



HAL
open science

Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du ‘sfumato’

Laurence de Viguerie

► **To cite this version:**

Laurence de Viguerie. Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du ‘sfumato’. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00544509

HAL Id: tel-00544509

<https://theses.hal.science/tel-00544509>

Submitted on 8 Dec 2010

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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX (ED 397)

Présentée par

Laurence de VIGUERIE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du *sfumato*

soutenue le 2 Novembre 2009

devant le jury composé de

M. Philippe WALTER, directeur de recherche au CNRS	Directeur de thèse
M. David STRIVAY, directeur du Centre Européen d'Archéométrie	Rapporteur
M. Thomas ZEMB, directeur de l'ICSM	Rapporteur
M. Christian AMATORE, professeur à l'ENS et à l'Université Paris VI	Examineur
M. Abhay SHUKLA, professeur à l'Université Paris VI	Examineur
M. Jean SUSINI, directeur de l'ISDD (ESRF)	Examineur
M. Vincent DELIEUVIN, conservateur du Musée du Louvre	Membre invité
M. François LEQUEUX, directeur scientifique de l'ESPCI	Membre invité

« Moi il m'a fallu plus de vingt ans pour aimer '*la Joconde*'. Je parle de l'aimer vraiment, pas seulement de l'admirer. (...) J'étais dans un état d'esprit d'un spectateur de la seconde moitié du XX^{ème} siècle, c'est-à-dire qu'on avait tellement vu '*la Joconde*', on la connaissait tellement, qu'elle était devenue plus une plaisanterie qu'autre chose, d'autant que, Duchamp l'ayant reproduite (...), on ne pouvait plus la prendre au sérieux. Il m'a fallu remonter ce handicap duchampien non pas pour retrouver le regard de Léonard de Vinci ou de l'un de ses contemporains sur ce tableau, mais simplement pour comprendre comment celui-ci, peint dans des circonstances tout à fait particulières, pouvait avoir encore un tel effet, à bientôt cinq cent ans de distance. »

Extrait d'« Histoire de peintures »,

Daniel Arasse (1944-2003), spécialiste de Léonard de Vinci.

Remerciements

Au terme de ces trois années de thèse, je tiens à remercier tous ceux et celles qui ont contribué au bon déroulement de ce travail. Je remercie tout d'abord Madame Christiane Naffah, directrice du C2RMF et Monsieur Michel Menu, directeur du département recherche, de m'avoir permis d'effectuer ma thèse au Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France.

Je tiens à exprimer un merci tout particulier à Monsieur Philippe Walter pour son encadrement au long de ces trois années. Son enthousiasme, ses nombreuses idées, son aide si précieuse, et son soutien ne m'ont jamais fait défaut.

Je remercie également le Département des Peintures du Louvre, Messieurs Vincent Delieuvin, Vincent Pomarède, et Jean Habert ainsi que Madame Cécile Scaillerez qui nous ont permis d'accéder aux œuvres de Léonard de Vinci.

Je remercie Messieurs David Strivay et Thomas Zemb d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que messieurs Christian Amatore, Abhay Shukla, Jean Susini, Francois Lequeux, et Vincent Delieuvin d'avoir accepté de participer à ce jury.

L'étude des œuvres par fluorescence des rayons X n'aurait pu être réalisée sans le logiciel PyMca développé par Monsieur Armando Solé, de l'ESRF. Je le remercie donc tout particulièrement pour les performances de son logiciel, ses réponses à mes innombrables questions mais aussi pour avoir permis d'améliorer constamment mes conditions de travail par les multiples changements opérés sur PyMca depuis sa création !

Tous mes remerciements vont aussi aux membres du laboratoire de PPMD (Physico-Chimie des Polymères et Milieux Dispersés) à l'ESPCI, qui m'ont accueillie chaleureusement au long de ces trois années. Je remercie spécialement Monsieur François Lequeux pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir. Merci encore à Monsieur Antoine Chateauminois qui m'a initié si patiemment à l'étude des propriétés mécaniques. Je ne saurais oublier Madame Guylaine Ducouret, qui m'a fait profiter de sa grande connaissance des subtilités de la rhéologie et a déployé des trésors de patience pour trouver avec moi les conditions expérimentales adéquates ! Merci aussi pour ses encouragements dans les périodes plus difficiles !...

Merci à Monsieur Thierry Moutard Martin qui m'a confié ses réflexions sur la rhéologie des peintures et m'a permis de visiter le Louvre avec un autre regard ! Je tiens aussi à mentionner Madame Lucia Martin, qui m'a livré ses 'secrets de préparation' des glacis !

Je souhaite également exprimer mes remerciements sincères à l'ensemble des membres du laboratoire du C2RMF.

Merci à Monsieur Bruno Mottin auprès de qui j'ai beaucoup appris, par sa grande connaissance de Léonard de Vinci, ses conseils avisés et sa relecture du manuscrit; à Mesdames Elisabeth Ravaud et Myriam Eveno qui par leur connaissance de la peinture m'ont grandement aidée dans mes recherches.

Merci bien sûr à Mademoiselle Marine Cotte pour son suivi enthousiaste de ce travail, ses encouragements et conseils dans l'étude des recettes d'huiles cuites.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Monsieur Eric Laval 'qui m'a 'tout appris' tant dans la pratique du MEB que celle de la fluorescence X. Je pense particulièrement à

l'ingéniosité de ses emballages, aux multiples astuces 'pour bien réussir votre manip', aux journées passées à Versailles et au Louvre.

Je remercie aussi Madame Lucille Beck pour son savoir immense en analyse par faisceau d'ions, son aide précieuse et nos nombreuses discussions ! Je suis également très reconnaissante à Monsieur Laurent Pichon pour sa patience, ses explications, et les heures passées, penché sur l'appareil de fluorescence X, à ajuster un ressort trop court, ou une vis mal placée !

Monsieur Hubert Beolet, et Madame Fabienne Decuq m'ont été d'un grand secours dans les multiples formalités administratives, ainsi que Messieurs Abdkelkader Ouharani et Rémi Brageu qui m'ont évité bien des déboires informatiques.

Je remercie également Madame Elsa Lambert et Messieurs Jean Louis Bellec et Daniel Vigears pour les photographies des œuvres ! Merci à Madame Elsa Van Eslande pour son aide précieuse dans le 'petit labo' et en microscopie, mais surtout pour sa gentillesse et sa disponibilité. Je remercie aussi Madame Pascale Richardin pour ses multiples encouragements et Monsieur Jacques Castaing pour ses conseils avisés notamment lors de l'écriture de certains articles. Enfin, je remercie Monsieur Jean Jacques Ezrati et Madame Clotilde Boust pour leurs explications sur les mesures de vernis et la mesure de couleur.

Je pense également à Monsieur Joseph Salomon et voudrais le remercier pour les explications qu'il a pu me donner bien sûr, mais surtout pour l'exemple de passion des sciences et d'humilité qu'il a pu me donner et qui ont fait de lui un grand chercheur.

Je remercie encore Monsieur Michel Menu et Yves Adda pour la création du bureau des thésards. Merci à ses occupants : Adrian, Céline, Emilien, Sophia, Johanna, David, Katharina, Véronique, Hélène, Julien, Clotilde ; ainsi qu'à l'ensemble des stagiaires et thésards !

Merci à Monsieur Thomas Rigade pour le travail effectué sur les vernis et sa patience lors des reconstitutions, ainsi qu'à Mademoiselle Myrtille Hunault pour son aide précieuse sur l'étude des huiles cuites mais aussi pour son enthousiasme et son dynamisme.

Merci à Sophia pour sa constante maîtrise, son écoute, et ses multiples petites attentions !, à Johanna, pour sa bonne humeur et son soutien dans nos difficultés communes... Merci à Adrian pour son aide en particulier à Athènes, et ses conseils avisés !... Merci aux photos d'animaux, aux maximes et aux expressions de mon voisin de bureau qui ont ensoleillé certaines journées maussades... Merci à Benny Mimil pour ses chansons, et à Emilien de m'avoir soutenue ces six derniers mois !

Enfin, merci à Céline qui a du bien des fois joué son rôle de 2^{ème} cerveau. Merci de ton soutien indéfectible, et de ta positive attitude (!).. merci pour les textos du soir, espoir. Merci à Haagen Dazs, les muffins du Louvre, et Tic Tac, nos sponsors.

Merci encore à mes amis et ma famille pour leur relecture du manuscrit et leur soutien !

Table des matières

Remerciements.....	5
Table des matières.....	7
Introduction.....	11
Chapitre I Contexte historique et artistique.....	15
I.1 Constituants des peintures et évolution des techniques.....	17
I.1.1 Définitions des termes.....	17
I.1.2 Evolution des techniques de peinture.....	18
I.1.3 Note sur l'évolution des vernis.....	22
I.2 Stratigraphie des peintures – définition et rôle des glacis.....	24
I.2.1 Stratigraphie d'une peinture à l'huile de la Renaissance.....	24
I.2.2 Les glacis, historique et technique.....	26
I.3 Léonard de Vinci.....	30
I.3.1 L'oeuvre de Léonard de Vinci.....	32
I.3.2 La technique originale de Léonard de Vinci.....	42
I.3.3 L'influence de Léonard de Vinci.....	48
I.4 Conclusion.....	50
Chapitre II Les recettes de glacis : Reconstitutions et caractérisation chimique.....	51
II.1 Choix des sources et des recettes.....	53
II.1.1 Sources exploitées et difficultés rencontrées.....	53
II.1.2 Choix des recettes.....	56
II.2 Reconstitution.....	61
II.2.1 Les différents composants.....	61
II.2.2 Procédés et compositions étudiées.....	67
II.3 Caractérisation chimique.....	72
II.3.1 Instrumentation.....	72
II.3.2 Résultats.....	73
Chapitre III Les recettes de glacis : Etude des propriétés physico-chimiques.....	81
III.1 Introduction.....	83
III.2 Propriétés rhéologiques.....	83
III.2.1 Présentation des principes généraux.....	85
III.2.2 Instrumentation.....	92
III.2.3 Etude rhéologique des liants des glacis.....	96

III.2.4 Formulation des liants pour la peinture à l'huile.....	102
III.2.5 Conclusion	111
III.3 Propriétés mécaniques et suivi du séchage	113
III.3.1 Notes sur les craquelures	113
III.3.2 Bibliographie - Généralités sur les propriétés mécaniques.....	116
III.3.3 Expérimentations	122
III.3.4 Résultats et discussion	126
III.3.5 Conclusion	132
III.4 Conclusion générale.....	133
Chapitre IV Les recettes de peinture : Analyse des prélèvements par PIXE-BS	135
IV.1 Etat de l'art.....	137
IV.1.1 Techniques d'investigation utilisées sur prélèvements.....	137
IV.1.2 Etude des coupes de Léonard de Vinci et contemporains	141
IV.2 Développement technique : couplage PIXE/BS.....	148
IV.2.1 Problématique : la proportion liant-pigment des couches de peintures.....	148
IV.2.2 Principe et méthodologie.....	149
IV.2.3 Validation de la méthode.....	159
IV.2.4 Résultats sur les coupes de peinture	163
IV.3 Conclusion et perspectives.....	169
Chapitre V . Développement de l'analyse quantitative par fluorescence des rayons X.....	171
V.1 Principe de l'analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X	173
V.1.1 Interactions matière-rayons X.....	173
V.1.2 Le spectre de fluorescence X.....	176
V.1.3 Analyse par fluorescence X : Principe et état de l'art	179
V.2 Instrumentation	184
V.2.1 Production et détection des rayons X	184
V.2.2 Expérimental : montage utilisé	185
V.3 Analyse des spectres par le logiciel PyMca.....	188
V.3.1 Présentation générale	188
V.3.2 Analyse quantitative	189
V.3.3 Traitement multicouche et application aux peintures	205
Chapitre VI Analyse des œuvres de Léonard de Vinci par fluorescence X	217
VI.1 Choix des zones d'analyses et conditions expérimentales.....	219
VI.1.1 Note sur l'imagerie scientifique	219

VI.1.2 Conditions Expérimentales.....	221
VI.2 Exemple détaillé : ‘Sainte Anne, la Vierge et l’Enfant’	224
VI.2.1 Zones analysées	224
VI.2.2 Visage de l’Enfant	225
VI.2.3 Visage de la Vierge et de Sainte Anne	238
VI.3 Résultats sur les autres œuvres analysées	240
VI.3.1 ‘La Joconde’	240
VI.3.2 ‘Saint Jean-Baptiste’	243
VI.3.3 ‘Bacchus’	250
VI.3.4 ‘Vierge aux Rochers’	252
VI.3.5 ‘Portrait d’une dame de la cour de Milan, dit jadis à tort La Belle ferronnière’	254
VI.3.6 ‘Annonciation’	256
VI.4 Discussion sur la technique et la chronologie des œuvres - Comparaison aux peintres contemporains.....	258
VI.4.1 Comparaisons – Quelle évolution ?.....	258
VI.4.2 L’influence de Léonard de Vinci.....	266
VI.5 Conclusion et perspectives.....	268
Conclusion générale et perspectives.....	271
Références.....	275
Liste des figures.....	285
Liste des tableaux.....	292
Annexes.....	295

Introduction

Après les premiers examens scientifiques menés sur ‘*la Joconde*’ au début des années 50, Madeleine Hours conclut devant la subtilité des effets obtenus : « *Sa technique défie les formes d’analyse* » [Hours, 1954].

Léonard de Vinci estompe les contours, adoucit les transitions, fond les ombres ‘comme une fumée’. C’est d’ailleurs de ce terme, *fumo* en italien, qu’est dérivé le mot *sfumato* aujourd’hui associé à sa technique : effet vaporeux, ‘*sans lignes, ni contours, à la façon de la fumée*’. Ces effets ont pu être obtenus grâce au génie et à l’habileté de Léonard de Vinci, mais aussi par des innovations techniques en une période d’effervescence artistique. De nombreux artistes recherchent en effet à cette époque de nouvelles techniques pour améliorer les propriétés visuelles et de conservation de leurs œuvres. La technique des glacis est issue de cette recherche : la superposition de ces fines couches de peintures translucides permet de créer des effets de profondeur et de volume.

Depuis Madeleine Hours et son laboratoire d’analyse dédié au patrimoine situé au Louvre, des grands pas ont été faits pour percer les secrets de l’énigmatique Mona Lisa. En Octobre 2004, une grande campagne d’analyse de ‘*la Joconde*’ a été menée au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF). Ces analyses ont permis de répondre à certaines questions mais en ont aussi suscité d’autres [Mohen, 2006].

A la suite de cette campagne, d’autres expériences ont été réalisées en septembre 2005 lors de l’ouverture annuelle de la vitrine protégeant Mona Lisa et ont posé le premier jalon de cette étude sur la réalisation du *sfumato*. Une série de points alignés a été étudiée par fluorescence des rayons X le long de ce visage. Ils décrivent la transition de la lumière à partir du milieu du visage, en direction de l’ombre proche des cheveux. Les résultats semblent prometteurs et cependant difficiles à interpréter. La procédure de traitement des spectres de fluorescence X qui permet d’en ressortir des informations quantitatives sur les différentes couches de peinture est alors encore à définir. Cette procédure s’appuie sur le développement récent d’un logiciel développé à l’ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) dont l’utilisation implique une grande connaissance des matériaux et de la stratigraphie de la peinture.

L’objectif de cette thèse est donc double : avancer dans la connaissance des œuvres et de la technique de Léonard de Vinci, mais aussi développer des outils d’analyse appropriés et performants pour l’analyse des peintures.

Nous nous sommes attachés plus particulièrement à l'étude de la technique de la réalisation des carnations chez Léonard, pour lesquelles il superpose des glacis composés d'un pigment sombre et très riches en liant organique. Ce choix se justifie tout d'abord car il s'agit de zones centrales des œuvres, auxquelles Léonard a apporté un soin particulier : « *Parmi les nombreuses énigmes de la Joconde, celle de la technique d'exécution des carnations tient un rôle essentiel dans la fascination qu'exerce le portrait sur les foules.* » dit d'ailleurs J. Franck, peintre qui s'est intéressé à la question [Franck, 2007]. D'autre part, ce sont aussi souvent des zones bien conservées et dont la stratigraphie est assez similaire d'une œuvre à l'autre, ce qui facilitera notre approche.

Par leur caractère précieux, l'étude des carnations chez Léonard de Vinci nécessite la mise en place d'une approche non destructive. Différentes sources d'informations à notre disposition ont été passées en revue :

- (1) les recettes anciennes,
- (2) les prélèvements d'œuvres de Léonard et de ses contemporains réalisés dans le cadre d'études antérieures et conservés au C2RMF,
- (3) les œuvres elles-mêmes.

Notre réflexion s'est ainsi orientée suivant trois axes de recherche qui se complètent mutuellement, et que nous développerons dans cette thèse.

Le **premier chapitre** est en réalité un prologue, permettant de faire un point sur l'état des connaissances concernant la peinture à l'huile, la peinture de la Renaissance, la technique de Léonard et de préciser le sens exact des termes que nous allons utiliser. Cette bibliographie permet de mettre en évidence les incertitudes concernant la technique de Léonard de Vinci, et les matériaux utilisés. Il apparaît ainsi que la composition exacte des glacis et en particulier la nature du liant utilisé est peu connue.

Les textes anciens, traités de peinture et conseils donnés aux artistes, mais aussi les pratiques contemporaines qui apportent de nombreuses indications sur les recettes de liants des glacis sont présentés (**Chapitre II**). Certaines de ces recettes ont été reconstituées afin d'en comparer les propriétés. Après caractérisation chimique de ces systèmes (par infra rouge et micro diffraction X), leurs propriétés physiques, essentiellement rhéologiques et mécaniques, ont été étudiées (**Chapitre III**). Par l'étude de ces différentes propriétés, nous cherchons à établir quel type de préparation est susceptible de permettre le rendu des œuvres de Léonard. Les caractéristiques rhéologiques de la peinture à l'état liquide sont à l'origine de ses qualités

d'application et d'étalement, et conditionnent ainsi le rendu final de la peinture. Dans la continuité des expériences de rhéologie, il est intéressant de suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques des préparations au cours du séchage. De plus, les propriétés mécaniques du film sec sont aussi cruciales dans la conservation de la peinture. Les modules viscoélastiques ont donc été mesurés pour différents films minces (autour de 20-30 μm), régulièrement, sur une durée de deux ans.

Concernant les couches de peinture, les recettes sont mieux connues mais, là encore, lacunaires. Des prélèvements sur les œuvres de Léonard de Vinci et de ses contemporains (effectués dans les zones abîmées ou moins en vue du tableau) apportent des indications supplémentaires. Par les techniques usuelles, nous obtenons des précisions sur la stratigraphie des couches et leur composition minérale (utilisation du MEB). Le développement du couplage PIXE / BS par analyse par faisceau d'ions permet d'accéder à la proportion liant/pigment dans les couches picturales : en utilisant un faisceau de protons de 3 MeV pour les expériences PIXE et BS simultanées, l'analyse quantitative incluant C et O, est réalisée (**Chapitre IV**).

Enfin, nous avons cherché à mettre en évidence certains aspects de la technique de Léonard de Vinci par l'étude des œuvres elles-mêmes, analysées par fluorescence des rayons X. Nous présentons tout d'abord le principe de cette technique d'analyse non destructive, particulièrement appropriée à l'analyse de ces œuvres, et le développement d'une procédure de traitement des spectres qui permet d'accéder à des informations en profondeur sur la nature, la composition et l'épaisseur des couches (**Chapitre V**).

Cette procédure a été utilisée sur l'ensemble des œuvres de Léonard de Vinci présentes au Louvre. Pour mieux comprendre la réalisation du *sfumato*, en particulier dans les ombres des visages, nous avons cherché à déterminer dans ces zones la stratigraphie des couches présentes. La procédure employée permet de préciser l'épaisseur et la composition des couches, en particulier celles de vernis, et de glacis (**Chapitre VI**). Les analyses proposées ne sont possibles que parce qu'elles sont préparées par la recherche préalable sur la technique et les matériaux utilisés développée dans les chapitres précédents. L'ensemble de ces données nous permet de suivre l'évolution de la technique de Léonard au travers de ces œuvres, technique qu'il a cherché à perfectionner continuellement afin de mieux rendre compte de la réalité et qui lui a permis d'atteindre une perfection admirée depuis 500 ans.

Chapitre I

Contexte historique et artistique

Résumé

Ce premier chapitre a pour but de préciser le contexte général de cette étude. Les termes techniques correspondant aux constituants des peintures, ainsi qu'aux pratiques de la Renaissance sont tout d'abord précisés. Nous nous sommes attachés plus particulièrement à la description des zones de carnations chez les peintres flamands et italiens de la Renaissance ; zones pour lesquelles la stratigraphie est assez bien décrite par les études antérieures et les traités de peinture.

D'un point de vue des techniques artistiques, le XVe siècle est une période de grande effervescence au niveau culturel, artistique et technique : la peinture à l'huile y prend son essor. A partir du XVe siècle, les techniques *a tempera* sont progressivement remplacées par l'utilisation d'huile, permettant une plus grande liberté d'expression du peintre avec des superpositions de couches désormais possibles, et un modelé des formes et des couleurs par applications de fines couches translucides colorées : les glacis.

Cette vision d'ensemble des techniques de l'époque nous permet ensuite de préciser les particularités de l'œuvre de Léonard, ce qui en fait sa renommée. L'ensemble des tableaux analysés est présenté. Le *sfumato* apparaît comme la technique originale de Léonard de Vinci, par l'usage non seulement de glacis mais aussi d'un modelé en sous couches.

Loin d'être un précis exhaustif de l'art de la Renaissance et de Léonard de Vinci, ce premier chapitre a pour objectif de définir la terminologie et d'établir les bases historiques et artistiques qui sous tendent l'ensemble de cette étude.

Nous définirons dans un premier temps les termes liés à la peinture de manière générale, puis présenterons ensuite quelques repères biographiques sur la vie de Léonard ainsi que les œuvres analysées : leur chronologie exacte est cependant encore mal définie. Enfin, nous pourrions introduire le terme *sfumato*, objet de multiples définitions.

I.1 Constituants des peintures et évolution des techniques

I.1.1 Définitions des termes

Nous définissons ici les termes désignant les principaux constituants des peintures et vernis ; la nature chimique de ces constituants sera détaillée par la suite, dans le cas particulier des peintures de la Renaissance.

Une peinture est traditionnellement constituée d'un pigment broyé dans un liant, auquel ont pu être ajoutés un médium, un solvant et différents additifs.

- Au contraire des colorants solubles, les pigments sont des particules solides très fines, insolubles, que l'on peut mettre en suspension dans un milieu [Champetier, 1956].
- Un liant est un constituant filmogène, assurant la cohésion et l'adhérence de la peinture au support et lui conférant, en fonction de sa nature, différentes propriétés mécaniques, physiques, optiques et chimiques.

Les principales propriétés techniques d'une peinture sont en effet dues aux liants : viscosité, siccativité (i.e. aptitude d'une peinture à sécher en présence de l'oxygène de l'air), facilité d'emploi, adhérence ou pénétration, résistance à l'air et aux intempéries, protection des pigments... A la différence des solvants, il s'agit d'un composé non volatil. A partir du XVe siècle, l'huile est progressivement utilisée comme liant principal des peintures.

On trouve parfois le terme médium en synonyme de liant. Cependant, en pratique, un médium désigne généralement un liant additionnel, ajouté à la peinture (le pigment broyé dans l'huile) au moment de l'application [Perego, 1990]. On différenciera par la suite le liant, employé pour le broyage des couleurs, du médium, ajouté lors du travail de la matière picturale pour en modifier partiellement les propriétés [Garcia, 1996].

- D'après Gettens [Gettens, 1996], un solvant désigne « *toute substance organique volatile fluide, permettant, sans modification chimique, de convertir un matériau solide ou semi-solide organique en une solution techniquement utile* ».

Il s'agit de substances qui ont le pouvoir de dissoudre des matières sans les modifier chimiquement, et servent en premier lieu à permettre de les étaler sur une surface. Dans le cas où le liant est solide (comme l'amidon ou les résines), on a besoin d'une matière qui permette une fluidification. En outre, ils jouent un rôle non négligeable au cours du séchage grâce à leur capacité d'évaporation.

- Le terme diluant désigne un liquide additionnel permettant de fluidifier et donc d'appliquer plus facilement la peinture ou le vernis, mais qui n'est pas solvant de la matière.
- Différents additifs peuvent être utilisés : des charges, par exemple, qui apportent de la matière à la couleur, peuvent être ajoutées lorsque le pigment principal est cher. Ils améliorent aussi certaines qualités de la peinture (viscosité, épaisseur, effet stabilisateur, etc.). Des siccatis, principalement des oxydes métalliques, ont pour rôle d'accélérer le séchage.

I.1.2 Evolution des techniques de peinture

Si les pigments utilisés pour la peinture ont globalement peu évolué de la Renaissance jusqu'au XIXe siècle avec l'apparition de nombreux pigments synthétiques, les changements picturaux majeurs correspondent à l'emploi de liants différents (Figure 1). Les principales techniques utilisées sont indiquées dans le Tableau 1.

L'histoire de la technique picturale commence avec les premières peintures préhistoriques, qui ont résisté d'une manière déconcertante aux assauts du temps. Une sorte de pâte eau-pigments est alors utilisée : des terres colorées naturellement par les oxydes de fer ou de manganèse ainsi que quelques teintures obtenues par décoction de plantes.

Puis se répandent les techniques de fresque et, parallèlement, une peinture de petit format, dite de chevalet, dont aucun spécimen antérieur au Ier siècle après J.-C. ne nous est parvenu. L'une des techniques les plus anciennes est la peinture dite à l'encaustique, qui a permis notamment la réalisation des portraits du Fayoum, en Egypte (Ier au Ve siècle). Elle est obtenue par mélange des pigments avec de la cire (préalablement chauffée) et appliquée sur des supports de bois.

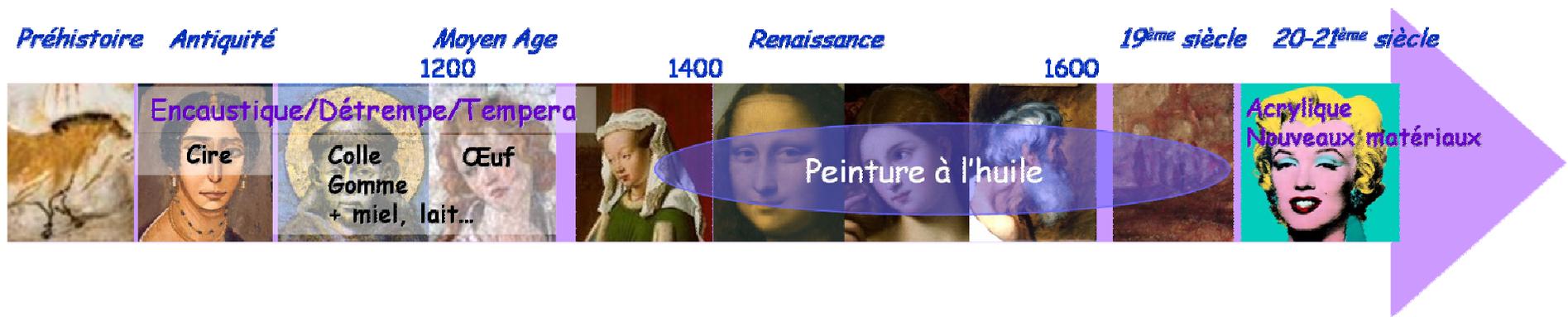


Figure 1 : Frise indicative des différentes techniques de peinture.

Tableau 1: Principaux liants et techniques picturales associées

Technique	Liant
Encaustique	Cire
Détrempe	Broyage à l'eau, délayage à la colle de peau (ou gommes)
Aquarelle	Gomme arabique mélangée à l'eau
<i>A tempera</i>	Œuf : blanc, jaune ou les deux (parfois lait, miel, ou gommes)
Peinture à l'huile	Huile ou vernis
Acrylique	Acrylique

Les techniques à l'eau, détrempe et *tempera*, utilisées depuis l'Antiquité, se répandent peu à peu et s'imposent au Moyen Age, en Europe occidentale du moins. La technique à la détrempe utilise l'eau, additionnée de colle de peau ou de gommés, comme liant. On la trouve ainsi jusque dans la peinture flamande du XVIe siècle, chez Bruegel l'Ancien par exemple. Ce terme de peinture à la détrempe peut aussi désigner dans un sens plus général toutes les techniques à l'eau (dont l'aquarelle et la gouache par exemple). Dans la peinture *a tempera*, essentiellement utilisée au Moyen Age, l'œuf est utilisé comme agglutinant des pigments (le diluant étant de l'eau). Les avantages de la peinture à l'œuf sont incontestables : fraîcheur des tons, matité sans jaunissement, conservation remarquable en atmosphère sèche en raison même de la rapidité de séchage de l'agglutinant, facilité de superposition... Ce procédé présente cependant les mêmes inconvénients que les autres peintures à l'eau [Helme et Rodde, 1998] : impossibilité de modeler longtemps dans le frais, modification des tons au séchage, fragilité en atmosphère humide...

Au XVe siècle, les peintres cherchent de nouvelles techniques, de nouveaux matériaux qui leur permettraient une plus grande liberté et amélioreraient le rendu de leurs œuvres et leur représentation de la réalité. En 20 ans, un changement visuel important survient dans la peinture flamande : les peintures sont plus réalistes, les volumes mieux rendus, les couleurs plus vives... D'après Vasari¹, c'est le nouvel usage de l'huile pour la peinture qui en est à l'origine; il loue ainsi les qualités de cette nouvelle technique : « *Ce procédé exalte les couleurs : il ne demande que soin et amour, car l'huile possède en elle-même la propriété de rendre la couleur plus moelleuse, plus douce, plus délicate, plus facile à accorder et à estomper.* » [Vasari, 1568, chapitre VII]

Vasari attribue 'l'invention' de la peinture à l'huile au flamand Jean de Bruges (Van Eyck 1390-1441), puis son introduction en Italie par Antonello de Messine (1430-1479). Il est maintenant reconnu que les frères Van Eyck ne sont pas à l'origine de l'emploi de l'huile en tant que liant pour la peinture. De nombreux documents attestent en effet d'une utilisation antérieure de l'huile. Le traité du moine Théophile, au XIIe siècle, en est un exemple. Il y est cependant suggéré que les huiles sèchent mal [Théophile, XIIe siècle, Livre I, chapitre 25]. Pour accélérer leur séchage, les œuvres sont placées au soleil et les huiles sont bouillies longtemps ce qui les rend épaisses, visqueuses et difficiles d'application.

¹ Giorgio Vasari (1511-1574) : peintre et érudit italien, auteur du recueil des 'Vies des meilleurs peintres, sculpteurs et architectes' édité pour la première fois en 1550, puis en 1568. Il rassemble dans cet ouvrage des données sur les artistes qui l'ont précédé ou lui sont contemporains, ainsi que sur leurs œuvres.

Cennino Cennini², au début du XVe siècle, présente un procédé qui est un compromis technique entre l'œuf et l'huile : il propose de recouvrir de légers glacis à l'huile des dessous exécutés et modelés *a tempera* [Cennini, XVe siècle]. On trouve dans de nombreuses peintures de cette époque la présence d'œuf et d'huile, signe d'une technique mixte (superposition ou mélange...) [Strehlke et Frosinini, 2002].

Certaines améliorations dans la préparation de ces huiles siccatives ont dû avoir lieu au début du XVe siècle, mais aucune innovation technologique ne peut rendre compte de l'apparente transformation de l'aspect des peintures. La réussite des Van Eyck et d'autres peintres flamands semble avoir été d'exploiter les possibilités optiques de l'application de fines couches transparentes colorées, les glacis, sur la surface peinte. Ils remplacent ainsi le modelé par application de couleurs pré-mixées (pour la *tempera*) par un modelé des formes et des couleurs obtenu par applications successives de glacis transparents d'épaisseurs variables sur des surfaces opaques ou semi-opaques. Plus souple que la technique *a tempera*, dans laquelle il n'est pas possible d'appliquer des couches épaisses de peinture, rendant tout modelé difficile, l'huile autorise en effet la pose de couches successives. D'autre part, l'huile permet de peindre différentes catégories d'ombre ; des transitions douces dans le modelé sont désormais possibles.

²Cennino d'Andrea Cennini : peintre florentin (vers 1370 à 1440), élève d'Agnolo Gaddi, auteur du traité de techniques picturales 'Il Libro dell'Arte', qui constitue une précieuse source de renseignements sur les pratiques en vigueur à la fin du Trecento. La date de sa rédaction, entre 1390 et 1437, fait encore l'objet de discussions.

I.1.3 Note sur l'évolution des vernis

Les recettes de vernis utilisés pour la peinture sont constituées d'au moins une résine filmogène dissoute dans un solvant. Comme pour les peintures (où l'huile a remplacé l'œuf et l'eau), la composition des vernis a évolué au cours du temps.

Pendant longtemps, les vernis étaient dit 'gras' et consistaient en un mélange huile-résine. L'une des premières recettes a été découverte dans le manuscrit de Lucca, qui date du VIII^e siècle ; il s'agirait d'ailleurs de la première mention d'huile utilisée pour la peinture en Occident [Laurie, 1910]. Les vernis étaient préparés par dissolution de résines (sandaraque, mastic, colophane...) par chauffage dans les huiles siccatives, ou en fondant tout d'abord les résines et en ajoutant l'huile ensuite.

On trouve d'ailleurs la recette suivante dans le 'Traité de la Peinture'³ de Léonard de Vinci : « *Entaille un genièvre et arrose-lui les racines, mélange la liqueur exsudée avec de l'huile de noix, tu auras un vernis parfait comme le vernis d'ambre.* » [Léonard de Vinci, édition Berger-Levrault, paragraphe 307].

Puis ces vernis à l'huile sont progressivement remplacés, à partir de la fin du XVI^e siècle par des vernis dits 'maigres', à l'essence, solutions de résines naturelles dans un solvant volatil, habituellement de l'essence d'aspic ou de térébenthine.

Certaines recettes font état de l'ajout d'une oléorésine⁴, telle que la térébenthine de Venise [de Mayerne, 1620, paragraphe 161]. Cette oléorésine agit probablement comme plastifiant, permettant d'éviter que le mélange ne soit trop cassant [Masschelein-Kleiner, 1978] ; on trouve dans ce même but, l'ajout d'une faible quantité d'huile aux mélanges résine/essence d'après les recettes actuelles [Livache, 1896].

Cette évolution a pu être suivie à travers environ cinquante recettes provenant de sources diverses [Buonanni, 1723 ; Armenini, XVI^e siècle, livre 1, chapitre 7 ; de Mayerne, 1620 ;

³ Il s'agit d'un projet formé par Léonard mais jamais accompli de son vivant : regrouper ses notes concernant la peinture en un recueil. Ce qu'on nomme aujourd'hui le 'Traité de la Peinture' de Léonard est la compilation postérieure à sa mort, réalisée sous la direction de F. Melzi (attaché à Léonard pendant son premier séjour milanais, celui-ci le suivit à Amboise et hérita de tous les écrits du maître). La version à partir de laquelle nous travaillons est celle complétée et réorganisée par André Chastel.

