation montrent que les quelques gaz testés en remplacement du bromure de méthyle interdit désormais, sont néfastes aux métaux, pigments et liants. D'autres tests sont nécessaires pour valider ou non d'autres gaz mais pour l'instant les résultats ne sont pas assez complets pour trancher. Répondre correctement aux exigences de préservation et de conservation des matériaux du patrimoine métallique et peint nécessite de nombreux tests qu'il faudra compléter.

La restitution virtuelle a permis d'affirmer davantage nos hypothèses sur la dégradation des décors de la chapelle de Moissac. Nous avons pu « remonter le temps » et montrer que l'éclairage, de par les modifications architecturales, a beaucoup évolué. Ces deux paramètres ont certainement perturbé l'environnement des peintures. Nous avons pu, grâce à l'outil informatique, simuler

l'éclairement par l'ouverture de la fenêtre dans le mur ouest notamment et la trajectoire du soleil sur toute une journée. On comprend ainsi la perte des peintures du côté sud de la voûte. La restitution virtuelle est un véritable outil de recherche permettant de confronter les sources écrites, les connaissances des historiens d'art, des restaurateurs et les résultats d'analyse. La chapelle a pu retrouver l'ambiance et les décors qu'elle pourrait avoir à l'époque médiévale dans une forme modulable, modifiable et interactive. A l'issue de ce travail, différents supports exploitables ont été réalisés. Des images illustrent les transformations de la chapelle selon deux points de vue (on regarde vers l'est ou vers l'ouest) et un lien devrait être mis sur internet pour rendre accessible cette restitution à un large public. Chacun pourra ainsi se promener dans la chapelle et « zoomer » sur certaines zones. Un montage vidéo a été réalisé afin de réaliser un « fondu » des trois étapes considérées pour la restitution. Il est possible de passer d'un état XIXe de la chapelle (modifications entre le XVe et le XVIIIe siècle) à celui de l'époque médiévale. Nous avons simulé, sur une journée, l'éclairage de la chapelle au XIXe siècle selon la trajectoire du soleil, en considérant qu'aucun bâtiment ne gênait sa progression. La chapelle est alors plongée de la pénombre à la lumière à travers un support vidéo très court.

La photogrammétrie se révèle une technique tout à fait adaptée à l'étude des peintures murales dans leur édifice. D'autres améliorations peuvent être apportées, notamment au niveau de l'éclairage ou dans le rendu des dorures et cabochons mais le résultat est très encourageant et laisse présager de nouvelles perspectives de recherche.

Perspectives

L'étude des liants par fluorimétrie semble être un point intéressant à développer. La question de l'influence du pigment sur la fluorescence et la dégradation des liants est à poursuivre. Cette étude a été focalisée sur l'huile de lin et le blanc de plomb, mais on trouve souvent le minium, les ocres associés à ce liant et leur impact sur la couleur de la fluorescence ne peut être négligé. On pourrait ainsi construire un catalogue des différents types et couleurs de fluorescences selon les matériaux employés afin de définir directement sur le terrain la technique employée.

L'étude de la dégradation des liants a été centrée sur ceux intervenant dans la technique de la mixtion (huiles), or de nombreuses dorures étaient réalisées selon la technique de la détrempe, à l'aide d'une colle protéinique. Il serait intéressant de poursuivre les vieillissements et d'étudier les dégradations engendrées, dans ce cas.

Cette étude a été appliquée principalement à des liants et pigments déposés sur un support calcaire mais comment fluorescent ces préparations sur le bois ou le parchemin ? Le support doit être pris en compte également et faire l'objet d'une investigation poussée. Ainsi, on pourrait s'intéresser aux sculptures polychromes ou aux retables réalisés en bois. L'étude du parchemin semble intéressante dans l'étude des enluminures, par exemple. Tous ces matériaux sont employés dans la réalisation d'œuvres ou d'objets qui participent à la célébration du culte, qui donnent le décor et les couleurs aux édifices anciens. Il semble nécessaire de considérer un maximum de matières pour enrichir nos connaissances, notamment en histoire de l'art et histoire des techniques. Ces informations seraient aussi une aide précieuse pour les restaurateurs afin d'optimiser leur intervention et le choix de leurs produits.

Ce travail de recherche a permis de constituer un réseau et de développer de nombreuses collaborations. Elles laissent entrevoir de nouvelles possibilités et champs d'études. Les besoins en matière d'analyses de peintures murales sont grands et les sollicitations nombreuses de la part des institutions liées au patrimoine. L'expérience acquise en matière de dorure et de méthodes liées à la fluorimétrie pourrait déboucher à court terme sur un projet lié à l'étude et l'analyse d'enluminures médiévales. Un projet sur l'étude des enluminures du trésor de la cathédrale Saint-André de Bordeaux est étudié en collaboration avec la Direction Régionale des Affaires Culturelles d'Aquitaine, la restauratrice, l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux 1, des spécialistes français et étrangers sur les parchemins, les encres ou les matériaux employés et l'institut de physico-chimie Rocasolano de Madrid. Le défi est l'étude d'œuvres par des méthodes non destructives où aucun micro-prélèvement n'est autorisé. Cela ouvre les portes vers l'étude de composés organiques. Une méthodologie instrumentale spécifique sera à mettre en place en vue d'identifier les pigments, liants, parchemin et altérations de ces enluminures. L'application des lasers devrait être développée et validée dans ce nouveau projet, s'il voit le jour. Une valorisation de la Collection est également réfléchie, par le biais de colloques, d'un livre ou d'une exposition.

Il sera intéressant d'étudier les possibilités des appareils portatifs qui ouvrent la voie à de nombreuses études en collaboration avec les Musées ou sur les sites où l'échantillonnage n'est pas possible. Nous pourrons ainsi réaliser des analyses par fluorescence X portable, Laser induced breakdown spectroscopy, Laser induced fluorescence ou Spectrométrie Raman qui se développent et présentent de nombreux avantages.

BIBLIOGRAPHIE

Agostino M., 2001, *La cathédrale Saint-André, reflet de neuf siècles d'histoire et de vie bordelaises*, Presses Universitaires de Bordeaux, Pessac, 173p.

Ajo D., Castellato U., Fiorin E., Vigato P.A., 2004, Ciro Ferri's frescoes : a study of painting materials and technique by SEM-EDS microscopy, X-ray diffraction, micro FT-IR and photoluminescence spectroscopy, *Journal of Cultural Heritage* Vol.5, N°4, p. 333-348.

Alberti Leon Battista, 1435, réédité en 1992, *De Pictura*, traduction de Jean Louis Schefer, Macula Dedale, Paris, 375p.

Allag C., 1985, Du dessin technique à la restitution d'ensemble, *Documents d'Archéologie Française,* N°10*,* éd. de la Maison des Sciences de l'Homme, Paris, p. 17-25.

Allan J.W., 1973, *Abu'l-Qasim's Treatise on Ceramics*, *Iran 11*, p.111-20.

Araguas P., Dubau M., 2001, *La cathédrale Saint-André de Bordeaux*, Centre des monuments nationaux, Paris, Monum, Ed. du patrimoine, 95p.

Arasse D., 2004, *Histoire de peintures*, Paris, France culture/Denoël, 230p.

Arminjon C., Bilimoff M., 1998, *L'art du métal, vocabulaire technique*, éd. Du Patrimoine, Paris, 365p.

Arnold A., 1995, *Evolution des sels solubles dans l'altération et la conservation des monuments,* Istituto Poligrafico e zecca dello stato, Libreria dello stato.

Athanassiou A., Hill A. E., Fourrier T., Burgio L., Clark R. J.H, 2000, The effect of UV laser light radiation on artists'pigments, *Journal of Cultural Heritage* Vol.1, Sup.1, p. 209-213.

Audigié, C., Dupond, G., Zonszain, F., 1992. *Principes des méthodes d'analyse biochimique. Tome 2*. Paris, Doin Edition: 3e éd.

Azambre B., Monchoux P., 1988, Précisions minéralogiques sur l'aérinite : nouvelle occurrence à Saint-Pandelon (Landes, France), Paris, *Bulletin Minéralogie*., Vol.111, N°1, p. 39-47.

Aze S., 2005, Altérations chromatiques des pigments au plomb dans les œuvres du patrimoine, thèse de doctorat, Université d'Aix Marseille, 210 p.

Aziz N., Gilani A. H., Rindh M. A., 2002, Kushta(s): unique herbo-mineral preparations used in South Asian traditional medicine, *Medical Hypotheses,* Vol.59, N°4, p. 468-472.

Bachmann H-G., 2006, *L'or : mythes et objets*, coll. Citadelles et Mazenod, Paris, 278p.

Baggio P*.,* Bonacina C., Romagnoni P., Stevan A.G., 2004, Microclimate analysis of the Scrovegni Chapel in Padua, Measurements and simulations, *Studies in Conservation* N°49, p. 161-176.

Bapst G., 1841, L'étain, les métaux dans l'Antiquité et au Moyen-âge, Paris, G. Masson Edition, Bibliothèque de la nature, 330p.

Barbet A., 1987, Qu'attendre des analyses de pigments ?, in *PACT XVII,* p. 155-169.

Barbet A., 1987, Le décor romain, les méthodes de relevé et de restitution, *Les Dossiers histoire et Archéologie, N°119,* p. 18 et p. 20-33.

Barral i Altet X., *Artistes, artisans et production artistique au moyen âge,* Actes du Colloque, Université de Rennes II, 2-6 mai 1983, *Les Hommes*, 1986, Vol. 1, 623p., *Commande et travail*, 1987, Vol. 2, 582 p., *Fabrication et consommation de l'œuvre*, 1990, Vol.3, 735p., Paris, Picard.

Bartholeyns G., Dittmar O., Jolivet V., 2008, *Image et transgression au moyen-âge*, Paris, Ligne d'art, coll. PUF, 196p.

Baschet J., 1991, Fécondité et limites d'une approche systématique de l'iconographie médiévale, *Annales, Histoire, Science Sociales*, Vol.46, N°2, p. 375-380.

Baschet J., 1991, Images ou idoles ?, *Annales Histoire, Sciences Sociales*, Vol.46, N°2, p. 347-352.

Baschet J., 1996, Inventivité et sérialité des images médiévales. Pour une approche iconographique élargie, *Annales Histoire, Sciences sociales*, Vol.51, N°1, p 93-133.

Belhomme J.B.G., Oratoire Saint-Exupère à Blagnac, in *Mémoires de la Société Archéologique du Midi*, II, 1834-1835, p. 161-174, pl.VII bis.

Bell Ian M., Clark Robin J.H., Gibbs Peter J., Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments (pre- ~1850 AD), University College London, 20, Gordon Street, Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 1997 Oct 15, N°53, A. 12, p. 2159-79.

Belting H., 1998 (1ère éd. 1981), *L'image et son public au moyen-âge*, Paris, Gérard Monfort éditeur, 283p.

Benoît P., 1999, Le métal en France au XVe siècle, in *Art et Société en France au XVe siècle*, sous la direction de C. Prigent, Paris, Ed. Maisonneuve & Larose, 501p.

Berthelot M., 1889, *Introduction à l'étude de la chimie des anciens et du Moyen âge*, Paris, Georges Steinheil éditeur, 342p.

Bertholon R., 1993, Corrosion du cuivre et de ses alliages lors d'un traitement de désinfestation par fumigation à partir de Phosphine, In *Actes de la 7e Rencontre annuelle du groupe de travail, Groupe ICOM CC-SFIIC, Section métal,* Draguignan, 23 avril 1993, p. 1-13.

Bikiaris D., Sister Daniilia, Sotiropoulou S., Katsimbiri O., Pavlidou E., Moutsatsou A. P. and Chryssoulaki Y., 2000, Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies:

application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece, *Spectrochimica Acta* Part A, Vol. 56, N°1, p. 3-18.

Billa J.-M, 1997, Les fouilles du prieuré de Saint-Macaire : « Pour comprendre », in *l'Entre-de-mers et son identité,* Actes du 6e colloque pour la Sauvegarde et le Rénovation de Saint-Macaire, CLEM : p. 23-34.

Bläuer Böhm C., Zehnder K., Domeisen H., Arnold A., 2001, Climate control for the passive conservation of the Romanesque painted wooden ceiling in the church of Zillis (Switzerland), *Studies in Conservation* N°46, p. 251-268.

Boileau E., XIIIe s., Les métiers et corporations de la ville de Paris, *Le livre des métiers*, Histoire générale de Paris, René de Lespinasse et François Bonnardot, Paris, imprimerie nationale, 420p.

Boislève J., 2010, Mané-Véchén, dorures et stucs d'une villa maritime, *Archéologia* N° 475, p. 36-49.

Bonaduce I., Colombini M.P., Diring S., 2006, *Identification of garlic in old gildings by gas chromatography-mass spectrometry,* Journal of Chromatography Vol.1107, N°1-2, p. 226-232.

Boniface A., 1836, 6e éd., *Dictionnaire Français-Anglais et Anglais-Français*, Paris, Librairie classique-élémentaire de Belin-Mandar et chez Baudry libraire, 778p.

Bonne J-C., 1991, A la recherche des images médiévales, *Annales Histoire, Sciences Sociales*, Vol.46, N°2, p. 353-373.

Bonne J-C., 1999, Entre l'image et la matière : la choséité du sacré en Occident, *in Les images dans les sociétés médiévales : pour une histoire comparée, Bulletin de l'institut historique belge de Rome*, LXIX, Ed. par J-M. Sansterre et J-C Schmitt, Bruxelles, p. 77-111.

Bouchard M., Smith D.C., 2003, Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass, *Spectrochimica Acta* Part A, Vol.59, N°10, p. 2247-2266.

Bourdieu P., 1994, Piété religieuse et dévotion artistique, *Actes de la recherche en sciences sociales*, Vol.105, N°1, p. 71-74.

Brandi C., 1963, *Théorie de la restauration,* Editions du Patrimoine, traduit de l'italien par Colette Déroche d'après l'édition italienne de 1977, 207p.

Branzakova D., 2008, *Les peintures murales de l'église Saint-Sauveur à Saint-Macaire (Gironde, France – 14e siècle), Analyse et conservation,* Mémoire de Master 2 recherche « Matériaux du patrimoine culturel, Archéomatériaux », Université de Bordeaux 3, 88p.

Brilhault I., 2006, *Etude des pigments verts et bleus au cuivre provenant de peintures murales des XIVe – XVe et XVIe siècles,* Mémoire de Master 2 professionnel « Matériaux du patrimoine culturel, Méthodes physiques appliquées au Patrimoine culturel », Université de Bordeaux 3, 102p.

Broekman-Bokstijn M., Van Asperen De Boer J.R.J., Van't Hul-Ehrnreich E.H., Verduyn-Groen C.M., 1970, The scientific examination of the polychromed sculpture in the Herlin altarpiece, *Studies in Conservation*, Vol.15, N°4, p. 370-400.

Brunel G., 1994, Restitution : les dangers d'une notion obscure, *Environnement et conservation de l'écrit, de l'image et du son,* Actes des IIe journées internationales d'études de l'ARSAG, Paris, p 189-193.

Brunello F., 1967, I coloranti per tintura nel « Milione » di Marco Polo, in « Laniera » anno 81, n°1, p.103.

Burgio L., Clark J.H., 2001, Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation, Elsevier, *Spectrochimica Acta* Part A, Vol. 57, N°7, p. 1491-1521.

Cabanot J., 1978, *Gascogne romane*, collection la Nuit des temps, 50, Saint-Léger, p. 167-171.