⁴ Oléorésine : sécrétion naturelle telle que les exsudats des conifères, des copaiers et des élémis. Elle est formée d'une essence et de la résine résultant de l'oxydation de cette essence [Perego, 1990]

Merrifield, 1967]. L'utilisation d'une base de données en cours de développement à la Cité de la Musique (par Valéri Malecki) sur les recettes de vernis de violons a facilité notre recherche. Les sources disponibles sont en effet généralement communes aux différents arts et on trouve des recettes de vernis propre aux instruments de musique à côté de ceux utilisés en peinture. On reporte à titre indicatif l'évolution des différents types de vernis, d'après cette base, sur la Figure 2 [Malecki, 2006].

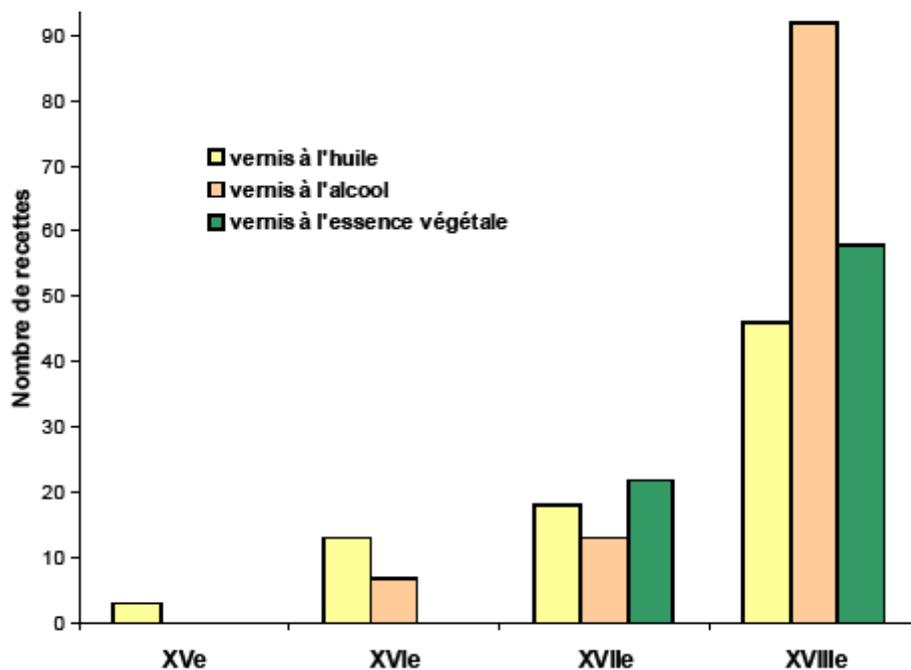


Figure 2 : Evolution des types de vernis entre le XVe et le XVIIIe siècle, d'après la base de données de la Cité de la Musique [Malecki, 2006].

Les vernis à l'alcool ne sont pas utilisés en peinture. Cet exemple est issu des sources exploitées à ce jour et ne peut donc être considéré comme une vue générale de l'évolution de l'utilisation de ces vernis.

I.2 Stratigraphie des peintures – définition et rôle des glacis

I.2.1 Stratigraphie d'une peinture à l'huile de la Renaissance

La matérialité d'une peinture peut être définie comme un ensemble multicouche sur un support préalablement préparé. La Figure 3 présente la stratigraphie traditionnelle pour une zone de carnations à la Renaissance (les variations dans la stratigraphie concernent essentiellement le modelé de l'ombre sur lequel nous reviendrons ultérieurement).

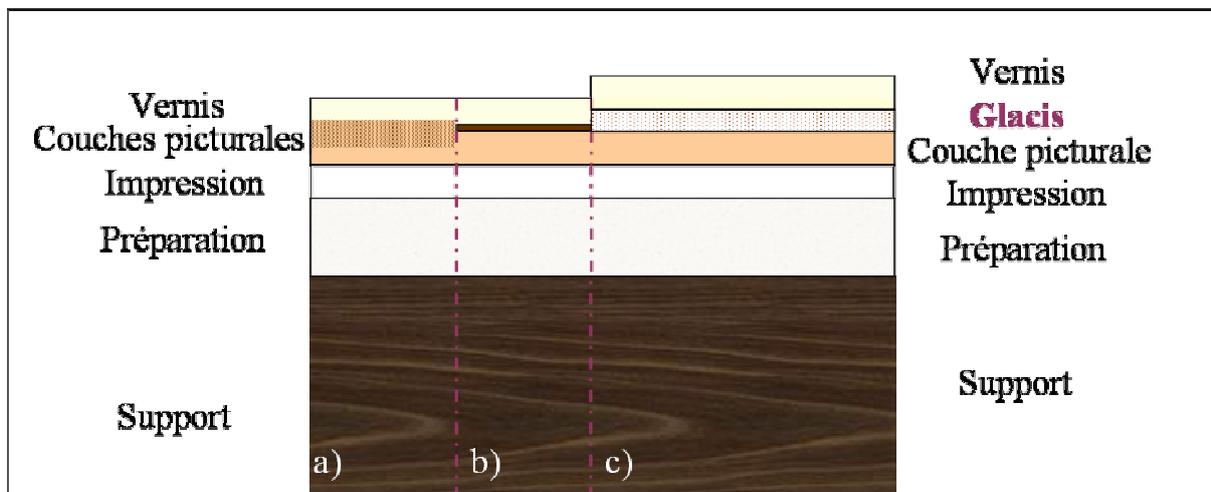


Figure 3 : Stratigraphie des couches picturales : cas des ombres des carnations.

Les ombres peuvent être obtenues par l'ajout : a) d'une couche picturale composée d'un mélange de pigments noirs, bruns et chairs ; b) d'une couche pigmentaire très fine ; c) de glacis sombres translucides.

De manière générale, les différentes couches sont définies comme suit :

- Le support consiste en un **panneau de bois**, dont l'usage est progressivement remplacé au cours du XVI^e siècle par l'usage de la toile, plus pratique à transporter. La nature du panneau de bois dépend essentiellement de leur disponibilité à l'endroit de la réalisation de l'œuvre (nous le verrons dans le cas de Léonard de Vinci).
- Appliquées directement sur le support, les **couches dites de préparation** sont celles qui le préparent à recevoir les couches picturales à proprement parler.

Chez les peintres italiens de la Renaissance, elles sont traditionnellement constituées d'un mélange de gypse et de colle de peau diluée dans l'eau : on parle alors de *gesso*. Dans le cas de l'école flamande, il s'agit plus d'un mélange de craie et de colle de peau. L'ensemble est généralement poncé afin d'obtenir une surface parfaitement lisse. On trouve souvent deux

types de *gesso* : le *gesso grosso*, traditionnellement composé d'anhydrite (CaSO_4), et le *gesso sottile*, d'épaisseur et de broyage plus fins, constitué de gypse ($\text{CaSO}_4, 2(\text{H}_2\text{O})$) [Cennini, XVe siècle, Chapitre CXVII].

- Un **dessin préparatoire** peut être effectué après application de la couche de préparation ou de celle d'impression.

Il peut s'agir d'un tracé à l'encre, à la craie, au sépia, à la sanguine, ou à base de matériaux carbonés ou de pigments au cuivre (ces deux derniers seront révélés par réflectographie infrarouge). L'artiste peut aussi reporter sur le panneau un carton préparatoire réalisé sur papier puis perforé (*spolvero*). Les contrastes et volumes sont parfois ébauchés par un système de hachures ou des lavis.

- **Les couches d'impression** constituent des couches intermédiaires entre les couches de préparation et les couches picturales et sont réparties uniformément sur la préparation en une ou deux couches.

Elles sont généralement composées de blanc de plomb broyé dans l'huile, mais il peut aussi s'agir d'une simple couche d'huile siccativée (c'est-à-dire dont la capacité de séchage a été améliorée, principalement par chauffage ou addition de plomb). Leur présence est presque systématique lorsque la peinture est à l'huile, car elles permettent d'éviter que la couche peinte ne soit absorbée par le gesso.

- **Les couches picturales** peuvent être plus ou moins nombreuses, plus ou moins épaisses, et plus ou moins opaques.

L'important est d'assurer une bonne accroche des couches picturales les unes sur les autres : le peintre essaye donc de travailler avec une proportion de liant croissante sachant qu'une partie est destinée à pénétrer dans la couche inférieure [Garcia, 1996].

Chez les primitifs italiens, les couches picturales possèdent toutes une certaine transparence si bien que la préparation blanche reste 'visible'. La synthèse des couleurs se produit par la superposition des glacis colorés. Dans le cas de Léonard, des glacis sont appliqués sur des couches opaques de peinture (Figure 3c).

- Enfin, un vernis, non pigmenté, a pour rôle de protéger une surface peinte en la rendant résistante aux frottements, à l'humidité, aux agents chimiques...

Au delà de son rôle protecteur, il modifie également l'apparence de la peinture. Il donne à la surface un aspect lisse, transparent et plus ou moins brillant.

I.2.2 Les glacis, historique et technique

I.2.2.a Définition critique des glacis

Nous avons vu que les glacis sont des fines couches translucides, principalement organiques contenant peu de pigment. Leur superposition permet de créer profondeur et volume. Il est important de souligner ici que la définition du glacis ne concerne pas la nature du liant ; cependant, bien que les glacis puissent être théoriquement obtenus avec n'importe quel liant, ils sont plus communément associés à la peinture à l'huile.

Une spécificité du glacis est d'être associé à un dessous opaque (contrairement au vitrail). En anglais, on notera l'existence de deux mots correspondant à la traduction de glacis : '*glaze*' et '*scumble*'. Le terme '*glaze*', d'après [Carr et Mark, 1992], correspond à une définition plus restreinte qui limite les glacis aux couches translucides contenant un pigment sombre, superposées ou appliquées sur une couche opaque de peinture plus claire. Le terme '*scumble*' est utilisé pour désigner les couches plus claires translucides appliquées sur une peinture opaque sombre (opalescence). Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux glacis permettant de modeler les ombres des visages : les glacis dont nous parlerons correspondent donc à la définition du terme '*glaze*'.

Il faut distinguer un glacis d'un lavis (couleur délayée dans l'eau) ou d'un frottis (très mince couche de peinture opaque qui sur un fond rugueux ne remplit pas les crêtes). D'autre part la différence essentielle avec les vernis réside dans la concentration pigmentaire, un vernis étant théoriquement (dans le cas des peintures) incolore. Ces distinctions permettent d'éviter des confusions lors de discussions avec les restaurateurs pour qui un glacis peut être une couche de peinture opaque mais dont l'épaisseur est si fine qu'elle laisse transparaître la couche sous-jacente.

Des photographies à la loupe binoculaire des carnations du tableau '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*' sont indiquées sur la Figure 4. Les ombres y sont obtenues essentiellement par l'emploi de glacis sombres. Au contraire, dans le cas de la Figure 5, l'ombre est obtenue par ajout d'une très fine couche de peinture. Ces deux types de modelé correspondent aux stratigraphies présentées Figure 3b (fine couche de peinture) et 3c (glacis). Une troisième possibilité est celle indiquée Figure 3a : l'ombre peut être obtenue par une couche pigmentaire épaisse contenant un mélange de pigments chairs et sombres.



Figure 4 : Détails de carnations à la loupe binoculaire: 'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant', glacis sombres : à gauche : œil de la Vierge, à droite : nez de Sainte Anne.

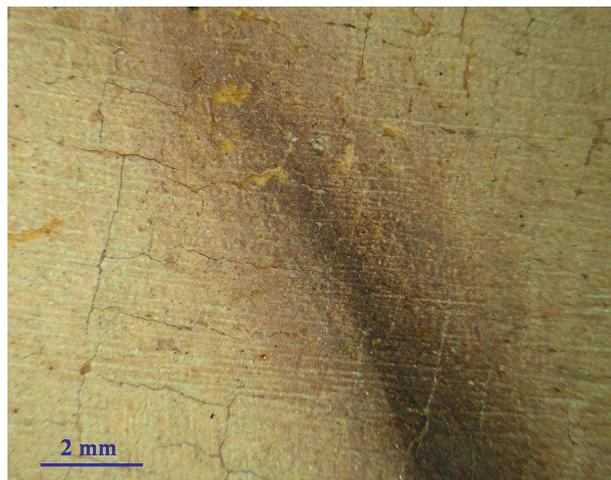


Figure 5 : Ombre entre l'annulaire et le majeur de la main droite, de Cléopâtre dans 'le Suicide de Cléopâtre' de Giampietrino.

I.2.2.b Origine et évolution des glacis

Les peintres du XVe siècle cherchent à rendre compte de la réalité. Les peintures doivent être 'miroirs du monde', comme le dira Lucas de Heere dans son Ode à Jean Van Eyck : « *Tout s'anime et paraît sortir du cadre. Ce sont des miroirs, oui des miroirs, et non point des peintures !* » [Mander, 1604] Les frères Van Eyck parviennent en effet les premiers à s'approcher de la réalité visuelle en utilisant les ressources de la modulation lumineuse par superposition de glacis colorés [Brazs, 2003]. D'après [Dunkerton, 1991], les premiers glacis sont en effet présents sur le '*polyptique de l'Agneau mystique*' d'Hubert et Jan Van Eyck. Les

modulations de couleurs des drapés rouges et verts du '*Portrait des époux Arnolfini*' sont uniquement dues à des variations d'épaisseurs des glacis colorés.

A la suite des frères Van Eyck, Roger Van der Weyden et de nombreux autres peintres flamands, utilisent cette technique des glacis. La structure stratifiée se simplifie ensuite d'une part par une réduction du nombre de couches de glacis, d'autre part par l'ajout plus important de blanc de plomb. En Italie, si l'utilisation d'un liant à l'huile se généralise à la fin du XVe siècle, l'adoption de l'usage des glacis varie d'une région à l'autre et d'un atelier à un autre. A Florence, les artistes semblent partagés : des peintres tels que Ghirlandaio et Filippino Lippi utilisent l'huile, souvent combinée à la tempera, mais rarement des glacis sauf pour des verts sombres, des rouges et parfois pour renforcer des ombres, au contraire de Léonard de Vinci qui sera « *le plus inventif de l'atelier de Verrocchio dans son utilisation de la peinture à l'huile* » [Dunkerton, 1991].

I.2.2.c Composition des glacis chez les primitifs flamands - Etudes antérieures

Peu d'analyse du liant utilisé dans des glacis n'a pu être trouvée concernant la peinture italienne. Dans l'ouvrage portant sur les œuvres de Masolino et Masaccio, des analyses chromatographiques et par spectroscopie infra rouge par transformée de Fourier ont été menées sur quelques prélèvements [Strehlke et Frosinini, 2002]. L'essentiel des œuvres analysées semble avoir été réalisée *a tempera*. De l'huile (de noix ou de lin) est cependant identifiée dans les chairs, mais aussi dans des glacis verts ou dans les couleurs sombres obtenues par glacis sur des feuilles d'or ou d'argent. Ce même type de résultats est obtenu par pour des œuvres de Botticelli : de l'huile est utilisée pour les zones les plus sombres et les glaçures finales dans des œuvres *a tempera* [Higgit et White, 2005]. Cependant ces différentes études ne s'attardent pas sur la composition des glacis et ne permettent donc pas de conclure de manière générale.

Il faut se tourner vers les analyses de liants chez les primitifs flamands pour avoir des informations plus complètes. De nombreuses études s'intéressent aux liants utilisés par les primitifs flamands, période de transition entre la technique *a tempera* et l'utilisation de l'huile [Coremans, 1952 ; Kirby, 1997 ; Kockaert, 1979].

Kirby et al., proposent en 1997 une synthèse sur la technique des Primitifs Flamands. Concernant les glacis, le liant est principalement de l'huile de lin (ou de noix, moins couramment), parfois préparée par chauffage, et avec, dans certains cas, addition de résine : des traces de résine de pin ont été trouvées de manière occasionnelle pour des glacis rouges ou verts [Kirby, 1997]. Les techniques utilisées permettant l'identification de ces composés ne sont pas précisées dans la publication.

Des tests microchimiques effectués par Coremans en 1952 sur des différentes couleurs d'un retable de Th. Bouts allaient dans ce même sens : ils décrivent le liant des couches inférieures par 'huile siccative' et celui des glacis par 'huile + x', 'x' désignant une substance soluble dans l'huile, présentant des propriétés proches d'une résine naturelle. L'objectif de cette addition de résine serait d'augmenter l'indice de réfraction pour s'approcher plus de celui des particules de vert-de-gris, ou des laques rouges, et ainsi augmenter la transparence et la richesse des glacis. Les auteurs insistent aussi sur le fait que, si l'on ne peut pas mettre en évidence la présence de diluants volatils, leur utilisation à cette époque est tout à fait envisageable (techniquement et historiquement).

Les pigments utilisés par les primitifs flamands forment une palette relativement restreinte.

L. Simonot, au cours de sa thèse au C2RMF portant sur la modélisation optique de l'effet visuel des glacis et vernis, s'est particulièrement intéressé aux glacis des primitifs flamands [Simonot, 2002]. Il définit les principaux pigments utilisés (Tableau 2) en proposant une séparation des couleurs entre peintures opaques et translucides. Cette classification est cependant à prendre avec précaution : plusieurs couleurs (lapis-lazuli, terre et ocre...) sont opaques ou translucides selon les mélanges et la proportion de liant.

Tableau 2 : Couleurs et pigments associés par les Primitifs Flamands, d'après [Simonot, 2002].

Couleur	Opaque	Translucide
Blanc	Blanc de plomb	
Noir	Calcination de végétaux ou d'os	
Bleu		Lapis-lazuli et / ou azurite
Rouge	Vermillon	Laque de garance
Violet		Azurite + laque rouge
Jaune	Oxyde de plomb et d'étain	
Vert		Résinate de cuivre
Brun	Terre et ocre	
Chairs	Blanc de plomb + vermillon, azurite, jaune de plomb et d'étain, noir, laque rouge	

Tous les pigments cités sont définis dans l'annexe 1.

I.3 Léonard de Vinci

Léonard, « *l'homme le plus inlassablement curieux de l'histoire* » d'après K. Clark [Clark, 1967], est en cela l'illustration du génie de son époque, inséparable de ses doutes et de ses tâtonnements. Il a marqué par l'extraordinaire diversité de ses travaux (des arts à l'astrologie, de la botanique à l'hydraulique...) mais aussi par sa difficulté à achever ce qu'il a commencé : « *en vérité, la théorie réside dans l'intelligence, mais la pratique est dans les mains, et c'est pour cela que Léonard de Vinci, suprêmement intelligent, ne se contentait jamais de ce qu'il faisait et qu'il acheva très peu de choses ; il en disait souvent la cause : sa main n'arrivait pas à la hauteur de son intelligence.* » [Serlio, 1551].

Des repères biographiques de la vie de Léonard sont présentés sur la Figure 6 et le Tableau 3. On pourra, pour plus de précision, se reporter aux nombreuses biographies de Léonard. Les plus anciennes relèvent souvent plus de l'imaginaire que du récit historique [Vasari, 1568], les plus récentes au contraire ([Clark, 1967 ; Nicholl, 2006 ; Chauveau, 2008]...) s'appuient sur des documents officiels de l'époque - contrats, ordre de paiement...-, des lettres personnelles, et surtout des nombreux carnets de la main de Léonard⁵. Malgré cet ensemble important de sources biographiques, il reste des zones d'ombre sur la datation exacte de certaines œuvres : la chronologie proposée reste parfois hypothétique.

⁵ Léonard y consigne à la fois ses comptes mais aussi ses pensées, projets, croquis... On compte aujourd'hui plus de 7000 pages, rédigées à partir de son premier séjour à Milan. Après sa mort, ces pages furent réunies en recueils, appelés *Codex*, aujourd'hui au nombre de 29.



Figure 6 : Frise indicative de la vie de Léonard de Vinci, œuvres analysées et lieu d'habitation.
Le positionnement des œuvres n'est pas exact puisque leur réalisation s'entremêle en réalité.

Tableau 3 : Repères chronologiques de la vie et des oeuvres de Léonard de Vinci, proposés d'après [Chauveau, 2008 ; Habert, 2007 ; Zöllner, 2007].

Dates		Œuvres
1452	Naissance à Vinci,	
1469	Apprenti dans l'atelier de Verrocchio	
1473-1475		<i>Annonciation</i> , Florence, Offices <i>Baptême du Christ</i> (avec Verrocchio), Florence, Offices
1478-1480		<i>Madone à l'œillet</i> , Munich, Pinacothèque <i>Madone Benoît</i> , Saint Pétersbourg, Ermitage <i>Ginevra Benci</i> , Washington, Gal. Nationale <i>Saint Jérôme</i> , Rome, Pinacothèque du Vatican <i>L'Adoration des Mages</i> , Florence, Offices
1480-1481		
1482	Départ pour Milan, au service de Ludovic de Sforza	
1483-1486		<i>La Vierge aux rochers</i> , Paris, Louvre
1490-1491	Voyage à Pavie	<i>Portrait d'un musicien</i> , Milan, bibliothèque Ambrosienne
1495 ?		<i>Dame de la cour de Milan</i> , Paris, Louvre
1495-1497		<i>La Cène</i> , Milan, Sainte Marie des Grâces <i>Sala delle Asse</i> , Milan, château Sforza
1498 ?		<i>Dame à l'hermine</i> , Cracovie, musée Czartoryski
1499-1500	Séjours à Mantoue et à Venise, Retour à Florence	<i>Portrait d'Isabelle d'Este</i> , Paris, Louvre (dessin)
1501		Exposition à Florence du carton de <i>Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant</i>
1502	Architecte-ingénieur de César Borgia, à Rome puis retour à Florence	
1503		Carton de la <i>Bataille d'Anghiari</i>
1504		<i>La Joconde</i> , Paris, Louvre
1506	Retour à Milan, au service de Charles d'Amboise ; aller-retours Milan/ Florence	
1513	à Rome avec Julien de Médicis	
1513-1516		<i>Saint Jean-Baptiste</i> , Paris, Louvre
1516	Départ pour la France	
1517	Installation au manoir de Cloux (nommé aujourd'hui le Clos Lucé)	
1519	Décès à Cloux	

I.3.1 L'oeuvre de Léonard de Vinci

I.3.1.a Un corpus restreint

« *Comment la peinture surpasse toute œuvre humaine, par les subtiles possibilités qu'elle recèle* » explique Léonard de Vinci (Manuscrit 2038, BNF) considérant la peinture comme le premier des arts parce qu'elle seule peut rendre compte de la nature [Chauveau, 2008]. Léonard s'attache à affiner sa technique afin de parvenir à une représentation la plus parfaite possible : « *La peinture la plus digne d'éloge est celle qui a le plus de ressemblances avec ce qu'elle imite.* » [Léonard de Vinci, édition Berger-Levrault, paragraphe 90]. En peinture (comme ailleurs), ce souci de perfection est à l'origine de l'extrême soin qu'il apporte à chacune de ses œuvres, et explique le peu d'œuvres laissées à la postérité :

- Dix œuvres uniquement sont attestées dans les documents et conservées :

Le '*Baptême du Christ*' de Verrocchio avec participation de Léonard (Florence, Offices), '*Ginevra Benci*' (Washington, National Gallery), '*l'Adoration des mages*' inachevée (Florence, Offices), les deux versions de la '*Vierge aux rochers*' (Paris, Louvre ; Londres, National Gallery, de Léonard et son atelier), la '*Cène*' (Milan, Sainte Marie des Grâces), le décor de la '*Salle delle Asse*' (Milan, château Sforza), la '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*' (Paris, Louvre), '*Mona Lisa*' (Paris, Louvre), le '*Saint Jean-Baptiste*' (Paris, Louvre).

- Certains tableaux ont été attestés mais ont désormais disparus, parfois connus par des copies ('*la Léda*' par exemple).
- D'autres ouvrages (sept environ), non signalés au XVI^e siècle sont admis couramment comme étant de Léonard :

L'*'Annonciation*' (Florence, Offices), le '*Portrait d'une dame de la cour de Milan (dite, à tort, la Belle Ferronnière)*' (Paris, Louvre), la '*Madone à l'œillet*' (Munich, Pinacothèque), la '*Madone Benoit*' (Saint Petersburg, Ermitage), '*Portrait d'un musicien*' (Milan, Ambrosienne), le '*Saint Jérôme*' inachevé (Rome, musée du Vatican), et la '*Dame à l'hermine*' (Cracovie, collection Czartoryski).

Parmi cet ensemble de dix huit œuvres, le Louvre en compte cinq, plus deux d'attribution discutée : le petit panneau de l'*'Annonciation*' auquel Léonard aurait participé dans l'atelier de Verrocchio, et le '*Saint Jean-Baptiste en Bacchus*' dont l'exécution revient sans doute à l'atelier de Léonard. C'est sur ce corpus que nous avons basé nos recherches grâce au partenariat avec le Département des peintures du musée du Louvre et le soutien de Mr Vincent Pomarède, Mr Vincent Delieuvin, Mr Jean Habert, et Mme Cécile Scaillièrez.

I.3.1.b Œuvres étudiées

Nous présentons ici le corpus d'œuvres de Léonard de Vinci (ou de son atelier) étudiées (Figure 7) : le sujet, la datation supposée, ainsi que parfois des notes issues des rapports rédigés par le C2RMF ou émanant des commissions de restauration. En 1952, le Louvre, inquiet de l'état des œuvres de Léonard, tient une commission internationale de restauration, occasion de discussion autour des œuvres et d'examens au laboratoire. Dans l'ensemble, ces œuvres n'ont pas subi d'importantes restaurations depuis le XIXe siècle au moins, mis à part quelques bichonnages et légers allègements de vernis.

D'autres œuvres, de l'école de Léonard ou simplement contemporaines ont permis des comparaisons mais ne seront pas présentées ici (en partie en raison du peu d'informations concernant leur historique).

Tableau 4 : Œuvres de Léonard de Vinci ou de son atelier, conservées au musée du Louvre et analysées dans le cadre de cette étude.

Œuvres	Datation début – fin	Format	Lieu	Support
Annonciation	Vers 1478 – 1485	16 x 60	Florence	Peuplier
Vierge aux rochers	1483 – 1484/1485	122 x 199	Milan	Transposé sur toile
Dame de la cour de Milan	Vers 1490 – 1495	45 x 63	Milan	Noyer
Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant	Vers 1502 – 1513	130 x 168	Florence - ?	Peuplier
La Joconde	1503 – 1506 et plus tard (1510 ?)	53 x 77	Florence- ?	Peuplier
Saint Jean-Baptiste	Vers 1513 – 1516	57 x 69	Rome ?	Merisier
Saint Jean-Baptiste en Bacchus	Vers 1513 – 1519	115 x 177	France ?	Transposé sur toile

Les dates indiquées sont celles du commencement et de la fin de réalisation, d'après l'ouvrage de référence [Zöllner, 2007].



Annonciation

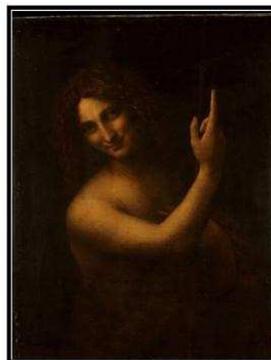
Dame de la cour de Milan, dite
jadis à tort Belle Ferronnière



Ste Anne, la Vierge, et l'Enfant



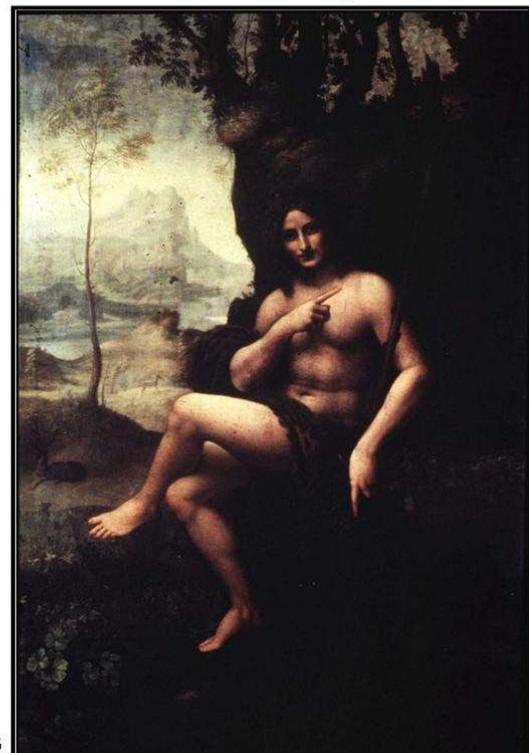
La Joconde



St Jean-Baptiste



La Vierge aux rochers



Bacchus

**Figure 7 : Tableaux de Léonard de Vinci ou de son atelier, à la même échelle (1 pour 13).
Œuvres conservées au musée du Louvre et analysées dans le cadre de cette étude.
Le petit panneau de l'Annonciation est présenté à une échelle plus lisible sur la Figure 8.**

L'Annonciation



Figure 8: Panneau de 'l'Annonciation', exposé à Paris, au Louvre (16 x 60 cm²).

Il s'agit d'un petit panneau qui constituait avec deux autres panneaux la prédelle d'un retable commandé à Andrea Verrocchio, le maître de Léonard, à la mort de l'évêque Donato de Médicis. Celui-ci est décédé en 1474 et il semble que le retable est bien avancé en 1478-1479. On peut donc le dater de la fin des années 1470.

Le sujet bien connu est celui de l'Annonciation par l'ange Gabriel à la Vierge. La douceur des traits de la Vierge et de l'Ange a marqué les esprits, ainsi que le velouté du drapé rouge du manteau de l'Ange. Certains y ont vu une œuvre de jeunesse de Léonard, d'autres celle d'un autre membre de l'atelier de Verrocchio ; ce qui expliquerait que le dessin soit moins précis que dans '*l'Annonciation*' des Offices. On considère aujourd'hui qu'il s'agirait plutôt d'une œuvre de Lorenzo di Credi avec une collaboration possible de Léonard pour les parties les plus travaillées (notamment dans les drapés).

Le panneau est assez abîmé mais « *les deux personnages sont les parties les mieux conservées et les moins restaurées* » [Goulinat, 1952], et pourront donc faire l'objet d'une étude des carnations limitée néanmoins par leur taille.

Portrait d'une dame de Milan, dite à tort 'la belle Ferronnière'

'*La dame de la cour de Milan*' dite à tort '*Belle Ferronnière*', du nom du bijou qu'elle porte sur le front, se nommait probablement Lucrezia Crivelli, dernière favorite connue de Ludovic le More, duc de Milan. Léonard aurait donc réalisé ce portrait durant son premier séjour à Milan, durant lequel il est au service de Ludovic le More, de 1482 à 1499. La nature du panneau de bois utilisé nous le confirme d'ailleurs : Léonard peint à Milan sur du noyer et à Florence sur du peuplier. La datation de cette œuvre reste cependant controversée. Les arguments historiques nous permettent d'établir qu'elle a été commandée et réalisée avant 1497, date de la mort de Béatrice d'Este, jeune épouse du duc, à partir de laquelle celui-ci se repent de ses nombreuses infidélités. Le tableau est ainsi souvent daté de 1496.

Cependant, certains spécialistes ne s'accordent pas sur cette datation, en partie à cause de la technique utilisée, et penchent pour une réalisation antérieure à celle de la Vierge aux Rochers (dont la datation est attestée par des documents). La commission de restauration des Léonard de Vinci (en 1952) a en effet souligné les différences d'aspect entre cette œuvre et les autres du Louvre, plus tardives : « rien de commun dans la technique de ce portrait avec les œuvres dont nous venons de parler ('*Joconde*', '*Sainte Anne, la Vierge, et l'Enfant Jésus*', '*Saint Jean-Baptiste*') » Nous verrons en effet que la comparaison des analyses effectuées par fluorescence X sur les visages des œuvres citées (chapitre 5), confirment l'existence de réelles différences techniques (notamment dans l'usage des glacis).

La Vierge aux rochers

Léonard s'écarte ici des images traditionnelles d'un groupe statique d'une Vierge à l'Enfant entourée d'anges, lui préférant la représentation d'une ancienne légende : la rencontre du Christ enfant avec le jeune Saint Jean-Baptiste, en plein désert.

Cette œuvre est en général datée de 1483 à 1486 grâce à certains documents. En 1483, un contrat, en vue de l'exécution d'un retable, est établi entre la Confraternité de l'Immaculée Conception de Milan et les peintres, Léonard de Vinci et les frères de Predis (probablement chargés de l'exécution de deux anges musiciens flanquant le panneau central et devant s'intégrer dans la structure en bois). En 1490, les peintres font part de leurs doléances car ils n'ont pas été payés pour leur ouvrage, désormais achevé : d'aspect inhabituel voire choquant, la '*Vierge aux rochers*' est refusée par la Confraternité qui l'a commandée. Ceux-ci demandent même l'exécution d'une autre œuvre, plus convenable.

C'est presque vingt ans plus tard que les peintres gagneront le procès qui les oppose à la Confraternité, procès arbitré par Ludovic le More. Pour toucher leur dû, ils doivent cependant refaire une autre *Vierge aux rochers*, qui serait celle exposée aujourd'hui à la National Gallery de Londres. La datation exacte de cette seconde Vierge aux Rochers n'est pas clairement attestée.

L'œuvre exposée au Louvre a été transposée de bois sur toile en 1806. On décrit ci-dessous la procédure de la transposition ; il s'agit d'une opération assez drastique qui a entraîné une «*fragilisation importante des couches picturales*» (note des conservateurs). On note l'utilisation d'enduit au blanc de plomb qui perturbera notablement nos analyses par fluorescence X. Il est précisé dans les rapports de restauration (au cours des XIX et XXe siècles), que l'on s'est abstenu d'intervenir sur les figures. En 1907, une régénération du

verniss fut opérée : «*La Vierge aux rochers et le Bacchus seront lavés à l'eau et passés à l'alcool pour rendre aux anciens vernis devenus opaques toute leur transparence* » (note manuscrite du conservateur). Il s'agit là d'une opération sans risque pour l'œuvre (lorsqu'elle est menée avec précaution) qui suscita cependant de nombreuses polémiques à l'époque.

Note sur la transposition :

La transposition, telle qu'elle est pratiquée au début du XIXe siècle, est décrite de la façon suivante :

Après avoir protégé la face de l'œuvre et fait reprendre au panneau sa forme initiale, « *le panneau, alors fortement maintenu, était aminci progressivement par le moyen de scies, de rabots (...) Le revers de la peinture, c'est-à-dire la préparation originale, mise alors à nu, était nettoyée, amincie, ou même supprimée, suivant son état, et enfin reconstituée par une nouvelle préparation à la céruse. Après une parfaite dessiccation, la peinture était enfin collée sur un nouveau support fait d'une gaze et de deux toiles et enfin repassée.* » [Emile-Male, 1962]

Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant

Là encore Léonard a surpris par la représentation qu'il donne d'un sujet assez courant à l'époque : à la fin du XVe siècle, le culte de Sainte Anne est fervent et les images pieuses réunissant Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant se multiplient (c'est en 1486 que le pape Sixte VI inscrivit la fête de Sainte Anne, mère de la Vierge Marie au calendrier) [Huser, 2008]. Cependant s'il n'innove pas dans le thème abordé, Léonard s'oppose à la hiérarchie et au statisme que présentait habituellement ce groupe. Sainte Anne tient la Vierge assise sur ses genoux mais l'Enfant n'est pas assis sur ses genoux ni tenu dans les bras de Marie : Il est à terre avec un agneau, symbole de sa passion future.

L'origine de cette œuvre fait l'objet de différentes hypothèses :

- la première, issue des récits de Vasari, est la commande d'un retable pour le couvent des Servites à Florence. Mais cela est peu probable (discordance sur le sujet, et la taille du panneau...) L'hypothèse d'une commande florentine reste cependant, Sainte Anne étant la protectrice de la ville.
- Il pourrait aussi s'agir d'une commande du roi de France Louis XII, qui vient de s'emparer du duché de Milan, où a séjourné Léonard. Celui-ci aurait souhaité honorer

sa femme, Anne de Bretagne (région où Sainte Anne est particulièrement vénérée), qui vient d'accoucher [Delieuvin, 2009].

Dans les deux cas, on date le début de sa réalisation en 1500 : Fra Pietro Novella décrit en avril 1501 une esquisse sur papier aujourd'hui disparue. Vasari relate que les florentins enthousiastes défilèrent pendant deux jours devant ce carton. Grâce aux différentes esquisses (dessin conservé à Venise, carton de Londres, dessins de Windsor...), on peut suivre l'évolution de son projet, et en particulier sa réflexion sur la composition du groupe de personnages. On pense aujourd'hui que le panneau du Louvre est la forme la plus aboutie de cette réflexion.

Il semble que Léonard ait conservé ce tableau jusqu'à sa mort. En 1517, le cardinal d'Aragon lui rend visite à Cloux, et consigne l'évènement dans son journal [Chauveau, 2008]. Il précise que Léonard lui a montré trois peintures « *toutes fort parfaites* » : le mystérieux portrait d'une « *certaine femme de Florence fait d'après la nature à la requête de Giuliano de Medici dit le Magnifique* », qui pourrait être la célèbre Mona Lisa ; un jeune Saint Jean-Baptiste ; et une Vierge à l'Enfant assis sur les genoux de Sainte Anne. Il est difficile de savoir pourquoi Léonard a emporté ces trois œuvres en France : n'ont-elles pas de commanditaires ? Les considère-t-il comme inachevées ? Léonard aurait donc travaillé à sa 'Sainte Anne' pendant plus de vingt ans. Ou, au contraire, s'agit-il de l'expression la plus aboutie de son art dont Léonard ne souhaite pas se séparer ?

La chronologie exacte des œuvres tardives de Léonard sera ainsi délicate à établir : si l'on estime leur date de commencement, leur réalisation a sans doute été entremêlée.

L'aspect de l'œuvre mais surtout son état de conservation ont amené les conservateurs à se poser la question d'une restauration : de nombreuses zones sont très abimées, y compris dans les visages. Afin de préparer une éventuelle restauration, l'œuvre est venue au laboratoire du C2RMF pour une étude approfondie en septembre 2008.

la Joconde

Point n'est besoin de décrire ce portrait dont la célébrité est désormais universelle. La renommée du sourire de l'épouse de Francesco del Giocondo, riche marchand de Florence, a commencé très tôt. Vasari rapporte ainsi : « *Il y avait un sourire narquois tellement agréable que c'était chose plus divine qu'humaine à voir, et elle était tenue pour une chose merveilleuse, sans différence d'avec la vie.* » [Vasari, 1568] Celui-ci situe approximativement la commande du portrait en 1503.

Un détail nous permettrait d'en dater sa commande légèrement plus tôt : cette jeune femme souriante porterait le *guarnello* des femmes enceintes et jeunes accouchées. Le tableau aurait donc été commencé en 1502 (à la naissance d'Andrea, fils de Francesco). C'est grâce à l'imagerie de cette œuvre, réalisée par le C2RMF courant 2004 lors de l'étude approfondie de l'œuvre que ce détail a pu être mis en évidence. Cette étude a donné lieu à une publication très complète : l'ensemble des analyses scientifiques y sont présentées [Mohen, 2006]. Nous nous appuyons à de nombreuses reprises sur ces résultats et les conclusions qui ont alors été obtenues.

Elle fait partie des trois œuvres vues chez Léonard à Cloux : de la même façon que pour la *Sainte Anne*, il n'est pas possible de donner une date de fin d'exécution. Commencé vers 1503-1504, elle dut être achevée vers 1513-1514 [Mohen, 2006]. On dit que Léonard travailla à l'exécution de *la Joconde* avec ferveur pendant trois ans au moins, de 1503 à 1506. Raphaël eut l'occasion de l'étudier (ou du moins un premier carton), à Florence, dès 1504 -1505 si l'on en juge le dessin conservé au Musée du Louvre. Vasari rapporte ensuite qu'après 4 ans d'effort, Léonard l'a abandonnée, inachevée.

Concernant l'état de conservation du tableau, la commission de restauration réunie en 1952 estime que « *parmi les tableaux de Léonard que possède le musée du Louvre, il est le mieux conservé* », et il semble que ce soit encore le cas aujourd'hui.

Saint Jean-Baptiste

Ce prophète y est représenté tenant une croix et désignant le ciel de sa main droite, le tout dans des tonalités presque uniformes. L'interprétation de ce personnage est cependant assez ambiguë et détonne par rapport aux représentations usuelles de celui qui est décrit dans la Bible comme un prophète ascétique, vivant dans le désert, et *se nourrissant de sauterelles et de miel sauvage*. Le sujet semble plutôt un prétexte à la représentation d'une perfection presque androgyne, plutôt qu'une œuvre portant à la dévotion du saint.

La datation de ce panneau est assez approximative. En raison du dépouillement de la palette et de l'extrême maîtrise technique qu'il révèle, il est assez probable qu'il s'agisse d'une des dernières réalisations de Léonard. Le début de sa réalisation est approximativement daté de 1513. Il est difficile cependant de savoir si l'œuvre vue à Cloux par le cardinal est celle-ci ou un autre Saint Jean-Baptiste.

Le tableau semble en bon état de conservation, d'après les différents rapports et constats d'état. Un épais vernis jauni en altère cependant la lisibilité et de nombreuses craquelures prématurées dues à des problèmes de séchage de la couche picturale sont visibles, particulièrement dans les cheveux.

Saint Jean-Baptiste en Bacchus

L'œuvre est au départ désignée dans l'inventaire comme '*Saint Jean-Baptiste dans le désert*'. Dans le catalogue Paillet, paru en 1695, ces mots sont ensuite barrés et remplacés par '*Bacchus dans un paysage*'. « *Ce prétendu « Bacchus » est né « Saint Jean-Baptiste » selon Léonard (...) Heureusement l'esprit de Léonard est indestructible et demeure, dans ses œuvres les plus maltraitées par les méfaits de l'inconsciente ignorance, un message prodigieux* » nous rapporte le restaurateur G. Zezzos en 1950. On suppose que la transformation de Saint Jean-Baptiste en Bacchus a eu lieu entre 1695 et 1702. L'addition d'une peau de panthère, d'une couronne de ramures dans les cheveux, et le changement de la croix en un simple bâton ont permis cette métamorphose.

L'œuvre a ensuite été transposée de bois sur toile, probablement en 1794, et l'enduit utilisé est à la céruse, de la même façon que pour la '*Vierge aux Rochers*'. Les différents rapports nous indiquent ensuite différentes restaurations et un rentoilage en 1826. En 1947, un allègement du vernis est réalisé afin d'atteindre les repeints les plus récents. Les repeints plus anciens, incorporés à la matière originale, sont conservés.

L'origine et la datation de cette œuvre sont assez incertaines. S'agit-il d'une œuvre de vieillesse de Léonard ou provenant de son école ? On estime aujourd'hui qu'il s'agirait plutôt d'une exécution de son atelier, datée de 1513-1519. Il peut là aussi s'agir de l'œuvre vue à Cloux par le Cardinal.

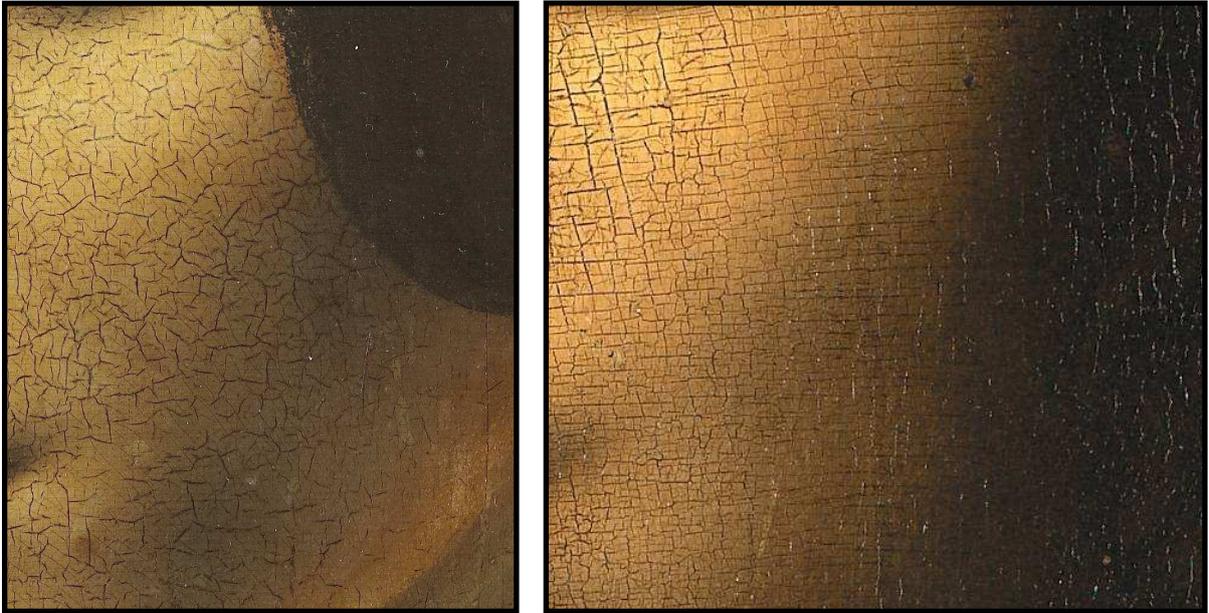


Figure 9: Détail du visage de a) *'Dame de la Cour de Milan, dite à tort, la Belle Ferronnière'* et b) *'La Joconde'*.

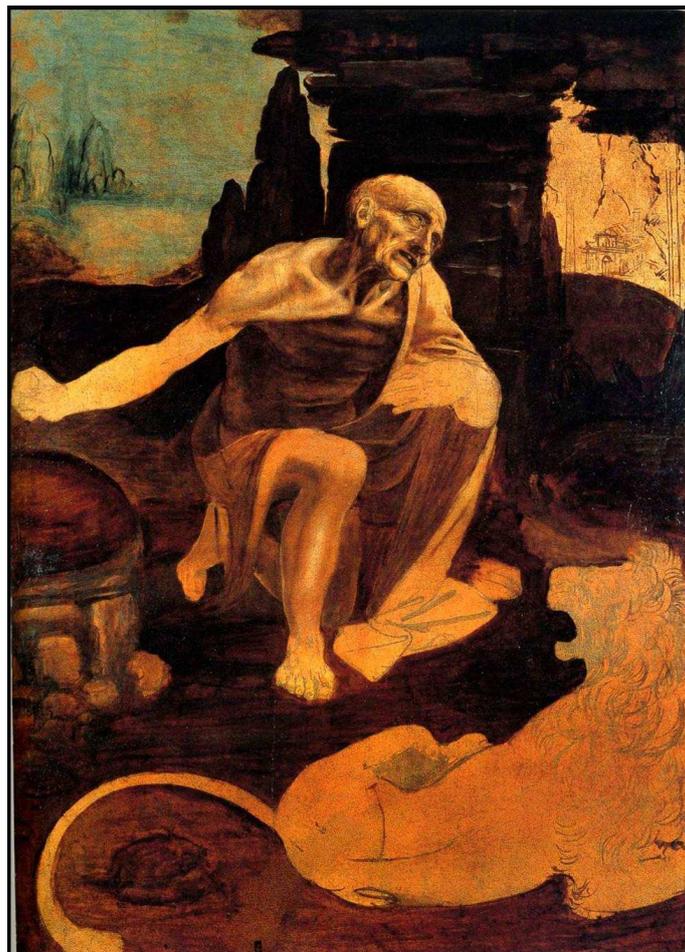


Figure 10 : *'Saint Jérôme'*, Rome, Pinacothèque du Vatican, vers 1482 (103 x 75 cm²). Œuvre inachevée qui laisse apparaître le travail d'esquisse en sous-couches.

I.3.2 La technique originale de Léonard de Vinci

I.3.2.a Significations du terme *sfumato*

La technique de Léonard est souvent désignée sous le nom de *sfumato*, dont on trouve la définition suivante dans le Dictionnaire des termes techniques 'l'atelier du peintre et l'art de la peinture' [Laclotte, 1990] :

« Terme emprunté à l'italien depuis le XVIIe siècle, désigne un modelé vaporeux, un contour atténué : « manière de noyer les contours dans une vapeur légère » (Diderot). Utilisé surtout à la fin du XVe et au XVIe siècle par les Italiens, notamment Léonard de Vinci, le Corrège, Andrea del Sarto, et au XIXe siècle par des peintres comme Prud'hon.

C'est avant tout une conception de la lumière considérée comme un phénomène optique qui modifie la couleur, le contour des objets et l'espace qui les environne (...). C'est une façon de suggérer le relief et les différentes profondeurs (...) en tenant compte des principes de la perspective aérienne. (...) La fluidité recherchée de l'atmosphère est techniquement rendue par des passages subtils obtenus grâce à des lavis successifs et des glacis. »

Il existe diverses interprétations quant à la signification du terme *sfumato*. Cette définition lui donne un sens très général, désignant à la fois un effet et un ensemble de moyens techniques utilisés pour y parvenir. Elle évoque ainsi l'utilisation de la perspective ainsi que l'usage d'une certaine matière avec l'emploi de glacis successifs.

Nous définirons dans un premier temps, le terme *sfumato* en tant qu'effet obtenu par Léonard, puis en tant que technique picturale, sans nous attacher à la représentation de la perspective chez Léonard.

Ce terme renvoie tout d'abord à l'effet obtenu par Léonard de Vinci appliquant les conseils donnés, un siècle plus tôt par Cennino d'Andrea Cennini et concernant la pratique de l'aquarelle [Cennini, XVe siècle, Chapitre XXXI]:

« **Quand tu veux acquérir la pratique des ombres, prends un pinceau doux, et avec de l'encre délayée dans un godet, ébauche avec ledit pinceau, par hachures, le mouvement des plis principaux et ensuite fonds les ombres de ces plis en observant leurs mouvements. (...) Sache ce qui t'arrivera, si ton aquarelle est peu tentée et que tu sois revenu avec tes ombres souvent, sans hâte et avec amour, elles seront fondues comme une fumée. »**

Toute la recherche de Léonard tend vers cet effet : estomper les contours, fondre les ombres comme une fumée, et par là même rendre compte de la profondeur et du volume d'un visage, ou d'un paysage lointain... Cet effet est bien celui obtenu sur le visage de 'la Joconde'

(Figure 9b), pour laquelle on ne peut distinguer l'ombre du visage du commencement des cheveux. Au contraire, sur le visage de la 'Dame de la Cour de Milan' (Figure 9a), la limite des cheveux est très nettement marquée ; il s'agit d'une œuvre antérieure de Léonard pour laquelle l'effet de *sfumato* n'est pas encore réellement atteint.

La technique du *sfumato* correspond aux moyens mis en œuvre pour obtenir cet effet. A. Chastel le définit d'ailleurs comme « *une solution technique : il (le sfumato) fait saillir les formes, sans recourir à la brutalité des contours et à l'accentuation du relief ; il leur prête une qualité lisse et continue* » [Chastel, 1959].

Léonard de Vinci développe un certain nombre des principes lui permettant de parvenir à une meilleure représentation de la réalité dans son 'Traité de la Peinture', sur lequel nous nous appuyerons dans notre étude. Il y recommande ainsi: « *Evite les profils ou contours nets des objets.(...) ne sépare pas par un trait foncé ta figure de son champ* » (paragraphe 83), cependant il est peu précis sur les moyens permettant d'y parvenir.

D'après [Dunkerton, 1999], la notion même de *sfumato* inclue différents aspects de la technique de Léonard :

- Le travail d'esquisse en sous-couches finement modulées.

Léonard modèle les formes par des tons monochromes, noirs, marrons, gris avant l'application des autres couleurs, tel qu'on peut l'observer sur les œuvres inachevées telles que la 'Scapigliata' de Parme, le 'Saint Jérôme' (Figure 10), 'l'Adoration des Mages', et les parties inachevées de la 'Vierge aux Rochers' de Londres.

- La modulation des clairs, et les effets d'opalescence obtenus par la pose d'une couche translucide claire sur une couche plus foncée,
- La modulation des ombres par une série de fines couches de glacis sombres.

Lomazzo, le premier, en décrit l'emploi par Léonard en 1590 : « *Le coloris de Leonard, a servi la grandeur de sa conception et il l'a pleinement réalisée, (...) répartissant avec variété les ombres et les clairs comme par des couches de voiles superposés.*» [Lomazzo, 1590].

Contrairement à Michel Ange, qui applique des tons pré-mixés à la manière de la tempera ou de la fresque, Léonard exploite en effet complètement cette possibilité de modeler par application de couches successives.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à la réalisation de ces glacis, éléments essentiels de la technique de *sfumato* à tel point que la notion même de *sfumato* renvoie parfois uniquement, dans une vision plus restreinte, à l'usage des glacis par Léonard, [Mohen, 2006].

Un dernier point à souligner de la technique de Léonard est la liberté dont il fait preuve dans l'application de la peinture : sa volonté d'adoucir les transitions l'amène à utiliser ses doigts, dans ses œuvres les plus anciennes du moins. Ses empreintes sont ainsi visibles dans la '*Ginevra de Benci*' et la '*Dame à l'hermine*' [Brachert, 1969 ; Bull, 1992].

J. Franck (peintre et expert de cette question qui a longuement tenté de cerner la technique de Léonard en la reproduisant lui-même) définit le *sfumato* comme l'ensemble des moyens picturaux qui permettent :

- une représentation scientifiquement juste de la forme dans l'espace ;
- de défier le paradoxe de la représentation tridimensionnelle sur une surface.

Les moyens techniques utilisés sont, toujours d'après J. Franck, le clair-obscur (éclairage approprié à la mise en valeur du volume), et la liaison des surfaces de l'ombre à la lumière. Il propose la technique du 'micro-divisionnisme', détaillée dans l'encart page suivante, qui permet d'adoucir les transitions [Franck, 2007].

Les six étapes simplifiées du *sfumato* [Franck, 2007]

Processus d'exécution : exemple de l'œil gauche de *La Joconde*

A : Panneau de peuplier

B : Panneau de peuplier recouvert d'une préparation composée de gypse et de colle animale (*gesso*)

C :

- Tracé sommaire au pinceau
- Application de l'*imprimitura*, mince couche colorée qui laisse transparaître le dessin initial de l'œil.

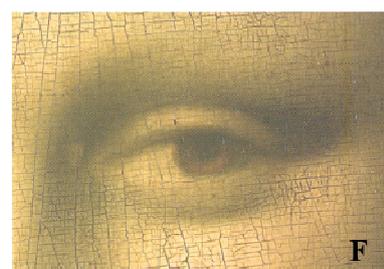
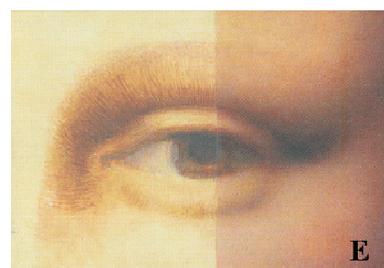
D : Mise en place des ombres et valeurs intermédiaires : utilisation de terre de Sienne, très diluée (ébauche). La couche claire sous-jacente, indique par contraste les zones éclairées.

E :

- Fines hachures tracées avec la pointe du pinceau pour souligner ombres et valeurs intermédiaires,
- Mince voile translucide (= glacis), de tonalité accordée à celle de la zone à recouvrir.
- Touches très fines (= micro-divisionisme) afin de recouvrir les interstices clairs entre les hachures, trop visibles à travers le voile.

Processus répété jusqu'à obtention de F.

F : Rendu final : aucune empreinte laissée par le pinceau ne permet de discerner la technique utilisée.



I.3.2.b Apport des études scientifiques

Malgré la somme importante d'écrits de Léonard, celui-ci ne nous laisse que peu d'informations sur les matériaux utilisés, mais aussi sur la préparation et l'application de la peinture. Dans son 'Traité de la Peinture', le chapitre s'y rapportant intitulé « *l'atelier du peintre* » par A.Chastel, compte uniquement 10 paragraphes par rapport au 350 qui constituent l'ensemble du Traité. Pour pallier ce manque d'informations, un certain nombre d'études scientifiques des œuvres de Léonard ont été menées par les différents laboratoires

d'analyse du patrimoine, à travers le monde. Il est donc important de faire le point sur ces études et les informations apportées, à la fois sur les matériaux utilisés et sur l'usage des glacis.

Les pigments

Les pigments utilisés sont bien connus car facilement identifiables, pour la plupart, par diverses techniques pouvant être réalisées *in-situ* (fluorescence des rayons X, diffraction X, ou spectroscopie Raman) [Mohen, 2006]. On présente dans le Tableau 5 la palette de pigments utilisée dans le cas de '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*', palette assez restreinte avec un emploi important de lapis et de terres. D'après des rapports d'étude du C2RMF, '*La Vierge aux Rochers*', et '*La Joconde*' présentent globalement la même palette de pigments, en y ajoutant l'azurite, et le jaune de plomb et d'étain.

Tableau 5 : Palette de couleurs de '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*', [Eveno, 2008]

Couleur	Pigments
Blanc	Gypse (préparation) Cérusite – Hydrocérusite
Bleu	Lapis-lazuli (ciel, manteau)
Vert	Acétate de cuivre (arbre)
Rouge	Vermillon (carnation) Terres / Hématite (carnation) Laque rouge (vêtement)
Beige	Terres
Brun	Terre d'ombre
Noir	Noir de carbone, Noir d'os

Ces pigments sont aussi les plus utilisés par les primitifs flamands (d'après le Tableau 2). Il s'agit des pigments disponibles à l'époque. Dans le cas du '*Saint Jean-Baptiste*', presque monochrome, on en retrouve uniquement certains : la palette est moins diversifiée. On note de plus, pour ce tableau ainsi que sur les ombres du visage de Mona Lisa, la présence d'une terre d'ombre riche ou enrichie en manganèse.

La composition des couches picturales opaques des carnations est courante à cette époque : du vermillon, du blanc de plomb, et des terres. Léonard précise d'ailleurs dans son '*Traité de la Peinture*' : « *La carnation se fera de blanc, de lacque, et de macicot : la teinte de l'ombre sera composée de noir et de terre d'ombre, ou d'un peu de lacque se vous vouley avec de la pierre noire* (édition Roland Fréart de Chambray, 1890). Le terme terre d'ombre, traduit de

l'italien '*majorica*' (édition Raphaël Trichet du Fresne, 1651) ne se retrouve pas dans la version d'A. Chastel : “ *l'ombre de noir, de rouge et d'un peu de laque ou si tu veux de la sanguine dure.*” (édition Berger-Levrault, 1987, paragraphe 304)

Les liants et solvants utilisés

Le liant de broyage utilisé est essentiellement l'huile, principalement de noix ou de lin :

Au C2RMF, des tests microchimiques réalisés sur des prélèvements provenant de '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*' ont indiqué la présence d'huile dans les couches picturales. Pour la couche d'impression, il s'agirait plutôt de protéines (colle ou œuf) émulsionnées dans une matrice huileuse [Mohen, 2006, p60].

L'analyse de prélèvements de la '*Vierge aux Rochers*', exposée à la National Gallery de Londres, révèle aussi l'utilisation d'huile comme liant. Des analyses plus approfondies de l'ange de l'un des panneaux du même retable indiqueraient de l'huile de noix [Dunkerton, 1999]. Il n'est cependant pas précisé la nature de ces analyses. A cette date, on peut supposer qu'il s'agit d'analyses chromatographiques en phase gazeuse ; la détermination de la nature de l'huile est alors basée sur le rapport des acides gras palmitique et stéarique. Cette méthode ayant été mise en doute depuis [Van den Berg, 2002], ces résultats sont à prendre avec précaution.

Enfin des prélèvements effectués sur la '*Madone à l'œillet*', conservée à la Pinacothèque de Munich, indique que Léonard a utilisé huiles de lin et de noix, avec parfois ajout d'un peu de colle ou d'œuf. Là encore cependant, la nature des analyses ne nous est pas connue.

Aucune de ces analyses n'a pu être réalisée sur des prélèvements d'œuvres de Léonard comportant des glacis, la nature exacte du liant utilisé est donc mal connue (nous nous y intéresserons à travers les recettes au chapitre 2).

Concernant les solvants, de par leur caractère volatil, il n'est pas possible de les analyser aujourd'hui. D'après [Dunkerton, 1999], le naphte ou l'essence de lavande ont pu être utilisés pour diluer la peinture lors de la réalisation de la '*Vierge aux Rochers*' de Londres. Il pourrait aussi s'agir d'essence de térébenthine dont Léonard conseille l'emploi dans ses écrits : « *Pour faire de l'huile bonne pour la peinture : une part d'huile et une part de térébenthine une fois distillée, et encore une de térébenthine deux fois distillée.* » [Léonard de Vinci, éditions Berger-Levrault, paragraphe 298]. L'anecdote suivante, rapportée par Vasari, est souvent citée comme argument de l'utilisation d'essence par Léonard : « *On raconte que le pape Léon X lui ayant commandé une œuvre, il commença immédiatement la distillation d'huiles et*

d'herbes pour le vernis. Et le pape s'écria : « Hélas ! En voila un qui n'aboutira à rien ; il pense au terme de l'ouvrage avant de l'avoir commencé. » [Vasari, 1568, Livre 5]

Etude de la technique : mise en évidence de glacis

La majorité des études sur la technique de Léonard mentionnant l'utilisation des glacis est basée sur l'observation des œuvres, à l'œil nu ou à la loupe binoculaire (différents rapports d'étude du C2RMF, [Brachert, 1969 ; Bull, 1992 ; Dunkerton, 1999]...). La présence de glacis est parfois décelable pour le spécialiste mais reste hypothétique dans certains cas. La comparaison des Figure 4 et Figure 5 a montré qu'il est difficile de différencier une couche de peinture très fine d'un glacis à proprement parler ; d'où l'intérêt de développer des techniques d'analyse permettant de mettre en évidence cet emploi de glacis.

Lionel Simonot s'est intéressé au cours de sa thèse (encadrée par Mady Elias et Michel Menu) à la modélisation des phénomènes optiques mis en jeu par la superposition de glacis colorés [Simonot, 2002]. Grâce à ses travaux, et à sa suite, ceux de Guillaume Dupuis, l'effet des glacis dans le cas de '*la Joconde*' a pu être étudié [Elias, 2008 ; Mohen, 2006]. Au contraire, une étude similaire en cours de réalisation pour la '*Dame à l'hermine*' ne permettrait pas de conclure à l'utilisation de glacis (Mady Elias, communication personnelle, 2009).

Le traitement des spectres de fluorescence X, d'après une procédure développée dans le cadre de cette thèse, permet non seulement de confirmer l'emploi de glacis, mais aussi d'en déterminer les épaisseurs et la composition pigmentaire (chapitres 6).

I.3.3 L'influence de Léonard

La peinture de Léonard a influencé de nombreux artistes de manière directe ou indirecte. On pourra se référer à [Keith et Roy, 1996] qui met en évidence l'influence de Léonard chez ses suivants. Certaines œuvres, présentées Figure 11, d'artistes proches ou simplement contemporains du maître, seront aussi analysées dans le cadre de cette étude en vue d'une comparaison avec les œuvres de Léonard.



Ste Famille avec Ste Elisabeth,
St Joachim et le petit St Jean,
Marco d'Oggiono

Petite Ste Famille,
Raphael



La Belle Ferronnière,
Ecole de Léonard



Le suicide de Cléopâtre,
Giampietrino

Figure 11 : Tableaux d'artistes proches ou contemporains de Léonard, à la même échelle (1 pour 7,5).

Œuvres conservées au musée du Louvre et analysées dans le cadre de cette étude.

Lors de son premier séjour à Milan, Léonard attire autour de lui des artistes tels que Francesco Melzi, Cesare da Sesto, Marco d'Oggiono, Giampietrino, Salaino, Boltraffio et beaucoup d'autres... Leurs œuvres mettent en lumière une pluralité de personnalités désormais bien identifiées pour la plupart.

Léonard a adopté dans son atelier milanais le système de collaboration qu'il a expérimenté dans l'atelier florentin de son maître Verrocchio. Cependant, contrairement aux élèves de Verrocchio qui, tout en s'adaptant au style du maître, ont développé leur propre technique et se sont fait connaître par eux mêmes (Boticelli, Ghirlandaio, le Pérugin), ceux de Léonard au contraire semblent demeurer sous l'emprise de leur maître et s'imprègnent de son style à tel point qu'on les appelle les '*léonardesques*'. Il semble que Léonard les ait pourtant mis en garde dans son 'Traité de la Peinture' : « *les choses naturelles s'offrent avec tant d'abondance qu'il vaut mieux avoir recours à elles plutôt qu'aux maîtres qui lui doivent tout.* » S'ils cherchent tous à reproduire l'aspect obtenu par Léonard, sa technique et la précision de l'exécution est rarement conservée.

Des peintres, n'ayant pas été directement élèves de Léonard, auront plus de facilité à s'approprier certains aspects de sa technique. C'est le cas de Raphaël, qui s'inspira de Léonard, mais aussi de Michel Ange, Fra Bartolommeo, Bernardino di Betto...

I.4 Conclusion

Cette bibliographie nous a permis de préciser le cadre de cette étude, les œuvres qui ont pu être analysées, ainsi que différents aspects qui font la spécificité de la technique de Léonard. Elle montre que de nombreuses questions subsistent sur la réalisation des œuvres, la nature des matériaux utilisés, ou leur chronologie. La notion même de *sfumato* évolue encore aujourd'hui.

Nous avons évoqué la nécessité de restauration de certaines œuvres ; ces projets impliquent une recherche approfondie autour de ces questions afin d'aider le restaurateur à travailler au mieux. Ainsi, outre la volonté de progresser dans la connaissance de cette technique qui a permis des œuvres telles que '*La Joconde*', il s'agit aussi d'aider à préserver au mieux ces œuvres.

L'une des interrogations concerne la nature exacte du liant des glacis. Nous avons vu le rôle essentiel des glacis dans la réalisation des ombres, mais aussi le peu d'informations disponibles sur la nature exacte de ceux-ci... Nous allons au chapitre suivant explorer les recettes possibles de glacis, et en étudier les propriétés.

Chapitre II

Les recettes de glacis : Reconstitutions et caractérisation chimique

Résumé

Pour pallier notre manque de connaissance concernant la composition exacte des glacis, nous avons cherché à rassembler **l'ensemble des sources** à notre disposition : traités de peinture anciens, ouvrages plus récents à la recherche des secrets des grands maîtres et formulations modernes. Un certain nombre **d'hypothèses peuvent alors être faites quant à la nature du liant** des glacis : de l'huile seule qui a pu être chauffée en présence d'un oxyde métallique siccatif (oxyde de plomb), ou des mélanges d'huiles avec ajout d'essence ou de résine.

Nous avons alors reconstitué ces recettes pour en étudier les propriétés. **La nature chimique** des différents composés ainsi que celle des mélanges obtenus est précisée par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier. Le chauffage des huiles en présence d'oxyde de plomb donne lieu à la formation de carboxylates de plomb, par saponification. Suivant le procédé choisi (avec ou sans ajout d'eau pendant le chauffage), le taux de saponification atteint, mais aussi l'organisation des chaînes grasses sera différente. Ces modifications chimiques entraînent des différences d'aspect à l'œil nu, mais aussi de texture des mélanges obtenus.

II.1 Choix des sources et des recettes

La première source d'informations concernant les pratiques et matériaux utilisés pour la préparation des glacis, participant au *sfumato* de Léonard, est l'ensemble des recettes, traités anciens, livres de conseils pour artistes... On s'aperçoit bien vite en les consultant qu'il existe de multiples recettes de glacis différentes par leur composition, et le rendu final qu'elles permettent d'obtenir.

Nous présentons dans un premier temps l'ensemble des sources à notre disposition qui présentent parfois des difficultés d'interprétation. A partir de ces sources, nous proposons plusieurs hypothèses quant à la nature du liant utilisé pour les glacis.

II.1.1 Sources exploitées et difficultés rencontrées

La reconstitution de ces recettes n'a pu être réalisée qu'après une étude approfondie des différents traités et ouvrages du XIIe au XXe siècle. Trois types de documents ont été utilisés :

- Les traités de peinture et livres de recettes anciens (datés entre le XIIe et le XVIIe siècle).

Des indications sur les modes de préparation des couleurs, pigments et liants y sont présentées. Cependant, elles se révèlent parfois peu accessibles pour quatre raisons :

- (1) Une difficulté est liée au choix des recettes : trouver celle appropriée au but recherché. Tout d'abord, les traités anciens n'étaient pas spécialisés dans une technique ou même un art spécifique : le traité du moine Théophile par exemple regroupe la peinture, le travail du verre et du métal mais aussi divers conseils annexes (vernir les portes, par exemple...). D'autre part, aucune indication spécifique concernant une application en glacis n'a pu être définie. Nous avons donc regroupé les recettes de préparation des liants et vernis de manière générale.
- (2) Ces sources sont parfois imprécises : les quantités ou même la nature exacte des matériaux manquent souvent.
- (3) Nous nous heurtons à des problèmes de terminologie qui a pu être considérablement modifiée au cours du temps. Suivant la localisation géographique ou l'époque, un même ingrédient pouvait avoir plusieurs synonymes. Par exemple, dans le traité de Filippo Buonanni, '*Trattato sopra la vernice*', la sandaraque est appelée par son nom usuel italien *sandaracca* mais aussi *gomma persianna*, *ambra orientale* et *mastiche persianna*, ce qui peut entraîner certaines confusions avec d'autres résines, l'ambre ou le mastic. Il faut prendre en

compte d'éventuels problèmes de copie, et la traduction a pu être faite par des personnes plus ou moins compétentes en la matière...

(4) Certaines recettes ont été tenues secrètes pour protéger les savoir-faire des ateliers, ou des additions ont été faites ultérieurement sur certaines.

D'après Max Doerner, seuls restent comme sources de confiance utiles pour le peintre, les traités de Théophile, Cennini, et de Mayerne (Figure 12), datant respectivement des XIIIe, XVe et XVIIe siècles [Doerner, 1949].