Cabanot J., Meyer D., 1995, *Sorde-L'abbaye*, Dax, Amis Des Églises Anciennes Des Landes, 129p.

Callède B., 1975, Etude des peintures murales dans la chapelle de l'hôtel Jacques Cœur à Bourges (France), *Studies in Conservation*, Vol.20, N°4, p. 195-200.

Callet P., 1998, *De l'analyse à la synthèse – De la forme au geste,* Rapport de mission Art - Science - Technologie (AST) par JC. Risset, Tome II, Eléments d'analyse et de documentation, repérage des ressources.

Camuffo D., 1998, *Microclimate for Cultural Heritage, Developments in Atmospheric Science* 23, Amsterdam, New York, 415p.

Camuffo D., Sturaro G., Valentino A., Camuffo M., 1999, The conservation of artworks and hot air heating systems in churches: are they compatible? The case of Rocca Pietore, Italian Alps, *Studies in Conservation* N°44, p. 209-216.

Carden M.L., 1991, Use of ultraviolet light as an aid to pigment identification, APT Bulletin, Vol.23, N°3, p. 26-37.

Cascio A., Lévy J., 2002, Techniques de la polychromie des sculptures brabançonnes : quelques réflexions, in *Retables brabançons des XVe et XVIe siècles*, colloque, musée du Louvre, 2001, La documentation Française – musée du Louvre, Paris, p. 127-160.

Castandet S., 2008, Les décors métalliques dans les peintures murales (11e – 17e siècle) – Technique et altération, Mémoire de Master 2 recherche « Matériaux du patrimoine culturel, Archéomatériaux », Université de Bordeaux 3, 105p.

Castillejo M., Martín M., Oujja M., Silva D., Torres R., Manousaki A., Zafiropulos V., van den Brink O.F., Heeren R.M.A., Teule R., Silva A., Gouveia H., 2002, Analytical study of the chemical and

physical changes induced by KrF laser cleaning of tempera paints, *Analytical Chemistry*, Vol.74, N°18, p. 4662-4671.

Castillejo M., Martin M., Oujja M., Rebollar E., Domingo C., Garcia-Ramos J.V., Sanchez-Cortès S., 2003a, Effect of wavelength on the laser cleaning of polychromes on wood, *Journal of Cultural Heritage,* Vol.4, N°3, p. 243-249.

Castillejo M., Martin M., Oujja M., Santamaria J., Silva D., Torres R., Manousaki A., Zafiropulos V., van den Brink O.F., Heeren R.M.A., Teule R., Silva A., 2003b, Evaluation of the chemical and physical changes induced by KrF laser irradiation of tempera paints, *Journal of Cultural Heritage,* Vol.4, Supp.1, p. 257-263.

Cassagnes-Brouquet S., 2008, *Les métiers au Moyen-âge*, Rennes, édition Ouest-France, 127p.

Catalogue d'exposition : « Dorures, brocarts et glacis : S.O.S. Polychromies », [exposition] 27 octobre – 31 décembre 1995, Musée des arts anciens du Namurois, éd. D. ALLARD, Namur, 120p.

Cennini C., XIVe, réédité en 1991, *Il libro dell'arte*, Berger-Levrault, Paris, p.188-313.

Centeno S.A., Guzman M.I., Yamazaki-kleps A., Della Vedova C.O., 2004, Characterization by FTIR of the effect of lead white on some properties of proteinaceous binding media, *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 43, N°2, p. 139-150.

Christe Y., 1993, A propos de deux découvertes récentes : les peintures de la cathédrale de Nevers et de Saint-Silvain de Chalivoy-Milon, *Cahiers archéologiques*, N°41, Paris, p. 91-98.

Christe Y., 2002, La peinture monumentale romane. Peintres sous influences, *Notre Histoire*, juillet-août 2002, p. 45-50.

Chrisment, A., 2006, De la couleur à la colorimétrie. Mesure - qualité de la couleur et nouvelles applications à l'apparence colorée, In *Couleur et temps : la couleur en conservation et restauration*, 12e journées d'études de la SFIIC, juin 2006, Paris, p. 22-27.

Chryssoulakis , Y., Chassery , J.-M., 1989. *The application of physicochemical methods of analysis and image processing techniques to painted works of art*, University of Athens, Athènes, 162p.

Clark R. J.H., 2002, Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface, *Comptes Rendus. Chimie, Vol.5, N°1,* p. 7-20.

Clementi C., Miliani C., Romani A., Santamaria U, Morresi F., Mlynarska K., Favaro G., 2009, In-situ fluorimetry : a powerful non-invasive diagnostic technique for natural dyes used in artefacts, Part II, Identification of orcein and indigo in Renaissance tapestries, *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy,* Vol.71, N°5, p. 2057-2062.

Colinart S, Eveno M., 1993, La polychromie, les études de laboratoire, in *Sculptures médiévales allemandes, conservation et restauration*, Actes du colloque organisé au musée du Louvre par le

service culturel, les 6 et 7 décembre 1991 sous la direction de S. Guillot de Suduiraut, La documentation Française éd., Louvre conférence et colloque, p. 157-175.

Collectif, 1996, *Archéologie virtuelle, le passé retrouvé,* édition Arthaud, Paris, 295p.

Collectif, 2000, Dossier : Culture et infographie, *Culture et Recherche*, *N*°81, Paris, Ministère de la Culture et de la Communication, Mission de la recherche et de la technologie. http://www.culture.gouv.fr/culture/editions/r-cr/cr81.pdf

Collectif, 2001, *Préserver les objets de son patrimoine. Précis de Conservation préventive*, SFIIC, Ed. Mardaga, 264p.

Collectif, 2003, *ICOMOS principes pour la préservation et la conservation des peintures murales, adoptés* par la 14e Assemblée Générale de ICOMOS, à Victoria Falls, Zimbabwe, http://www.international.icomos.org/charters/wallpaintings_f.htm.

Collectif, 2003, Dossier : La réalité virtuelle, *Culture et Recherche*, N°99, Paris, Ministère de la Culture et de la Communication, Mission de la recherche et de la technologie, http://www.culture.gouv.fr/culture/editions/r-cr/cr99.pdf.

Collectif, 2004, *Couleur, travail et société du Moyen-âge à nos jours : [exposition, Lille, Archives départementales du Nord*, Roubaix, Centre des archives du monde du travail, 5 novembre 2004 – 31 janvier 2005], Paris, Somogy éd. d'art ; Lille, Archives départementales du Nord ; Roubaix, Centre des archives du monde du travail.

Compte rendu du pôle "Peinture murale", LRMH, Conseil scientifique de 2005, Bilan 2004-2005, p. 79-90.

Corbeil M.-C., 1998, A note on the use of tin amalgams in marquetry, *Studies in conservation*, Vol.43, N°4, p. 265-269.

Coulon E., 2007, Etude stylistique et physico-chimique des peintures murales de l'église Saint-Nicolas de Nogaro (Gers), Mémoire de Master professionnel « Matériaux du patrimoine culturel, Méthodes physiques appliquées au patrimoine culturel », Pessac, Université de Bordeaux 3, 90p.

Coupry, C., 2006, « D'une science à l'autre : Chimie et manuscrits médiévaux. Étapes d'une évolution », *Bulletin du Centre d'études médiévales d'Auxerre*, 10 http://cem.revues.org/document462.html.

Creagh D.C., 2005, The characterization of artefacts of cultural heritage significance using physical techniques, *Radiation Physics and Chemistry,* Vol.74, N°6, p. 426-442.

Czerniak V., 2003, Les peintures murales de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac. Un exemple méridional de l'influence des Plantagenêt ? *Mémoires de la Société Archéologique du Midi de la France*. t. LXIII, p. 75-88.

Czerniak V., 2004, *La peinture murale médiévale en Quercy (XIIe-XVIe siècle),* thèse de doctorat, 4 volumes, Université bordeaux 3, Pessac, (200f. ; 161-64f. ;150-76f. ;153-52f.).

Czerniak V., Stouffs J.-M., Tessariol M., Daniel F., 2007, Les figures peintes et la polychromie du portail occidental de la cathédrale Saint-Etienne de Cahors : une étude pluridisciplinaire, *Mémoires de la Société Archéologique du Midi de la France*, t. LXVII, p. 97-112.

Daniel F., Mora P., 2007, Restitution 3D et base de données : Application aux peintures romanes de l'église de Vals (Ariège, 12e siècle), Actes du colloque *Virtual Retrospect 2007 : Archéologie et réalité virtuelle*, Pessac, 14 au 16 novembre 2007, p. 187-194.

Daniel F., Laborde B., Mounier A., Coulon E., 2008, Le pigment d'aérinite dans deux peintures murales romanes du sud-ouest de la France, *Archéosciences-Revue d'Archéométrie*, N°32, p. 83-91.

Daniel F., Mounier A., Laborde B., Coulon E., 2008, Pigment aerinite as a sign of artist circulation through Pyreneas in the mediaeval period, Actes du *V Congresso Nazionale di Archeometria, « Scienza e Beni Culturali",* Syracuse, 25-29 février 2008, 307-316.

Daniel F., Mounier A., Ricarrère P., 2010, Le « forgeron nègre », du Château de Bannes (Dordogne, XVIe s.) Les ressources de la physique-chimie pour la réinterprétation iconographique d'une peinture murale, revue *Histoire de l'Art*, relecture.

Daniel F., Mounier A., 2010 - *Alteration of gilts on mediaeval mural paintings* – réunion intermédiaire de l'ICOM CC "Multidisciplinary conservation, a holistic view for historic interiors". En ligne http://www.icom-cc.org/54/document/alteration-of-gildings-on-mediaeval-mural-paintings/?id=797

Davy M.-M., 1977 (réédité en 2008), *Initiation à la symbolique romane (XIIe siècle)*, Malesherbes, Champs histoire, Flammarion, 312p.

Dayet L., 2008, *Etude de la fluorescence UV des liants dans les dorures*, Mémoire de Master 2 Matériaux du patrimoine culturel, Archéomatériaux, Université de Bordeaux 3, 102p.

De Bazelaire H., 2000, Eugène Viollet-Le-Duc (1814-1879) : un pionnier de la conservation-restauration ? , *Coré,* N°9*,* p. 58-60.

Degrigny C., Wéry M., Vescoli V., Blengino J.M., 1996, Altération et nettoyage de pièces en argent doré, S*tudies in Conservation*, Vol.41, p. 170-178.

Deiller T., 1998, Relevé 3D par triangulation laser, expérimentation et exposé du procédé, *Coré,* N°5*,* p. 37-41.

Delamare F., 1987, Les pigments à base d'oxydes de fer et leur utilisation en peinture pariétale et murale, in *Datation-Caractérisation des peintures pariétales et murales*, PACT 17, Presses du CNRS, p. 333-344.

De la Rie E. R., 1982a, Fluorescence of paint and varnish layers, *Studies in conservation,* Vol. 27, N°1, p. 1-7 (Part I).

De la Rie E. R., 1982b, Fluorescence of paint and varnish layers, *Studies in conservation,* Vol. 27, N°2, p. 65-69 (Part II).

De la Rie E. R., 1982c, Fluorescence of paint and varnish layers, *Studies in conservation,* Vol. 27, N°3, p. 102-108 (Part III, c).

Délivré J., 2006, Les comptes des Ducs de Bourgogne à la fin du XIVe siècle, Les noms et les prix des pigments, *Couleur et Temps – La couleur en conservation et restauration, 12e journées d'études de la SFIIC,* Paris, Institut National du Patrimoine, 22-23 juin 2006.

Denys H., XIe s., *Le guide de la peinture*, traduit par Paul Durand « Manuel d'iconographie chrétienne, grecque et latine », 1845, éd. Didron, Paris.

Derrick M.R., Helen D. Burgess, Mary T. Baker, & Nancy E. Binnie, 1990, Sulfuryl fluoride (Vikane): A review of its use as a fumigant. In *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol.29, N°1, p. 77-90.

Derrick M.R., Stulik S.C., Landry J., 1999, *Infrared spectroscopy in conservation science*, GCI, Los Angeles, 246p.

Diderot et D'Alembert, 1751-1772, *L'Encyclopédie*, Métallurgie ; Monnayage, travail de l'or, Paris.

Dodwell C.R., 1971, Gold metallurgy in the twelfth century, the de diversis artibus of theophilus the monk, *Gold Bulletin,* Vol. 4, N°3, p. 51-55.

Doucet-Barraud A., 2009, *Les peintures murales de l'église Saint-Sauveur, Saint-Macaire (Gironde – XIVe siècle) – Analyse des pigments, mortiers et altérations de la voûte en cul-de-four du chevet*, Mémoire de Master 2 professionnel « Matériaux du patrimoine culturel, Méthodes physiques appliquées au Patrimoine culturel », Université de Bordeaux 3, 83p.

Dube R.K., 1991, Gold powder: its preparation & application as described in Ancient Sanskrit texts, *Gold Bulletin* Vol. 24, N°3, p. 95-102.

Dufour M., 1985, Un exemple de restitution graphique : Clermont-Ferrand, *Documents d'Archéologie Française,* N°10*,* éd. de la Maison des Sciences de l'Homme, Paris.

Dulau R., Mayer J., Pressouyre L., 2005, *Le dévoilement de la couleur ; relevés et copies de peintures murales du Moyen-âge et de la Renaissance,* Monum, éd. du Patrimoine, CTHS, Paris, Conciergerie, Médiathèque de l'architecture et du patrimoine, Musée National des Monuments Français, 222p.

Dumas J.B, 1848, *Traité de chimie appliquée aux arts*, Liège, Félix Oudart imprimeur-éditeur, 601p, chapitres 1er, 2nd et XII.

Dumazet S., Genty A., Zymla A., de Contencin F-X., Texier A., Ruscassier N., Bonnet B., Callet P., 2007, Influence of the substrate colour on the visual appearance of gilded sculptures, *XXI International CIPA Symposium*, 01-06 October, Athens, Greece.

Dunkerton J., 2001, The restoration of gilding on panel paintings, in *Gilding: Approaches to Treatment*, James & James Publication, London, p. 39-46.

Dupont D., Steen D, 2004, Colorimétrie. Mesure des couleurs de surface, *Techniques de l'ingénieur*, référence R 6 442.

Duran A., Perez-Rodriguez J.L., Jimenez de Haro M.C., Herrera L.K., Justo A., 2008, Degradation of gold and false golds used as gildings in the cultural heritage of Andalusia, Spain, *Journal of cultural heritage, Vol.9*, N°2, p. 184-188.

Eco U., 1997 (1ere éd. italienne 1987), *Art et beauté dans l'esthétique médiévale*, éd. Grasset et Fasquelle, Paris, 316p.

Eggert G., 1995, On the origin of a gilding method of the Baghdad silversmiths, *Gold Bulletin Vol.28*, N°1, p.12-16.

Erlande-Brandenburg A., 1999, *De pierre, d'or et de feu, La création artistique au Moyen Age IV-XIIIe siècles,* Fayard, Paris, 350p.

Erlande-Brandenburg A., 2000, *Le sacre de l'artiste, La création artistique au Moyen Age XIV- XVe siècles,* Fayard, Paris, 234p.

Espinasse L., 2002, *Reconstitution infographique en 3D appliquée à l'archéologie, l'Abbaye de la Sauve Majeure, Gironde,* Mémoire de maîtrise d'histoire de l'art en physique appliquée, Université de Bordeaux 3.

Eveno M., Martin E., 1996, *Les feuilles mixtes or – argent en peinture de chevalet*, Paintings II: Scientific study of paintings, 11th Triennial Meeting Edinbourgh 1-6 sept 1996, ICOM, Vol.1, p. 355-359.