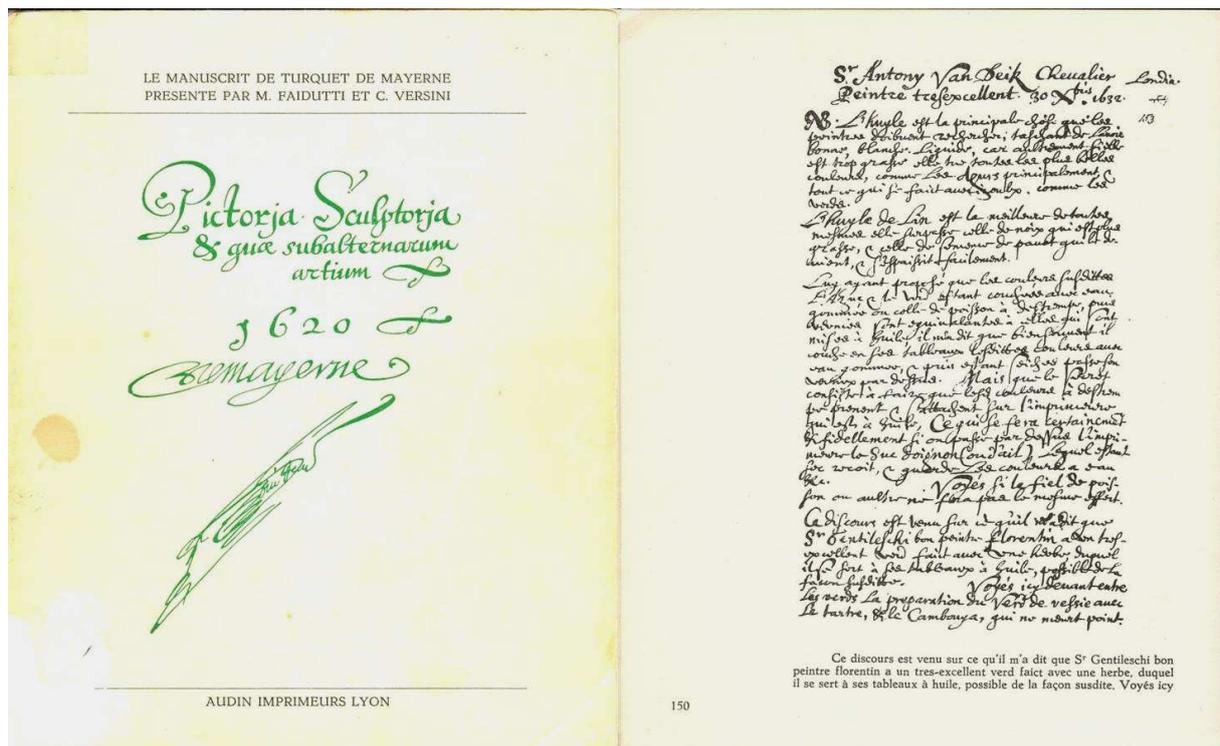


Figure 12 : Extrait du manuscrit de Théodore Turquet de Mayerne « *Pictoria Sculptura et quae subalternum artium* », 1620.

- Les traités plus récents du XIXe siècle, et début du XXe dont les auteurs sont à la recherche 'des secrets des maîtres anciens', proposent souvent une explication et une synthèse des traités anciens.

Mieux organisés, ils permettent d'accéder à des recettes plus facilement. Les recettes sont précises et plus faciles à reconstituer. Cependant, elles sont à prendre là aussi avec précaution, puisque leurs auteurs ont été confrontés aux différents problèmes liés aux traités anciens et ont pu commettre des erreurs dans l'interprétation ou la traduction de ces textes. De plus, l'auteur cherche bien souvent à défendre un certain point de vue et son interprétation des textes vient soutenir sa thèse. Ainsi, on trouve parfois des interprétations différentes à partir de sources communes. A.P. Laurie [Laurie, 1910] par exemple, en 1910, s'appuie sur les

mêmes textes que C. Eastlake 50 ans plus tôt, mais en nuance les conclusions, voire soutient une thèse opposée. Eastlake en effet tente de démontrer la nécessité d'ajouter des vernis dans la préparation des glacis [Eastlake, 1847], tandis que Laurie montre au contraire qu'une telle pratique n'est pas nécessaire. Max Doerner qualifie les ouvrages les plus récents de « *moins dignes de confiance* » car ils « *proposent très souvent de longues et douteuses dissertations esthétiques au lieu de conseils pratiques* » [Doerner, 1949].

Parmi ces ouvrages nous nous sommes appuyés plus particulièrement sur les hypothèses de Jacques Maroger, directeur du laboratoire associé au Louvre dans les années 30, concernant l'évolution des liants de Van Eyck à Rubens et Velázquez [Maroger, 1986]. L'ouvrage de Mary P. Merrifield nous a aussi été particulièrement utile : celui-ci regroupe le texte original ainsi que sa traduction anglaise de manuscrits du XIIIe au XVIIe siècle [Merrifield, 1849].

- Enfin, les **formulations de l'industrie moderne** de peinture artistique et les **pratiques des copistes et artistes contemporains** constituent une troisième source d'informations.

Ces derniers cherchent souvent à s'inspirer des grands maîtres mais ont, eux, expérimenté les recettes ! Ils ajustent leur formulation en fonction des propriétés qu'ils souhaitent obtenir, utilisant rarement d'ailleurs les formulations industrielles plus complexes (même si inspirés des recettes anciennes et vendus en tant que tels).

Ces différentes sources se complètent et s'éclairent mutuellement. Ainsi c'est en regardant un peintre préparer et appliquer un glacis que l'on comprend la distinction liant/ médium. Cette distinction n'est pas du tout présente dans les textes anciens et il est rarement précisé si la préparation décrite est un liant pour broyer les couleurs, ou un médium qu'on ajoutera avec parcimonie à la peinture.

L'utilisation exacte des mélanges décrits est bien souvent absente de même que la proportion de pigment à ajouter au mélange. De ce fait, et malgré la grande diversité de recettes de liants, on ne trouve aucune recette de glacis indiquée comme telle. C'est pourquoi, des ouvrages plus récents ont essayé de regrouper des indices à partir des textes anciens, permettant de définir la composition des glacis. L'absence de recettes explicites de glacis peut surprendre :

il faut supposer,

- soit que cela paraissait évident à l'époque et se transmettait dans les ateliers par la pratique,
- soit qu'il s'agisse justement de secrets d'atelier.

Nous ne pouvons cependant négliger une autre hypothèse. Il peut n'y avoir pas eu de recette générale s'appliquant aux glacis pour lesquels la formulation doit être choisie au cas par cas : les recettes peuvent être les mêmes que celles employées pour la peinture mais dans des proportions différentes, s'agissant des mêmes ingrédients utilisés de façon plus dilués. « *Il n'y a pas de recette pour réussir un glacis, c'est à force d'essais et d'expériences que vous trouverez les tons justes ; au début, vos premiers glacis provoqueront inévitablement des surprises !* » peut on lire parmi les conseils donnés dans un atelier de peinture.

II.1.2 Choix des recettes

Les différentes sources étudiées nous ont amenés à plusieurs hypothèses concernant la composition des glacis. Des exemples sont présentés pour chacune d'entre elles dans le Tableau 6.

Hypothèse 1

L'huile seule, avec ou sans ajout d'essence (de térébenthine par exemple, d'après les écrits de Léonard) doit donc être considéré comme un liant potentiel de glacis. Cela signifie, comme nous venons de le suggérer, qu'il n'y a pas de recette spécifique ou d'ajout particulier dans le cas d'un glacis. L'huile utilisée pour le broyage des pigments peut être ajoutée, avec ou sans solvant, au mélange initial huile-pigment afin de diminuer la concentration pigmentaire et obtenir un mélange transparent.

Hypothèse 2

Une pratique visiblement courante lors de la préparation des glacis est **l'ajout de résine ou de vernis** (résine dans un solvant) au mélange huile / pigment.

Les résines étaient utilisées depuis longtemps pour les vernis, mélangées à de l'huile, comme en témoigne une recette de vernis à l'huile dans le manuscrit de Lucca, daté du VIII^e siècle [Laurie, 1910]. Au XII^e siècle, le moine Théophile propose d'utiliser de la résine fondue, pour le broyage des pigments, à la place de l'huile dont il déplore la mauvaise siccativité : « *on peut broyer les couleurs de toute espèce avec la même sorte d'huile (...); à chaque fois que vous avez appliqué une couleur, vous ne pouvez en superposer une autre, si la première n'est séchée ; ce qui (...) est long et trop ennuyeux.* » et « *Si vous voulez accélérer votre travail, prenez la gomme qui découle du cerisier ou du prunier (...) placer (la) au soleil jusqu'à ce que la résine fonde. Tous les pigments peuvent être broyés et étalés avec cette résine*» [Théophile, XII^e siècle, Livre I, chapitre 25].

Tableau 6 : Recettes de glacis.

Formulation : Liant/ médium	Auteur/ Source	Date	Utilisation	Recette
Huile + térébenthine	Leonard de Vinci [Léonard de Vinci, édition Berger Levrault, paragraphe 298]	XV-XVIe siècle	Pour préparer de l'huile bonne pour la peinture	Huile (1part) + essence de térébenthine distillée (1part) + essence de térébenthine bi-distillée (2parts)
Huile modifiée par traitement	Manuscrit d'Eraclius XXIX (dans le manuscrit de Jean le Begue (XVe)) [Merrifield, 1849]	XIIe siècle	« Comment l'huile est préparé pour lier les couleurs. »	Huile chauffée + chaux + céruse « mettre au soleil pendant un mois ou plus, en agitant fréquemment ».
	Manuscrit de de Mayerne [Mayerne, 1620, folio 96]	XVIIe siècle	Huile siccatrice pour les laques et les noirs. « Mélanger une ou deux gouttes avec vos couleurs. »	Sur le feu : huile de noix ou de lin + litharge.
	Maroger [Maroger, 1986]	XXe siècle	« Recette du second médium au plomb, Technique probable de Leonard de Vinci. »	A feu doux : - litharge (1part) - Huile crue (lin or noix) (3 à 4 parts) - eau (3 à 4 parts)
Huile + vernis	Manuscrit du British Museum, cité par Eastlake [Eastlake, 1847]	XVe siècle	« Composition servant pour toutes les couleurs. »	Huile de lin cuite + ambre + térébenthine.
	Copiste (communication personnelle)	2008	Pour les glacis	Huile + 1/3 vernis au mastic + quelques gouttes d'essence de térébenthine.
Huile + oleorésines (‘baumes’)	Eastlake [Estlake, 1847]	XIXe siècle	« Pour médium et glacis »	Térébenthine de Venise (2 parts) dans l'essence de térébenthine (ratio 1/1), + huile de lin épaissie au soleil.
Huile + cire +...	Doerner [Doerner, 1949]	XXe siècle	Utilisé par Stieler (peintre, 1781 – 1858)	A feu doux : un quart d'huile d'œillette + un demi verre de vernis mastic très épais + un morceau de cire blanche de la taille d'une noisette.

L'utilisation de la résine avec huile et pigment est donc une pratique admise. Il n'est donc pas improbable que les premiers peintres européens à utiliser l'huile comme seul liant de broyage pour leurs peintures, aient aussi ajouté de la résine. L'utilisation de résine sera d'ailleurs clairement indiquée dans des manuscrits tels que le manuscrit du British Museum [Eastlake, 1847] où les vernis sont décrits comme un « *véhicule pouvant servir à toutes les couleurs* ».

Ce sujet a provoqué nombre de polémiques chez les auteurs des XIXe et XXe siècles. Aujourd'hui l'addition de vernis est courante chez les copistes et les peintres. On donne ici (Tableau 6) la recette du médium utilisé par l'un des copistes rencontrés : mélange d'un vernis mastic (résine mastic dissoute dans de l'essence de térébenthine) commercial à de l'huile de lin. Par cet ajout de vernis, les peintres souhaitent augmenter l'adhésion des glacis sur les couches inférieures, mais aussi le brillant et la dureté du film. Les conseils suivants, fidèles aux recettes anciennes, sont donnés dans certains ateliers de copistes : « *La logique est de choisir un médium en cohérence avec celui utilisé pour la couche opaque sur laquelle est posée le glacis, mais légèrement surdosé en résine. Pour la souplesse et la qualité filmogène : l'huile de lin ou de noix, siccativée par cuisson avec éventuellement adjonction de sels de plomb...* » [Brazs, 2003]. Cette adjonction de sels de plomb se retrouve d'ailleurs dans de nombreuses recettes anciennes.

Hypothèse 3

Une autre possibilité envisagée en tant que liant ou médium des glacis est **l'huile chauffée en présence d'oxyde de plomb**.

L'huile utilisée en peinture est souvent modifiée par traitement afin d'en augmenter la siccativité. Les recettes anciennes indiquent différentes méthodes qui n'ont pas (ou très peu) été modifiées au cours des siècles. Placer l'huile au soleil et la rendre ainsi plus épaisse, ou la chauffer en présence d'un composé de plomb, céruse (carbonate de plomb) ou litharge d'or (oxyde de plomb : litharge ou massicot), est souvent recommandé. L'une des premières recettes, provenant du manuscrit d'Eraclius (XIIe siècle), conseille de préparer l'huile pour les couleurs en la faisant bouillir avec de la chaux, puis en ajoutant la céruse et en plaçant le tout au soleil [Merrifield, 1849]. Dans le manuscrit de Padoue (datant probablement des XVI-XVIIe siècles), se trouve le conseil suivant, proche de nombreuses recettes de l'époque : « *Prends la moitié d'une livre de **litharge d'or** et une livre d'**huile de noix**; broie la litharge et mets le tout dans un récipient, et fais bouillir l'huile jusqu'à ce qu'elle ait réduit jusqu'aux deux tiers de sa quantité initiale.* » [Merrifield, 1849] Cette recette n'a sans doute pas été testée par 'l'auteur' du manuscrit, comme le souligne F. Perego [Perego, 1990] : une telle réduction

de l'huile serait en effet assez surprenante! De plus, le terme 'bouillir' que l'on retrouve dans différentes recettes est utilisé de manière erronée : la température d'ébullition de l'huile n'était sans doute pas atteinte (387°C pour l'huile de lin d'après [Langlais, 1959]) mais des vapeurs d'eau, et de dioxyde de carbone se dégagent pouvant faire croire à une ébullition.

Il est intéressant de noter que dès l'Antiquité, des recettes de pharmacopée indiquent ce type de pratiques (chez Hippocrate par exemple, V-IVe siècle avant notre ère, on trouve une recette basée sur la cuisson de matière grasse et de massicot), alors que Maroger en attribue la première utilisation pour la peinture à Antonello de Messine (1430-1479) [Maroger, 1986]. Certaines recettes anciennes d'emplâtres conseillent même l'ajout de résines à la préparation, s'approchant ainsi de nos recettes de glacis ; la différence principale étant la nature de l'huile (olive) et la teneur en plomb (de 20 à 35 %) : plus élevée, elle permet une consistance plus épaisse.

L'étude des recettes d'onguents et emplâtres indique la possibilité d'**ajouter de l'eau lors de la cuisson**, pratique qui devient quasi systématique au cours des XVI-XVIIe siècles [Cotte, 2004]. En peinture, c'est Léonard de Vinci (1452-1519) qui, d'après Maroger, améliora la recette d'Antonello de Messine par l'addition d'eau. On trouve aussi de nombreux textes conseillant l'ajout d'eau dans le traité compilé par de Mayerne [Mayerne, 1620]. Il existe ainsi une transmission des techniques de la pharmacie et des cosmétiques avec celles de la peinture : s'inspirant d'une recette d'emplâtres, les peintres de la Renaissance l'auraient perfectionnée et retransmise ensuite aux apothicaires.

L'ajout d'eau constitue en effet une amélioration de ce procédé en limitant la coloration foncée du mélange. De plus, l'ébullition de l'eau permet une meilleure agitation et limite la température à 100°C. Suivant les recettes, la quantité d'eau représente la même quantité [Maroger, 1986] ou le double [Mayerne, 1620, folio 142] de celle d'huile. Il est souvent conseillé d'ajouter l'eau régulièrement pour éviter une évaporation totale. Si l'eau est présente tout au long du chauffage, l'huile obtenue présente des qualités bien supérieures [Mérimée, 1830].

Trois recettes d'huiles siccatives par un composé de plomb sont reportées dans le Tableau 6. La première est utilisée pour le broyage des couleurs tandis que les deux autres correspondent à des médiums additionnels composés d'huile cuite à la litharge, avec ou sans eau. Nous verrons par la suite que si les recettes anciennes précisent rarement l'utilisation des préparations décrites, la proportion de plomb utilisée permettra de différencier ce type de

recettes. Une quarantaine de recettes ont été parcourues du XVe au XXe siècle, indiquant que les proportions litharge / huile varient de 1 pour 4, à 1 pour 32, c'est-à-dire de 3 à 20 %.

Hypothèse 4

D'autres recettes plus complexes font intervenir des baumes, ou de la cire et sont évoquées ici mais ne feront pas l'objet de reconstitutions par la suite.

Nous nous sommes limités pour cette étude aux quatre ingrédients : huile, oxyde de plomb, essence, et résine. Nous nous sommes intéressés aux mélanges huile / essence / résine ainsi qu'aux huiles chauffées en présence d'oxyde de plomb. Etant donné le manque de précision mais aussi la diversité des recettes rassemblées, il est nécessaire de les vérifier par la pratique et de comparer les mélanges obtenus.

II.2 Reconstitution

La recherche bibliographique nous a permis d'accéder à un certain nombre de recettes de liants ayant pu être utilisés pour les glacis. La reconstitution de ces recettes doit nous permettre de valider leurs modes de préparation mais aussi d'en tester les propriétés ; l'enjeu étant ensuite de les comparer avec celles présentées par les glacis de Léonard de Vinci.

II.2.1 Les différents composants

Parmi l'ensemble des recettes étudiées, nous avons choisi de nous intéresser aux pratiques les plus fréquentes c'est-à-dire celles impliquant de l'huile, cuite ou non en présence d'oxyde de plomb, une essence, et une résine. Nous avons utilisé l'huile de lin ou de noix, l'essence de térébenthine et une résine mastic, en raison de leur fréquence dans les textes étudiés et de leur facilité d'utilisation (la résine mastic est celle qui se dissout le mieux dans l'essence et l'huile). Nous devons à ce stade préciser quelques caractéristiques physico-chimiques de ces composants. Pour chaque cas, nous donnerons quelques caractéristiques générales puis spécifiques au composant particulier employé lors des reconstitutions.

II.2.1.a Les huiles

Les huiles de lin de noix et d'œillette sont les plus couramment utilisées à cette époque. Ce sont des huiles siccatives, capables par définition de former un film après exposition à l'air.

II.2.1.a.1 Composition chimique

Elles sont majoritairement constituées de triglycérides (triesters de glycérol).. Une représentation de leur structure générale est présentée ci-dessous (Figure 13) : les triglycérides sont composés d'une combinaison de trois acides gras, saturés ou insaturés.

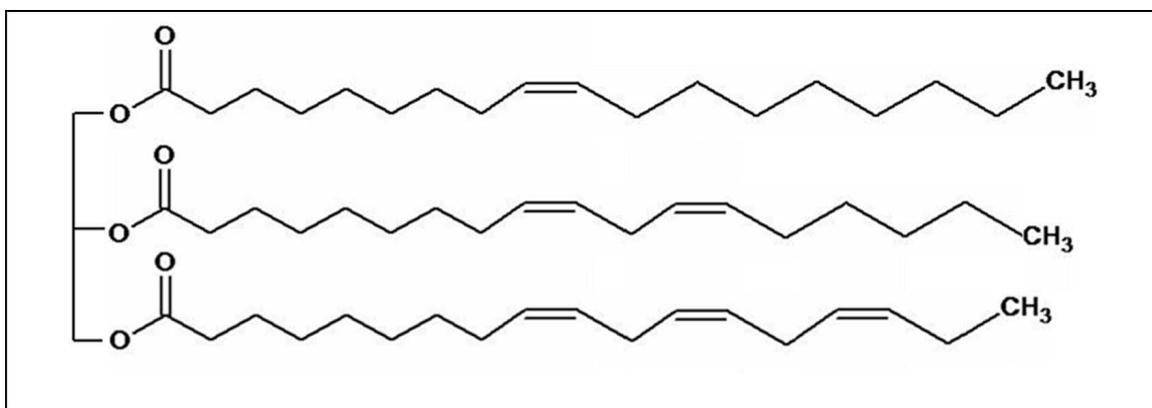


Figure 13 : Représentation de triglycérides à partir des acides gras oléique (en haut) C18 :1, linoléique (milieu) C18 :2, et linoléique (bas) C18 :3.

Les huiles utilisées en peinture sont caractérisées par une forte proportion d'acides gras insaturés, principalement linoléique pour l'huile de lin et linoléique pour l'huile de noix et d'œillette. La composition typique de ces trois huiles est donnée dans le Tableau 7 pour les cinq principaux acides gras.

D'autres acides gras, saturés (C12, C14, C20, C22 et C24) ou insaturés (C16 :1, C20 :2), peuvent aussi être présents dans les triglycérides de l'huile de lin ainsi que d'autres matériaux en quantités moins importantes mais qui peuvent avoir des effets sur le séchage de l'huile, ou sa coloration :

- des acides gras libres (0,5 à 2 % en moyenne) en composition moyenne reflétant les composants des triglycérides,
- de l'eau (0,1 – 0,2 %),
- des phospholipides (jusqu'à 1 %), des stérols...

Tableau 7 : Composition en acides gras des trois huiles utilisées couramment en peinture [Van den Berg, 2002].

Huile	Acide gras (% d'acides gras)				
	Palmitique C16	Stéarique C18	Oléique C18:1	Linoléique C18:2	Linoléique C18:3
Œillette	9 – 11	1 – 2	11 – 18	69 – 77	3 – 5
Noix	3 – 8	0,5 – 3	9 – 30	57 – 76	2 – 16
Lin	4 – 10	2 – 8	10 – 24	12 – 19	48 – 60

La notation usuelle indiquée sous le nom de l'acide gras a pour nomenclature 'Cn :m' avec n, le nombre de carbone de l'acide gras et m le nombre de doubles liaisons de l'acide.

Tableau 8 : Principales caractéristiques des trois huiles principalement utilisées en peinture [Gettens, 1996].

	Densité (g.cm ⁻³)	Indice d'iode	Indice de saponification (I.S.)	I.S. mesuré	Indice d'acide (I.A.)	I.A. mesuré
Œillette	0,925	140 – 158	190-195		1 – 10	
Noix	0,924 – 0,927	140 – 150	190-197	189	2,5	3,0
Lin	0,93 – 0,94	170 – 195	190-195	192	1 – 8	1,6

Dans le cas de l'huile de lin et de noix, les indices d'acide et de saponification des huiles utilisées par la suite ont été dosés (stage de Myrtille Hunault [Hunault, 2008], valeurs moyennes sur trois dosages).

II.2.1.a.2 Propriétés physico-chimiques

Ce sont les doubles liaisons des acides insaturés qui confèrent aux huiles siccatives une certaine réactivité chimique et leur permet de réagir avec l'oxygène de l'air et entre eux et de former un réseau polymérique. Pratiquement, la siccativité d'une huile (i.e. sa rapidité de séchage) liée à la présence de doubles liaisons, peut donc être évaluée par la mesure de son **indice d'iode** : il s'agit, par définition, de la masse (en g) de chlorure d'iode, ou de diode, capable de se fixer sur les insaturations de 100 g de corps gras. Les valeurs pour les huiles de lin, de noix et d'œillette sont reportées au Tableau 8. Sont aussi reportées les indices d'acide et de saponification, liés à la quantité d'acides présents (combinés ou libres), définis dans la littérature et mesurés par dosage dans le cas des huiles de lin et de noix que nous avons utilisées. L'**indice d'acide** correspond à la mesure de la quantité d'acide libre. Il s'agit de la masse, exprimée en mg, de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité libre d'un gramme de corps gras. L'**indice de saponification** est la mesure de la quantité d'acide combiné (i.e. glycérides). Il s'agit du nombre de mg de potasse nécessaire pour saponifier les esters et neutraliser les acides contenus dans un gramme de corps gras.

Les huiles utilisées ici ont été obtenues par pressage à froid et commercialisées par Laverdure. Le mécanisme de séchage de ces huiles est loin d'être complètement expliqué et compris. Il est généralement admis qu'il consiste en un processus d'auto-oxydation suivi d'une polymérisation [Erhardt, 2005]. Après une période d'induction attribuée à la présence naturelle d'antioxydants, l'huile absorbe une large quantité d'oxygène. La première phase correspond à la formation d'hydroperoxydes ou de peroxydes cycliques. Puis la polymérisation consiste essentiellement en un couplage intermoléculaire des radicaux issus de la décomposition de ces groupes peroxydes instables, permettant la formation de structures réticulées. Bien qu'un film d'huile de lin paraisse sec au toucher en quelques jours, les réactions mises en jeu continuent sur plusieurs années [Lazarri, 1999].

II.2.1.b Les essences ; l'essence de térébenthine

On recueille, par incision de certaines variétés d'arbres, des résines semi-liquides qui seront ensuite distillées et permettront d'obtenir les essences couramment utilisées en peinture. Durant la Renaissance, les plus utilisées semblent être l'essence de térébenthine, l'essence

d'aspic issue de la distillation de la lavande *aspic*, ou l'essence de lavande issue de celle de la lavande *officinale*⁶.

L'essence de térébenthine est le produit de la distillation de l'exsudat naturel du pin maritime (appelé baume ou oléorésine) ; le résidu solide de cette distillation donne la colophane.

Elle est essentiellement constituée par un mélange de monoterpènes⁷ parmi lesquels l' α et le β -pinène sont majoritaires (Figure 14b et c). Elle sèche par évaporation de la partie volatile, évaporation relativement lente et régulière. Ajoutée à l'huile, l'essence de térébenthine agit non seulement en solvant mais aussi accélère l'oxydation de l'huile en réagissant avec l'oxygène de l'air [Champetier, 1956]. C'est pourquoi elle est considérée comme un excellent solvant pour les huiles et les résines.

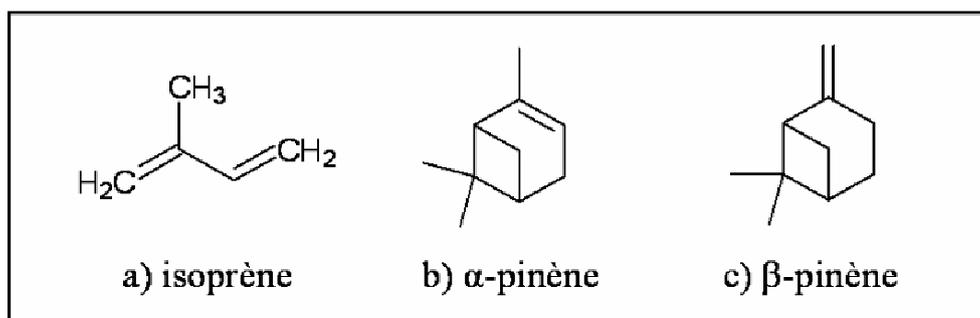


Figure 14 : Structure moléculaire a) de l'isoprène ; b) et c) des monoterpènes majoritaires de l'essence de térébenthine : a) α - pinène et b) β -pinène.

II.2.1.c Les résines, la résine mastic

Les résines sont principalement constituées de di- ou tri- terpènes et d'une fraction polymérique. Les principales résines naturelles employées étaient la sandaraque, la colophane, le mastic et plus tardivement le dammar. La sandaraque, produite par le thuya d'Algérie, et la colophane, produit d'extraction de divers pins, sont principalement composées de diterpènes, tandis que les résines mastic et dammar le sont essentiellement de triterpènes (composés cycliques dérivés de l'isoprène comptant 30 atomes de carbones, voir molécules Figure 15).

⁶ Il existe différentes espèces de lavande. Les deux plus répandues sont la lavande officinale, dite lavande vraie ou femelle (espèce sauvage ou cultivée), et la lavande aspic, dite mâle (espèce sauvage).

⁷ Les terpènes sont des dérivés de l'isoprène C_5H_8 , 2-méthyl-1,3-butadiène, (Figure 14a) et ont pour formule de base des multiples de celle-ci, c'est-à-dire $(C_5H_8)_n$. En fonction du nombre n entier d'unités isoprène on distingue plusieurs classes : monoterpènes, diterpènes, triterpènes...

Nous avons utilisé dans nos reconstitutions la résine mastic (provenant des arbres de la famille du *Pistacia Lentiscus*). Sa production vient essentiellement de l'île de Chios. La résine mastic est en grande partie composée de triterpènes ainsi qu'une fraction polymérique, le *cis*-1,4-poly- β -myrcene (Figure 15a). Le mastic contient aussi une faible proportion d'essence (environ 2 %). Différentes études ont permis d'identifier les constituants triterpéniques du mastic [Doelen, 1999] non détaillés ici ; l'un de ces composés est présenté sur la Figure 15b.

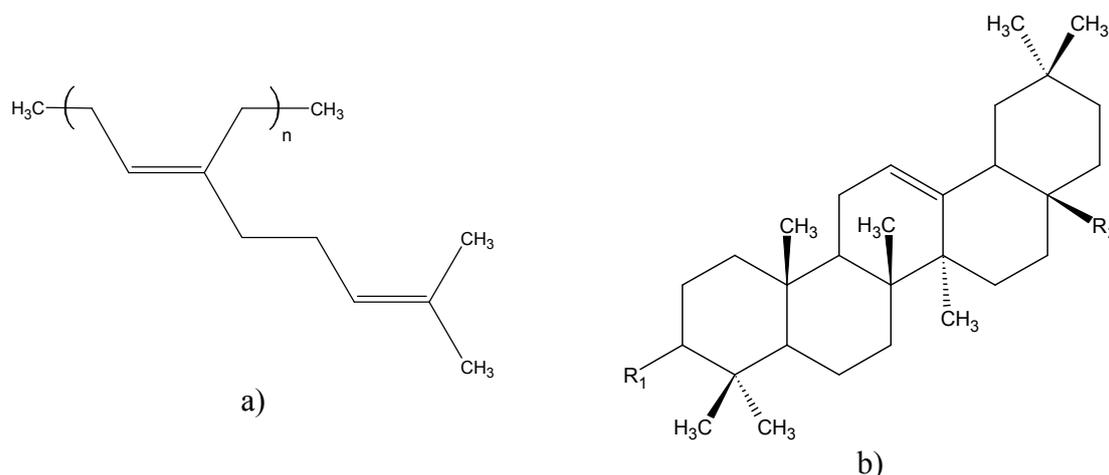


Figure 15 : Structure moléculaire a) du *cis*-1,4-poly- β -myrcene, fraction polymérique du mastic, b) d'un des triterpènes identifiés dans le mastic (masticadienoic acid) [Doelen, 1999]

Sa densité est de $1,074 \text{ g.cm}^{-3}$, sa température de fusion de 95°C et sa température de transition vitreuse, estimée par calorimétrie différentielle [Schilling, 1989], se situe autour de $55\text{-}60^\circ\text{C}$, de même que la majorité des résines naturelles.

Concernant sa siccativité, là encore les mécanismes mis en jeu sont assez complexes. On peut considérer pour simplifier que le séchage est mené par un processus d'auto-oxydation (basé de la même façon sur des réactions en chaînes radicalaires, avec la formation supposée de radicaux libres provenant de groupes peroxydes comme intermédiaires réactionnels) suivi de réticulations.

II.2.1.d Note sur la solubilité des mélanges résines-solvants

On peut s'interroger sur la solubilité des composés précédemment cités les uns par rapport aux autres. La littérature [Gettens, 1996] ainsi que des tests effectués montrent que la résine mastic se dissout presque totalement à froid dans l'essence de térébenthine, et à chaud dans l'huile. La résine sandaraque au contraire n'a pas pu être dissoute dans l'essence. On a cependant très peu d'informations sur la nature exacte et l'organisation des mélanges obtenus, huiles-résine et essence-résine.

Afin de prédire les possibilités de mélange de telles substances, l'industrie utilise le principe des paramètres de solubilité d'Hildebrand, pouvant s'appliquer aux mélanges polymères-solvant ou polymères-polymères [Grulke, 1999 ; Hansen, 2004].

D'après celui-ci, la dissolution d'un polymère amorphe dans un solvant est gouvernée par l'enthalpie libre de mélange :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

avec ΔG_m , la variation d'enthalpie libre de mélange, ΔH_m la variation d'enthalpie, T la température et ΔS_m la variation d'entropie.

Selon le deuxième principe de la thermodynamique, le mélange aura lieu spontanément si :

$$\Delta G_m < 0 ;$$

dans le cas contraire, une séparation de phases aura lieu. La dissolution d'un polymère de haute masse moléculaire étant toujours accompagnée d'une faible diminution d'entropie, la variation d'enthalpie est le facteur déterminant.

Les paramètres de solubilité ont été définis à ce stade par Hildebrand, afin de décrire les enthalpies de mélanges de liquides simples (non polaires) puis ont été étendus aux solvants polaires et aux polymères. Ce paramètre de solubilité, appelé parfois 'paramètre de cohésion' (ou paramètre de Hildebrand), décrit les forces attractives entre les molécules du mélange.

Hansen a proposé de le décomposer en trois termes, rendant compte des différentes contributions à l'enthalpie de mélange :

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

où δ_d représente la contribution liées aux forces de Van der Waals de London (de dispersion), δ_p à celles de Keesom (d'orientation) et δ_h aux liaisons hydrogènes. Les forces de Debye, (d'induction) sont faibles et négligées en première approximation.

L'enthalpie du mélange s'écrit alors (sous l'hypothèse qu'il n'y a pas de réaction ou de complexation entre les composés):

$$\frac{\Delta H_m}{V} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2$$

avec V le volume total, δ_i le paramètre de solubilité de l'espèce i, et Φ_i la fraction volumique de l'espèce i dans le mélange.

Ce terme doit être inférieur à l'entropie de mélange pour éviter la démixtion : si les paramètres de Hildebrand sont égaux, les composés sont miscibles dans n'importe quelles proportions.

E. A. Grulke donne par exemple les paramètres de solubilité de la térébenthine et d'une résine terpénique, respectivement de 16,6 et 16,72. Ces paramètres étant très proches, la solubilité de

la résine dans la térébenthine sera très bonne. Au contraire l'eau a un paramètre de solubilité de 47,2 et ne sera donc pas un bon solvant pour la résine terpénique [Gulke, 1999].

II.2.2 Procédés et compositions étudiées

Nous avons présenté les caractéristiques physico-chimiques des composants principaux des liants des glacis : huile, essence et résine. L'étude des recettes nous a indiqué différents modes de préparations de ces liants. L'huile a pu être préparée par cuisson en présence d'oxyde de plomb. La résine, solide à température ambiante, est incorporée au mélange sous la forme d'un vernis. Nous nous sommes attachés à définir un protocole expérimental simplifié permettant de reconstituer ces préparations, ne gardant que les étapes indispensables de ces deux procédés.

II.2.2.a Préparation des huiles cuites

II.2.2.a.1 Sans eau

Procédé

Les caractéristiques des huiles utilisées ont été précisées au II.2.1.a. Le temps et la température de cuisson étant rarement précisés dans les recettes anciennes, nous nous sommes appuyés sur une bibliographie plus récente [Maroger, 1986 ; Perego, 1990] et sur nos propres expérimentations. Nous avons choisi un temps suffisamment long pour que la réaction ait atteint son équilibre et une température intermédiaire pour éviter de brûler l'huile : à 300° C, l'huile est calcinée et dégage de fortes odeurs.