Faure P., 2001, Approche de l'image médiévale, Conférence lors de la journée APHG Centre, Bourges, http://hist-des-arts.ac-orleans-tours.fr/php5/bourges/faure.htm , consulté le 11/10/09.

Favaro M., Vigato P.A., Andreotti A., Colombini M.P., 2005, La Medusa by Caravaggio: characterisation of the painting technique and evaluation of the state of conservation*, Journal of Cultural Heritage*, Vol 6, N°4, p. 295-305.

Fiorin E., Vigato P.A., 2007, Teodelinda's tales at Monza Cathedral: A physico-chemical diagnosis of the pictorial cycle, *Journal of cultural heritage*, Vol.8, N°1, p. 13-25, Elsevier.

Fleury-Alcaraz K., 2000, Dans l'Antique El Jem : l'immense maison d'Africa, *Archéologia,* N°366*,* p. 36-43.

Flieder F., Capderou C., 1999, *Sauvegarde des collections du Patrimoine, la lutte contre les détériorations biologiques,* éditions du CNRS, Paris, 256p.

Fettweiss-Vienot M., 1985, Catalogue de la peinture murale Maya : problème de restitution graphique, *Documents d'Archéologie Française,* N°10*,* éd. de la Maison des Sciences de l'Homme, Paris, p. 81-91.

Fourcroy A. F., 1801, *Système des connaissances chimiques et leurs applications aux phénomènes de la nature et de l'art,* Tome 6, Paris, Baudouin imprimeur, 446p.

Frinta M.S., 1963, The use of wax for applique relief brocade on wooden statuary, *Studies in Conservation,* Vol.8, N°4, p. 136-149.

Gaborit M., 1997, Découvertes de peintures murales dans la cathédrale Saint-André de Bordeaux, dans *Revue Archéologique de Bordeaux*, t.XXXVIII, p.67-101.

Gaborit M., 2002, *Des hystoires et des couleurs, peintures murales en Aquitaine, XIIIe – XIVe s.,* Bordeaux, éd. Confluences, 353p.

Gaspard S., Oujja M., Moreno P., Méndez C., Garcia A., Domingo C., Castillejo M., 2008, Interaction of femtosecond laser pulses with tempera paints, *Applied Surface Science* Vol.255, N°5, p. 2675-2681.

Gimpel J., 2002, *La révolution industrielle du Moyen Age,* Paris, Ed. du Seuil, 253p.

Ginouvès R., 1987, Les techniques du relevé, *Dossier histoire et archéologie,* 119, p. 7-9, ou sur www.mae.u-paris10.fr/ginouves/texteimpr/AR14.html.

Godin R, Morin F., 2002, Problèmes de présentation esthétique des peintures murales du XVIe siècle de l'oratoire du château La Roque à Meyrals (Dordogne), in *Visibilité de la restauration, lisibilité de l'œuvre, Paris*, Actes du 5e colloque international de l'ARAAFU, *13, 14 et 15 juin 2002,* Paris, p. 261-278.

Golvin J.-C., 2008, Signification et problèmes de définition, in *De la restitution en archéologie*, Centre des Monuments Nationaux, Edition du Patrimoine, p. 14-27.

Gourevitch A.J., 1997, *La naissance de l'individu dans l'Europe médiévale*, Paris, Seuil, 326p.

Goutal M., 2001, Restauration des neuf cheminées. Château de Cadillac. *Documentation administrative : Conservation régionale des Monuments historiques d'Aquitaine E.P. 2001.*

Goutal M., 2002, 33 – Cadillac – Château. Projet architectural et technique. Aile basse sud administrative, *Documentation administrative : Conservation régionale des Monuments historiques d'Aquitaine.*

Goutal M., 2005, Dossier documentaire des ouvrages exécutés. Gironde. Cadillac. Château des ducs d'Epernon. Restauration de l'aile sud, *Documentation administrative : Conservation régionale des Monuments historiques d'Aquitaine.*

Goutenègre Patricia, 1987, Caractérisation d'une peinture murale ancienne à Périgueux, scène mythologique de la maison Lambert XVIII[e], maîtrise d'histoire de l'art et archéologie, Université de Bordeaux 3.

Grant M. S., 2000, The use of ultraviolet Induced visible-fluorescence in the examination of museum objects, Part I, *Conserve O Gram*, N1/10, 3p.

Grandjean G., Magne E., 2005, *Regard du XIX[e] s. sur les fresques de la cathédrale du Puy*, [exposition, Le Puy-en-Velay, Musée Crozatier, 11 mai – 31 octobre 2005], le Puy-en-Velay, Musée Crozatier, EJA, éd. Jeanne d'Arc, 136p.

Gruber P., Sternad B., 1981, The detection and identification of gypsum alteration products in stone by means of ultraviolet fluorescence microscopy, *Studies in conservation*, Vol.26, N°4, p. 161-167.

Guibaud C., 1997, L'image : fonctions et usages des images dans l'Occident médiéval, *actes du 6[e] « International workshop on medieval societes »* (Centre Ettore Majorana, Erice, Sicile, 17-23 octobre 1992), édités sous la direction de Jérôme Baschet et Jean-Claude Schmitt (Paris : Le Léopard d'or, 1996 ; in-8°, 310 pages, ill. [Cahiers du Léopard d'or, 5]).

Guillot de Suduiraut S., 1991, *Sculptures allemandes de la fin du Moyen Age dans les collections publiques françaises 1400-1530* : [exposition], Paris, Musée du Louvre, 22 octobre 1991 - 20 janvier 1992, Paris, Réunion des musées nationaux, 294p.

Guillot de Suduiraut S., 2002, Le retable de Skepptuna. Contribution à l'étude des retables bruxellois conservés en Suède, in *Retables brabançons des XV[e] et XVI[e] siècles*, colloque, musée du Louvre, 2001, La documentation Française – musée du Louvre, Paris, p. 273-310.

Gunn M., Martin E., 2000, Mécanisme d'altération d'un alliage cuivreux en présence d'un liant huileux, *Technè*, Paris, C2RMF, p. 141-145.

Hain M., Barti V., Jacko V., 2003, Mulispectral analysis of cultural heritage artefacts, *Measurement Science Review*, Vol. 3, N°3, 12p.

Hamsík M., 1992, Pastiglia – Origin and their technical history, http://www.technologiaartis.org/english.html

Happa J., Mudge M., Debattista K., Artusi A., Gonçalves A., Chalmers A., 2010, Illuminating the past: state of the art, *Virtual Reality 14*, p. 155-182.

Hatcher J., 1973, *English tin production and trade before 1550*, Oxford, Clarendon Press, 219p.

Katz M. R., 2002, Architectural Polychromy and the Painters'Trade in Medieval Spain, *Gesta*, Vol. 41, No.1, Artistic Identity in the Late Middle Ages, International Center of Medieval Art, p. 3-14.

Heraclius, X^e, XIe s, « *Liber de coloribus et artibus Romanorum* », publié par M.P. Merrifield, Original treatises, Dating from the XIIth to XVIIIth Centuries on the Arts of Painting, Londres, 1849, 2 Vol.

Huaizhi Z., Yuantao N., 2000, Techniques used for the preparation and application of gold powder in ancient China, Institute of precious metals, Yunnan, China, *Gold Bulletin Vol.33,* N°3, p. 103-105.

Hunt L.B., Matthey J. & Co limited, 1976, The oldest Metallurgical handbook, recipes of a fourth century goldsmith, *Gold Bulletin Vol.9, N°1,* p. 24-31.

Huriet C., 1997-98, *Rapport d'information n°169 – Images de synthèse et monde virtuel technique et enjeux de société*, Paris, édité par le Sénat, http://www.senat.fr/rap/o97-169/o97-169.html

Jehan Le Bègue, XVe s, *Experimenta de Coloribus*, traduit et publié dans "Original Treatises on the Arts of Painting" de M. Merrifield, réédité par Dover, 1967.

Johnson M., Packard E., 1971, Methods used for the identification of binding media in Italian paintings of the fifteenth and sixteenth centuries, *Studies in Conservation*, Vol.16, N°4, p. 145-164.

Kaminska A., Sionkowska A., 1996, Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen, *Polymer Degradation and Stability,* Vol.51, N°1, p. 19-26.

Karoui R., Kemps B., Bamelis F., De Ketelaere B., Merten K., Schoonheydt R., Decuypere E., De Baerdemaeker J., 2006, Development of a rapid method based on front-face fluorescence spectroscopy for the monitoring of egg freshness: 1-evolution of thick and thin egg albumens, *European Food Research Technology* Vol.223, p. 303-312.

Karoui R., Kemps B., Bamelis F., De Ketelaere B., Merten K., Schoonheydt R., Decuypere E., De Baerdemaeker J., 2006, Development of a rapid method based on front-face fluorescence spectroscopy for the monitoring of egg freshness: 2-evolution of egg yolk, *European Food Research Technology* Vol.223, N°2, p. 180-188.

Katsibiri O., Boon J.J., 2004, Investigating of gilding technique in two post-Byzantine wall paintings using micro-analytical techniques, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,* Vol.59, N°10-11, p. 1593-1599.

Katsibiri O., Howe R. F., 2008, Micro-analytical study of the mordant gilding technique in three post-byzantine churches in Thessalia, Greece, *9th International Conference on NDT of Art*, Jerusalem, Israel, 25-30 May 2008.

Kelly, K.L., Judd, D.B., 1976. Color – Universal color language and dictionary of color names. *National Bureau of Standards*, Special publication.

Kigawa R., Miyazawa Y., Koizumi M., Sano C., Miura S., Nochide H., Kimura H., Tomita B., 1999, Evaluation of the effects of various pest controlling reagents on pigments and metals: effects of pesticides, fumigants, carbon dioxide and nitrogen. In: *Bunkazai hozon-syuhuku gakkaisi*, Vol. 43, p. 12-21.

Koenig V. F., 1939, A or battu : a problem in lexicology, *Modern Language Notes*, Vol.54, N°6, p. 413-419.

Koestler R.J., Parreira E., Santoro E.D., Noble P., 1993, Visual effects of selected biocides on easel painting materials. In *Studies in conservation*, Vol.38, N°4, 1993, p. 265-273.

Koller M., 2002, Le retable de Pfalzel à Vienne. Nouvelles observations, in *Retables brabançons des XVe et XVIe siècles, colloque, musée du Louvre,* 2001, La documentation Française – musée du Louvre, Paris, p. 467-484.

Labouhume-Colas M., 1987, *Les peintures murales dans le sud-ouest de la France au XVIe siècle, Département du Tarn-et-Garonne,* sous la direction de D. Rabreau, 2 tomes, maîtrise en histoire de l'art, Université de Bordeaux 3.

Larson L.J., Shin K.S.K., Zink J.I., 1991, Photoluminescence Spectroscopy of natural resins and organic binding media of paintings, *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol.30, N°1, p. 89-104.

Lavit J.-G., 1990, Le retable de l'église Notre-Dame d'Audignon (Landes), in *Le grand retable de Narbonne – Le décor sculpté de la chapelle de Bethléem à la cathédrale de Narbonne et le retable en pierre du XIVe s. en France et en Catalogne.* Actes du 1er colloque d'histoire de l'art médiéval au Moyen-âge. Narbonne. Palais des Archevêques, 2-3 décembre 1988 sous la direction de Demore M., Nougaret J., Poisson O., Ville de Narbonne, Millau, p. 121-123.

Lazzari M., Chiantore O., 1999, Drying and oxidative degradation of linseed oil, *Polymer Degradation and Stability* Vol.65, N°2, p.303-313.

Leduc-Gueye C., 2007, *D'Intimité, d'Eternité, la peinture monumentale en Anjou au temps du Roi René*, Lyon, Lieux-Dits éditions, 192p.

Le Goff J., 2000, *Un moyen-âge en images*, Paris, Hazan, 199p.

Lentsch R., 1993, Les grands thèmes religieux des fresques du palais des Papes, in *Le décor des églises en France méridionale : XIIIe – milieu XVe siècles*, Musée du Palais des Papes, colloque de Fanjeaux, Vol.28, Privat, Toulouse, p. 291-311.

Lins P.A., Oddy W.A., 1975, The Origins of Mercury Gilding, *Journal of Archaeological Science*, 2, p. 365-373.

Lluveras A., Boularand S., Roqué J., Cotte M., Giraldez P., Vendrell-Saz M., 2008, Weathering of gilding decorations investigated by SR: development and distribution of calcium oxalates in the case of Sant Benet de Bages (Barcelona, Spain), *Applied Physics A, Materials Science & Processing, Vol.90,* N°1, p. 23-33.

Lock Eastlake C., 2001, *Methods and materials of paintings of the great schools and masters*, New York, Dover Publications Inc, p80.

Loebich O., 1972, The optical properties of gold, a review of their technical utilization, *Gold Bulletin*, Issue 1, Vol. 5.

Loumyer G., 1996, *Les traditions techniques de la peinture médiévale*, Nogent Le Roi, Librairie des Arts et Métiers – Edition, 230p.

Lyon, R.A., 1934, *Ultra-violet Rays as Aids to Restorers. Technical Studies in the Field of Fine Arts* 2, p. 153-157.

Machiels D., Istasse L., 2002, La réaction Maillard: importance et applications en chimie des aliments, *Annales de médecine vétérinaire*, Vol.146, N°6, p. 347-352.

Mâle E., (1908), 1995 (7e édition), *L'art religieux de la fin du Moyen Age en France. Etude sur l'iconographie du Moyen Age et sur les sources d'inspiration*, Paris, Armand Colin édition, 570p.

Mallégol J., Gardette J.L., Lemaire J., 2000, Long-term behaviour of oil-based varnishes and paints. Photo and thermooxidation of cured linseed oil, *Journal of the American Oil Chemists' Society* Vol.77, N°3, AOCS Press, p. 257-263.

Mallégol J., Lemaire J., Gardette J.L., 2001a, Yellowing of oil-based paints, Studies in Conservation, Vol.46, No2, p. 121-131.

Mallégol J., Gonon L., Lemaire J., Gardette J.L., 2001b, Long-term behaviour of oil-based varnishes and paints, 4. Influence of film thickness on the photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability* Vol.72, N°2, p. 191-197.

Martin, E., 1977, Some improvements in technique of analysis of paint media, *Studies in Conservation*, N°22, p. 63–67.
Martin E., Eveno M., Resort C.,1998, L'ornement métallique et ses altérations, Maître de Burgo de Osma, La Vierge et l'Enfant entourés d'anges, St Amboise, *Technè,* N°7, p.105-108.

Martin H., 1996, *Mentalités médiévales XIe – XVe siècle*, Paris, Presses Universitaires de France, Nouvelle Clio – L'histoire et ses problèmes, 518p.

Martin H., 2001, *Mentalités médiévales II, Représentations collectives du XIe au XVe siècle*, Paris, Nouvelle Clio – L'histoire et ses problèmes – PUF, 300p.

Masschelein-Kleiner L., Heylen J., Tricot-Marckx F., 1968, Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens, Studies in Conservation, Vol.13, N°3, p. 105-121.

Masschelein-Kleiner, L., 1992. *Liants, vernis et adhésifs anciens. Bruxelles*, Institut Royal du Patrimoine Artistique, 3e éd. 123 p.

Matteini P., Camaiti M., Agati G., Baldo M-A. Muto S., Matteini M., 2009, Discrimination of paintings binders subjected to photo-ageing by using microspectrofluorometry coupled with deconvolution analysis, *Journal of Cultural Heritage* Vol.10, N°2, p. 198-205.