Différentes teneurs en litharge ont été utilisées : de 0 à 20 %, afin de couvrir toute la gamme rencontrée dans les recettes. Le protocole de préparation de ces huiles est le suivant :

La litharge, PbO (Interchim), et l'huile crue, de lin ou de noix (Laverdure), sont mélangés par broyage de la litharge dans l'huile. La litharge est placée dans un mortier et on ajoute progressivement la quantité appropriée d'huile. Le mélange est ensuite placé dans un bécher et chauffé à 150°C pendant deux heures sous agitation magnétique continue. Le mélange est ensuite filtré pour éliminer d'éventuels résidus grossiers de litharge.

Observations

Au cours de la cuisson, le mélange fonce jusqu'à une coloration noire-marron d'où le nom d'huile noire donnée à ce type de préparation (Figure 16).

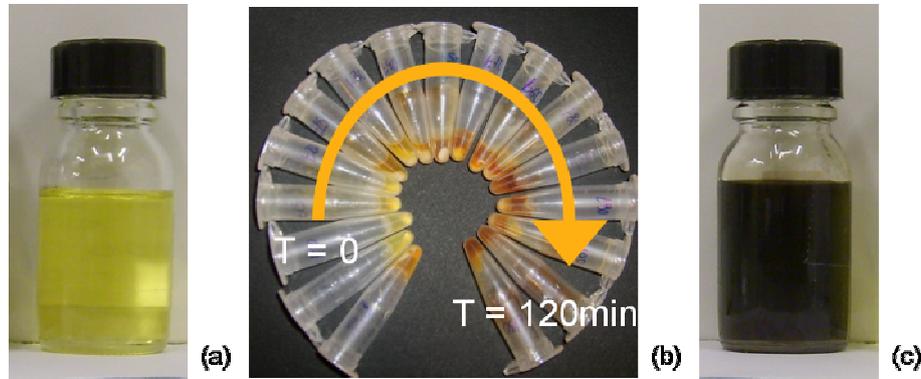


Figure 16 : Aspect de l'huile seule (a), au cours du chauffage avec litharge (b), après chauffage (c).

La coloration des huiles cuites devient en effet plus foncée lors d'un chauffage en présence d'oxyde de plomb à une température supérieure à 100°C. Sans oxyde de plomb, la couleur de l'huile se modifie à des températures plus élevées (230°C dans le cas de l'huile de lin), température à laquelle l'huile commence à se décomposer.

Des changements sont aussi observés au niveau de la consistance obtenue : on remarque un épaissement des mélanges avec une augmentation de la viscosité jusqu'à, pour des teneurs en plomb élevées (20 %), l'obtention de pâtes presque opaques, qui ne s'écoulent pas (Figure 17a).

Les préparations obtenues sont assez instables : au bout de quelques jours dans certains cas, ou de quelques mois dans d'autres, un précipité opaque s'est déposé au fond du récipient.

II.2.2.a.2 En présence d'eau

Procédé

Un deuxième procédé de cuisson des huiles implique l'ajout d'eau au cours du chauffage. Après avoir testé différents protocoles proposés par Méricée et Maroger, nous avons établi le protocole de préparation suivant :

Les huiles cuites en présence d'eau sont préparées en chauffant un mélange litharge, huile et eau à 100°C pendant deux heures. Comme pour les préparations sans eau, la litharge (de 0 à 20 %) est tout d'abord broyée avec l'huile dans un mortier. Puis de l'eau est ajoutée au mélange et le tout est placé dans un bécher, chauffé à 100°C sous agitation magnétique constante. La quantité d'eau initiale est égale à la moitié de la quantité d'huile (en masse). A

intervalles de temps réguliers (toutes les 15 min environ), de l'eau est ajoutée de telle sorte que la quantité finale d'eau introduite soit équivalente à celle d'huile. Après 2 heures de chauffage, la phase aqueuse est séparée par décantation et seule la phase organique est conservée.

Observations

Des préparations plus pâles que précédemment (sans eau) sont obtenues (Figure 17), ce qui est préférable pour une utilisation en peinture.

Un épaissement est aussi observé par rapport à l'huile crue, mais le système reste fluide même pour des teneurs en plomb élevées (Figure 17b).

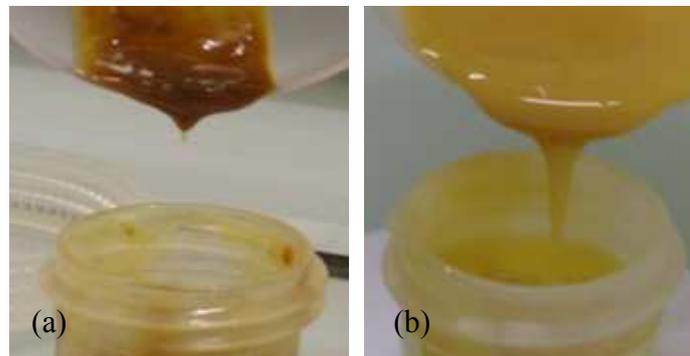


Figure 17 : Huile cuite à la litharge (20 % de plomb) (a) sans eau ou (b) avec eau.

II.2.2.b Préparation des vernis

II.2.2.b.1 Procédé

Pour ajouter les résines aux liants des glacis, il faut préalablement les solubiliser dans un solvant, formant ainsi un vernis. Les vernis à l'huile (dits 'gras'), préparés à chaud pour permettre la dissolution de la résine, contenaient très souvent plusieurs types de résines. Le vernis commun par exemple, le plus courant, consistait en de la résine sandaraque ou mastic dissoute dans l'huile de lin à laquelle était ajoutée de la colophane [Gettens, 1996].

Puis, progressivement à partir du XVI^e siècle, l'essence a remplacé l'huile, produisant des vernis dits 'maigres'.

Des vernis à l'huile et à l'essence avec différents types de résines ont été étudiés. Par souci de simplification nous nous sommes limités à des vernis comportant un seul type de résine. Des premiers tests nous ont permis de préciser notre protocole de préparation. Nous ne sommes pas parvenus à dissoudre complètement les résines colophane et sandaraque ni dans l'huile ni

dans l'essence, et ce malgré les nombreuses recettes de vernis les incluant. Au contraire les résines mastic et dammar permettent l'obtention de vernis homogènes et transparents (Figure 18).

Nous nous sommes donc limités à l'étude des vernis à base de mastic, préparés selon le protocole suivant :

La résine (mastic de Chios, Okhra), est tout d'abord broyée dans un mortier puis placée dans un bécher. L'essence de térébenthine (Laverdure), ou l'huile, est ensuite ajoutée et le tout est chauffé à 100 °C, et maintenu sous agitation manuelle. Pour les vernis à l'essence, le temps de chauffage était de 5 min et dans le cas des vernis à l'huile de 20 min afin d'obtenir un mélange homogène. Les vernis obtenus étaient ensuite filtrés afin de supprimer les éventuelles impuretés. Différentes teneurs en résine, de 20 à 80 %, ont été utilisées afin d'explorer la plus large gamme possible et couvrir l'ensemble des proportions décrites dans les recettes.

II.2.2.b.2 Observations

Tous les vernis au mastic réalisés sont transparents, et homogènes (Figure 18), sur des intervalles permettant leur étude (au minimum quelques mois). Avec de fortes teneurs en résines, le vernis est très visqueux et semble difficile à étaler.

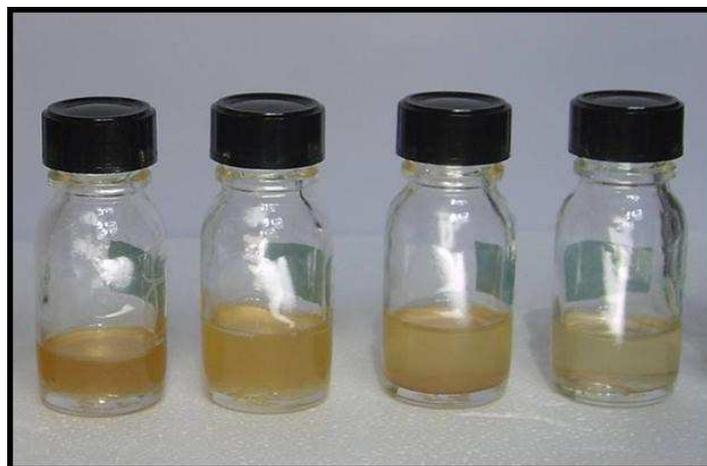


Figure 18 : Photographie de vernis essence- mastic avec différentes proportions de mastic: de la gauche vers la droite: 57, 45, 33, 21 %.

Un premier test rapide permet de comparer qualitativement le séchage des deux types de vernis : 'gras' et 'maigres'. Le poids d'un vernis à l'huile augmente après l'application en raison de l'absorption d'oxygène tandis que pour les vernis à l'essence, son évaporation induit une diminution du poids après application. L'ordre de grandeur des temps impliqués est

clairement différent : le séchage des vernis à l'essence sera bien plus rapide que celui des vernis à l'huile.

Ce suivi du séchage est un test préliminaire : nous reviendrons sur le séchage des vernis lors de l'étude des propriétés mécaniques par suivi des propriétés viscoélastiques au cours du séchage

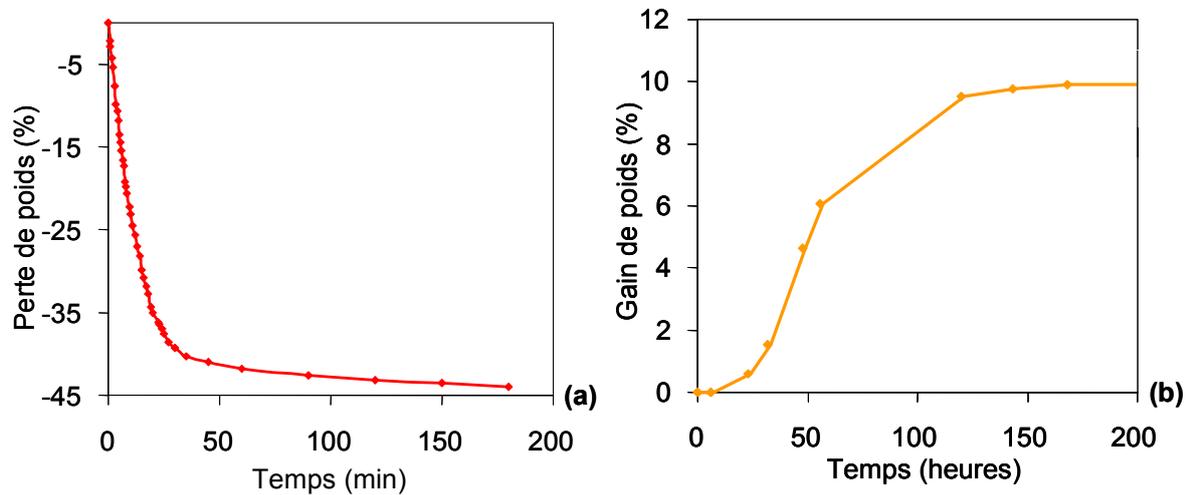


Figure 19 : Suivi de l'évolution en poids de deux échantillons de vernis contenant environ 63 % de résine mastic. (a) vernis à l'essence (m = 53 mg) (b) vernis à l'huile (m = 84 mg). Le vernis est coulé sur une lame de verre et laissé à sécher à température ambiante, protégé de la poussière.

De manière générale, les préparations réalisées ont des propriétés différentes à l'œil nu : couleur, consistance, séchage... Des modifications de l'aspect ont eu lieu suite aux mélanges ou au chauffage des constituants. Pour expliquer ces changements, et les propriétés spécifiques de chaque préparation nous avons ensuite cherché à caractériser leur nature chimique, essentiellement par spectroscopie infrarouge.

II.3 Caractérisation chimique

II.3.1 Instrumentation

II.3.1.a Spectroscopie FT-IR / ATR

La spectroscopie infrarouge permet l'analyse rapide et simple de composés à la fois organiques et inorganiques. Basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lors des analyses, on se place généralement dans le moyen infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\text{ }\mu\text{m}$).

Afin de suivre les changements possibles de composition des différents liants préparés, ceux-ci sont analysés suivant le protocole utilisé par Marine Cotte lors de sa thèse [Cotte, 2004], par spectroscopie infrarouge en mode ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Aucune préparation spécifique n'est alors nécessaire.

L'analyse par FTIR / ATR se fait par dépôt d'une couche du produit à analyser au contact d'un cristal de grand indice de réfraction, et est basée sur l'existence d'une onde évanescente qui se propage dans une région très proche de la surface du cristal.

Nos échantillons étant liquide ou pâteux, le contact requis entre le cristal ATR et l'échantillon est obtenu sans qu'il soit nécessaire d'ajouter une pression supplémentaire.

Les mesures sont effectuées à température ambiante, sur un spectromètre Spectrum 2000 de Perkin Elmer en utilisant un montage 'Golden gate' de chez Specac. Pour chaque préparation, 3 spectres de 20 scans sont acquis, avec une résolution spectrale de 8 cm^{-1} .

II.3.1.b Micro diffraction des Rayons X

Des tests de micro diffraction sur des gouttes de différentes huiles ont aussi été réalisés.

L'appareil utilisé a été récemment développé au C2RMF. Il est constitué d'un tube à rayons X Rigaku MSC Micromax-002 avec anode de cuivre ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) et d'un microfaisceau de $20\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre et 30 W de puissance. Un faisceau quasi parallèle est formé par réflexion sur un miroir Kirkpatrick-Baez de façon à obtenir un petit faisceau avec un flux important. Le flux sur l'échantillon est de $2 \times 10^8\text{ photons.s}^{-1}$ pour un diamètre du faisceau de $200\text{ }\mu\text{m}$ (divergence résiduelle $3,2\text{ mrad}$). Deux lasers et une caméra CCD permettent le positionnement de l'échantillon.

La détection est permise par un système d'*imaging plate* et d'un scanner R-Axis IV (détecteur 2D). La durée des acquisitions est de 5 min. Un standard de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) est utilisé pour la calibration des paramètres géométriques du système. Les images 2D obtenues par microdiffraction sont transformées en diagramme de diffraction par l'utilisation du logiciel FIT2D [Hammersley, 1989]. Les phases cristallines présentes peuvent être identifiées grâce au logiciel Bruker-AXS EVA, par comparaison avec des diagrammes de référence

II.3.2 Résultats

Les analyses, essentiellement par spectroscopie infrarouge, nous ont permis de vérifier la nature des produits formés et les éventuelles réactions qui ont pu avoir lieu lors des mélanges :

- Huile / résine / essence : pas de réaction entre les ingrédients, simple mélange,
- Huiles cuites en présence de litharge : saponification des chaînes grasses.

II.3.2.a Vernis

Les spectres obtenus par FT-IR sur des vernis au mastic (l'un à l'essence et l'autre à l'huile) sont reportés respectivement sur la Figure 20 et la Figure 21. Le mélange (parfois accompagné d'un chauffage court et modéré), n'induit pas de modification chimique des constituants : on retrouve l'ensemble des bandes figurant sur les spectres des différents ingrédients, et indexées dans la littérature [Cavicchioli, 2006].

Ces spectres de mélanges simples (deux ingrédients) ont d'ailleurs pu être reconstitués à partir d'une combinaison linéaire des spectres de chaque composant. Une calibration effectuée sur des vernis de composition connue, permet la détermination des proportions utilisées pour d'autres mélanges de concentration inconnue [Rigade, 2008].

Pour une étude plus approfondie de la caractérisation chimique des constituants de vernis à l'essence, on peut se référer à la thèse de G.A. van der Doelen, concernant l'étude moléculaire des vernis triterpéniques frais et après vieillissement, réalisée à l'aide de divers techniques chromatographiques [Doelen, 1999].

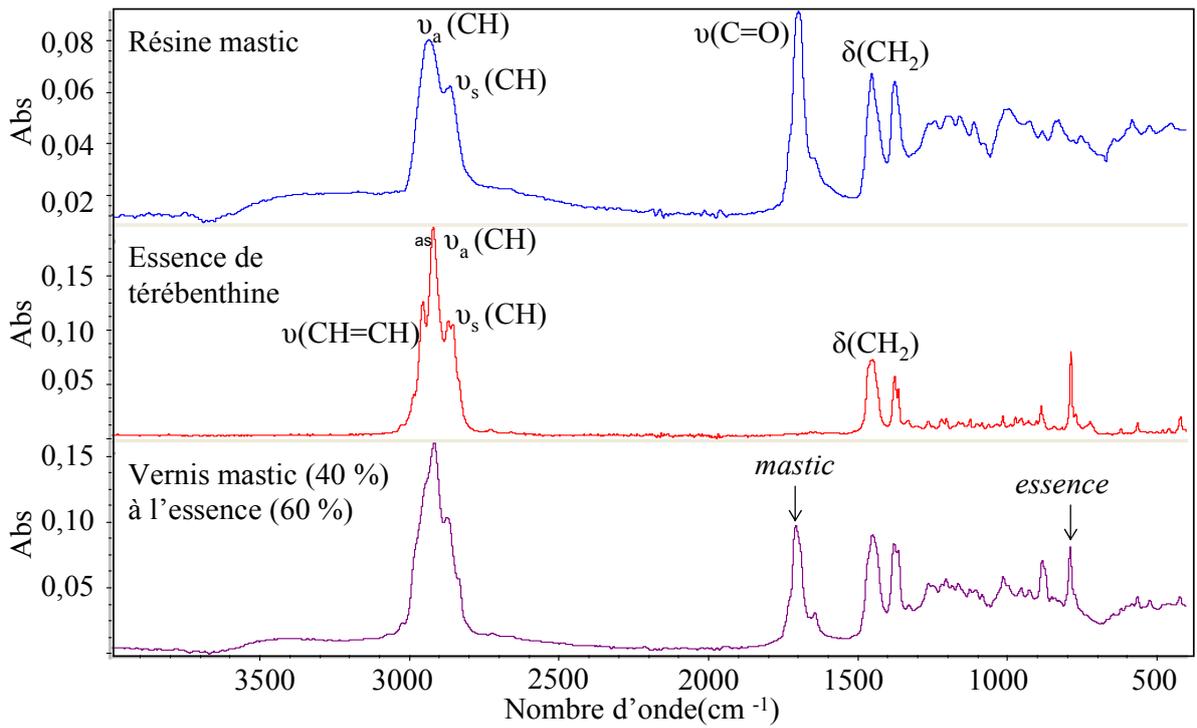


Figure 20 : Spectres FT-IR d'un vernis composé d'essence et de résine mastic (30 %).

Le spectre du vernis est une combinaison des spectres de la résine et de l'essence. Une fine bande d'intensité moyenne à 787 cm⁻¹ est, elle, caractéristique de l'essence de térébenthine, tandis que la bande de vibration C=O est caractéristique du mastic.

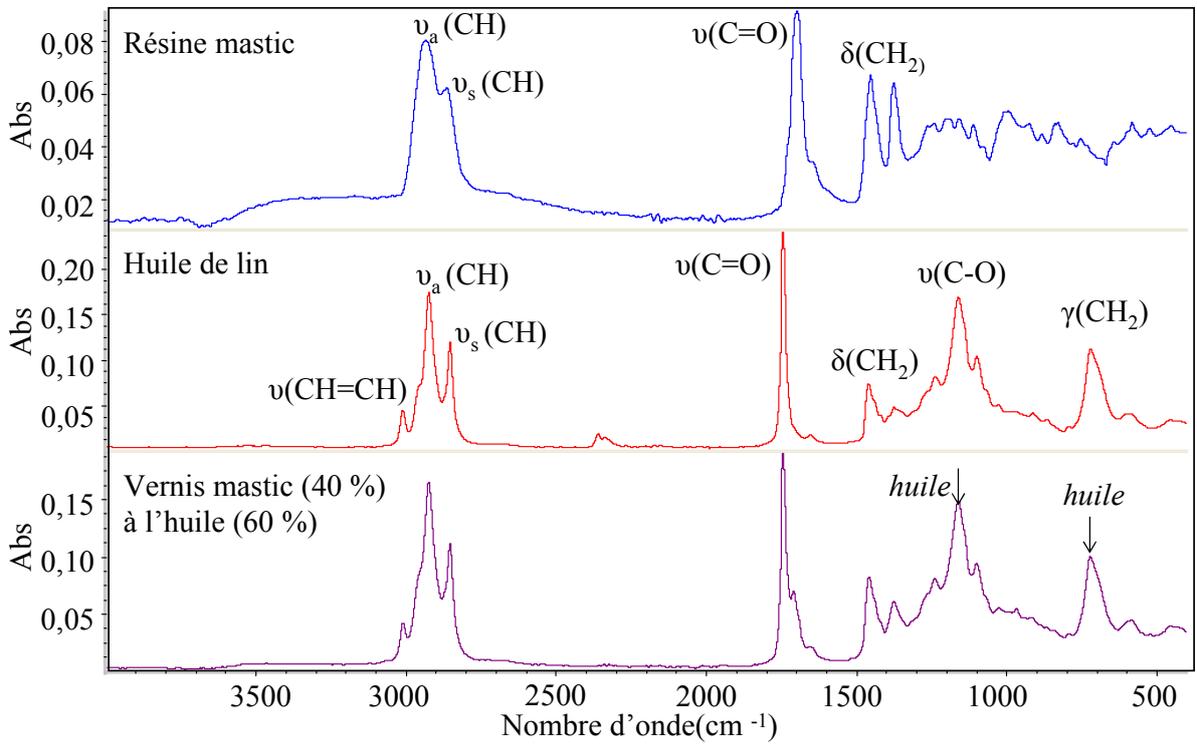


Figure 21 : Spectres FT-IR d'un vernis composé d'huile et de résine mastic.

Le spectre du vernis à l'huile est une combinaison des spectres du mastic et de l'huile. Là encore certaines bandes de vibrations de l'huile se superposent à celles du mastic, cependant sa contribution à la bande de vibration des C=O y est bien plus importante, et certaines bandes sont elles caractéristiques.

II.3.2.b Huiles cuites

II.3.2.b.1 Etudes antérieures

Il a été établi que l'huile réagit en présence de composés basiques de plomb par hydrolyse des esters et formation de savons de plomb. Ces réactions peuvent être provoquées par un chauffage de l'huile en présence de litharge, avant utilisation (dans notre cas) ou survenir au cours du temps, sans chauffage, dans le cas par exemple de peintures au blanc de plomb. Ces réactions peuvent entraîner la formation des dites 'protubérances' visibles sur les peintures, et donc des problèmes de conservation des œuvres [Plater, 2003 ; Tumosa, 2005 ; Weerd, 2005]. Dans notre cas, c'est-à-dire l'étude de la préparation des huiles par chauffage en présence de litharge, nous pourrions établir un parallèle entre les réactions observées et celles décrites dans la thèse de M. Cotte concernant l'étude des emplâtres à base de plomb [Cotte, 2004]. La recette de l'emplâtre simple consiste en un chauffage de l'huile d'olive (huile non siccative, principalement constituée de trioléine) et de litharge broyée, en présence d'eau.

On trouvera une étude du suivi moléculaire des modifications chimiques induites par ce type de procédés dans la thèse de J.D.J. Van den Berg, basées sur des méthodes chromatographiques et de spectrométrie de masse [Berg, 2002]. Les principaux résultats concernant le chauffage des huiles en présence de composés de plomb sont :

- Le chauffage de l'huile provoque une trans – isomérisation ;
- Les deux processus chimiques principalement observés sont l'oxydation et l'oligomérisation (une oligomérisation jusqu'à 6 hexamères est observée), accompagnés d'une diminution du pourcentage d'acide linoléique (le plus réactif) ;
- C'est la prépolymérisation des huiles par chauffage avec la litharge qui entraîne la formation d'un précipité au fond du récipient : celui-ci est plus riche en matériau polymériques, comparé au reste de l'huile.

Cette dernière remarque explique et confirme nos observations concernant l'instabilité de nos mélanges.

II.3.2.b.2 Résultats – Discussion

Chauffage sans eau

Les spectres FTIR confirment clairement l'hydrolyse des esters et la formation de savons de plomb. Les spectres obtenus à différents teneurs en plomb au bout de deux heures de cuisson sont reportés sur la Figure 22. La bande d'élongation C=O de l'ester à 1745 cm^{-1} diminue

avec l'augmentation de la quantité de litharge. Simultanément les deux bandes d'élongations C=O des savons de plomb (asymétrique à 1520 cm⁻¹, symétrique à 1400 cm⁻¹) augmentent.

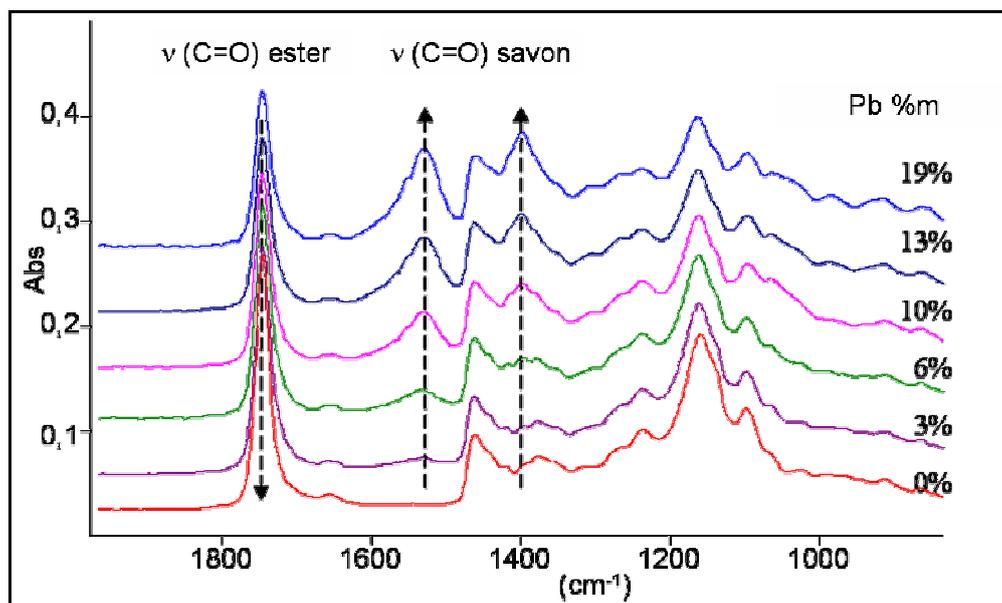


Figure 22 : Spectres FT-IR d'huiles de lin cuites à la litharge, deux heures à 150°C (20 scans, 8 cm⁻¹). Evolution en fonction de la teneur en plomb.

Ces deux bandes (à 1745 et 1520 cm⁻¹) peuvent être utilisées pour la détermination du taux de saponification des mélanges suivant une procédure développée dans le cadre de l'étude sur les emplâtres, pour le système PbO / trioléine [Cotte, 2004]. Le taux de saponification est défini par :

$$\tau = \frac{m_s}{m_s + m_e} \text{ avec } m_s \text{ la masse d'ester non saponifiée et } m_e \text{ la masse d'ester saponifiée.}$$

Il peut être facilement estimé par la méthode des ajouts dosés avec ajout de quantités connues d'huile. La Figure 23 représente la variation du rapport des aires des deux bandes $A_{CO_{\text{ester}}}/A_{CO_{\text{savon}}}$ en fonction de la masse d'huile ajoutée, dans le cas d'une huile cuite en présence de 20 % de litharge. Il s'agit d'une droite d'équation :

$$y = ax + b \text{ avec } a = \frac{k}{m_s} \text{ et } b = k \frac{m_e}{m_s}$$

La détermination des coefficients a et b, nous permet de calculer le taux de saponification de notre mélange, ici égal à 37 %. Ce même résultat est vérifié pour une autre préparation ayant la même composition initiale.

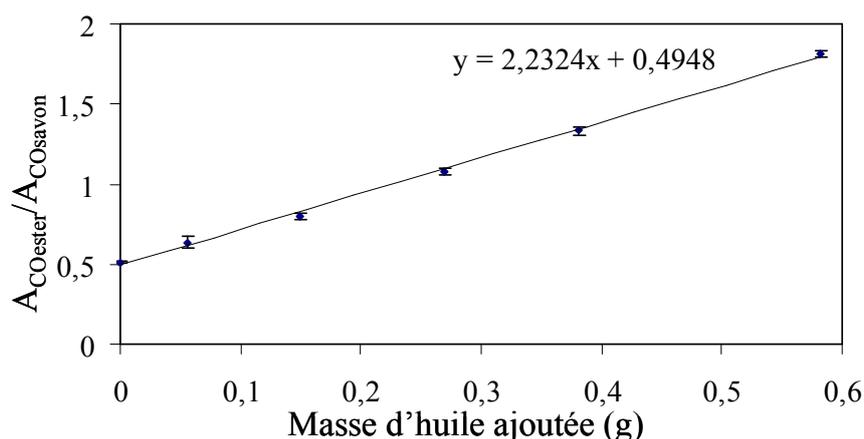


Figure 23 : Détermination du taux de saponification par la méthode des ajouts dosés, à partir d'une huile de lin chauffée pendant 2h en présence de 20 % de litharge (19 % de Pb).

Evolution du rapport de l'aire de la bande $\nu(C=O)$ de l'huile non saponifiée (1793-1674 cm^{-1} ; ligne de base 1820-817 cm^{-1}) par l'aire de la bande $\nu AS(C=O)$ des savons de plomb (1604-1481 cm^{-1} ; ligne de base 1820-817 cm^{-1}), pour des quantités croissantes d'huile. Les barres d'erreur sont expérimentales.

Des prélèvements de ce mélange ont été réalisés en cours de cuisson, tous les $\frac{1}{4}$ d'heure environ. Au bout d'une heure de cuisson, on atteint déjà 35 % de saponification. En effet l'étude cinétique des systèmes PbO / trioléine montre qu'au bout d'un certain temps de cuisson le taux de saponification atteint un palier et évolue peu [Cotte, 2006]. Par contre, ce taux atteint 47 % dix mois après la cuisson : la saponification continue à froid dans le mélange. Les peintres utilisent d'ailleurs généralement des huiles cuites 'fraîchement' préparées. On reporte à titre indicatif, les taux de saponification estimés pour des mélanges de différentes proportions (Figure 24).

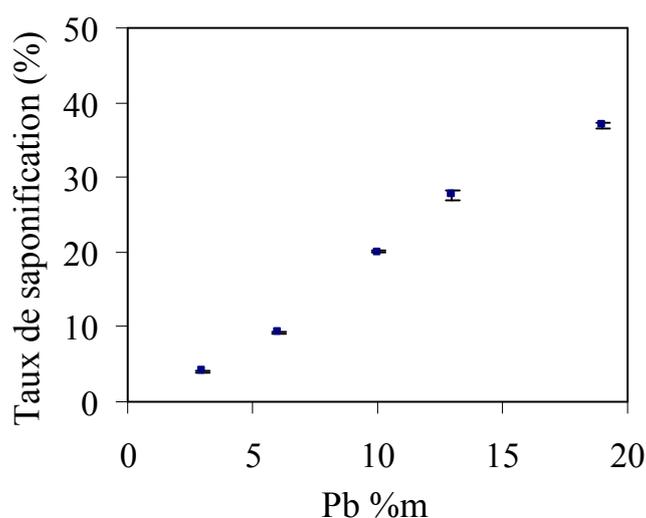


Figure 24 : Taux de saponification des huiles cuites de lin chauffées pendant 2h en présence de différentes proportions de litharge.

Les barres d'erreur sont expérimentales (trois mesures sont effectuées pour chaque préparation).

Les prélèvements réalisés lors de la cuisson de l'huile en présence de 20 % de litharge ont ensuite été analysés par micro diffraction. Nous reportons sur la Figure 25a les diagrammes de diffraction obtenus.

Il est intéressant de constater l'organisation progressive des chaînes au cours de la cuisson de l'huile. A des angles plus importants, il est possible de constater la disparition des pics caractéristiques de litharge au cours de la cuisson. Des prélèvements plus fréquents permettraient d'ailleurs de comparer cette disparition de litharge à l'apparition des savons, suivie par FTIR, afin de confirmer les modèles réactionnels proposés par M. Cotte et déterminer si la cinétique réactionnelle a lieu en plusieurs étapes.

Addition d'eau pendant le chauffage

Concernant l'addition d'eau pendant le chauffage des huiles en présence de litharge, une augmentation du taux de saponification a été observée, comme cela avait été constaté lors de la préparation d'emplâtres. A une température inférieure (100°C), le taux de saponification d'une huile en présence de 20 % de litharge et d'eau atteint 54 % au bout de deux heures de cuisson, alors qu'elle atteignait 37 % sans eau, et à une température plus élevée : l'eau agit comme un catalyseur de réaction.

La comparaison des analyses par micro diffraction pour des préparations avec et sans eau est présentée sur la Figure 25b

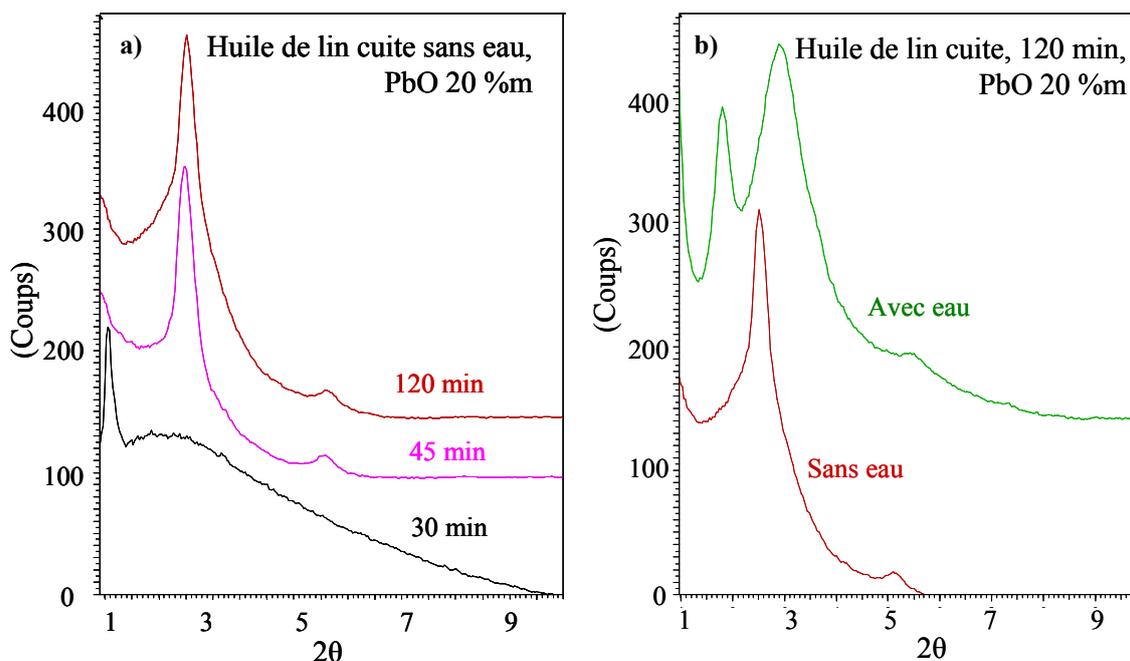


Figure 25 : Diagrammes de diffractions obtenus pour a) l'huile de lin cuite en présence de PbO 20 %, à différents temps, b) l'huile de lin cuite en présence de PbO 20 %, avec et sans eau.