Mauchien, P., 1990, Spectrofluorimétrie moléculaire et spectrométrie de fluorescence atomique, *Techniques de l'ingénieur,* P2-835, p. 1-13.

Meilunas R.J., Bentsen J.G., Steinberg A., 1990, Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy, Studies in Conservation, Vol.35, N°1, p. 33-51.

Messinger J. M., 1992, Ultraviolet-fluorescence microscopy of paint cross sections, *Journal of the American Institute for Conservation*, Vol. 31, N°3, p. 267-274.

Mesuret R., 1967, *Les peintures murales du Sud-ouest de la France du XIe au XVIe siècle,* Paris, éd. A. et J. PICARD et Cie, p 16, 31.

Mora P., Mora L., Philippot P., 1977, *La Conservation des Peintures murales*, Centre International d'Etudes pour la Conservation et la Restauration des Biens Culturels - Editrice Compositori, Bologna, 414p.

Mora P., 2003, *Reconstitution virtuelle du Château de Montaigne, Pessac*, DESS en Méthodes physiques en archéologie et muséographie, Université de Bordeaux 3.

Morin C. et Morin F., 1998, *Les peintures de l'église de Vals, dossier de restauration,* Société Archéologique du midi de la France.
http://www.societes-savantes-toulouse.asso.fr/samf/geo/09/vals/morin98/TB_5.htm

Mounier A., 2006, *Les peintures murales de l'ancien logis des abbés de Moissac (XIIe, Tarn-et-Garonne), Analyse et conservation*, Rapport Ministère de la Culture et de la Communication (G. Paulmin), Paris, 100p.

Mounier A., 2007, Deux « types » de peintures murales du XIIe s. en Midi-Pyrénées : Les peintures murales de l'église de Saint-Aventin et de la chapelle de l'ancien logis des abbés de Moissac, *Mémoire de Master 2 professionnel « Matériaux du patrimoine culturel, Méthodes physiques appliquées au Patrimoine culturel »,* Université de Bordeaux 3, 64p.

Mounier A., 2007, Techniques et matériaux de la peinture en relation avec la disposition, dans l'architecture, des éléments du programme iconographique, Actes du colloque *« El romanic de montaña : materiales, tecnicas y colores »,* Barcelone, 29-30 novembre 2007. En ligne http://161.116.85.21/medieval.

Moura L., Melo M.J., Casanova C., Claro A., 2007, A study on Portuguese manuscript illumination : The Charter of Vila Flor (Flower town), 1512, *Journal of Cultural Heritage,* Vol.8, N°3, p. 299-306.

Mousnier M., 2000, *L'artisan au village dans l'Europe médiévale et moderne*, Actes des XIXe Journées Internationales d'Histoire de l'Abbaye de Flaran 5-6-7 sept. 1997, Presses Universitaires du Mirail, 336p.

Mugnaini S., Bagnoli A., Bensi P., Droghini F., Scala A., Guasparri G., 2006, Thirteenth century wall paintings under the Siena Cathedral (Italy). Mineralogical and petrographic study of materials, painting techniques and state of conservation, *Journal of cultural Heritage* Vol.7, N°3, p. 1171-185.

Muñoz Viñas S., 1998, "Original written sources for the history of mediaeval painting techniques and materials: A list of published texts", S*tudies in conservation*, Vol.43, p. 116-124.

Nacfer M.-N., 1997, rapport de fouille du Service de l'Archéologie de la D.R.A.C. Aquitaine, cote P.A. 97/98, Oloron Sainte-Marie, Collège des Cordeliers, 64.2.27.422 017 AH, Bordeaux.

Nadolny J., 2006, All that's burnished isn't bole. Reflections on medieval water gilding, Part 1: early medieval to 1300, in *Medieval painting in northern Europe: Techniques, analysis, art history, studies in Commemoration of the 70th birthday of Unn Plahter*, London, Archetype Publications, p. 148-162.

Nevin, A., Anglos, D., 2006, Assisted Interpretation of Laser-Induced Fluorescence Spectra of Egg-Based Binding Media Using Total Emission Fluorescence Spectroscopy, in *Laser Chemistry*, Vol.2006, 5p.

Nevin A., Cather S., Anglos D., Fotakis C., 2006, Analysis of protein-based binding media found in paintings using laser induced fluorescence spectroscopy, *Analytica Chimica Acta*, Vol.573-574, p. 341-346.

Nevin A., Comelli, D., Valentini, G., Anglos, D., Burnstock, A., Cather, S., Cubeddu, R., 2007, Time-resolved fluorescence spectroscopy & imaging of proteinaceous binders used in paintings, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol.388, N°8, p.1897-1905.

Nevin A., Anglos D., Cather S., Burnstock A., 2008, The influence of visible light and inorganic pigments on fluorescence excitation emission spectra of egg-, casein- and collagen-based painting media, *Appied Physics A*, Materials Science & Processing, Vol.92, N°5, p.69-76.

Nevin, A., Cather, S., Burnstock, A., Anglos, D., 2008, Analysis of protein-based media commonly found in paintings using synchronous fluorescence spectroscopy combined with multivariate statistical analysis, *Applied Spectroscopy*, Vol.62, N°5, p. 481-489.

Nicholson E.D., Whiley G.M. 1979, *The ancient craft of gold beating*, Livingston Scotland, Gold Bulletin, Vol.12, p. 161-166.

Nowik W., 2007, Sources d'informations concernant la composition matérielle de la polychromie monumentale à l'usage de l'histoire des techniques, in *Peintures murales, Quel avenir pour la conservation et la recherche ?* Edition du Cherche-Lune, Actes du colloque international tenu à Toul, les 3, 4 et 5 octobre 2002 sous la direction d'Ilona Hans-Collas, Vendôme, p. 149-165.

Oddos J.P., 1995, *La conservation, principes et réalités*, Collection Bibliothèques, édition du cercle de la librairie, Paris, 405p.

Oddy W.A., 1981, Gilding through the ages, an outline history of the process in the old world, *Gold Bulletin,* Vol.14 N°2, p 75-79.

Oddy W.A., Bimson M., La Niece S., 1983, The composition of niello decoration on gold, silver and bronze in the antique and medieval periods, *Studies in conservation,* Vol.28, p. 29-35.

Oddy W.A., 1991, *Gilding: an outline of the technological history of the plating of gold on to silver or copper in the Old World***,** Endeavour. New Series. Vol.5, N°1. Pergamon Press plc. P. 29-33.

Oltrogge D., 1998, « Cum sesto et rigula, l'organisation du savoir technologique dans le liber diversarum artium de Montpellier et dans le De diversis artibus de Theophile », *Encyclopédies médiévales, discours et savoirs*, textes rassemblés et édités par B. Baillaud, J. de Gramont et D. Hüe, Presses Universitaires de Rennes et Association Diderot, cahier Diderot N°10, version en ligne 2004.

Pacheco C., 2007, Etude de films d'or sur matière vitreuse. Application à la céramique glaçurée islamique médiévale, - Asie Centrale XIVe – XVe s. – Iran XIIe – XIIIe s., Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 3, 260p.

Pagès-Camagna S., 2002, La polychromie des sculptures brabançonnes du musée du Louvre sous l'œil du microscope, in *Retables brabançons des XVe et XVIe siècles*, colloque, musée du Louvre, 2001, La documentation Française – musée du Louvre, Paris, p. 103-126.

Palazzo E., 1993, *Le Moyen Age, des origines au XIIIe siècle, Histoire des livres liturgiques*, Paris, Beauchesne éd., 255p.

Palazzo E., 2000, *Liturgie et société au Moyen-Age*, Mayenne, Aubier éd., 276p.
Palet Casas A., de Andres Llopis J., 1992, The identification of aerinite as a blue pigment in the Romanesque frescoes of the Pyrenean region*, Studies in Conservation*, N°37, p. 132-136.

Panofsky E., Teyssèdre B., Herbette C., 1967, *Essais d'iconologie : les thèmes humanistes dans l'art de la Renaissance*, éditions Gallimard, Paris, 394p.

Papadopoulos A. M., Avgelis A., Santamouris M.*,* 2003, Energy study of a medieval tower, restored as a museum, *Energy and buildings* N°35, p. 951-961.

Pastoureau M., 1982, *Figures et Couleurs, Etude sur la symbolique et la sensibilité médiévale,* Le léopard d'or, Paris.

Pastoureau M., 1989, *L'église et la couleur, des origines à la Réforme*, Bibliothèque de l'école des chartres, vol.147, N°1, p. 203-230.

Pastoureau M., 1992, *Dictionnaire des couleurs de notre temps, Symbolique et société*, Bonneton, Paris, 231p.

Pastoureau M., 1999, *Le temps mis en couleurs : des couleurs liturgiques aux modes vestimentaires (XIIe –XIIIe siècles),* Bibliothèque de l'école des Chartres, Vol. 157, N°1, p. 111-135.

Pastoureau M., 2000, *Bleu, Histoire d'une couleur*, Seuil, Paris, 215p.

Pastoureau M., 2004, *Une histoire symbolique du Moyen Age occidental*, Paris, Le Seuil, 240p.

Perego F., 2005, *Dictionnaire des matériaux du peintre.* Paris. Édition Belin, 895p.

Pernot M., Quels métiers les arts des plombiers, bronziers et orfèvres, impliquent-ils ?, *in : Actes du colloque « Les savoirs professionnels des hommes de métier romains »*, Rome, 13-13 octobre 2009, N. Tran, N. Monteix, éd., Centre Jean Bérard, Naples, sous presse.

Pernoud R., 1987, *Couleurs du moyen-âge*, 1-Image du Monde, Genève-Paris, Ed. Clairefontaine, 112p.

Pérouse de Montclos J.-M., 1972, *Architecture – Méthode et vocabulaire*, Paris, imprimerie nationale, 622p.

Perrault G., 1992, *Dorure et polychromie sur bois, Techniques traditionnelles et modernes*, Paris, Edition Faton, 194p.

Perrin J. et Gueullette JM., 1999, *Le château de Cadillac*, coll. Itinéraire du Patrimoine, Paris, caisse nationale des monuments historiques et des sites, éd. du patrimoine, 56p.

Petit J., Roire J., Valot H., 2006 (2e édition), *Des liants et des couleurs, pour servir aux artistes peintres et aux restaurateurs*, EREC éditeur, 397p.

Philippon J., Jeannette D., Lefèvre R.-A., 1992, *La conservation de la pierre monumentale en France,* Paris, Presses du CNRS, 268p.

Picot M.P., 1990, Etude de l'architecture et du décor sculpté du retable d'Audignon, in *Le grand retable de Narbonne – Le décor sculpté de la chapelle de Bethléem à la cathédrale de Narbonne et le retable en pierre du XIVe s. en France et en Catalogne.* Actes du 1er colloque d'histoire de l'art médiéval au Moyen-âge. Narbonne. Palais des Archevêques, 2-3 décembre 1988 sous la direction de Demore M., Nougaret J., Poisson O., Ville de Narbonne, Millau, p. 124-130.

Pierre de Saint-Audemar, XVe siècle, *Librum de coloribus faciendis*, publié par Van Acker L., 1972, Carmina : Petrus de Sancto Audemaro, librum de coloribus faciendis XVe, Pierre le peintre, Turnholti, Brepols, 246p.

Pincas A., 1991, *Le lustre de la main, Esprit, matière et techniques de la peinture*, Ecole Nationale Supérieure des Beaux-Arts, Paris, EREC, Puteaux, 366p.

Pline, Ie s. (réédition 1999, Zehnacker H.), *Histoire Naturelle*, Chap. XXXIII, Nature des métaux, Paris, Les Belles Lettres, Classiques en poche, 193p.

Porta E., Palet A., Guillamet E., 1990, Le bleu aérinite : un pigment méconnu en peinture murale romane, *Comité de l'ICOM pour la Conservation*, Vol.2, p. 534-538.

Rabotyagova O.S., Cebe P., Kaplan D.L., 2008, Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation, *Materials Science and Engineering C*, Vol.28, N°8, p. 1420-1429.

Rafaillac-Desfosse Claire, 1987, *Les peintures murales de la Tour de Veyrines (Commune de Mérignac – 33). Etude iconographique et stylistique des anges musiciens, Etude préliminaire de caractérisation des peintures murales de la* voûte, Mémoire de Licence d'histoire de l'art, Université de Bordeaux 3.

Rasti F., Scott G., 1980, The effects of some common pigments on the photo-oxidation of linseed oil-based paint media, *Studies in Conservation*, Vol.25, N°.4, p.145-156.

Recht R., Histoire de l'art européen médiéval et moderne, *Cours et travaux du Collège de France. Annuaire 108e année*, Collège de France, Paris, décembre 2008, p. 777-778.
http://annuaire-cdf.revues.org/120 consulté le 03/09/2010.

Regond A., 2004, *Peintures murales médiévales, Images pour un message*, Paris, Ed. Desclée de Brouwer, Rempart, Patrimoine – vivant, 128p.

Reveyron N., 2000, Décor d'incrustations et tendances antiquisantes dans l'architecture romane de la moyenne vallée du Rhône, *Gesta*, International Center of Medieval Art, New York, XXXIX/1, p. 24-42.

Reveyron N., 2002, Pierre de lumière. La construction des abbayes, *Notre Histoire*, juillet-août 2002, p. 30-34.

Reveyron N., 2008, *L'Art roman*, coll. Idées reçues, Paris, Le Cavalier Bleu, 127 p.

Reveyron N., 2009, Esthétique et symbolique de la lumière dans l'aménagement du sanctuaire médiéval, *Lug. Cath. Eccl. Patri org. et comp.,* 172 p.

Reveyron, N., 2011a, L'architecture comme illumination, *Parole et Lumière autour de l'an Mil*, Colloque International de Lille, Université Catholique de Lille, 9-11 octobre 2001, dir. Jean Heuclin, à paraître.

Reveyron, N., 2011b, Lumière, couleur et architecture au Moyen-âge, 15e Colloque International d'art roman d'Issoire 2005 : *La lumière à l'époque romane* (Archiclassique – Centre d'Art Roman d'Issoire), 17-19 novembre 2000, (à paraître).

Revue, Juillet/Août 2003, Computer Arts, 58, Le webdesign à l'heure du haut débit, Levallois-Perret, édité par Future France.

Revue, Fév. 2005, Computer Arts, 75, Les problèmes de la couleur, Levallois-Perret, édité par Future France.

Riegl A., 1903 (éd. 1984), *Le culte moderne des Monuments, son essence et sa genèse*, Paris, Editions du Seuil, 123p.

Rodríguez-López A., Khandekar N., Eremin K., Newman R., 2008, A protocol of analysis for the classification of painting techniques apllied to the brocades of the altarpieces of Gipuzkoa, *ICOM-CC, 15th Triennial Conference, 22-26 September 2008*, New Delhi, Inde, Vol.2, p. 619-625.

Rodríguez-López A., Bazeta Gobantes F., 2008, Classification of the typologies, techniques and materials of the applied broades of the altarpieces of Gipuzkoa by means of the analytical techniques of laboratory, *9th International Conference on NDT of Art, Jérusalem Israël, 25-30 Mai 2008,* 10p.

Roger P., Pigments et colorants anciens : exemple d'une étude comparée d'enluminures du XVe siècle, *Les matériaux du livre médiéval : supports, encres, pigments, reliures*, séminaire de recherche de l'IRHT. En ligne **:** http://aedilis.irht.cnrs.fr/materiaux/12.htm

Rollier-Hanselmann J., 2009, *Étude des peintures murales romanes dans les anciens territoires bourguignons : de Berzé-la-Ville à Rome et d'Auxerre à Compostelle*, thèse de doctorat sous la direction de Daniel Russo, Université de Bourgogne, Dijon.

Ropret P., Zoubek R., Sever Skapin A., Bukovec P., 2007, Effects of ageing on different binders for retouching and on some binder-pigment combinations used for restoration of wall paintings, *Materials characterization* N°58, p. 1148-1159.

Roque G., 1992, *Les symbolistes et la couleur*, Revue de l'Art, Vol. 96, N°96, p.70-76.

Rorimer, J.J., 1931, *Ultra-Violet Rays and Their Use in the Examination of Works of Art*, New York: Metropolitan Museum of Art.

Roseleur A., 1873, *Guide pratique du doreur, de l'argenteur et du galvanoplaste,* Paris, 525p.

Rousseau F., 1965, Les retables de Notre-Dame en Audignon, in *Bulletin de la société de Borda*, N°320, Dax, p. 367-384.

Rousset V., Tollon F., 1999, La chapelle Notre-Dame de la cathédrale de Cahors : étude du décor des niches latérales, Bulletin de l'année académique 1998-1999, in *Mémoires de la Société Archéologique du Midi de la France, t. LIX,* p. 270-275.

Salvan Guillotin M., 2000, Le thème de l'arbre de Jesse dans les Pyrénées centrales à la fin du Moyen-âge, *Mémoires de la Société Archéologique du Midi de la France*, p. 135-153.

Sanyova J., 2002, Polychromie des retables brabançons, pigments et colorants analysés à l'institut royal du patrimoine artistique, in *Retables brabançons des XVe et XVIe siècles*, colloque, musée du Louvre, 2001, La documentation Française – musée du Louvre, Paris, p. 81-101.

Sarzeau P. et A., 2002, Le symbolisme des métaux et le mythe des races métalliques, *Revue de l'histoire des religions,* Vol.219, N°3, p. 259-297.

Sionkowska A., Kaminska A., 1999, Changes induced by ultraviolet light in fluorescence of collagen in the presence of β-carotene, *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry* N°120, p. 207-210.

Skoog A., Holler F. J., Nieman T. A., 2003, *Principes d'analyse instrumentale*, 5e édition, de Broeck édition, 968p.

Skowron C., 2003, *Statue du Christ en gloire de l'ancienne église prieurale de Mimizan (40, Landes),* Etude matérielle de la polychromie, Mémoire de DEA Archéomatériaux, Université de Bordeaux 3.

Soulacroix M., 2006, *Les décors métalliques sur les façades des édifices religieux médiévaux,* Mémoire de Master 1ère année « Matériaux du patrimoine culturel », Université de Bordeaux 3, 44p.

Spring M., Higgitt C., 2006, Analyses reconsidered: The importance of the pigment content of paint in the interpretation of the results of examination of binding media, in *Medieval painting in northern Europe. Techniques, analysis, art history, Studies in Commemoration of the 70th birthday of Unn Plather*, London, Archetype Publications, p. 223-229.

Stefanaggi M., 1997, *Les techniques de la peinture murale*, LRMH, Champs-sur-Marne.

Stenberg C., Svensson M., Johansson M., 2005, A study of the drying of linseed oils with different fatty acid patterns using RTIR-spectroscopy & chemiluminescence (CL), *Industrial Crops and Products* Vol.21, N°2, p. 263-272.

Stouffs JM., 2004, *Les peintures murales de l'église de Notre-Dame-du-Taur*, M.S.A.M.F, t. LXI, p. 241-243.

Suau J.P., Gaborit M., 1998, *Peintures murales des églises de la Grande-Landes*, parc national régional des Landes de Gascogne, éd. Confluences, 187p.

Sülberg H., 1991, *L'or*, éd. Mondo, Vevey (Suisse).

Taniguchi Y., Otake H., Cotte M., Checroun E., 2008, The painting techniques materials and conservation of Bamiyan Buddhist mural paintings in Afghanistan, *ICOM-CC, 15th Triennial Conference, 22-26 September 2008*, New Delhi, Inde, Vol.1, p. 553-560.

Tessariol M., 2005, *Analyse physico-chimique d'une peinture murale médiévale, La chapelle Sainte-Anne de la cathédrale Saint-André de Bordeaux*, Mémoire de DESS « Méthodes physiques en archéologie et muséographie, Université de Bordeaux 3, 99p.

Tessariol M., 2006, *Polychromies et dorures sur le portail de la cathédrale St Etienne de Cahors (fin XIIIe s.). Analyses physico chimiques***,** Mémoire de Master recherche « Matériaux du patrimoine culturel, Archéomatériaux ». Université de Bordeaux 3, 90p.

Teule R., Scholten H., van den Brink O., Heeren R., M.A., Zafiropulos V., Hesterman R., Castillejo M., Martin M., Ullenius U., Larsson I., Guerre-Librero F., Silva A., Gouveia H., Albuquerque M-B.,

2003, Controlled UV laser cleaning of painted artworks : a systematic effect study on egg tempera paint samples, *Journal of Cultural Heritage,* Vol.4, p. 209-215.

Théophile (Moine), XIIe s., réédité en 1996, *Essais sur divers arts*, publié par le Cte Charles de l'Escalopier, réédition Laget, Nogent Le Roi, p.39-44.

Thibout M., Le décor peint de l'oratoire du château de la Roque, en Périgord, *in La Revue des Arts*, la réunion des Musées Nationaux de France, Vol. 1959-9-1, p. 50-57.

Thoury M., 2006, *Identification non-destructive des vernis des œuvres d'art par fluorescence ultraviolette*, Paris, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 202p.

Tintori L., 1982, 'Golden tin' in Sienese Murals of the Early Trecento, *The Burlington Magazine*, Vol. 124, N°947, p. 94-97.

Tollon F., 2004, *Etude et consolidations d'urgence des peintures murales de la chapelle Saint-Exupère, Blagnac*, Haute Garonne, rapport pour la Conservation Régionale des Monuments Historiques de Midi-Pyrénées.

Toniolo L., Colombo C., Bruni S, Fermo P., Casoli A., Palla G. et Bianchi C.L., 1998, Gilded stuccoes of italian baroque*, Studies in conservation* N°43, p. 201-208.

Valeur, B, 2004, *Invitation à la fluorescence moléculaire,* Bruxelles, De Boeck, 215p.

Vandenabeele P. Wehling B., Moens L., Edwards H., de Reu M., Van Hooydonk G., 2000, Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art, *Analytica Chimica Acta* Vol.407, N°1-2, p. 261-274.

Van der Werf I.D., Gnisci R., Marano D., De Benedetto G. E., Laviano R., Pellerano D., Vona F., Pellegrino F., Andriani E., Catalano I. M., Pellerano A. F., Sabbatini L., 2008, San Francesco d'Assisi (Apulia, South Italy): Study of a manipulated 13th century panel painting by complementary diagnostic techniques, *Journal of Cultural Heritage,* Vol.9, p. 162-171.

Verges-Belmin V., Bromblet P., 2001, La pierre et les sels : altération par les sels, méthodes d'identification, méthodes de dessalement*,* dossier technique et scientifique, Paris*,* Direction du Patrimoine, in *Monumental*, p. 236-271.

Verret D., Steyaert D., 2002, *La couleur et la pierre. Polychromie des portails gothiques,* Actes du Colloque, Amiens, 12-14 octobre 2000, Agence régionale du Patrimoine de Picardie, Picard, Paris, 299p.

Vieillescazes C., Coen S., 1993, Caractérisation de quelques résines utilisées en Egypte ancienne, *Studies in conservation*, Vol.38, N°4, p. 255-264.

Villela-Petit I., 2006, Copies, reworkings and renewals in late medieval recipe books, in *Medieval painting in northern Europe: Techniques, analysis, art history, Studies in commemoration of the 70th birthday of Unn Plahter*, London, Archetype Publications, p. 167-181.

Viollet-Le-Duc E., 1856, *Dictionnaire raisonné de l'architecture française du XIe au XVIe siècle*, Tome 7, Peinture.

Vittori O., 1979, *Pliny the Elder on gilding*, Gold Bulletin, Vol. 12, No 1, Great Britain, p. 128-131.
Vitruve « *De Architectura* ». Septième livre. (1er siècle av. J.C.),434p.
En ligne : http://www.bvh.univ-tours.fr/Consult/index.asp?numfiche=131&numtable=CESR_2994

Voyer C., 2003, *L'image hagiographique dans l'église : étude sur les fonctions des images monumentales des saints (XI-XII siècles en France),* thèse de doctorat sous la direction d'Eric Palazzo, 5 volumes, Université de Poitiers.

Wailliez W., 2006, Les couleurs des feuilles et poudres métalliques jaunes, *Couleur et temps, la couleur en conservation et restauration* Colloque de la SFIC, INP, Paris, INP, p. 89-96.

Walczak M., Oujja M., Crespo-Arcà, Garcia A., Méndez C., Moreno P., Domingo C., Castillejo M., 2008, Evaluation of femtosecond laser pulse irradiation of ancient parchment, *Applied Surface Science,* Vol.255, N°5, p. 3179-3183.

Watin, 1773 (édition 1913), *L'art du peintre, doreur et vernisseur*, Paris, Grange éd., 397p.

Wirth J., 1988, La représentation de l'image dans l'art du Haut Moyen Age, *Revue de l'Art*, Vol.79, N°79, p. 9-21.

Wisniewski, M., Sionkowskaa, A., Kaczmarek, H., Lazare, S., Tokarev, V., Belin, C., 2007. Spectroscopic study of a KrF excimer laser treated surface of the thin collagen films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* Vol.188, N°2-3, p.192–199.

Wolbers, R. C., Landrey G., 1987, The use of direct reactive fluorescent dyes for the characterization of binding media in cross sectional examinations. AIC preprints, 15th Annual Meeting, *American Institute for Conservation*, Washington, D.C. p. 168–202.

- **Webographie**

Sur la technique de la dorure :

http://pujol.chez-alice.fr/histoire/antiquite.html, consulté le 09/10/06
http://www.techniques-ingenieur.fr/dossier/proprietes_des_alliages_etain_et_alliages_d_etain, consulté le 20/10/06
http://www.etainpassion.com/histoire.asp, consulté le 09/10/10
http://www.decofinder.com/_daz/__a_traiter/dorure_a_lafeuille_technique.mht consulté le 19/10/07
http://www.louvre.fr/llv/glossaire/detail_glossaire.jsp . consulté le 2/07/10
http://193.175.110.9/hornemann/german/epubl_ha_ausgabe.php?haid=817&l=o&th=N&spra=alle&sort=ea_name&ref=/hornemann/german/epubl_ha_autoren.php , consulté le 03/10/10

Sur la couleur et la symbolique :

http://guerriersma.free.fr, consulté le 05/10/07
http://www.cnrs.fr/Cnrspresse/n391coul/html/n391coula03.htm, *Les mots de couleur : De la science et la technique au symbolique et à la poésie,* consulté le 09/10/10
http://garennes.com/TPE-Roman/conclusion.htm, consulté le 25/10/07
Hart A., 2007, Gilding techniques, a description of various techniques, 7p, http://www.aidanharticons.com/icon_uk_Articles.html, consulté le 09/10/10.
http://fr.wikipedia.org/wiki/Symbolisme_des_m%C3%A9taux consulté le 09/10/10

Sur l'histoire de l'art :

http://atelier-st-andre.net/fr/pages/technique/technique_fresque/denys_de_fourna.html, consulté le 09/10/10
http://www.palais-des-papes.com/grandtinel.html, consulté le 09/10/10
http://eglises-landes.cef.fr/eglises/monographies/audignon/audignon1.htm, consulté le 09/10/10
http://www.aucoeurduchemin.org/spip/IMG/bourdon10.pdf, consulté le 09/10/10
http://fr.wikipedia.org/wiki/Audignon, consulté le 09/10/10
http://fr.wikipedia.org/wiki/Abbaye_Saint-Jean_de_Sorde, consulté le 09/10/10

Autre :

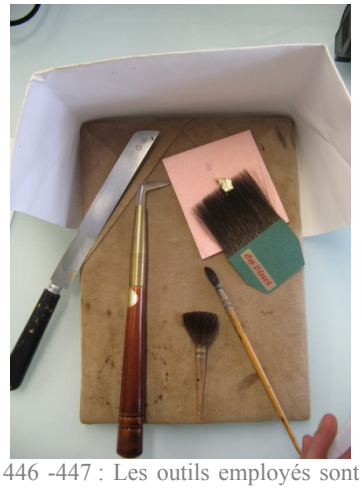
http://www.merimee.culture.fr/fr/html/mh/mh_3_2a.html, consulté le 09/10/10
http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9action_de_Maillard, consulté le 09/10/10
http://fr.wikipedia.org/wiki/Naphta, consulté le 09/10/10
http://www.alterafrica.com/gomme-arabique.htm, consulté le 09/10/10
http://home.nordnet.fr/~slenfant/ail/ail3.htm, consulté le 09/10/10
http://fr.wikipedia.org/wiki/Chlorure_d%27argent, consulté le 09/10/10
http://www.lrmh.culture.fr : regarder dans la base de données : retable Audignon, consulté le 09/10/10
http://rruff.info/, base de données spectres Raman, consulté le 09/10/10
http://conservateurs-restau.meilleurforum.com/histoire-des-techniques-f11/quelques-brocarts-appliques-en-midi-pyrenees-brocart-peinture-murale-feuille-d-or-t92.htm?highlight=brocart+appliqu%e9, consulté le 09/10/10

http://classes.bnf.fr/franc/nav/droite/dte_cour.htm, consulté le 09/10/10
www.meurthe.crai.archi.fr/media/pdf/echternach.pdf (BUR Didier, *Restitution de la villa gallo-romaine d'Echternach,* Ecole d'Architecture de Nancy), consulté le 15-06-10
http://fr.wikipedia.org/wiki/Gomme_adragante, consulté le 09/10/10
http://www.cedre.fr/fr/publication/guides/chimique/dmds.pdf
http://www.cetiom.fr/index.php?id=10044

ANNEXES

Annexe 1 : Recréation de dorures afin de se familiariser avec la technique et mieux comprendre le rôle de chaque couche avec le concours de Mélissa Tapie, restauratrice privée.

Seront présentés succinctement les outils, les matériaux et les différentes étapes de l'application des feuilles d'or sur les différents supports.





Figures 446 -447 : Les outils employés sont : le **Chien d'assiette** : poils chien de mer, poncer la surface et l'assiette ; le **Sabre à dorer** : couteau à dorer (1) ; la **Palette à dorer** : poils longs pour poser la feuille d'or (2) ; le **Mouilleux** : pinceau à l'aquarelle pour déposer l'assiette, détremper à l'eau et à la colle (3) ; l'**Appuyeux** : sert à plaquer la feuille d'or à l'assiette (4) ; la **Pierre d'agate** : très fragile pour polir à la détrempe (5) et le **Coussin à dorer** : peau de veau mort né : on couche la feuille, on coupe et geste rapide (6).

Différentes étapes sont nécessaires : (fig. 448 à 457)

Le **bouchage** des trous avec un enduit « Modostuc » qu'il faut ensuite laisser sécher.

Les **couches d'apprêts** : on mélange du carbonate de calcium et de la colle de peau de lapin (3 couches à différentes concentrations, on les étale de façon homogène avec une spatule plate et l'on ponce (à18µm) quand c'est sec.