Le diagramme de diffraction de l'huile cuite en présence d'eau montre là encore la disparition des pics caractéristiques de litharge au cours de la cuisson. D'autres part, l'organisation des savons de plomb est différente lorsque de l'eau est présente.

Les paramètres obtenus sont : 34,86 Å; 17,05 Å; et 11,3 Å pour une préparation sans eau : et: 48,65 Å; 29,9 Å; 16 Å pour une préparation en présence d'eau. L'interprétation de ces résultats s'avère assez difficile en raison de la complexité des mélanges de carboxylates dans ces préparations et du peu de références dont nous disposons. L. Robinet et M.C. Corbeil ont défini les paramètres des oléates, palmitates et stéarates de plomb mais pas ceux des linoléates et linoléates, liquides [Robinet et Corbeil, 2003].

Seule une étude concernant la formation de carboxylates métalliques dans les peintures a pu être trouvée [Salvadó, 2009]. Des échantillons de blanc de plomb mélangés à de l'huile de lin (naturellement vieillie de 8 ans) ou à du jaune d'œuf ont été analysés par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et micro diffraction. Les carboxylates de plomb formés par réaction avec l'huile sont assez mal cristallisés, tandis que ceux formés par réaction avec les lipides du jaune d'œuf le sont bien mieux : 48,14 Å, 24,04 Å, 15,95 Å. Ces valeurs, qui ne correspondent ni au palmitate ni au stéarate de plomb mais sont intermédiaires, sont très proches de celle obtenues pour une huile cuite en présence d'eau.

Il s'agit là de premiers tests qui mériteraient d'être poursuivis en vue d'une interprétation des organisations obtenues. Cette modification de l'organisation des chaînes grasses entraîne des différences au niveau des propriétés physiques macroscopiques du mélange. En effet, nous avons vu par des observations préliminaires que la consistance des huiles varie suivant leur mode de préparation. Nous nous sommes donc intéressés aux propriétés rhéologiques des mélanges réalisés.

Chapitre III

Les recettes de glacis : Etude des propriétés physico-chimiques

Résumé

Au chapitre précédent, nous avons reconstitué les recettes les plus courantes de glacis pour en étudier les propriétés :

Les **propriétés rhéologiques** de chacune des préparations sont spécifiques. Les huiles seules et les mélanges huiles/résines/essence sont globalement newtoniens, ne présentant pas d'organisation des chaînes, tandis que les huiles cuites sont rhéofluidifiantes. Au-delà d'une simple caractérisation (qui s'avère en réalité complexe en raison des comportements très divers des mélanges), l'étude rhéologique donne aussi des clés d'identification des liants pour certaines œuvres. En effet, l'aspect final de l'œuvre est directement lié aux propriétés rhéologiques de la peinture.

Les **propriétés mécaniques** des mélanges sont aussi étudiées. Grâce à la méthodologie établie, il est possible de suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques des différents systèmes au cours du séchage.

III.1 Introduction

« Léonard de Vinci utilisait des pigments très finement broyés en suspension dans un véhicule lisse, transparent, qui s'est solidifié sans laisser apparaître les traces du pinceau ni la forme de la touche » constata Madeleine Hours lors des premiers examens scientifiques du panneau. Conjuguées à l'aspect peu lisible de la radiographie, elle ajoute que « sa technique défie les méthodes d'analyse ». Ce type de constatation sera d'ailleurs souvent utilisé comme argument pour dire de l'œuvre de Léonard qu'elle est hermétique aux examens. Et pourtant ce type d'observations sur le rendu de l'œuvre donne déjà des indications sur la matière picturale utilisée.

Les propriétés des glacis des œuvres les plus tardives de Léonard de Vinci ont permis la perfection du rendu obtenu. Aucune trace de pinceau, ni coulure n'est visible indiquant des propriétés rhéologiques remarquables. D'autre part, les craquelures observées sur l'ensemble des œuvres sont moins présentes dans les zones d'ombres des visages, sur lesquelles des glacis ont été appliquées, ce qui montre les qualités de ces glacis d'un point de vue mécanique. Quelles sont les propriétés (rhéologiques et mécaniques) de la peinture qui permettent un tel rendu après application et quelles formulations permettraient de les atteindre?

Nous proposons de tester les diverses préparations obtenues afin d'en comparer les propriétés. Nous nous baserons sur la méthodologie développée par l'industrie des peintures de façon à interpréter les propriétés de nos mélanges du point de vue de l'aspect final des films après application.

III.2 Rhéologie

La rhéologie, science de l'écoulement, est présente à ce titre dans toute opération de peinture. Dans le domaine de la peinture artistique cependant cette science est peu développée. Deux termes sont couramment utilisés pour décrire les caractéristiques générales de la peinture : 'longue' et 'courte' : « Une pâte courte a une consistance douce comme du beurre, une pâte longue est plus fluide »⁸ [Berg, 2002]. On trouve en effet des indications de consistance dans certains ouvrages bien souvent basées sur la perception de l'observateur : « collant »,

⁸ « Les termes 'courts' et 'longs' sont utilisés pour décrire une peinture suivant son comportement sous l'action d'un couteau : des sortes de 'fils' de peinture sont créés sur le couteau; si ceux ci se cassent rapidement la peinture est courte, s'ils s'allongent fortement avant d'être rompu, la peinture est dite longue. » [Berg, 2002]

« *difficile à appliquer* » [Weerd, 2005]; ce qui ne permet pas une grande reproductibilité. D'autre part, l'industrie des liants et médiums pour la peinture d'art vend un certain nombre de leurs produits en leur attribuant des propriétés telles que 'produits thixotropes' ou 'gels', du domaine de la rhéologie mais qui ont, par une méconnaissance de ses principes, acquis des significations erronées chez les artistes.

Nous proposons dans une première partie un bref rappel des **principes et définitions en rhéologie** ainsi que les différents **critères définis dans l'industrie** pour la formulation. Un même type de raisonnement peut être appliqué tant pour la mise au point des peintures industrielles où il s'agit d'ajuster la formulation en fonction des critères requis, que pour l'étude des peintures de chevalet où le rendu final donne des informations sur la rhéologie et donc la composition de la peinture utilisée.

Les premières recettes de liants et médiums pour la peinture à l'huile indiquent l'utilisation d'huile, de résines, et d'essence. En partant de **l'étude rhéologique de ces systèmes** nous proposons de suivre **l'évolution de leur composition** et de leur utilisation en tant que médiums pour la peinture à l'huile.

Nous avons considéré dans cette étude que les propriétés rhéologiques des glacis sont principalement déterminées par les propriétés du liant, puisque la proportion de pigments dans un glacis est faible. De manière générale, ceci n'est pas forcément vrai : certaines argiles par exemple modifient considérablement les propriétés rhéologiques et adsorbent les graisses. Ainsi des argiles (de type bentonite), qui doivent être organophiles, gonflantes, et finement broyées, sont introduites dans les vernis à ongles (à partir de 1 %) afin d'en modifier les propriétés. Dans notre cas, les glacis peuvent être composés d'ocres ou de terres, en faible quantité (autour de 5 %). Ces pigments contiennent des argiles de type kaolinite, qui ne présentent pas ces propriétés et n'auront donc pas ou peu d'influence (communication personnelle H. Vandamme).

III.2.1 Présentation des principes généraux

III.2.1.a Définition de la rhéologie et des principaux comportements

On a vu par l'étude des textes anciens que la formulation des peintures artistiques a été élaborée au cours des siècles par de nombreuses expérimentations permettant aux artistes d'améliorer peu à peu le rendu, et l'aspect de leurs peintures.

Dans l'industrie, il est vite apparu nécessaire de systématiser cette formulation, tant dans l'industrie des peintures automobiles ou du bâtiment, que dans l'industrie cosmétique. L'objectif est le paramétrage des données empiriques afin de parvenir à des formulations stables présentant les propriétés recherchées. Très vite, la rhéologie (du grec *reos*, couler et *logos*, étude), « science de l'écoulement » et par extension de la déformation, s'est imposée comme une étape essentielle à la formulation puisqu'elle permet de prévoir le comportement des produits au stockage, pendant mais aussi après l'application, et d'anticiper leur stabilité.

Il est nécessaire de revenir dans un premier temps à la description de la déformation des systèmes idéaux (Tableau 9) :

- La loi de Newton décrit, pour les liquides parfaits, que la vitesse de déformation d'un liquide (sous-entendu l'écoulement) est liée à sa viscosité et à la contrainte qui lui est appliquée.

La **viscosité** est ainsi par définition le rapport entre la contrainte appliquée sur un fluide et son taux de cisaillement ; elle rend compte de sa résistance à l'écoulement [Reeve, 2008] :

- L'équation de Hooke pour les solides parfaits est relative à leur déformation qui est fonction de la contrainte imposée et du module élastique.

Tableau 9 : Equations linéaires de comportement.

Equation de Newton	Equation de Hooke (en cisaillement)
$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad (1)$	$\tau = G \times \gamma \quad (2)$
τ est la contrainte de cisaillement ⁹ , en Pa η est la viscosité de l'échantillon, en Pa.s $\dot{\gamma}$ est le gradient de cisaillement ¹⁰ , en s ⁻¹	τ est la contrainte de cisaillement, en Pa G est le module de cisaillement de l'échantillon, en Pa γ est la déformation ¹¹ , en %

⁹ On considère un mouvement laminaire de cisaillement (au cours duquel le matériau présente une structure en couches adjacentes infiniment minces) : le déplacement des couches les unes par rapport aux autres développe des forces de frottement qui s'exercent tangentiellement à la surface des couches. Ces forces de frottement ont la même valeur absolue, qui, rapportée à l'unité de surface, conduit à la **contrainte de cisaillement** τ .

¹⁰ Le **gradient de cisaillement** est défini comme étant la dérivée de la déformation γ par rapport au temps

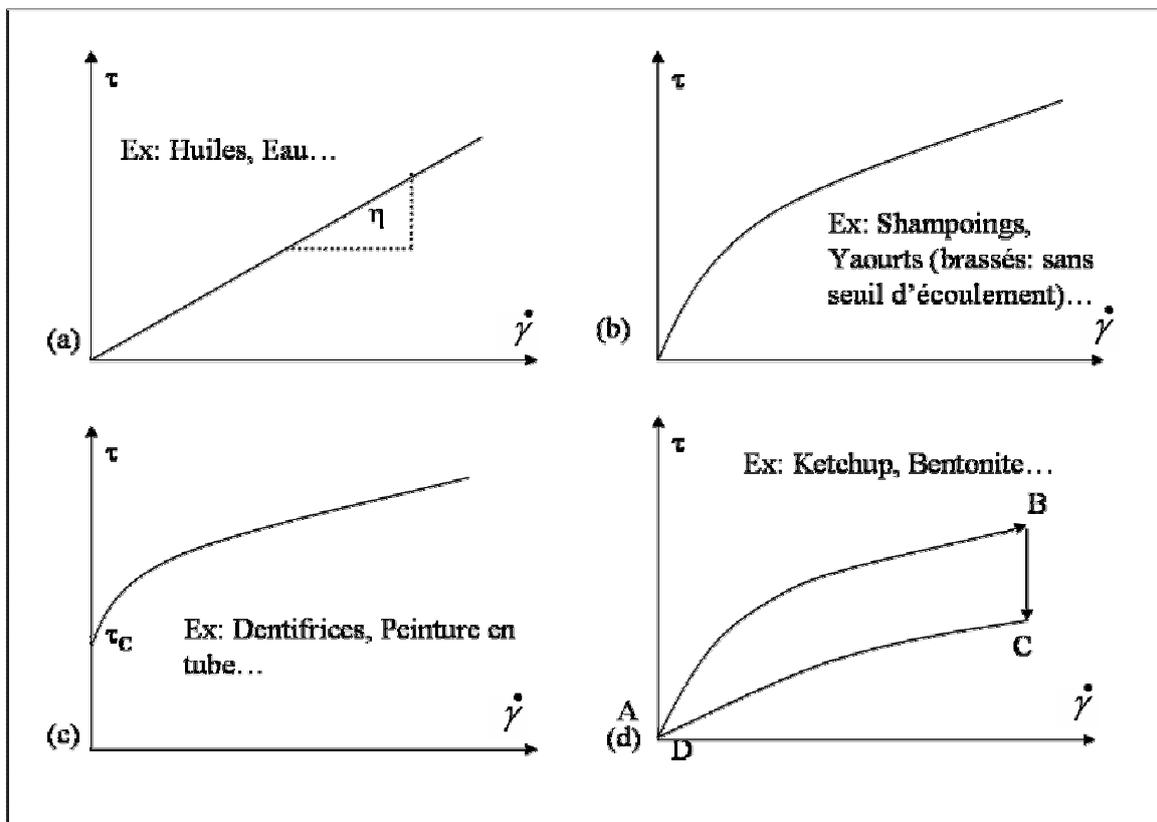


Figure 26 : Evolution de la contrainte (τ) en fonction du gradient de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Principaux comportements rhéologiques d'après [Couarraze et Grossiord, 2000] :

(a) newtonien, (b) rhéofluidifiant, (c) plastique, (d) de A à B, la viscosité diminue avec le taux de cisaillement (caractéristique du comportement rhéofluidifiant) ; thixotropie : de B à C la viscosité du fluide, maintenu sous cisaillement maximal, diminue ; de C à D, le taux de cisaillement diminue : le point D est le même que le point A pour les fluides thixotropes.

Deux types d'expérience peuvent être menés :

En rhéologie, dite 'non-linéaire', le système est étudié sous de grandes déformations, loin de l'équilibre (mesures statiques).

Il s'agit alors d'expériences d'écoulement qui mettent en évidence le caractère liquide des échantillons (loi de Newton). L'échantillon est cisailé dans l'entrefer de la géométrie de mesure du rhéomètre.

La viscosité est calculée à partir de la contrainte développée par l'échantillon lorsqu'il est soumis à un gradient de cisaillement. Le profil rhéologique, c'est à dire la dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement définit la plupart des propriétés d'écoulement

¹¹ Dans un mouvement laminaire de cisaillement, la **déformation** γ du matériau s'effectue par « déplacement » relatif des différentes couches les unes sur les autres sans qu'il n'y ait transfert de matière d'une couche à l'autre.

d'un fluide. L'industrie de la peinture a étudié de manière assez extensive les comportements rhéologiques les plus courants dans le cas des peintures :

- **Les comportements newtoniens**, dits idéaux, pour lesquels la viscosité est indépendante du taux de cisaillement (Figure 26a). Les solvants, les résines, les vernis et la plupart des revêtements industriels sont des liquides newtoniens.
- Lorsque la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, les systèmes sont dits **rhéofluidifiants** (Figure 26b).

Dans certains cas, ces systèmes ne s'écoulent pas au repos : une force minimale doit leur être appliquée pour provoquer leur écoulement. Cette force minimale est appelée seuil d'écoulement. Un système rhéofluidifiant présentant un seuil d'écoulement est dit **plastique** (Figure 26c) : c'est le cas des pâtes pigmentées, peintures commerciales en tube...

- Un autre type de comportement peut être défini en considérant cette fois l'évolution de la viscosité en fonction du temps : pour un taux de cisaillement constant, la viscosité des systèmes thixotropes diminue (Figure 26d). Lorsque le cisaillement est stoppé, la viscosité retrouve sa valeur initiale après un temps d'attente plus ou moins long. Pour éviter toute confusion par la suite sur la définition d'un système thixotrope, on gardera celle donnée dans [Couarraze et Grossiord, 2000] : « *Tout corps dont la viscosité apparente a tendance à décroître dans le temps quand on lui applique une contrainte (ou une vitesse de cisaillement) constante, est dit thixotrope, pourvu qu'après suppression du cisaillement et un temps de repos suffisant, sa structure initiale se régénère.* »

La notion de rhéofluidification est parfois assimilée à tort à celle de thixotropie. Rigoureusement la thixotropie est dépendante du cisaillement et du temps alors que la plasticité l'est uniquement du cisaillement [Schoff, 1976]. Cette dépendance en temps de la viscosité n'est cependant pas suffisante pour définir un fluide thixotrope : c'est le retour à la valeur initiale (hystérésis) qui garantit la thixotropie.

D'autre part, la thixotropie qualifiait initialement la propriété d'un gel de se transformer réversiblement et graduellement à un état fluide. Cette première définition a pu générer des erreurs dans la description de certains produits, ou entraîner des confusions chez les artistes qui associent gel et produit thixotrope.

En rhéologie dite 'linéaire', le matériau est soumis à une contrainte ou un cisaillement oscillant de faible amplitude (mesures dynamiques).

Il s'agit d'expériences mettant en évidence la viscoélasticité de l'échantillon, du à des interactions entre ses différents constituants. Le module élastique G rend compte du type de déformation adopté par l'échantillon. Il se compose de deux modules :

$$G(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

avec G' module élastique dit de conservation et G'' module de perte.

Le module G' est la **composante élastique du matériau** : il représente l'énergie élastique emmagasinée et restituée par l'échantillon au cours d'une période, et est obtenu par la relation

$$G' = \frac{\tau}{\gamma} \cos \delta \quad (\text{où } \delta \text{ est le déphasage entre la déformation et la contrainte}).$$

Le module G'' est la **composante visqueuse du matériau** : il représente l'énergie dissipée sous forme thermique (par frottements visqueux) par le matériau au cours d'un même cycle, et

est obtenu par la relation $G'' = \frac{\tau}{\gamma} \sin \delta$.

Par exemple pour une déformation sinusoïdale (Figure 27) : l'échantillon est soumis à une contrainte imposée $\tau = \tau^0 \sin(\omega t)$. La réponse obtenue est : $\gamma = \gamma^0 \sin(\omega t + \delta)$ avec $0 < \delta < 90^\circ$.

Si $\delta = 0^\circ$, $G'' = 0$: matériau 100 % élastique

Si $\delta = 90^\circ$, $G' = 0$: matériau 100 % visqueux

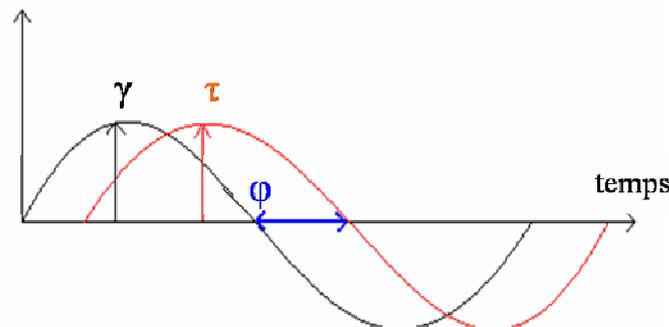


Figure 27 : Sollicitation d'un matériau viscoélastique par une contrainte périodique. τ est la contrainte de cisaillement, en Pa ; γ est la déformation, en % et ϕ le déphasage entre la déformation et la contrainte

On peut faire varier l'amplitude ou la fréquence des oscillations. On travaille généralement dans le domaine des faibles déformations pour ne pas perturber la structure de l'échantillon : c'est-à-dire pour une amplitude d'oscillations à laquelle G' et G'' sont constants (plateau visco-élastique linéaire). On réalise généralement une première expérience en faisant varier

l'amplitude des oscillations, afin de déterminer ce domaine puis les expériences se font à amplitude fixe, en faisant varier la fréquence des oscillations.

III.2.1.b Critères de choix dans l'industrie.

Idéalement, une peinture s'étale facilement sous l'action du pinceau mais ne coule pas et sa surface ne présente pas d'irrégularités, propriétés qui semblent paradoxales mais que les bonnes peintures possèdent simultanément.

Les expériences de rhéologie nous permettent de reproduire les perturbations subies par la peinture aux différentes étapes de son utilisation, correspondant à différents domaines de cisaillement (Tableau 10). Il est possible de prédire le comportement d'une peinture de son application à son séchage.

Tableau 10 : Taux de cisaillement associés aux différents évènements d'une peinture [Overbeek, 2003 ; Couarraze et Grossiord, 2000].

Événement	Repos / Sédimentation	Nivellement / Coulures	Application
Taux de cisaillement (s ⁻¹)	10 ⁻³ à 10 ⁻²	10 ⁻² à 10 ⁻¹	> 10 ²

Pour l'application, un calcul simple nous a permis d'établir cette valeur seuil inférieure de 100 s⁻¹ dans

le cas des glaces : $\dot{\gamma} = \frac{v}{e}$ avec v, la vitesse d'application et e l'épaisseur de la couche. On prend en première approximation une couche de glaces de 10 μm, appliquée à raison d'1 mm/s (valeur minimale), ce qui donne un taux de cisaillement de 100 s⁻¹.

Certains critères ont été définis pour paramétrer les 'propriétés idéales' d'une peinture [Fischer, 1950 ; Croll, 1992 ; Bullet, 1965 ; Asbeck, 1952 ; Overbeek, 2003]. Chaque évènement doit être considéré :

- Repos : Un modèle simple est donné par la loi de Stokes mais ne sera pas détaillé ici, puisqu'on s'intéresse essentiellement aux liants seuls.
- Application (taux de cisaillement élevés) : Intuitivement, une viscosité faible permet de bonnes qualités d'application : le peintre pourra appliquer des couches fines sans devoir appliquer une force trop importante.

Il est généralement reconnu que les fluides ayant une viscosité inférieure à 0,2-0,5 Pa.s présentent de bonnes qualités d'application [Fisher, 1950 ; Bullet, 1965].

- **Coulures** (taux de cisaillement plus faibles) : Si le fluide présente un seuil d'écoulement suffisant, il ne s'écoulera pas sous l'action de son propre poids et les

coulures seront évitées. La littérature, dans le cas de peintures en bâtiments, donne des valeurs autour de 1 Pa.

- **Nivellement des irrégularités** : Cette capacité est plus difficile à estimer.

Si le fluide présente un seuil d'écoulement, on peut estimer la valeur seuil en dessous de laquelle celui-ci doit exister d'après [Bullett, 1965]:

$$d = \frac{\lambda^3 \tau_c}{4\pi^3 \gamma h}$$

avec d , la profondeur des traces de pinceau; λ , la largeur des traces, τ_c , le seuil

d'écoulement ; γ , la tension de surface ; et h , l'épaisseur du film d'après le schéma suivant :

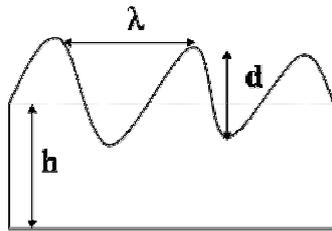


Figure 28 : irrégularités d'un film de peinture.

Application numérique (pour un glaciis) : $h = 5 \mu\text{m}$, $\lambda = 0,5 \text{ mm}$, $\gamma = 25 \text{ mN.m}^{-1}$, et $d = 1 \mu\text{m}$ (trace à peine visible). On obtient une valeur seuil de 0,12 Pa, trop faible pour être mesurée dans les conditions usuelles.

La littérature, dans le cas des peintures en bâtiment, donne des valeurs autour de 0,1 – 0,2 Pa. Bullett précise que juste après l'application, le seuil d'écoulement doit être suffisamment faible afin d'obtenir un bon nivellement de la surface puis doit augmenter pendant les premières minutes jusqu'à une valeur devant atteindre au moins la valeur limite permettant d'éviter la formation de coulures.

Dans le cas de fluides newtoniens, pour lequel il n'y pas de seuil d'écoulement, il faut prendre en compte la vitesse à laquelle la consistance change après l'application. Fisher [Fisher, 1950] estime que l'écoulement doit survenir en un temps relativement court pour qu'il puisse advenir complètement : pour des couches fines (inférieures à 25 μm), le temps pour les huiles de former une surface lisse devient excessivement long si la viscosité est supérieure à 0,2 – 0,3 Pa.s.

En résumé, le nivellement de la surface sera facilité par une viscosité faible et par un seuil d'écoulement faible, voire nul.

En pratique, les formulations commerciales présentent le plus souvent des comportements plastiques et thixotropes permettant ainsi une faible viscosité aux forts taux de cisaillement

d'application, suivies par une recouvrance de la viscosité lorsque le cisaillement stoppe. On présente sur la Figure 29 un profil rhéologique 'classique' d'une peinture industrielle, d'après [Daniel et Pichot, 2006].

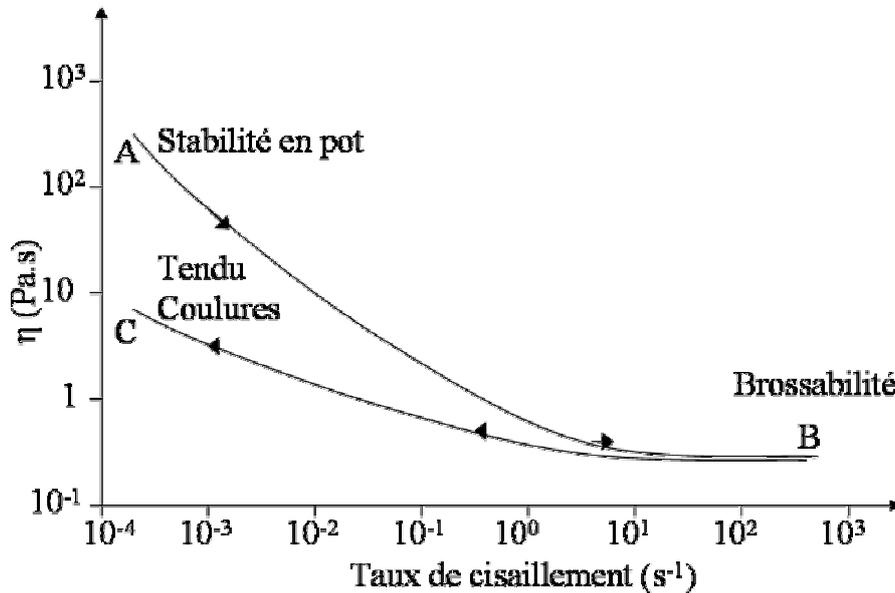


Figure 29 : Exemple de profil rhéologique d'une peinture décorative

Le point A correspond au repos dans le pot : une forte viscosité permet d'**éviter la sédimentation**, et permet un bon transfert sur la brosse lorsqu'on la trempe dans la peinture.

La courbe d'écoulement correspondant à la gamme des gradients de cisaillement croissants indique un comportement rhéofluidifiant : on atteint des viscosités faibles pour des gradients de cisaillement élevés, de l'ordre de ceux imposés lors de l'application à la brosse ou au pinceau (point B). Cette faible viscosité **facilite l'application**.

La courbe d'écoulement 'retour' montre une augmentation de la viscosité vers les faibles taux de cisaillement en suivant un chemin différent de celui de 'l'aller'. La viscosité du point C est inférieure à celle du point A, initial, ce qui permettra **le nivellement de la surface**, et ainsi l'obtention d'un film 'tendu'.

La vitesse de restructuration étant faible, un certain retard accompagne le retour aux propriétés initiales. On parle alors de thixotropie, présentée dans la littérature comme la 'propriété idéale' combinant 'd'excellentes propriétés d'écoulement' avec peu de coulures, et une bonne stabilité des pigments. En 1960, la thixotropie est même présentée comme « *l'innovation technologique la plus importante dans l'industrie depuis 25ans* » [Kauer, 1960].

Suivant la vitesse de restructuration, il sera possible ou non de superposer à la première couche une seconde couche distincte, sans attendre que la première ait séchée : il faut pour cela que la recouvrance de la viscosité ait lieu en un temps relativement court. Ces propriétés, peu recherchées pour la peinture industrielle, le sont par les artistes, du moins depuis le XIXe siècle.

III.2.1.c Applications aux glacis.

Dans le cas des glacis, les propriétés qui nous semblent cruciales sont celles d'application du film et de nivellement de la surface. Les glacis sont en effet des couches très fines (de quelques μm à quelques dizaines de μm), et dont la surface ne présente aucune irrégularité : les traces de pinceau, ou de doigts de l'artiste ont été complètement nivelées.

Nous ne nous attarderons pas sur les propriétés permettant d'éviter la formation de coulures. En pratique, les glacis sont appliqués soit sur un glacis antérieur, soit sur une couche de peinture : des phénomènes d'adhésion et d'absorption du liant ne sauraient être négligés. Une composition adéquate des couches inférieures permettra d'éviter les coulures. D'autre part, dans certains cas, il semble que cette propriété ne soit pas essentielle pour le peintre et que, par conséquent, elle n'ait pas été optimisée : dans certains ateliers de copiste, les peintres mettent leur tableau à plat après la pose du glacis ce qui laisse supposer qu'il y a un risque de coulures.

III.2.2 Instrumentation

III.2.2.a Description des rhéomètres et protocoles utilisés

Les rhéomètres sont constitués d'un stator (partie fixe) et d'un rotor mobile. Les géométries utilisées dans cette étude sont soit des cônes / plans, soit des plans parallèles soit des cylindres coaxiaux). L'échantillon est cisailé entre deux surfaces solides. Le principe du mouvement est identique à celui d'un mouvement de translation (mouvement laminaire de cisaillement ⁹) La géométrie du système doit être choisie selon certains critères (Tableau 11) afin d'être la plus adaptée possible à la préparation étudiée.

Il existe deux types de rhéomètre selon qu'ils imposent une contrainte et mesurent la déformation induite ou inversement qu'ils imposent une vitesse de déformation et mesurent la contrainte développée par le fluide. Dans notre cas, nous avons utilisé les deux types de rhéomètre en fonction des préparations analysées :

- Un rhéomètre à déformation imposée, Rheometric (RFSII), (Figure 30).

Un capteur mesure la contrainte développée dans l'échantillon lorsqu'il est soumis à un cisaillement. Les géométries suivantes ont été utilisées : géométrie cône plan en titane et en acier respectivement (diamètre: 25 mm, angle: 0,04 radian, gap : 43 μm) ou cylindres coaxiaux en acier (diamètre intérieur: 16,5 mm, diamètre extérieur: 17 mm, longueur : 13 cm).

Les tests en écoulement sont effectués sur une large gamme de cisaillement (0,04 à 2000 s^{-1}) afin de bien encadrer les phénomènes qui nous intéressent et ainsi caractériser le plus précisément possible l'écoulement de notre système.

- Un rhéomètre à contrainte imposée Haake RS600, plus spécifiquement pour la mesure des seuils d'écoulement des huiles traitées avec des proportions élevées de litharge (4:1) et pour les vernis les plus concentrés.

Pour ces mesures une géométrie cône-plan en acier (diamètre: 35 mm, angle: 0,04 radian, gap 103 μm) a été utilisée.

La mesure du seuil d'écoulement peut se faire soit lors d'une mesure en écoulement à contrainte imposée (Figure 26c : estimation de τ_c) ; soit par une mesure en dynamique : le seuil est donné par la diminution brutale des modules. C'est cette dernière méthode que nous utilisons.

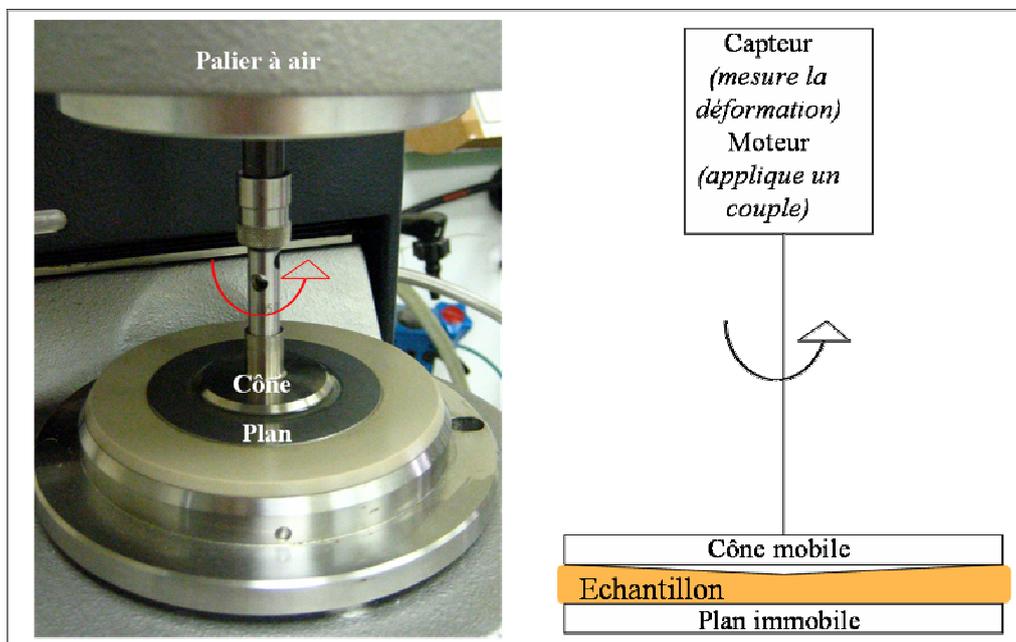
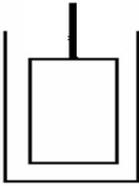
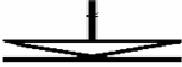


Figure 30 : Rhéomètre à contrainte imposée, géométrie cône-plan.

Tableau 11 : Les différentes géométries et leurs conditions d'utilisation [Reeve et Amigoni, 2008]

Mobile/plateau	Domaines d'utilisation	Echantillons	Variables
Cylindres coaxiaux 	Formulation fluide	Vernis avec une faible proportion de résine (< 15 % environ). Huile, Essence.	Diamètre du cylindre interne (Di) par rapport au cylindre externe (De). Généralement $Di/De > 0,95$. Doit être élargi pour les fluides les plus consistants.
Systèmes cône / plan 	Consistance intermédiaire (pas de particules)	Vernis plus visqueux (résine > 15 % environ) Huiles chauffées en présence d'oxyde de plomb	Diamètre : large pour faibles consistances. Matière : inox pour les viscosités intermédiaires, aluminium pour des études plus fines. Angle : faible pour cisaillement élevés Entrefer : souvent de l'ordre de 50-150 μm
Systèmes plan / plan 	Forte consistances (matériaux inhomogènes : particules, fibres, pâtes...)	Peintures (tests)	Diamètre : large pour faibles consistances. Matière : inox pour les viscosités intermédiaires, aluminium pour des études plus fines. Entrefer : souvent de l'ordre de 100 μm mais peut être augmenté si consistance importante.

III.2.2.b Précautions à prendre lors des mesures - de la difficulté de la rhéologie...

Nombre de fabricants précisent que si l'erreur associée aux mesures rhéologiques due au rhéomètre est relativement faible, les principales sources d'erreur viennent de l'utilisateur et de l'échantillon lui-même.

Cela est particulièrement vrai dans le cas des peintures, et la difficulté de l'étude de leurs propriétés rhéologiques a été soulignée dans la littérature : « *Dans l'impossibilité aussi bien physique que mathématique de chiffrer les phénomènes inhérents aux écarts avec la loi de Newton dans les milieux aussi hétérogènes que sont les peintures et aussi évolutifs une fois appliqués sur leur support, il n'est pas étonnant qu'un empirisme quasi-total règne dans ce domaine et que les résultats obtenus semblent beaucoup plus sous l'influence du hasard que régis par les lois physiques strictes applicables à des systèmes parfaits.* » [Champetier, 1962]

Nous ne serons pas aussi catégoriques ; cependant il est nécessaire d'effectuer les mesures rhéologiques avec certaines précautions, étant donné la complexité des systèmes étudiés :

- La viscosité étant fonction de la température, il faut s'affranchir de ce paramètre si l'on ne souhaite pas en étudier l'incidence. Les mesures ont donc été effectuées à température constante, 25°C.
- D'autre part, la rhéologie de certains types de systèmes sont dépendants du temps et de leur histoire.