La **préparation de l'assiette** consiste à chauffer au bain marie avec quelques gouttes d'eau chaude et une noisette de colle, on remue jusqu'à obtenir des « yeux ». On laisse sécher ½ heure et l'on passe une seconde couche d'assiette après avoir poli au chien.

Enfin, le **dépôt de la feuille d'or** :

- Mixtion : déposer au mouilleux et attendre 20min de prise (ensuite on a 48h pour dorer)
- Détrempe : chauffer la colle de peau et la mélanger à de l'eau, passer le mélange sur l'assiette et coucher l'or.



Figure 448 : Préparations colle de peau et carbonate de calcium afin de faire les couches d'apprêts.



Figure 449 : Assiettes à dorer Charbonnel noire et rouge.

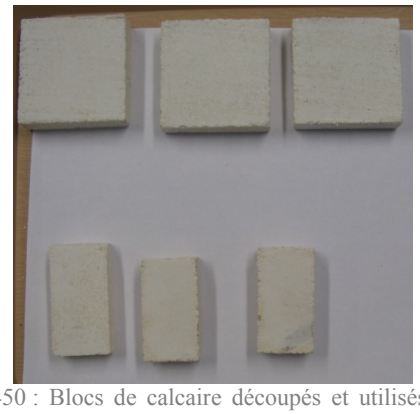


Figure 450 : Blocs de calcaire découpés et utilisés comme support à la dorure (carrés : détrempe ; rectangles : mixtion). Passage de Modostuc pour boucher les pores et homogénéiser la surface.



Figure 451 : Application de la première couche d'apprêt, on laisse sécher, on ponce et deux autres couches ont été appliquées moins chargées en liant.



Figure 452 : Dépôt 2 couches d'assiette noire, rouge et blanche. Entre 2 couches on laisse sécher. Une fois sèches, on applique la couche de mixtion laissée 20 min à prendre et de l'eau avec un peu de colle pour la détrempe, afin de réactiver celle des enduits.

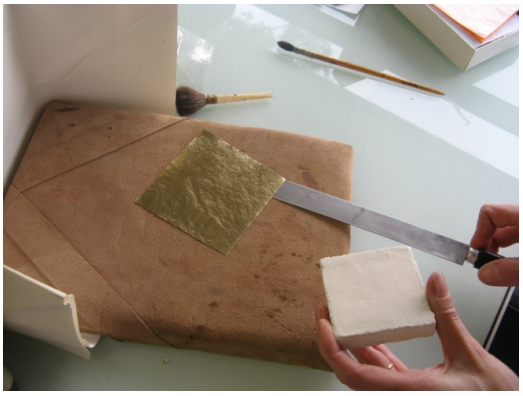


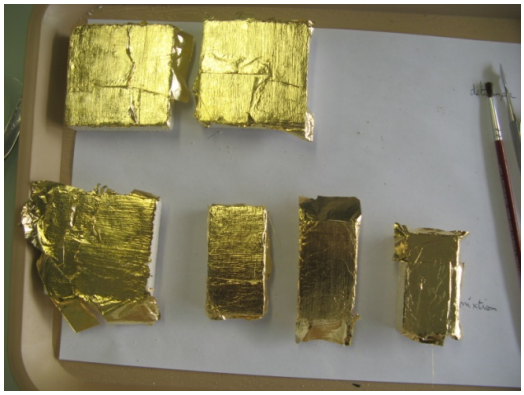
Figure 453 : Après les 20 min à la mixtion on applique l'or. Par contre, à la détrempe, on applique la feuille d'or tout de suite.



Figure 454 : Pour poser l'or : utilisation du sabre et la palette à dorer.



Figure 455 : On tapote légèrement avec l'appuyeux pour bien la faire adhérer au support.



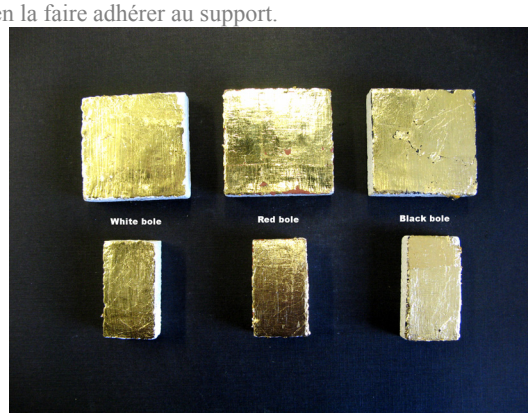


Figure 456-457 : Une fois les dorures sèches, on enlève le surplus d'or. A la détrempe, on peut brunir à la pierre d'agate.

Annexe 2 : Vérification des propriétés de la lampe de Wood utilisée sur le terrain

Des acquisitions de spectres de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectroradiomètre portable (Minolta, modèle CS1000). Il a été utilisé selon le mode d'acquisition spécifique à une source de lumière, c'est dire sans calibration préalable. La fluorescence est en effet un phénomène d'émission de lumière et non une lumière réfléchie ou transmise pour un objet. Le spectroradiomètre a été placé à plus de 20 cm de l'échantillon, pour une zone d'analyse de 8 mm de diamètre. L'acquisition des spectres a été réalisée à l'aide du logiciel CSS1W.

La source utilisée est une lampe *Black Light Blue* dont la longueur d'onde excitatrice est de 365 nm (Prolabo, modèle VL 215 BLB). Il s'agit d'un tube comportant un filtre (il est recouvert à l'intérieur d'une substance qui absorbe les longueurs d'ondes autres que les UVA). La longueur d'onde principale émise est de 365 nm, et sa puissance de 15 W. Sa répartition spectrale dans le visible n'est pas nulle. Elle a été mesurée avec le spectroradiomètre. L'appareil a été utilisé en mode « source lumineuse », c'est-à-dire en mesure de la radiance spectrale (puissance par unité de surface, par unité d'angle solide et par nanomètre, $W/m^2/sr/nm$) et non par une mesure de réflectance (énergie incidente sur énergie réfléchie par une surface).

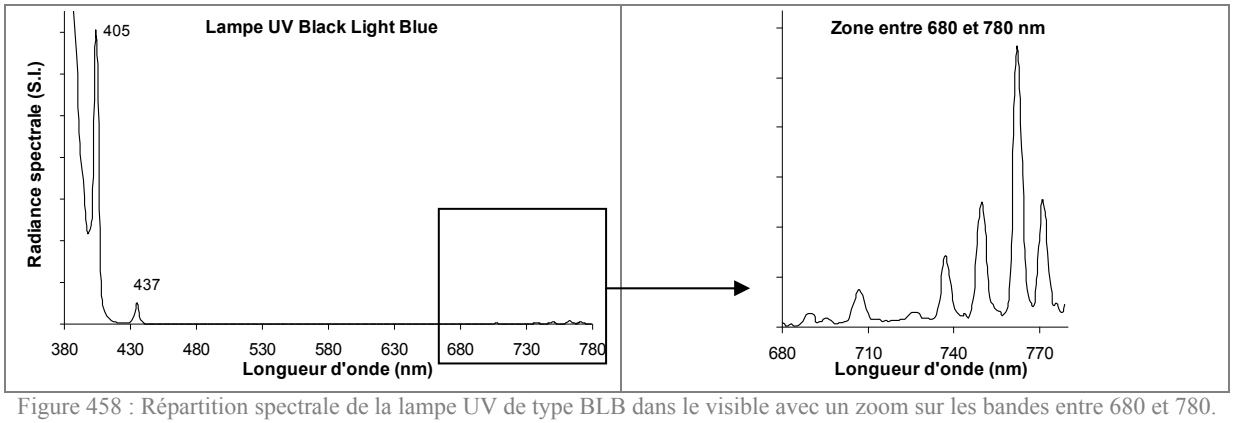


Figure 458 : Répartition spectrale de la lampe UV de type BLB dans le visible avec un zoom sur les bandes entre 680 et 780.

La figure montre que cette lampe UV possède une raie très intense, dont le maximum n'est pas visible (en dessous de 380 nm) comme indiqué par le fabricant. Une deuxième raie est visible vers 405 nm et une beaucoup moins intense à 437 nm (fig. 458). Cette lampe a donc une faible composante dans le violet. A l'opposé du spectre, quelques raies très peu intenses sont également présentes. La lampe UV a aussi une composante très faible dans le rouge.

Deux échantillons ont été analysés par ce moyen : de l'huile de lin et de la colle de nerfs déposées sur une pierre calcaire, vieillis naturellement. Les spectres n'ont pas été normalisés afin de comparer les intensités.

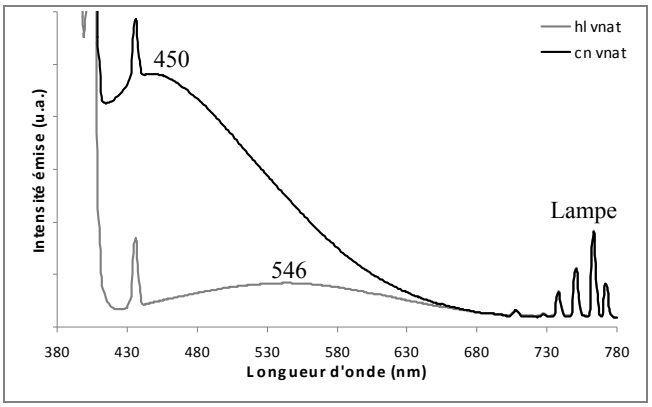


Figure 459 : Spectres de fluorescence de l'huile de lin (maximum de fluorescence à 546 nm) et de la colle de nerfs (λmax à 450 nm) sur pierre calcaire, mesurée avec une lampe BLB, (excitation à 365 nm).

D'après les spectres obtenus, on observe une bande très intense avec un maximum à 450 nm pour la colle de nerfs (fig. 459). L'huile de lin présente une bande moins intense avec une longueur d'onde maximale de 546 nm. Nous avons, par cette méthode simple, mis en évidence le phénomène de fluorescence de manière analytique. Toutefois, on constate pour les deux échantillons étudiés les raies de la lampe UV de type BLB sont visibles. La partie du spectre d'émission de la lampe *Black Light Blue* dans le visible est, en effet, réfléchie par l'échantillon, et apparaît sur le spectre final, comme on pouvait s'y attendre. La superposition des spectres d'émission des échantillons fluorescents et des spectres de réflexion de la composante visible de la source à la surface de l'échantillon montre que cette lampe permet d'observer des fluorescences mais reste insuffisante dans une étude plus poussée des liants. Une source plus adaptée doit être utilisée, comme avec le spectrofluorimètre calibré de paillasse.

Annexe 3 : Détail d'un appareil de spectrofluorimétrie

Un schéma complet permet de visualiser les différentes parties d'un spectrofluorimètre (fig. 460). Nous allons détailler les différents composants de ce type d'instrument.

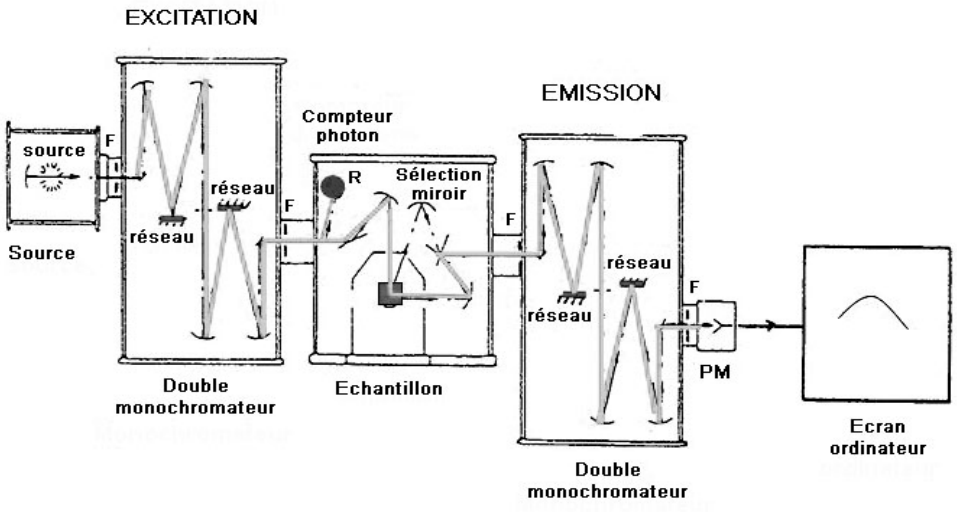


Figure 460 : Architecture d'un spectrofluorimètre (SPEX Fluorolog).

Source d'excitation

La source fournit le rayonnement électromagnétique qui permet l'excitation de la molécule. En général, la longueur d'onde du faisceau excitateur est choisie de façon à correspondre aux longueurs d'onde absorbées par la molécule. De cette façon, les conditions idéales sont réunies pour l'obtention du signal de fluorescence. Les sources utilisées sont généralement des lampes à arc électrique. Ce type de lampe est rempli d'un gaz qui est excité par une décharge électrique entre deux électrodes. L'excitation du gaz permet l'émission d'un spectre de raies qui se superpose à un fond continu. Ce spectre se situe dans la partie UV-visible du spectre électromagnétique. Le gaz utilisé le plus souvent est le xénon, ou un mélange mercure/xénon. La lampe est placée devant une fente, à l'entrée d'un monochromateur. Une seconde fente peut être placée en sortie du monochromateur. Le monochromateur permet la sélection de la longueur d'onde d'excitatrice. Il est constitué dans la plupart des cas de réseaux, un ou deux, et est dit double monochromateur lorsqu'il est composé de deux réseaux. La résolution du monochromateur ainsi que la largeur des fentes permettent le réglage de la bande passante du spectre, c'est-à-dire la largeur de la bande spectrale de l'excitatrice. Elle est généralement de l'ordre du nanomètre ou de la dizaine de nanomètres, ordre de grandeur de la largeur de la bande d'absorption d'une molécule.

La fluorescence avec excitation par laser existe également. Cette technique, dite de *fluorescence induite par laser* (*LIF, Laser Induced Fluorescence*) permet d'étudier des volumes d'échantillon beaucoup plus petits. Elle fonctionne non en régime continu mais par impulsion lumineuse extrêmement courte et avec une intensité beaucoup plus grande. Pour la méthode LIF, le signal de fluorescence est généralement recueilli par une fibre optique jusqu'à un spectromètre classique (Mauchien, 1990).

Cellule de mesure

La cellule de mesure permet l'introduction de l'échantillon. Les échantillons peuvent être étudiés en solution, ou sous forme solide, par exemple appliqués en films minces sur lame de verre. Dans le cas de solutions, l'angle d'analyse, c'est-à-dire l'angle entre le faisceau excitateur et l'axe de mesure de la fluorescence, est de 90°, en position dite « *Right Angle* ». Cet angle n'étant pas optimum dans le cas d'échantillons solides sur lesquels la fluorescence est mesurée en surface, un autre angle de mesure est donc possible, de 22,5° par exemple pour certains appareils. On parle dans ce cas de position « *Front Face* ». Un jeu de miroirs permet de passer d'une position à l'autre. Dans les deux cas, ces angles sont choisis afin de limiter les phénomènes de réflexion participant au bruit de fond à l'intérieur de la chambre (Valeur, 2004).

Dans cette cellule se trouve également un compteur de photons, qui permet de contrôler le flux du rayonnement excitateur. Pour cela, une partie du faisceau est déviée vers un matériau à fort rendement de fluorescence ou une photodiode. Le flux lumineux peut être mesuré de cette manière, ce qui permet, par la suite, par correction du signal, de réaliser des mesures à flux constant (Mauchien, 1990).

Système de détection

Le système de détection se compose le plus souvent d'un monochromateur associé à un tube photomultiplicateur (PM). Le monochromateur permet le balayage en longueur d'onde, grâce à un moteur qui déplace pas à pas un ou deux réseaux. Le tube photomultiplicateur, pour chaque longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur, produit un courant proportionnel à l'intensité lumineuse qu'il reçoit et l'amplifie. La création d'un courant se fait par conversion en électrons des photons captés par le photomultiplicateur. Le signal sortant est ensuite transmis à une interface informatique qui traite le signal. Des fentes peuvent être placées en entrée et sortie du monochromateur du système de détection, comme pour le monochromateur de l'excitation. Les spectres d'émission recueillis par ce système sont dépendants de l'appareillage (réseaux, photomultiplicateurs, etc.). La réponse de certains composants de l'appareil varie en effet en fonction de la longueur d'onde. Les spectres acquis doivent donc faire l'objet d'une correction, par l'intermédiaire d'une fonction corrective déterminée grâce à un composé dont le spectre théorique est parfaitement connu (Mauchien, 1990 ; Audigié, 1992 ; Valeur, 2004).

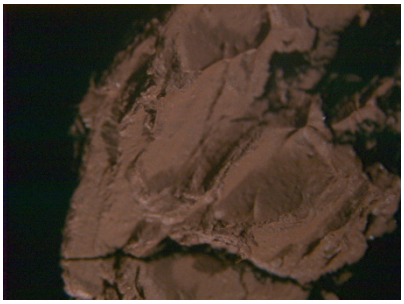
Annexe 4 : Composition chimique des principaux pigments employés dans les peintures murales médiévales rencontrés dans cette étude.

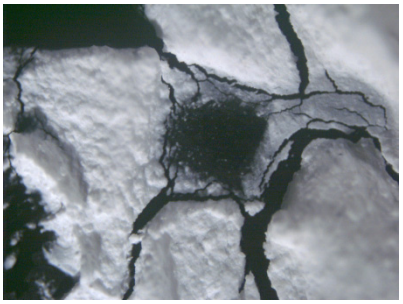
Matière colorante	*Composition*	*Epoques*	*Origine*
Chaux	$Ca(OH)_2$	Depuis les anciennes civilisations historiques jusqu'au mil. du XIXe siècle	Minérale
Blanc de plomb ou céruse	$PbCO_3$	Depuis les anciennes civilisations historiques jusqu'au déb. du XIXe siècle	Minérale
Hydro cérusite	$2PbCO_3.Pb(OH)_2$	Depuis les anciennes civilisations historiques jusqu'au déb. du XIXe siècle	Minérale
Gypse	$CaSO_4.2H_2O$	Depuis les anciennes civilisations historiques jusqu'au XIVe siècle	Minérale
Carbonate de calcium	$CaCO_3$	Depuis la Préhistoire jusqu'au XIVe siècle	Minérale
Blanc d'os	$Ca_3(PO_4)_2$	Depuis le Préhistoire	Animale
Noir de carbone	Obtenu par calcination dans des creusets fermés	Depuis la Préhistoire jusqu'à nos jours	Minérale
Anglésite	$PbSO_4$	Depuis la Préhistoire jusqu'à nos jours	Minérale
Ocre jaune	Silicate argileux avec oxydes de fer plus ou moins hydratés $Fe_2O_3.nH_2O$	Depuis la Préhistoire jusqu'à nos jours	Minérale
Jaune d'étain et de plomb	$PbSnO_4$ $PbSn_2SiO_7$	Dès 1300 jusqu'au mil. du XVIIIe siècle	Minérale
Massicot	Oxyde de plomb obtenu par oxydation directe du blanc de plomb PbO/Pb_3O_4	Depuis les anciennes civilisations historiques jusqu'à la fin du Moyen Age	Minérale
Minium	Oxyde de plomb Pb_3O_4	Depuis les anciennes civilisations historiques jusqu'au mil. du XIXe siècle	Minérale
Ocre rouge	Oxyde de fer contenant des argiles et diverses impuretés Fe_2O_3	Depuis la Préhistoire jusqu'à nos jours	Minérale
Cinabre **(vermillon : synthétique)**	Sulfure de mercure HgS	Depuis les anciennes civilisations historiques jusqu'à nos jours	Minérale
Azurite	Carbonate basique de cuivre $Cu_3(CO_3)2OH_2$	Dès les anciennes civilisations historiques jusqu'à nos jours	Minérale
Lapis-lazuli	Na_8 -$10AlSi_6O_{24}S_{2-8}$	Dès le début du Moyen Age jusqu'au déb. du XIXe siècle	Minérale
Aérinite	$Ca_4[(Mg, Fe^{2+}, Mn)(Al, Fe^{3+})]_{10}$ $Si_{12}O_{35}$ $(OH)_{12}$ $CO_3.12H_2O$	Début du Moyen Age	Minérale
Terre verte	Silicates ferreux et ferriques avec sels de potassium, de magnésium et d'aluminium : céladonite, glauconite	Depuis la Préhistoire jusqu'à nos jours	Minérale
Malachite	Carbonate basique de cuivre $CuCO_3.Cu(OH)_2$	Depuis les anciennes civilisations historiques jusqu'à la fin du XVIIIe siècle	Minérale

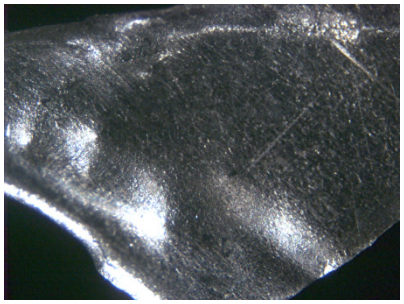
Tableau 45 : principaux pigments employés dans les peintures murales médiévales et leur composition chimique

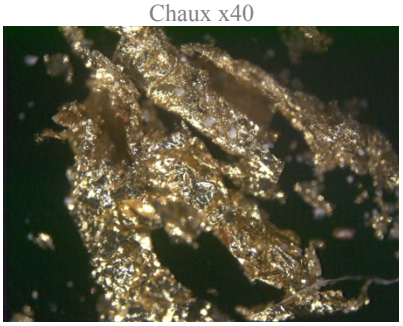
Annexe 5 : Caractérisation des matériaux de référence

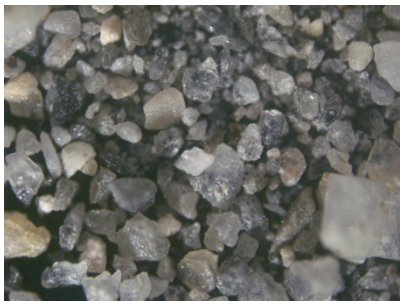
Les pigments ainsi que l'assiette à dorer ont fait l'objet d'analyses par micro-spectrométrie Raman. La composition élémentaire de la pierre support, des différents sables et de la chaux utilisés pour la préparation de l'*arricio* et l'*intonaco*, du siccatif, de l'assiette à dorer ainsi que des feuilles métalliques d'or et d'étain a été déterminée par MEB-EDS (tab.). Enfin, l'huile de lin, le siccatif et la mixtion employés pour les dorures à la mixtion ainsi que l'assiette à dorer, l'œuf et la colle de peau utilisés pour les dorures à la détrempe ont fait l'objet d'analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (fig. 461).


Bol x 25


Chaux x40


Feuille d'étain x 25


Feuille d'or x 40


Sable Durance x 40


Sable provenance inconnue x 40

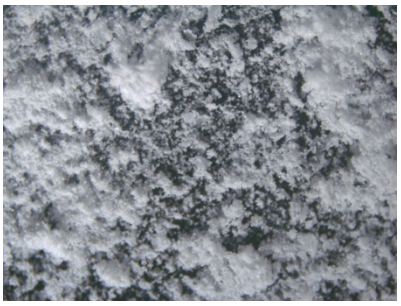

Support pierre x 40

Figure 461 : Images en lumière naturelle des standards, matériaux utilisés pour réaliser les dorures au microscope polarisant.

L'ensemble des analyses effectuées sur ces matériaux est quasiment sans surprise. On peut noter la présence de cérusite $PbCO_3$ et d'hydrocérusite $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ pour le blanc de plomb de marque Laverdure (fig. 465). La proportion de ces deux composés pourrait être déterminée par une méthode d'interprétation semi-quantitative des diffractogrammes obtenus par diffraction de rayons X sur poudre (cf. Aze, 2005). L'azurite et le cinabre ont bien été identifiés (fig. 463, 464).

Les analyses MEB-EDS montrent que la feuille d'or utilisée est un alliage d'or, d'argent et de cuivre. Ce qui n'est pas surprenant car la feuille d'or choisie par la restauratrice est une feuille d'or ½ jaune vif composée théoriquement à 91,5 % d'or, 7 % d'argent et 1,5 % de cuivre.

Les analyses MEB-EDS et Raman de l'assiette à dorer montrent qu'elle se compose d'ocre rouge, mélange d'oxydes de fer et d'argile (fig. 466). Les bandes de vibration ν O-H à 3687, 3648 et

3618 cm^{-1} présentent sur son spectre infrarouge correspondent à celle de l'ocre rouge (Bikiaris *et al.,* 2000) (fig. 467).

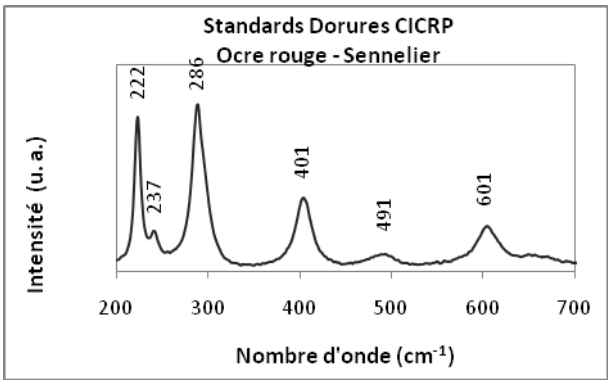


Figure 462 : Spectre Raman de l'Ocre rouge de marque Sennelier. I=632,8 nm, P=100%, T=20 sec., 2 acc., x100.

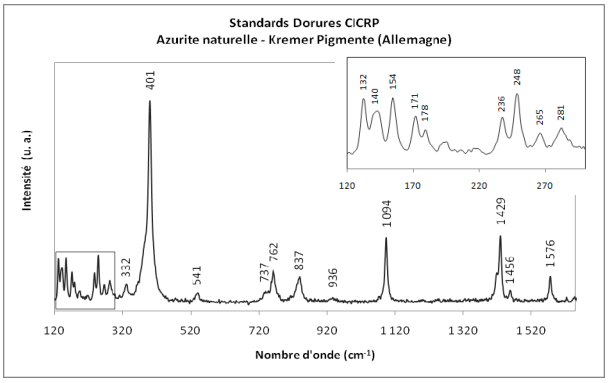


Figure 463 : Spectre Raman de l'Azurite de marque Kremer Pigmente. I=632,8 nm, P=100%, T=10 sec., 2 acc., x50.

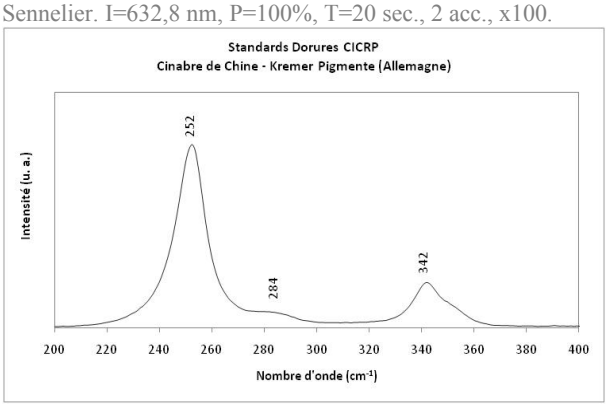


Figure 464 : Spectre Raman du Cinabre de marque Kremer Pigmente. I=632,8 nm, P=100%, T=10 sec., 1 acc., x50.

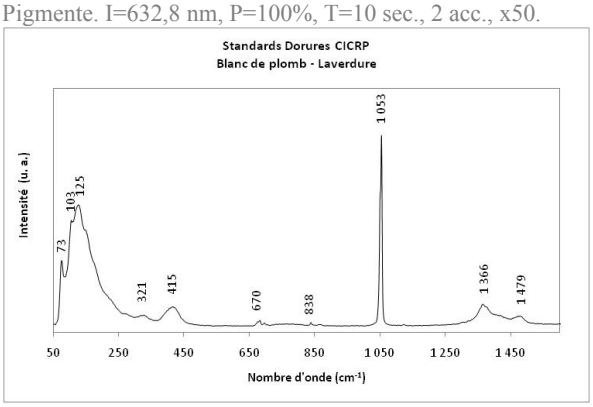


Figure 465 : Spectre Raman du Blanc de plomb de marque Laverdure. I=632,8 nm, P=100%, T=10 sec., 1 acc., x50.

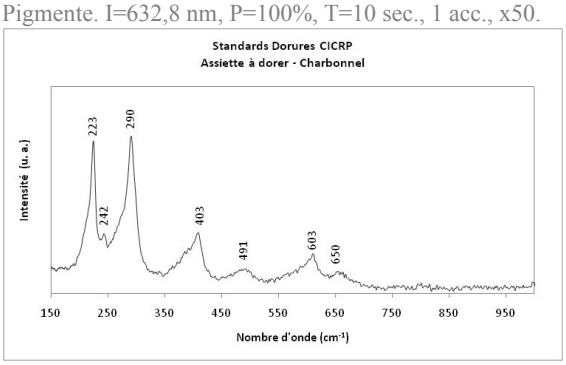


Figure 466 : Spectre Raman de l'Assiette à dorer Charbonnel. I=632,8 nm, P=100%, T=10 sec., 2 acc., x50.

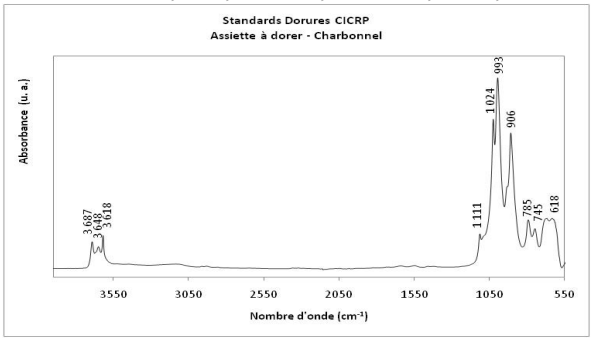


Figure 467: Spectre Infrarouge de l'assiette à dorer Charbonnel.

Matériaux	Fabricant	P	t	G	vi (cm^{-1})
Ocre rouge	Sennelier	100 %	3x10 s	100x	222vs ; 237w ; 286vs ; 401m ; 491w ; 601w
Azurite naturelle	Kremer Pigmente	100 %	3x10 s	50x	132w ; 140w ; 154w ; 171w ; 178w ; 236w ; 248w ; 265w ; 281w ; 332w ; 401vs, 541vw ; 737vw ; 762w ; 837w ; 936vw ; 1094m ; 1429m ; 1456w ; 1576w
Cinabre de Chine		100 %	3x10 s	50x	252vs ; 284w ; 342m
Blanc de plomb	Laverdure	100 %	3x10 s	50x	73w ; 103m ; 125m ; 321vw ; 415w ; 670vw, 838vw ; 1053vs ; 1366w ; 1479vw
Assiette à dorer	Charbonnel	100 %	3x10 s	50x	223vs ; 242w ; 290vs ; 403m ; 491w ; 603w ; 650w

Tableau 46 : Analyses par micro-spectrométrie Raman. Condition d'acquisition des spectres et position des principales raies de diffusion Raman des composés de référence : P : puissance du laser sur l'échantillon ; t : temps d'acquisition ; G : grandissement de l'objectif ; vi : fréquences de diffusion Raman (intensité relative : w : faible, m : moyenne, s : intense).