Aussi tout échantillon dont la structure a été perturbée par une mesure précédente ne peut être de nouveau analysé.

- Nous avons vu précédemment que la géométrie doit être adaptée à la préparation étudiée afin de pouvoir connaître ses propriétés sur la plus large gamme de contrainte (ou de gradient de cisaillement).

Le protocole d'étude devra lui aussi être adapté à chaque système : conditions de cisaillement, mesures en écoulement ou en 'déformation' (oscillations)... L'aspect visuel et la consistance au toucher nous donnent certaines informations mais il faut, par un certain nombre de tests, affiner les conditions expérimentales.

- De manière générale, nous avons commencé par évaluer les propriétés visco-élastiques de chaque catégorie de préparations. Dans le cas des préparations présentant un caractère liquide prépondérant au repos, nous nous sommes ensuite focalisés sur leurs propriétés en écoulement. Dans ce cas, nous ne présenterons pas les résultats obtenus en rhéologie linéaire mais uniquement ceux obtenus 'en écoulement'.
- Une autre difficulté en rhéologie est la variabilité des grandeurs mesurées d'un protocole à un autre.

Lorsque cela était possible, nous avons vérifié que des propriétés mesurées sur un rhéomètre à contrainte imposée se retrouvent si on les mesure de nouveau sur un rhéomètre à déformation imposée. Dans le cas de la mesure des seuils d'écoulement, la méthode de mesure influe sur la valeur exacte mesurée, c'est pourquoi ce protocole doit être fixé sur l'ensemble des mesures afin de pouvoir comparer les formulations entre elles.

Les préparations analysées doivent être homogènes pour que les propriétés mesurées soient significatives. Le protocole de préparation des échantillons dépend du type de formulation et a été précisé au II.2.2. Nous avons pris soin de préparer les mélanges peu avant leur analyse, et

de les ré-homogénéiser juste avant la mesure lorsque cela était nécessaire. Chaque mesure était répétée au minimum deux fois pour vérifier la reproductibilité sur un même échantillon. Un deuxième échantillon (au minimum), préparé de façon identique, est aussi analysé. Dans de nombreux cas, la reproductibilité entre ces échantillons n'est pas exacte : le comportement rhéologique est le même mais les valeurs exactes de la viscosité ou du seuil d'écoulement peuvent être légèrement modifiées. Ces variations ne dépassent cependant pas 30 %. En effet, les préparations étudiées, de compositions complexes, ne sont pas idéales : lors de la cuisson par exemple, des huiles de même composition peuvent se comporter différemment (formation de mousse plus ou moins abondante...). De la même façon, suivant cette cuisson, la couleur et les propriétés rhéologiques sont légèrement modifiées.

Cette dernière et principale difficulté nous amène par la suite à nous intéresser essentiellement aux comportements rhéologiques et à leur évolution ; les valeurs que nous donnerons sont plus des ordres de grandeur que des valeurs exactes.

III.2.3 Etude rhéologique des liants des glacis

Nous avons caractérisé le comportement des différents systèmes choisis : les huiles préparées par cuisson en présence de litharge, et les mélanges d'huile crue, de résine mastic, et d'essence de térébenthine. Nous reviendrons par la suite sur les mélanges d'huile cuite à la litharge et de résine mastic qui présentent des propriétés particulières.

Les huiles seules et l'essence ont un comportement newtonien avec une viscosité faible, respectivement de 0,04 Pa.s, et 0,0015 Pa.s. Les principaux résultats sont présentés Tableau 12 et Figure 31

Tableau 12 : Comportement rhéologique des principaux systèmes étudiés.

Formulation	Comportement rhéologique
Mastic (< 70 %) + huile + térébenthine	Newtonien
Mastic (> 70 %) + huile + térébenthine	Légèrement rhéofluidifiant + seuil d'écoulement
Huile + litharge (< 20 %)	Rhéofluidifiant (thixotrope?)
Huile + litharge \geq 20 %	Rhéofluidifiant (thixotrope?) + seuil d'écoulement \approx 200 Pa
Huile + litharge Addition d'eau pendant le chauffage	Rhéofluidifiant (thixotrope?) Pas de seuil d'écoulement (même pour PbO \geq 20%)

Les huiles chauffées en présence de litharge présentent une dépendance en temps. Cependant, la thixotropie de ces systèmes n'a pas pu être démontrée de façon certaine. Le retour à l'état d'équilibre est très long et n'a pas été observé lors de cette expérience.

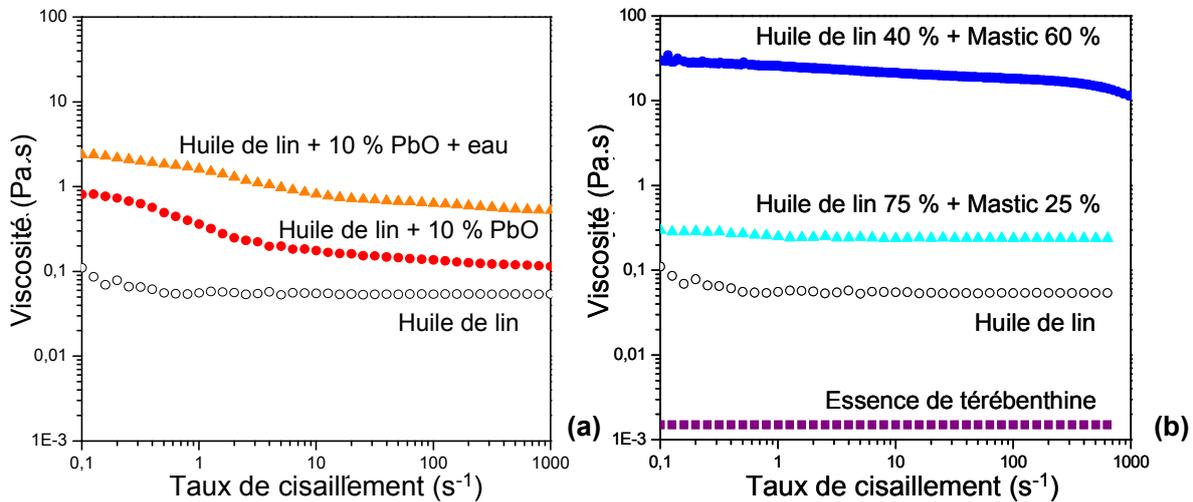


Figure 31 : Balayage en cisaillement des différents systèmes

(a) huile de lin (○), huile de lin cuite à la litharge (Pb 10 %) avec (▲) et sans (●) eau pendant le chauffage. (b) essence de térébenthine (■), huile de lin (○), huile de lin + 25 % mastic (▲), et huile de lin + 60 % mastic (●).

III.2.3.a Huiles cuites :

Observations

Deux types de mélanges ont été préparés dans chaque cas : à partir d'huile de lin ou d'huile de noix. De manière générale, les résultats sont très similaires (comportements rhéologiques et viscosités) entre les systèmes préparés à partir de lin et de noix. Nous présenterons par la suite ceux obtenus à partir d'huile de lin. Ces préparations se sont révélées difficiles à étudier en particulier à de faibles taux de cisaillement (limite de mesure de l'appareil) : d'un échantillon à l'autre les valeurs de viscosité mesurées n'étaient pas suffisamment reproductibles pour être interprétables.

Un balayage en cisaillement nous a cependant permis de dégager les résultats suivants :

- Le comportement de l'huile passe du comportement newtonien à un comportement rhéofluidifiant (Figure 31a) après cuisson en présence de litharge.
- La viscosité du mélange est alors nettement supérieure sur toute une gamme de taux de cisaillement. Les valeurs de viscosité obtenues à 500 s^{-1} pour différentes proportions de litharge sont reportées sur la Figure 32. A ce taux de cisaillement élevé, on compare ainsi les propriétés d'application du mélange. La viscosité des huiles cuites augmente avec la teneur en litharge les rendant plus difficile d'application : de bonnes propriétés d'application sont obtenues pour une teneur en litharge inférieure à 15 % (viscosité inférieure à 0,5 Pa.s).
- Un mélange préparé sans eau avec une proportion importante d'oxyde de plomb (à partir de 20 %), ne s'écoule pas au repos : un seuil d'écoulement apparaît, estimé autour de 200 Pa (pour 20 % de PbO, et un taux de saponification de 37 %).

Et, concernant l'ajout d'eau lors de la cuisson :

- Le comportement rhéologique n'est globalement pas modifié pour des teneurs de départ en litharge inférieures à 20 %.
- Par contre la préparation obtenue en présence d'eau et avec une teneur initiale en litharge supérieure à 20 %, ne présente pas de seuil d'écoulement. Il s'agit là de la différence la plus remarquable entre les deux procédés (avec et sans addition d'eau).
- Des viscosités plus élevées sont obtenues par rapport aux systèmes sans eau (Figure 32 et Figure 31(a) pour laquelle les deux rhéogrammes sont obtenus pour une même teneur initiale de litharge).

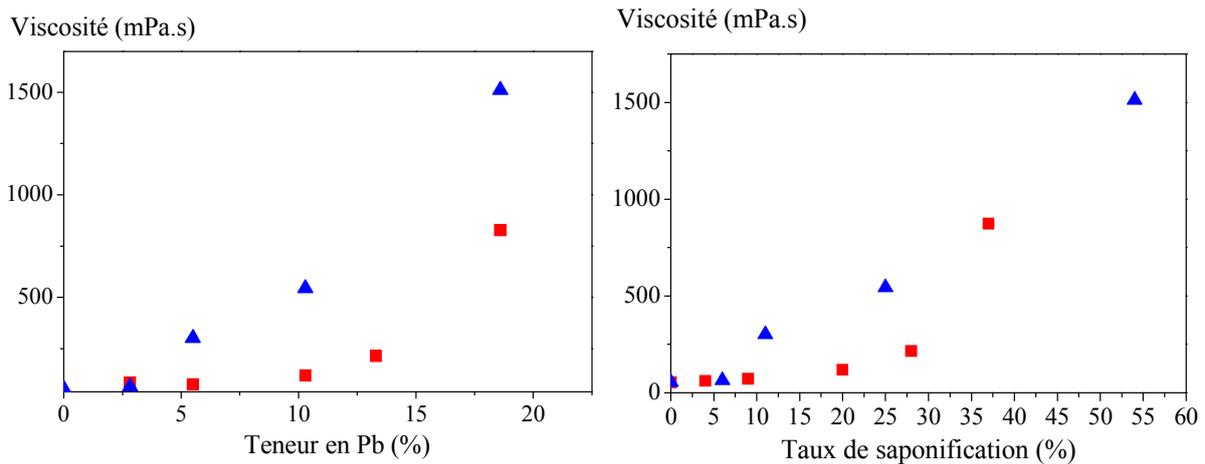


Figure 32 : Evolution de la viscosité à 500 s⁻¹ d'huiles de lin cuites en présence de PbO avec (▲) et sans ajout d'eau (■), en fonction de : a) la teneur en plomb, b) le taux de saponification

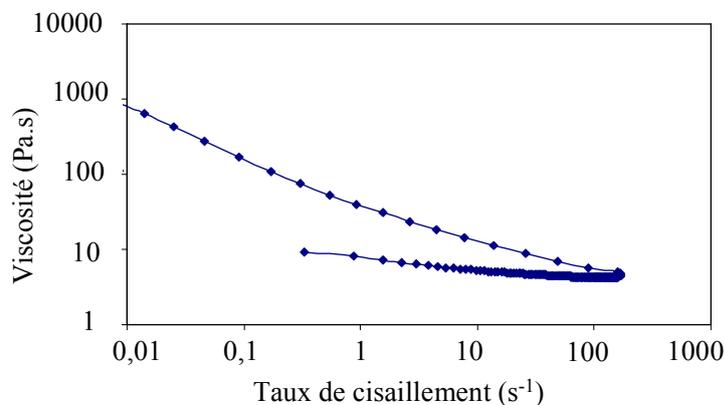


Figure 33 : Profil rhéologique d'une huile de noix cuite en présence d'eau et de litharge (20 %)

Il faut aussi souligner le comportement dépendant du temps de ces préparations :

- La viscosité dépend non seulement du taux de cisaillement appliqué mais aussi du temps.

Un balayage aller-retour en taux de cisaillement, présenté Figure 33, montre, dans le cas d'une huile cuite en présence de 20 % de plomb et d'eau, un profil similaire à celui de la peinture industrielle 'classique' vu précédemment. Le retour à l'état d'équilibre est cependant très long et n'a pas été observé lors de cette expérience. De la même façon, nous n'avons pas pu observer (à l'échelle de temps de cette thèse) le retour à l'état initial, après agitation, d'une huile cuite sans eau en présence de 20 % de plomb, qui présente au repos un seuil d'écoulement relativement élevé. .

- D'autre part, sur des échelles de temps importantes, il faut aussi considérer l'influence du vieillissement sur ces préparations (avec et sans eau) : la saponification continue à froid, entraînant une augmentation de la viscosité au cours du temps (conjuguée à des phénomènes de séchage en surface de l'échantillon).

On observe par exemple qu'au bout d'un an, l'échantillon préparé avec eau en présence de 20 % de plomb, présente désormais un seuil d'écoulement (proche de 20 Pa).

Discussion :

L'origine de ces comportements est assez peu connue, cependant la rhéofluidification est liée à l'existence de structures organisées qui sont perturbées par le cisaillement imposé lors de l'expérience de rhéologie. Les viscosités élevées au repos et à des taux de cisaillement faibles indiquent une certaine structuration alors qu'à des taux de cisaillements élevés la viscosité diminue et se rapproche de celle des mélanges sans plomb. Ces résultats sont confirmés par les analyses précédentes : nous avons vu par FT-IR que la cuisson de l'huile en présence d'un composé basique de plomb permet la saponification (d'une partie) des tri-esters d'acides gras constitutifs de l'huile. Par micro-diffraction nous avons montré que ces savons peuvent s'organiser.

De plus des viscosités plus élevées ont été observées pour les systèmes en présence d'eau par rapport aux systèmes préparés sans eau. Ceci peut s'expliquer en partie par la saponification plus importante permise par l'ajout d'eau, catalyseur de la réaction. Un autre facteur intervient dans cette augmentation de la viscosité, comme le montre la Figure 32b : la viscosité d'une huile cuite en présence d'eau est plus importante que celle d'une huile cuite sans eau présentant un même taux de saponification. L'organisation différente des chaînes grasses, démontrées par la micro-diffraction au II.3.2.b, influence donc aussi la viscosité.

En conclusion, le rôle de l'eau est multiple et complexe :

- elle permet une meilleure agitation, et limite la température autour de 100°C,
 - elle catalyse la réaction, permettant d'obtenir des taux de saponification plus élevés,
 - elle modifie l'organisation des chaînes grasses dans le mélange final,
- et, du point de vue du peintre,
- elle permet d'obtenir des préparations plus claires que celles obtenues par cuisson sans addition d'eau,
 - elle améliore les propriétés rhéologiques en permettant d'obtenir à des teneurs élevées en litharge des préparations plus faciles à étaler (sans seuil d'écoulement).

III.2.3.b Mélanges huiles+ résines+ essence

Observations :

De la même façon, un balayage en cisaillement a été effectué sur les différentes préparations.

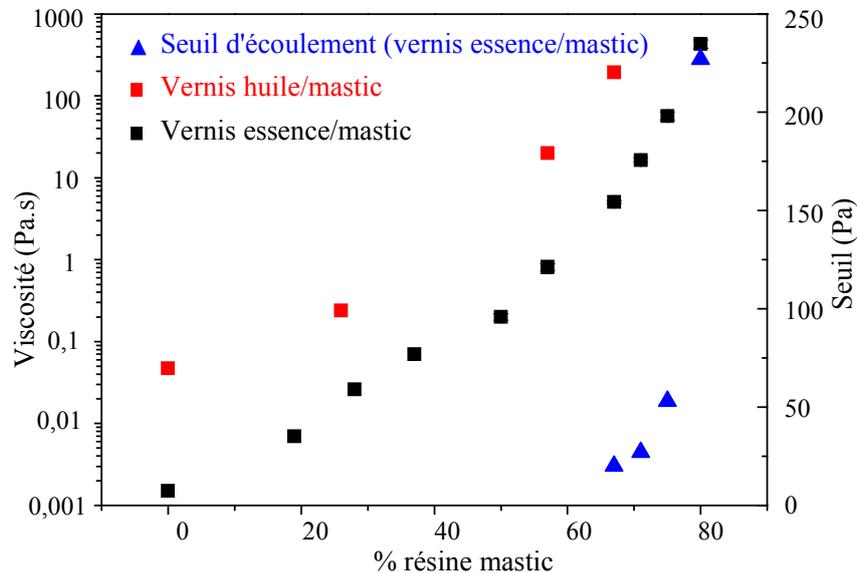


Figure 34 : Evolution de la viscosité (à $10s^{-1}$) des vernis à l'huile (■) et à l'essence (■), avec une teneur croissante en résine mastic.

Au-delà de 65 % de mastic, les vernis à l'essence présentent un seuil d'écoulement qui a été mesuré (▲). Les vernis à l'huile sont difficiles à manipuler pour ces valeurs : ils sont très visqueux et ne sont pas suffisamment homogènes pour des tests de rhéologie. Un seuil d'écoulement n'a pas pu être mesuré en dessous de cette valeur. Les barres d'erreur expérimentales (indiquant la dispersion des résultats sur un même échantillon à partir de 3 mesures) ne sont pas visibles ici.

Différentes observations peuvent être faites concernant les mélanges huile/résine :

- La viscosité des mélanges augmente avec la concentration de résine (Figure 31 b). Avec une quantité importante de résine mastic, le mélange devient très visqueux et est donc difficile à appliquer.
- Les préparations présentent un comportement newtonien jusqu'à une teneur en résine de 70 %. En dessous de cette valeur l'augmentation de la teneur n'induit pas de changement de comportement rhéologique mais uniquement une augmentation de la viscosité.
- La préparation ne s'écoule plus lorsque la proportion de résine dépasse 70 % : existence de seuils d'écoulement estimés (par la méthode dynamique) et reportés Figure 34.

Concernant les mélanges essence/mastic ou huile/essence/mastic, la viscosité augmente avec la proportion de résine : elle est multipliée par un facteur 10^5 (de 0,007 Pa.s à 430 Pa.s, à $10 s^{-1}$) lorsqu'on passe de 20 % à 80 % de résine pour un mélange essence/mastic. Ces mélanges

présentent un comportement newtonien jusqu'à une certaine concentration en résine au-delà de laquelle ils sont très difficiles à préparer.

Les mélanges huile/résine ont une viscosité plus élevée que celle contenant de l'essence obtenus avec les mêmes quantités de résine, en raison des différences de viscosité entre l'huile et l'essence de térébenthine (respectivement 0,04 et 0,0015 Pa.s) d'autant plus que l'huile est chauffée pour dissoudre la résine ce qui entraîne son épaissement. L'ajout de térébenthine, de viscosité plus faible, diminue la viscosité sans modifier les propriétés rhéologiques.

Discussion :

Au contraire de l'huile cuite, les mélanges huile crue / résine / essence ne sont pas déstructurés par un fort cisaillement : ils présentent un comportement newtonien, et leur viscosité est conservée quel que soit le cisaillement.

La résine mastic est essentiellement composée de triterpènes, macromolécules, et d'une fraction polymérique ($M_w = 410-470$ g/mol), visiblement trop faible pour permettre des enchevêtrements ou la formation d'un réseau organisé : le cisaillement ne provoque pas de perte d'organisation. De façon similaire, la résine combinée à l'huile de lin ne présente pas d'organisation à grande échelle (même si les chaînes grasses s'organisent très probablement à petite échelle avec la résine).

III.2.4 Formulation des liants pour la peinture à l'huile

III.2.4.a Propriétés des glacis de Léonard de Vinci. Quelles formulations ?

On rappelle les critères définis par l'industrie et appliqués à des glacis (couches plus fines), décrits au III.2.1, en considérant différents intervalles de cisaillement :

- bonne application de la peinture : viscosité inférieure à 0,5 Pa.s pour des taux de cisaillement élevés (autour de 500 s^{-1}).
- nivellement des traces de pinceau : viscosité inférieure à 0,2 - 0,3 Pa.s pour des taux de cisaillement faibles (de 10^{-2} à 10^{-1} s^{-1}) et des seuils d'écoulement nuls ou très faibles. Pour permettre le nivellement complet de la surface, obtenu par Léonard, des systèmes newtoniens de faible viscosité ou légèrement rhéofluidifiants ont dû être utilisés.

Pour les systèmes contenant de la résine, newtoniens, on estime que la quantité de résine ne doit pas excéder **50 % dans la térébenthine et 25 % dans l'huile**.

Dans le cas des huiles cuites, le seuil d'écoulement présenté par certains mélanges est trop élevé pour permettre le nivellement des irrégularités de la surface. Il apparaît que la viscosité est suffisamment faible pour obtenir un bon nivellement pour des systèmes préparés par cuisson sans eau en présence de **moins de 15 % de plomb**, ou avec eau en présence de moins de **6 % de plomb**. Ces systèmes étant rhéofluidifiants, la viscosité à des taux de cisaillement élevés sera inférieure : on atteint donc aussi les critères d'application aisée pour ces teneurs en plomb [Viguerie, 2008].

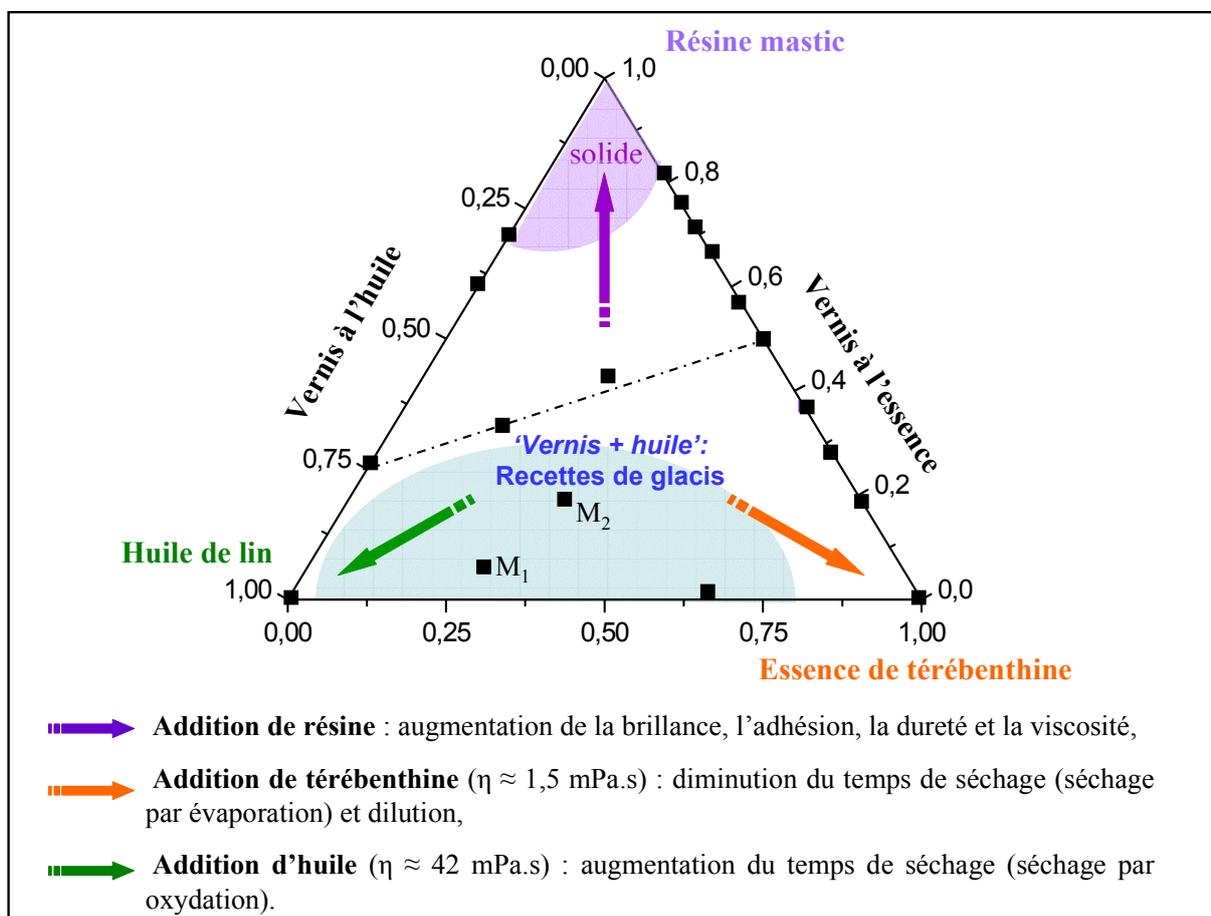


Figure 35 : Représentation des différents systèmes huile / essence / résine étudiés.

Chaque composition analysée est indiquée par (■). Le trait en tirets délimite la zone de compositions possibles pour les glacis de Léonard, d'après les critères rhéologiques : pour des quantités de résine inférieures, on a un bon nivellement et une application facile. La zone bleue représente un domaine approximatif des compositions actuelles courantes des glacis, d'après la plupart des recettes et les pratiques actuelles.

L'optimisation de la formulation se fera bien sûr en prenant en compte d'autres paramètres : la brillance par exemple, et le temps de séchage. Un minimum d'huile est requis pour éviter d'obtenir une surface trop brillante. Le domaine de compositions possibles des glacis est représenté sur la Figure 35. Deux recettes utilisées par une copiste de nos jours (correspondant aux points M_1 et M_2) sont bien situées dans cette zone du diagramme.

Dans le cas où l'huile est préparée par une cuisson à la litharge puis mélangée à de la résine et de l'essence, nous avons vu que cet ajout n'en modifie pas les propriétés rhéologiques mais uniquement la viscosité. L'ajout de résine augmente la viscosité et celui d'essence la diminue, sans pour autant permettre une teneur en plomb finale plus élevée que celle définie précédemment.

Nous verrons par la suite que dans ce cas d'ajout de résine à une huile cuite à la litharge, il ne peut s'agir de résine mastic (formation d'un 'médium flamand').

III.2.4.b Evolution des médiums huiles/résines

L'observation des détails d'œuvres présentés sur la Figure 36 et la Figure 37 révèle clairement un rendu de la touche, une matière différente. Chez Léonard ou Marco d'Oggiono (début du XVI^e siècle) le rendu est parfaitement lisse tant pour la couche de peinture que pour le glacis ; au contraire de chez Rubens (1577-1640) ou Jan Lievens (1607-1674), un siècle plus tard, pour lesquels les traces de pinceau sont nettement visibles dans la peinture. Elles semblent d'ailleurs voulues par le peintre, créant ainsi mouvement et volume. Chez Jan Lievens, on remarque d'ailleurs que c'est la sous couche claire déjà sèche, sur laquelle a été déposée le glacis, qui doit présenter un seuil d'écoulement marqué puisqu'elle garde imprimée les stries des brosses. Par contre la fluidité du glacis l'a conduit à s'accumuler dans les creux, et des coulures apparaissent par endroits (non visibles sur la photographie): il s'agit probablement d'une pâte assez visqueuse rendue applicable en abaissant provisoirement sa viscosité par l'ajout d'essence.

Sur un même type de raisonnement, nous proposons à partir de critères rhéologiques et de séchage, et des hypothèses faites par Maroger, de retracer l'évolution des médiums huile/résine à partir de la Renaissance [Viguerie, *Comptes rendus Physique*, 2009].

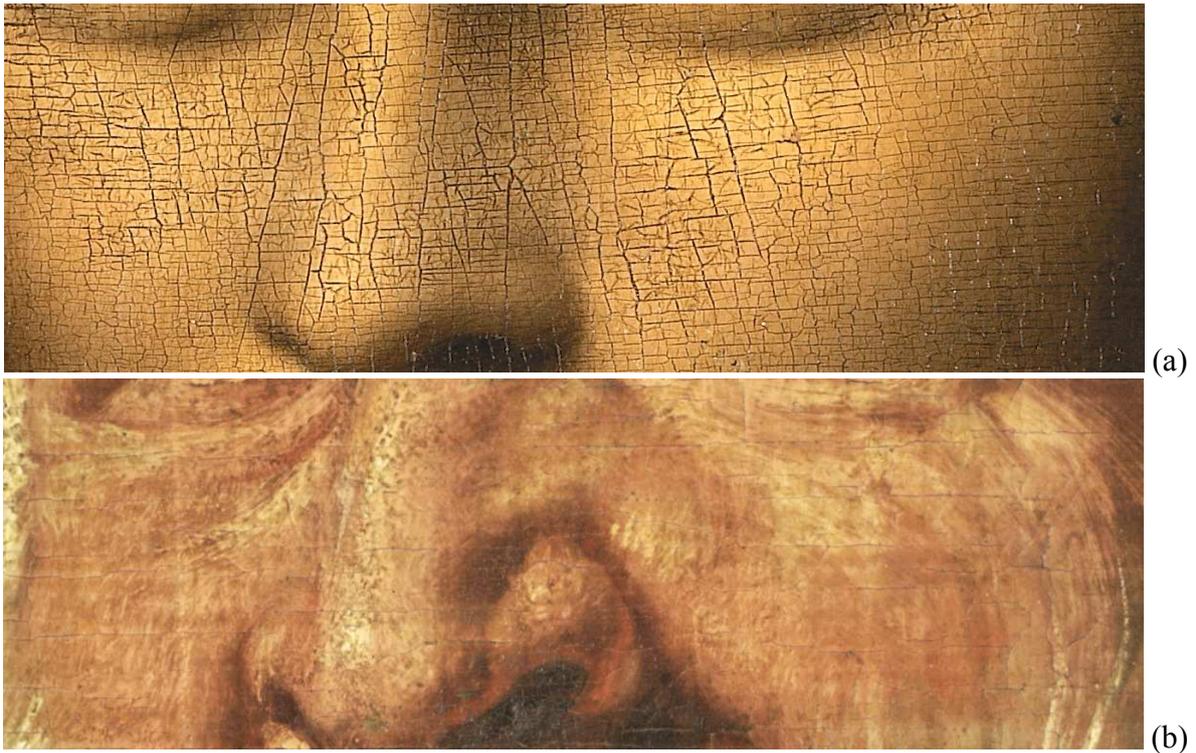


Figure 36 : Détail de portraits (a) *'la Joconde'*, Leonard de Vinci, 1500. (b) *'Portrait de vieillard'* (1800-1822), d'après Rubens, (1577-1640).

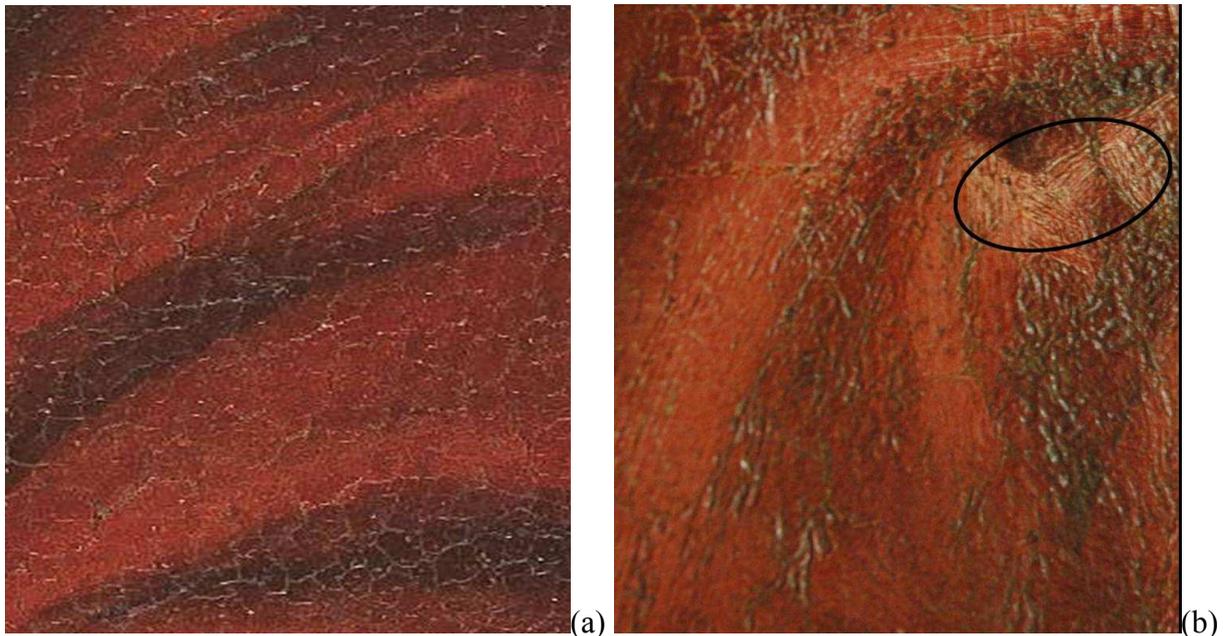


Figure 37. : Détail de drapés chez (a) Marco d'Oggiono et (b) Jan Lievens (1607-1674) : les traces de pinceau y ont été entourées pour faciliter leur repérage.

Pendant la Renaissance, les principales propriétés rhéologiques recherchées étaient les mêmes : un rendu final parfait sans traces de pinceau. Certains peintres et historiens voient dans la réussite de **Van Eyck** (1390-1441), la superposition d'un grand nombre de glacis obtenus par un mélange d'huile épaisse et d'une quantité suffisamment importante d'essence

(qui pourrait être de l'essence d'aspic) pour fluidifier la pâte et permettre le nivellement de la surface. Au contraire, dans les œuvres les plus anciennes de **Léonard de Vinci**, des traces de doigts sont visibles (par exemple sur la '*Ginevra de Benci*', 1474 [Brachert, 1969]). La matière alors utilisée par Léonard a dû être de composition différente de celle des flamands, plus épaisse et collante. Ses recettes ont ensuite évoluées puisque les œuvres de sa maturité ne montrent plus de traces du travail de la peinture. Les glacis de Léonard, dans ses œuvres les plus tardives, sont un parfait exemple de nivellement complet de la surface (Figure 36a). Nous avons vu précédemment les conditions nécessaires à un tel rendu : une certaine teneur en résine et / ou en litharge ne peut être dépassée.

Certains changements concernant la technique des glacis ont cependant eu lieu progressivement permettant aux peintres de peindre plus vite. Au départ, les couleurs sont appliqués sur un fond blanc pour l'ensemble de la peinture. L'application de chaque couche nécessitait d'attendre que la précédente ait séché, au moins deux jours pour des glacis fins. Ceci est l'une des raisons de l'utilisation progressive de couches de peintures opaques. Alors que les peintres néerlandais, à la suite de Van Eyck, utilisaient des glacis colorés sur l'ensemble de l'œuvre, Léonard applique ses glacis principalement pour modeler le volume et la profondeur des zones d'ombres.