Un seul matériau nous interpelle : le siccatif, qui se compose majoritairement de strontium (fig. 468). L'emploi d'un tel type de siccatif pour des reconstitutions de dorure selon les techniques médiévales est assez surprenant, le strontium n'étant sans doute pas employé avant le 19e siècle. De plus, ce dernier, employé comme siccatif, pose des problèmes en milieu humide (Perego, 2005). La restauratrice a peut-être utilisé ce type de siccatif pour des raisons de sécurité. La dilution d'un oxyde de plomb dans une solution à base de strontium (Sr) diminue la toxicité du produit. A l'époque médiévale, on ne tenait pas compte, par méconnaissance, de ce genre de considérations.

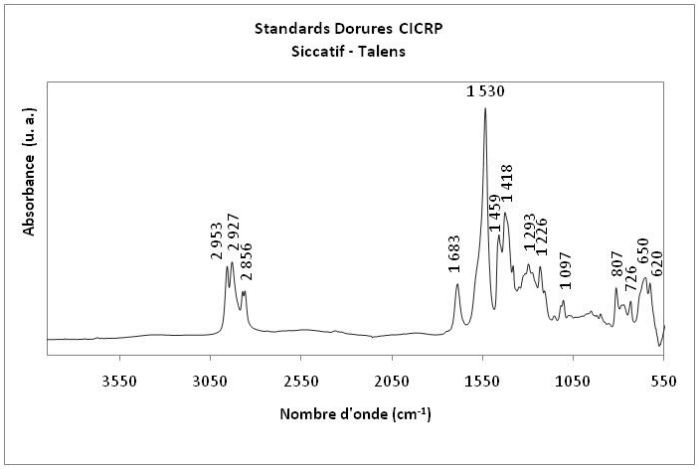


Figure 468 : Spectre Infrarouge du siccatif de Courtrai de marque Talens.

Matériaux	Fabricant / Revendeur	MEB-EDS	Identification
Feuille d'or ½ jaune vif	Ets Dauvet	**Au**, Ag, Cu	Or allié
Feuille d'étain	Weber	**Sn**	Etain
Assiette à dorer	Charbonnel	**Si, Al, Fe**, (Ti, Ca, Na)	Ocre rouge
Siccatif de Courtrai pâle	Talens	**Sr**, Pb	Strontium + plomb
Chaux	Vicenza	**Ca**, (Mg, Si, Al)	Carbonate de calcium
Sable	3 Matons	**Ca, Si**, Al, Fe, Mg, Na, K	
Sable de la Durance	Inconnu	**Si**, Al, Ca, Fe, K, (Mg, Na)	
Support pierre (calcaire d'Estaillades)	Inconnu	**Ca**	Calcaire

Tableau 47 : Analyses par MEB-EDS des différents composés de référence et identification.
[Majeurs : > 10 % ; 1 < Mineurs < 10 % ; (< 1 %)].

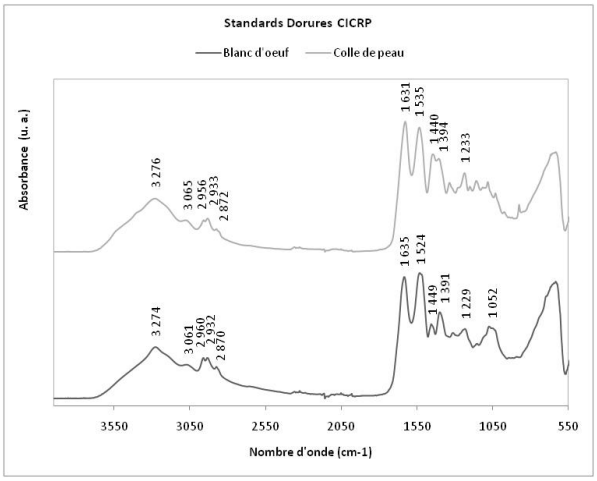


Figure 469 : Spectres Infrarouge du blanc d'œuf et de la colle de peau.

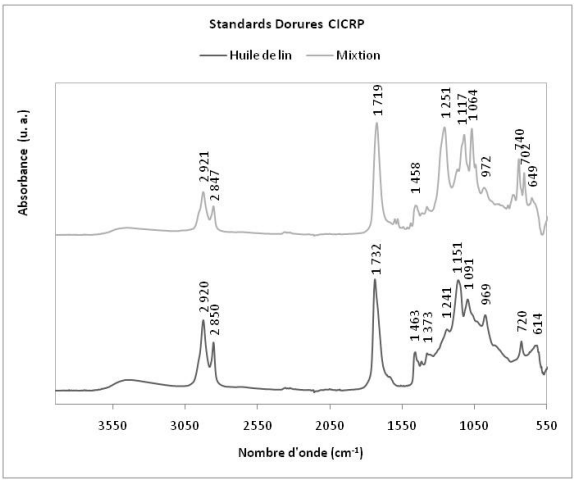


Figure 470 : Spectre Infrarouge de l'huile de lin et le la mixtion.

Matériaux	Fabricant / Revendeur	νi (cm^{-1})
Assiette à dorer	Charbonnel	3687w ; 3648w ; 3618w ; 1111w ; 1024s ; 993s ; 906s ; 785m
Blanc d'oeuf	Inconnu	3276w ; 3065vw ; 2956vw ; 2933vw ; 2872vw ; 1631s ; 1535s ; 1440m ; 1394 m ; 1233w
Colle de peau	Inconnu	3274w ; 3061vw ; 2960vw ; 2932vw ; 2870vw ; 1635s ; 1524s ; 1449w ; 1391m ; 1229w ; 1052w ; 740m ; 702w
Huile de lin Van Eyck	Inconnu	2920m ; 2850m ; 1732s ; 1463w ; 1373w ; 1241w ; 1151m ; 1091m ; 969m ; 720w
Mixtion	Charbonnel, Lefranc & Bourgeois	2921w ; 2847w ; 1719s ; 1458w ; 1251m ; 1117m ; 1064m

Tableau 48 : Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Position des principales bandes de vibration des composés de référence.

Annexe 6 : Vocabulaire spécifique aux techniques de restitution 3D

Certains termes employés en informatique et spécifiques aux restitutions, doivent être définis.

L'image de synthèse est une image générée par ordinateur à partir d'une maquette numérique en 3D. L'image de synthèse permet de montrer ce qui n'existe pas (Huriet, 1997-1998). Elle permet d'avoir un document dont la réalité est travaillée au plus juste pour se rapprocher de l'œuvre originale. L'inconvénient, c'est qu'elle n'offre aucune interactivité avec l'utilisateur. L'image est fixe et doit donner l'illusion la plus parfaite. Pour l'animer, il faut créer une suite d'images à l'origine d'une séquence vidéo. Elle est numérique mais sa « construction » n'est pas une image « réelle ». Elle découle d'une maquette numérique en 3D qui se fait en deux étapes : la modélisation et le rendu (forme, surface et habillage), (Espinasse, 2002).

La réalité virtuelle : L'image cesse d'être une représentation pour devenir un lieu dans lequel on se déplace. Avec le virtuel, l'homme cesse d'être le spectateur d'une image pour devenir acteur de l'image. Le passage au virtuel se caractérise par trois données propres à l'image : l'immersion, la navigation et l'intervention dans l'image (Huriet, 1997-1998). L'élaboration d'une image passe par trois étapes : l'encodage, l'affichage et le rendu (Espinasse, 2002). Aujourd'hui, on tend à construire une interprétation digitale de la réalité que l'on appelle le numérisme (Collectif 99, 2003). La réalité virtuelle offre à l'utilisateur la possibilité de se déplacer à son gré dans un espace 3D. Elle est interactive.

Le texturage consiste à appliquer sur une surface un motif qui respecte les caractéristiques d'une matière, pour suggérer visuellement la nature de cette surface. Il consiste à traiter les ombres, les intensités de lumière, les dégradés de couleurs… (Espinasse, 2002). C'est l'une des principales composantes du rendu réaliste de l'image (Huriet, 1997-1998). Cela sous entend qu'il faut respecter les caractéristiques du matériau (pierre, bois…). Cela est essentiel au rendu réaliste de l'image.

La modélisation 3D est la transcription tridimensionnelle d'un objet dans un système informatique dans un espace à trois coordonnées, x, y et z (Huriet, 1997-98). C'est décrire une forme, une représentation géométrique.

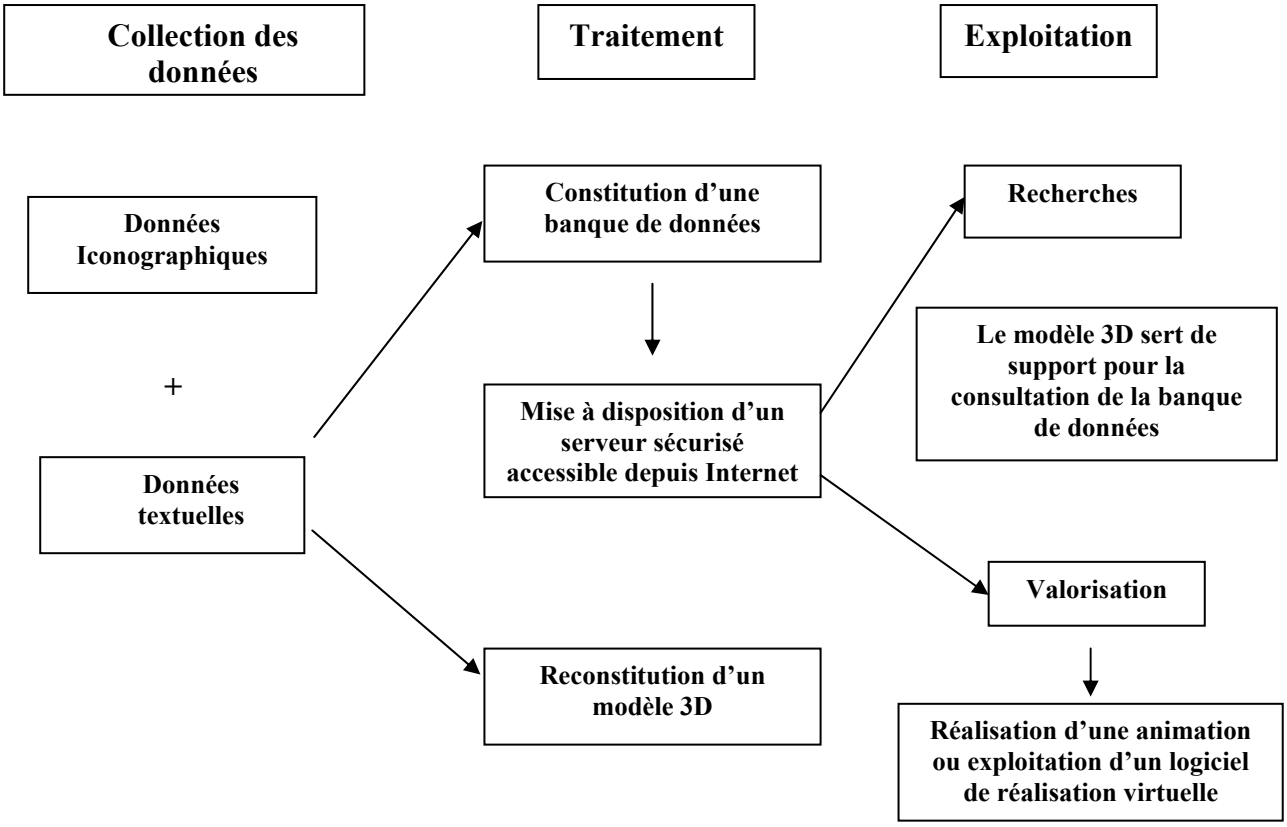


Figure 471 : Récapitulatif des différentes étapes à l'élaboration d'une restitution virtuelle (Mora, 2003)

Aurum, argentum et aliae res inumerabiles
Les dorures dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France

Aurélie Mounier
Université Michel de Montaigne, Bordeaux 3

Résumé

Dans les peintures médiévales, la dorure joue un rôle clé dans la représentation iconographique. Malheureusement dans les peintures, les processus de dégradation ont surtout affecté les feuilles métalliques. Lorsque celles-ci subsistent, l'or a terni, l'argent s'est altéré en sulfure d'argent et l'étain en hydro-romarchite. Les vieillissements accélérés d'éprouvettes de dorure expliquent ces dégradations. Dans la majorité des cas, seule reste la couche adhésive d'origine organique. La propriété des liants à fluorescer sous éclairage UV a été utilisée pour les détecter. Dans une quinzaine de sites étudiés dans le Sud-Ouest de la France, l'analyse de micro-prélèvements faits dans les zones fluorescentes a révélé des vestiges de dorures. La spectrofluorimétrie a permis de discriminer les types de liants employés et a montré, après vieillissement accéléré, le déplacement de la longueur d'onde dominante des spectres d'émission de fluorescence vers les plus grandes longueurs d'onde. L'analyse d'échantillons prélevés dans les sites souligne la variété des techniques employées entre les XIe-XVIe siècles : feuille d'or, d'argent et d'étain, appliquées selon la technique de la mixtion. Le choix du type de dorure est orienté par des considérations symboliques, la volonté de hiérarchiser les scènes, pour des raisons économiques, techniques ou par souci de réalisme (clé, brocart appliqué). La dorure évolue peu mais se diversifie davantage à la fin de la période considérée. Une restitution virtuelle des peintures de la chapelle de l'ancien logis abbatial de Moissac a été proposée en simulant les ambiances en fonction des modifications architecturales survenues depuis l'état médiéval.

Mots clés : dorures, or, argent, étain, symbolique, mixtion, vieillissement accéléré, altération, conservation, restitution virtuelle 3D.

Aurum, argentum et aliae res inumerabiles
Gildings in mediaeval wall paintings of southwest of France

Abstract

In mediaeval mural paintings, gilding holds an important role within the iconographic themes. Unfortunately, in the paintings, the degradation process mostly affects the metallic leaf. Gold tarnishes, silver deteriorates in silver sulphide and tin into hydro-romarchite. Gilding recreations submitted to accelerated ageing explained these alterations. Mostly, in the mural paintings the metallic leaf has been completely lost and only remains the layer containing the organic binder. Under UV lighting, the fluorescence properties of these organic compounds were used to detect them. The analysis of micro-samples, taken on zones which give a specific fluorescence, revealed gildings remains and the nature of the metal (gold, silver, …) used. Spectrofluorimetric methods allow the identification of the different binder's types. The accelerated ageing of lipidic binders induced a shift of the dominant wavelength of the fluorescence emission spectrum towards higher wavelengths (batochrome effect). The analysis of samples from about fifteen sites in the Southwest of France underlines the variety of the gilding techniques between the XIth and the XVIth century: gold, silver and tin leaves are mostly applied according to the mixtion technique. The choice of the gilding type depends of symbolic, economic and\or technical considerations or of concern of realism and the will to introduce a hierarchy between the different scenes. A virtual restitution of the paintings in the chapel of the ancient abbey home in Moissac was proposed. Atmospheres have been simulated according to the architectural modifications which occurred since the medieval state to until now.

Keywords: gildings, gold, silver, tin, symbolic, mixtion, accelerated ageing, alteration, conservation, virtual 3D restitution.