Puis les peintres vénitiens, à la suite du **Titien** (1485-1576), ont superposé des tons clairs et des tons sombres en couches opaques plus épaisses et ont remplacé le blanc de la couche de préparation par des tons bistre plus ou moins colorés.

Un changement important advient dans le rendu visuel des peintures au début du XVII^e siècle, changement souvent attribué à Peter Paul **Rubens** (1577-1640). Les traces de pinceaux apparaissent et permettent au peintre d'exprimer mouvement et sentiments (Figure 36b). D'après Maroger, Rubens utilisait le '*véhicule le plus souple et facile qu'un peintre ait jamais eu à sa disposition*'. D'après lui, il s'agissait d'un mélange contenant '*un peu plus d'une cuillère d'huile noire (contenant environ 10 % de PbO) avec une cuillère rase de vernis au mastic*'. Il explique ensuite qu'un mélange d'huile cuite à la litharge et de résine mastic dans certaines proportions ont la propriété de prendre en masse, comme une 'gelée'. Ce médium, avec lequel Rubens aurait peint la 'Kermesse' en 24 heures, toujours utilisé par les peintres de nos jours, est vendu sous le nom de 'médium flamand'. Il rassemblerait toutes les propriétés requises pour ce type d'œuvres d'art : d'application facile, il est fixé et peut donc être facilement recouvert tout en séchant lentement pour pouvoir être modifié facilement. L'utilisation de ce médium par Rubens reste une hypothèse possible.

Il est certain en revanche que ce type de médium a été utilisé au XIX^e siècle en Angleterre notamment par J.M. William **Turner** (1775-1851). Ces peintres utilisaient en effet les ‘*gumtions*’ et ‘*megilps*’ décrits dans la littérature comme des préparations thixotropes à base d’huile et de résine. Elles sont obtenues par addition d’un composé basique de plomb au système ternaire huile / résine mastic/ térébenthine. L’une des différences entre le médium de Rubens et ces mélanges est le mode d’introduction du plomb : pour le médium de Rubens, l’huile est mêlée à la litharge, tandis que de l’acétate de plomb est couramment utilisé pour les *megilps*.

De la même façon, ces ‘*megilps*’ sont présentés comme des médiums attractifs avec d’excellentes propriétés pour la peinture d’art :

« Il faut appliquer un **seuil minimal** avec le pinceau pour l’étaler. Ensuite, laissée à elle-même, elle se fige en quelques minutes comme de la gelée, mais sans sécher. Pour la recouvrir le peintre donne des coups de pinceau assez légers pour ne point dépasser le seuil d’écoulement de la première couche, mais assez forts pour excéder celui de la peinture fraîche. Si au contraire il veut fondre les couleurs des deux couches, il n’a qu’à appuyer assez fort sur son pinceau afin de vaincre le seuil d’écoulement de la couche sous-jacente. Retrouvant sa fluidité, la couche inférieure se mélange alors avec la seconde. Ils ont inventé une recette qui rassemble toutes les caractéristiques souhaitables : s’étaler facilement, se figer, se laisser facilement recouvrir, sécher lentement. » [Courty et Kierlik, 2002]

On retrouve ici la notion de thixotropie, mise en avant pour les peintures automobiles ou en bâtiment. De telles préparations ont d’ailleurs intéressées les industriels : F. Kauer, en 1960 indique qu’il a été possible « *depuis quelques années* » de gélifier des huiles siccatives et de les rendre thixotropes par mélange avec des alginates métalliques [Champetier, 1962].

III.2.4.c Ouverture : Reconstitution d'un *megilp*

Nous avons reconstitué certaines de ces recettes ; ceci afin de pouvoir les décrire plus précisément.

III.2.4.c.1 Protocole :

Nous avons choisi de préparer, d'une part le 'médium de Rubens' tel qu'il est présenté par Maroger, et un '*megilp*' du XIXe siècle dont la recette nous est transmise par Leslie Carlyle [Carlyle, 2001].

Préparation d'un médium flamand [Maroger, 1986]

On prépare dans un premier temps les mélanges suivants :

- Vernis au mastic comprenant 60 % de résine mastic dans 40 % d'essence de térébenthine.
- Huile cuite avec 10 % de litharge (sans eau).

Des quantités égales de chaque sont ensuite prélevées et mélangées à la spatule.

Préparation d'un *megilp*: d'après la recette de Templeton [Carlyle, 2001]

Un vernis au mastic comprenant 30 % de résine mastic dans 70 % d'essence de térébenthine est préalablement préparé. Puis on mélange 4 g d'une solution saturée d'acétate de plomb ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) à 8 g d'huile de lin (le double). Enfin la même quantité de vernis au mastic, 8g, est ajoutée sous agitation manuelle.

III.2.4.c.2 Observations et résultats

La préparation obtenue selon la recette du médium flamand est très foncée (Figure 38a) : il faudrait utiliser de l'huile cuite à la litharge en présence d'eau pour diminuer cette coloration.

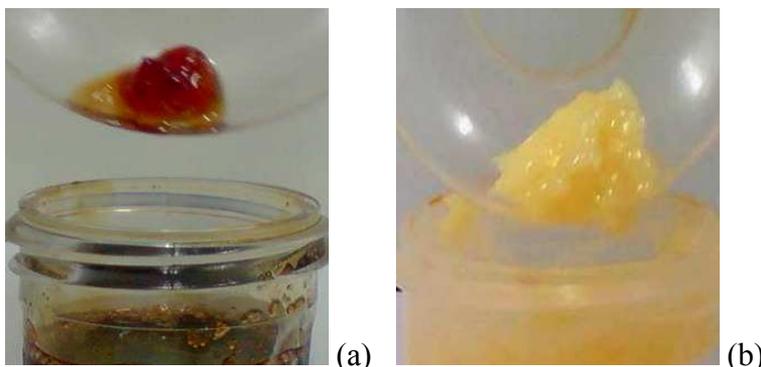


Figure 38 : (a) et (b) sont respectivement un médium flamand et un '*megilp*' préparé selon la recette de Templeton.

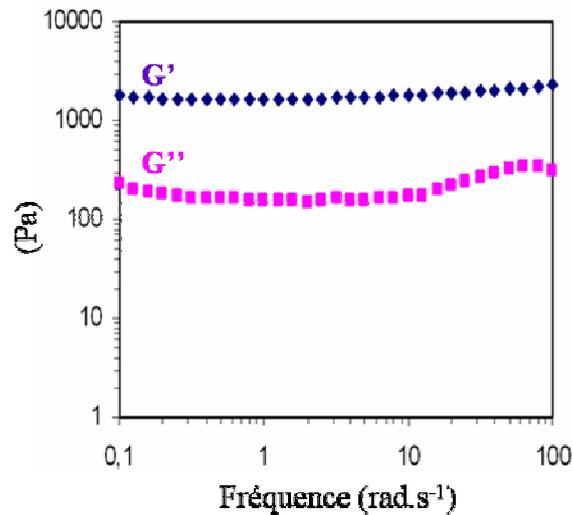


Figure 39 : Propriétés viscoélastiques d'un 'megilp' (recette de Templeton). Test en dynamique, gradient de fréquence.

Le médium flamand réalisé est clairement rhéofluidifiant, avec un seuil d'écoulement assez élevé dont la valeur dépend de la quantité de résine ajoutée.

Le '*megilp*' préparé selon la recette de Templeton présente de fortes propriétés élastiques (Figure 39). G' est en effet supérieur à G'' sur la gamme de fréquence étudiée. Sous cisaillement (avec une contrainte supérieure à 40 Pa environ), le système s'écoule. Ses propriétés d'écoulement sont dépendantes du temps, comme le montre la Figure 40. Cependant, ici encore, le retour à la viscosité initiale n'a pas pu être observé à notre échelle de temps (environ un an).

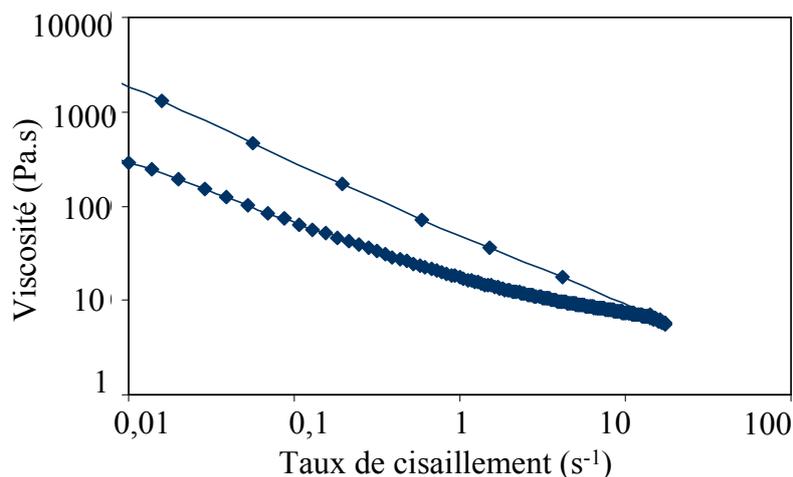


Figure 40 : Profil rhéologique du même 'megilp'. Mesures en écoulement.

Une propriété importante de ce ‘*megilp*’ est son influence sur une peinture. Nous avons comparé les propriétés rhéologiques de la peinture à la terre d’ombre, du ‘*megilp*’ seul, et de mélanges peinture – ‘*megilp*’.

La peinture a été préparée selon le protocole suivant : 18 g de terre d’ombre (Okhra) sont broyés dans de l’huile de lin crue ajoutée progressivement. La quantité totale d’huile est de 12 g, c’est-à-dire 40 % de la peinture. Les proportions ont été choisies de façon à obtenir une pâte homogène, après broyage.

Nous obtenons les résultats suivants (Figure 41):

- Pour un mélange contenant 10 % de *megilp* et 90 % de peinture, les valeurs des modules G' et G'' sont multipliées par 10 environ par rapport aux valeurs obtenus pour la peinture seule et pour le *megilp* seul.
- Une autre préparation contenant 25 % de *megilp* montre des valeurs de modules assez similaires avec une légère augmentation du seuil d’écoulement.

Ainsi un ajout en faible quantité de mélange suffit à modifier les propriétés de la peinture : les propriétés obtenues ne correspondent pas à un intermédiaire entre les propriétés des deux systèmes. Il existe donc des interactions importantes entre les deux. Pour déterminer si la présence de pigment est nécessaire à cette interaction, on mélange 10 % de ‘*megilp*’ à de l’huile seule. Le profil est alors différent : le mélange obtenu est très légèrement rhéofluidifiant avec un seuil d’écoulement proche de 0,9 Pa. Il y a donc bien une interaction spécifique *megilp* – pigment.

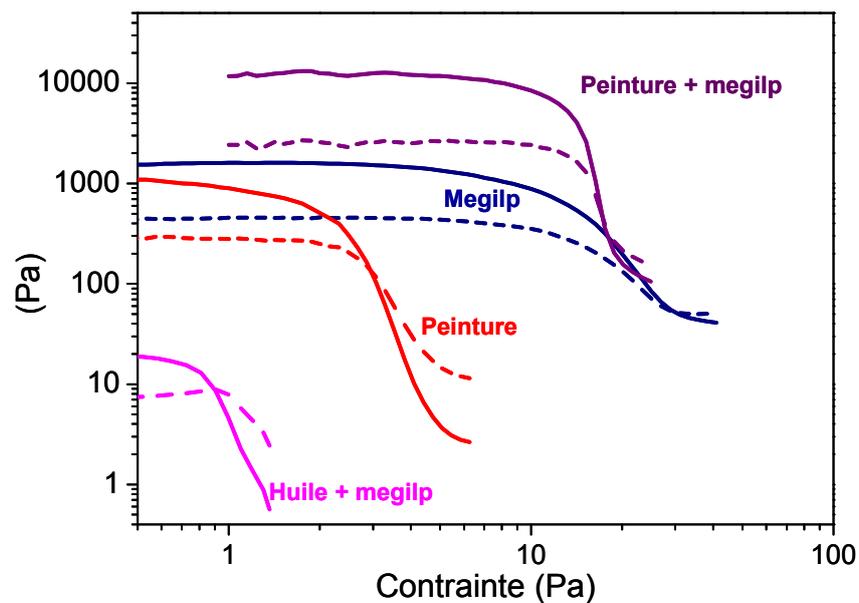


Figure 41 : Propriétés viscoélastiques des systèmes peinture/ *megilp*. Les tirets indiquent l’évolution de G'' , les lignes indiquent celle de G' .

Sortant du cadre de cette étude, nous n'avons pas poussé plus loin nos mesures sur ces systèmes. D'autres peintures (la terre d'ombre étant un pigment connu pour sa réactivité) pourraient cependant être testées afin de préciser si cette forte influence du *megilp* est due en partie au pigment choisi ou est indépendante de celui-ci.

D'autre part, il serait intéressant de clarifier la nature des mélanges obtenus dans les *megilps*, ainsi que les interactions existant à l'origine de leurs propriétés spécifiques... Il existe en effet peu de données dans la littérature. Une étude antérieure [Pagès, 2004] propose, par l'étude de la conductivité et de l'orientation des dipôles, une interprétation de ces structures et de son évolution sur une large gamme de composition, basée sur le fait que les mélanges huiles/résines, peuvent être assimilés à un système composite conducteur/isolant au regard des valeurs de conductivités. Cette étude montre qu'à des teneurs faibles en résine (< 35 %, comme c'est notre cas ici), l'huile forme un réseau continu contenant des agrégats de résine ; en augmentant la teneur en résine, les deux systèmes forment des réseaux entrelacés, puis la résine devient la phase continue contenant des 'gouttes' huileuses.

III.2.5 Conclusion

Il a été possible de décrire les propriétés d'écoulement des liants préparés d'après des recettes anciennes et de les relier à l'aspect final des peintures. La méthode a été de constater les propriétés visuelles de l'œuvre, le rendu final, de le ramener aux propriétés rhéologiques de la pâte initiale, et ainsi de poser des hypothèses sur sa formulation. Ce type de procédure nous a permis de définir des domaines de compositions possibles pour les glacis de Léonard de Vinci.

Des systèmes newtoniens sont utilisés à la Renaissance, permettant le nivellement des traces de pinceau. Puis les artistes s'orientent progressivement vers des systèmes présentant des propriétés d'écoulement plus complexes pour créer des effets d'empâtements et faire ainsi apparaître mouvement ou sentiments. Par des expérimentations successives, les artistes ont mis au point des mélanges thixotropes, plastique et même des préparations en gel.

Une approche similaire à celle utilisée pour la formulation industrielle a été utilisée : les méthodes de caractérisation et les critères définis par l'industrie sont applicables. La différence essentielle réside dans le fait qu'en peinture artistique, la notion de matière 'idéale' dépend de la perception du peintre, tandis qu'elle est définie par des critères objectifs en peinture industrielle.

Suite à l'étude rhéologique des différents liants possibles, il paraît intéressant de suivre ces propriétés lors du séchage et une fois le film solide. C'est pourquoi nous nous intéressons par la suite aux propriétés mécaniques des films obtenus par séchage des différentes préparations et à leur évolution au cours du séchage.

III.3 Propriétés mécaniques et suivi du séchage

Nous proposons de comparer les propriétés mécaniques des différentes préparations en cours de séchage et une fois le film sec. En effet, ces propriétés jouent un rôle important dans l'aspect de l'œuvre après plus de 500 ans, puisqu'elles influencent notamment l'apparition des craquelures des couches picturales. Dans le cas des glacis chez Léonard de Vinci, et en particulier sur le visage de *Mona Lisa*, le réseau de craquelures est interrompu dans les zones d'ombre des carnations. Les propriétés mécaniques de ces couches, optimisées par rapport aux autres couches picturales, permettent ce rendu.

A titre introductif, nous proposons dans un premier temps quelques remarques sur la formation des craquelures, appliquées au cas de '*la Joconde*'. Il s'agit uniquement de définir certaines notions et de présenter les enjeux d'une étude des propriétés mécaniques des films de peinture. Nous rappelons ensuite les principes généraux des propriétés mécaniques des matériaux en général, discipline dans laquelle Léonard de Vinci fut d'ailleurs l'un des précurseurs, s'étant intéressé à la compréhension de la résistance des matériaux (il évaluait la résistance à la traction de fils métalliques en y suspendant des paniers remplis de sable [Charmet, 2003]). Comme pour la rhéologie nous présenterons le type de test classiquement utilisé, et la démarche dans le cas des peintures. Une fois ce contexte général défini, nous définirons le montage utilisé adapté à l'étude des glacis, les résultats obtenus et enfin proposerons d'autres expériences qui permettraient d'aller plus loin dans la connaissance de nos matériaux.

III.3.1 Notes sur les craquelures

L'apparition de craquelures est l'altération la plus fréquente de la couche picturale, signe inéluctable du vieillissement des matériaux de l'œuvre et de leur dégradation. Pour simplifier on peut considérer qu'une craquelure se produit dans un film peint lorsque les contraintes qui s'y développent sous l'action de divers facteurs deviennent supérieures aux contraintes de rupture du matériau (il existe en réalité des phénomènes de fissuration sous critique non abordés ici). La craquelure se développe alors dans une direction perpendiculaire à celle de ses sollicitations.

On distingue les craquelures d'âge des craquelures prématurées. Les craquelures d'âge ou craquelures mécaniques atteignent l'ensemble de la stratigraphie des couches picturales, préparation et couches colorées, tandis que les craquelures prématurées, qui traduisent généralement un défaut de mise en œuvre (temps de séchage par exemple), se produisent dans

une couche peinte. On les différencie par leur aspect : les craquelures prématurées sont larges et à bords émoussés, alors que les craquelures d'âge sont caractérisées par la finesse des zones de rupture [Roche, 2003 ; Mohen, 2006].

De manière générale, sur l'ensemble du tableau 'la Joconde', le réseau de craquelures est un réseau de craquelures d'âge. Les contraintes à l'origine de ces craquelures proviennent du support mais leur transmission à la couche picturale peut être limitée suivant les propriétés mécaniques de certaines couleurs ou peintures. Quatre types de réseaux ont été identifiés et localisés par E. Ravaud suite à l'étude radiographique de l'œuvre [Mohen, 2006] :

- Réseaux indépendants de la composition :

Réseau de craquelures verticales (parallèle au fil du bois). Il est lié aux mouvements alternatifs de dilatation et de retrait du panneau, dans le sens de la largeur, lors des variations de température ou d'humidité.

Réseau de craquelures obliques (orienté vers le centre du panneau). Il s'agit d'une orientation inhabituelle pour un panneau peint : ce réseau est spécifique à ce tableau et sans doute dû à des moyens de contention du panneau.

- Réseaux dépendants de la composition :

Réseau de craquelures horizontales. Le relevé de ce réseau indique qu'il s'est développé dans les zones sombres peintes à l'aide de pigments bruns : voile, chevelure, certaines parties du vêtement et également dans les glacis bruns des ombres du visage. Ces zones ne présentent d'ailleurs pas de craquelures verticales ce qui indique « *une élasticité importante notamment dans le sens transversal* » [Mohen, 2006]. Ce phénomène, visible chez d'autres peintres faisant usage des glacis, est particulièrement frappant chez Léonard (Figure 42)

Réseau de craquelures à maille quadrangulaire. C'est la craquelure la plus habituelle des tableaux de cette époque. Le relevé montre une répartition liée aux plages de couleurs : ce réseau prédomine dans les zones riches en blanc de plomb (ciel, rehauts du visage, décolleté ou mains). Toujours d'après [Mohen, 2006], « *ces couleurs plus solides ont mieux résisté aux sollicitations transversales du support et les autres contraintes ont pu s'exprimer simultanément* ».

Ce n'est pas notre propos ici de détailler chacun des réseaux de craquelures des différentes œuvres de Léonard. Nous noterons cependant que les tableaux tardifs de Léonard (*'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant'*, et *'Saint Jean-Baptiste'*) présentent le même type de phénomènes sur les zones de glacis : le réseau vertical présent sur le reste de l'œuvre disparaît dans l'ombre des visages. Sur le *'Saint Jean-Baptiste'*, de nombreuses craquelures prématurées sont présentes, en particulier dans les zones sombres (chevelure et fond).



Figure 42 : Détail de la joue de Mona Lisa, lumière directe, C2RMF

Une modélisation de l'apparition des craquelures sur les peintures d'art est proposée dans [Pauchard, 2007] par application d'une suspension colloïdale sur une lame flexible. D'après cette étude, la **vitesse de séchage** de la couche, l'**adhésion** de celle-ci sur le support, la **composition** de la couche et son **épaisseur** influent sur la morphologie des craquelures d'âge :

- une couche consolidée lentement présente moins de craquelures qu'une couche consolidée rapidement,
- plus l'adhésion est importante, plus il y a de craquelures,
- l'influence de l'épaisseur est aussi cruciale : en dessous d'une épaisseur critique (dépendant de la nature de la couche et de son support), la couche reste affranchie de toute formation de craquelures. Au dessus de cette valeur critique, si la couche reste mince, seuls des germes de craquelures isolées sont présents (leur propagation est

limitée par les hétérogénéités). Pour des couches plus épaisses, les craquelures forment un réseau dense et plus ou moins connecté.

Dans le cas des glacis, les couches sont plus fines, et le séchage est globalement plus lent que celui d'une couche de peinture, ce qui explique aussi en partie l'absence de craquelures observée dans les zones d'ombre.

Concernant la nature de la couche, l'étude propose une modélisation par billes dures et/ou molles : dans le cas de billes molles, les contraintes générées par le séchage sont dissipées par déformation des billes.

Par extension, la dissipation des contraintes est facilitée dans les couches de glacis, essentiellement constitué de liant, par rapport aux couches de peintures dont la teneur en pigments est plus élevée. Cet effet est cependant dépendant des propriétés mécaniques de ce liant. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la comparaison de celles-ci pour les différentes préparations précédemment définies.

III.3.2 Bibliographie - Généralités sur les propriétés mécaniques

III.3.2.a Généralités

III.3.2.a.1 Définitions :

La notion d'élasticité (décrite pour un solide parfait par la loi de Hooke) ainsi que l'expression de la viscosité ont été présentées précédemment. L'élasticité se manifeste par un retour à l'état géométrique initial lorsqu'on annule le chargement. La viscosité se manifeste par la sensibilité de la réponse à la vitesse de sollicitation. On définit un troisième type de comportement : la plasticité, qui se manifeste par l'apparition de déformations permanentes irréversibles lorsque la charge dépasse un certain seuil (seuil de plasticité) qui évolue généralement avec l'écoulement plastique.

On définit trois modules élastiques :

- Le **module de cisaillement G**, module de Coulomb, est la constante élastique de proportionnalité entre la déformation et la contrainte de cisaillement.
- Le **module d'Young E** est défini de la même façon mais dans le cas d'une contrainte non plus en cisaillement mais en traction.
- Le **module de Poisson** caractérise la contraction transversale du matériau et se définit comme le rapport de la déformation perpendiculaire à la contrainte sur la déformation parallèle à la contrainte. A l'exception des élastomères dont le coefficient de Poisson

est très voisin de 0,5, la plupart des matériaux isotropes continus ont un coefficient de Poisson compris entre 0,25 et 0,35 [Charmet, 2003].

Le module de cisaillement G est relié au module d'Young E et au coefficient de Poisson η par la relation $G = \frac{E}{2(1+\eta)}$. On a vu en rhéologie la mesure des deux composantes G' et G'' de ce module, respectivement modules de conservation et de perte. Les expériences présentées par la suite permettent l'accès à ces modules, au cours du séchage, pour les différentes préparations.

III.3.2.a.2 L'expérience de traction :

Le test le plus courant est un test contrainte-déformation réalisé à l'aide d'une machine d'essai en traction. Le matériau étant soumis à une contrainte en traction, on suit l'évolution de cette contrainte en fonction de la déformation imposée.

Cette expérience permet de mettre en évidence différents stades dans l'évolution du comportement d'un matériau (Figure 43) : un comportement **élastique** pour lequel aucune déformation résiduelle ne se maintient après décharge, parfois suivi d'un stade de déformation **plastique** parfait (seuil plastique constant) et avec écrouissage (évolution du seuil plastique avec l'écoulement) caractérisé par une déformation résiduelle après décharge.

Dans bien des cas, le temps intervient, et la courbe de traction est fonction de la vitesse de sollicitation. Un arrêt à contrainte constante s'accompagne d'une déformation dite en fluage ; un arrêt à déformation constante s'accompagne d'une relaxation de la contrainte. Ceci est la manifestation de la viscosité du matériau (dit alors viscoélastique ou viscoélastoplastique).

Un dernier stade d'endommagement conduit à la rupture. L'endommagement se manifeste par l'altération progressive des propriétés mécaniques. Selon les matériaux, la rupture peut se produire plus ou moins tôt, notamment en stade élastique ou plastique avant endommagement.

On peut classer les matériaux en deux catégories : les matériaux fragiles qui sont élastiques jusqu'à la rupture (et ont en général de faibles allongements avant de rompre) et les matériaux ductiles (acier, polymères thermoplastiques...), c'est-à-dire ceux qui passent par un stade de déformation plastique avant de rompre. On représente les courbes de traction correspondant à ces deux comportements sur la Figure 43.

Les courbes contrainte-déformation donnent accès essentiellement à :

- la charge de rupture de l'éprouvette, qui permet de calculer sa ténacité,
- l'allongement à la rupture, c'est à dire, l'extensibilité du film, qui constitue une mesure de sa souplesse et de sa flexibilité,
- le module élastique, qui caractérise sa rigidité dans la zone de déformation élastique.

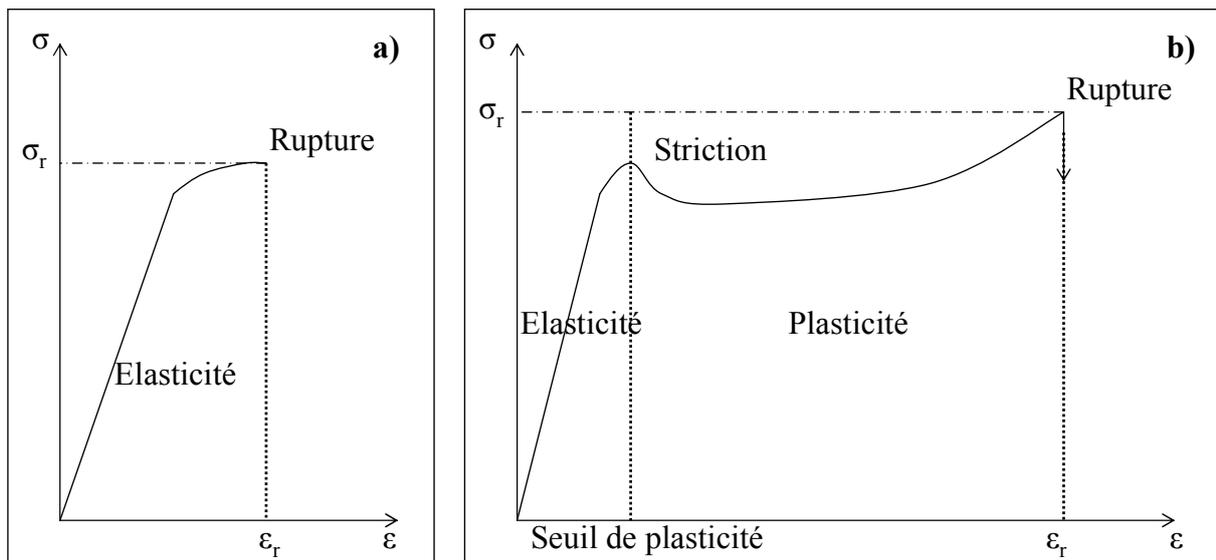


Figure 43 : Courbes de traction (contrainte - déformation) pour a) un matériau fragile, b) un matériau ductile.

III.3.2.a.3 Note sur les propriétés mécaniques des polymères

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une grande diversité apparente : un même polymère, si l'on fait varier ses caractéristiques, peut être fragile, ductile ou élastique...

Le comportement des polymères dépend fortement de la température (ou de la fréquence de sollicitation¹²) : ils sont le siège de transitions de comportement qui peuvent être associées aux différentes relaxations moléculaires. Ils ne se comportent comme des matériaux élastiques idéaux que sur des échelles de température relativement courtes car ils sont fondamentalement viscoélastiques.

Nous présentons schématiquement sur la Figure 44 les différents comportements observés chez les polymères en fonction de la température ou de la fréquence de sollicitation. Il s'agit là d'une description simplifiée du comportement mécanique complexe des polymères ; on

¹² Il existe dans tout matériau viscoélastique une équivalence entre le temps de sollicitation et la température : principe d'équivalence temps-température.

pourra se référer pour plus de précision à [Fontanille et Gnanou, 2002 ; Petit et Barquins, 2008].

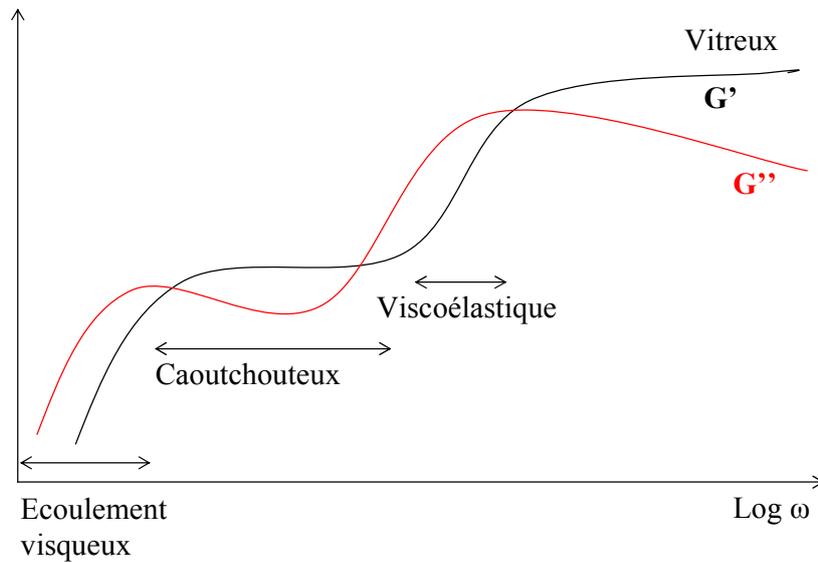


Figure 44 : Evolution schématique des modules viscoélastiques d'un polymère amorphe en fonction de la fréquence ω de sollicitation [Fontanille et Gnanou, 2002]

A l'**état vitreux** (basses températures ou hautes fréquence), les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer de mouvements coopératifs le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont faibles et les modules élevés. La déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne (comme pour les métaux).

La transition vitreuse délimite le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux en passant par un **état viscoélastique**. Elle se traduit par une diminution brutale du module G ; le module de perte G'' atteint sa valeur la plus haute, alors que le module de conservation G' diminue fortement (d'un facteur 1000).

Le **plateau caoutchouteux**, pour lequel la chaîne balaie spontanément ses conformations possibles mais sans désenchevêtrement des chaînes à grande échelle, prend fin lors de l'écoulement du polymère, c'est-à-dire lorsqu'il entre dans son **état fluide**.

La tangente de l'angle de déphasage (δ), appelé facteur de perte, correspond au rapport du module de perte sur celui de conservation : ce facteur est souvent utilisé pour évaluer la perte d'énergie par rapport à celle restituée. Une valeur nulle ou faible de ce facteur est le fait d'un comportement purement élastique alors qu'une valeur élevée traduit une réponse non élastique marquée.

III.3.2.b Propriétés des films de peintures

Les propriétés des films de peinture sont liées à leur structure : dans les films d'huiles siccatives par exemple, l'oxydation et la polymérisation au cours du séchage conduisent à la formation d'un réseau tridimensionnel dans lequel les ponts transversaux sont séparés par de longues chaînes capables de se plier au repos et de s'étirer sous l'effet de la traction. L'élasticité et la plasticité sont considérablement améliorées si les mailles du réseau sont suffisamment larges pour permettre 'au jeu de la libre rotation' de s'exercer sur les segments de chaîne compris entre deux ponts transversaux [Champetier, 1962]

Dans le domaine des peintures et vernis commerciaux - et il en est de même dans le cas de la peinture artistique - le matériau 'idéal' formerait un film à la fois dur et tenace d'une part, souple et flexible d'autre part. Ce matériau serait donc caractérisé par une charge à la rupture, un module de rigidité et une extensibilité élevés. Ces propriétés permettent une bonne résistance à l'abrasion, aux chocs, aux déformations de grande amplitude... Cependant rares sont les matériaux qui possèdent toutes ces qualités et les conservent au cours de leur vieillissement. D'après [Champetier, 1962] un vernis durci par cuisson, contenant une résine glycérophtalique ou époxyde combinées à 35-45 % d'acides gras d'huiles non siccatives ou peu siccatives présenterait ces qualités. En pratique un film dur est bien souvent cassant (charge de rupture élevée mais faible allongement à la rupture), et les films plastiques, très flexibles sont mous.

Différentes études ont été menées sur des peintures commerciales le plus souvent mais aussi à des fins de conservation dans le domaine des peintures artistiques, afin d'en déterminer les propriétés mécaniques (la rigidité, la dureté, la résistance, la charge et l'allongement à la rupture).

Les études réalisées sur des peintures montrent des variations importantes d'un pigment à l'autre (Figure 45 et Figure 46) : le module d'Young passe ainsi de 5 MPa dans le cas d'une peinture à la terre d'ombre, à 300 MPa pour une peinture au blanc de plomb et 1670 MPa pour une peinture à l'oxyde de zinc [Mecklenburg, 2007]. Les valeurs élevées de la résistance et de la charge à la rupture des peintures à base de blanc de plomb expliquent les observations faites précédemment concernant le réseau de craquelures à maille quadrangulaire observé sur 'la Joconde'.

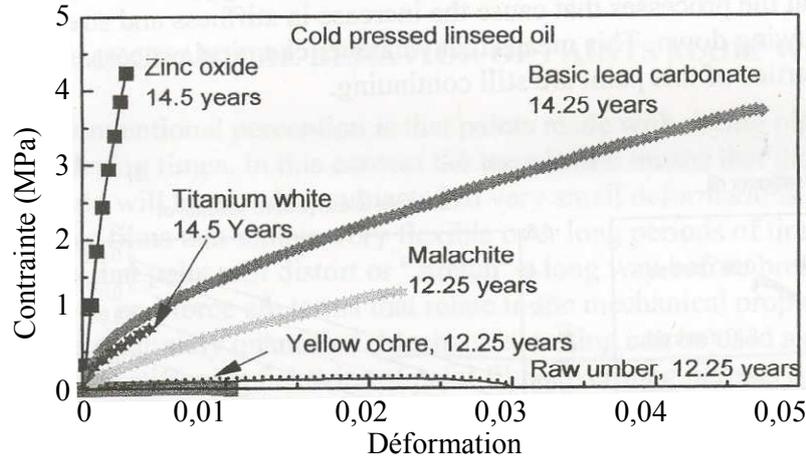


Figure 45 : Courbes de traction de peinture à base de six pigments différents et d'huile de lin pressée à froid. Les comportements vont de très peu rigide et flexible (ocre jaune et terre d'ombre) à très cassant (oxyde de zinc). Les essais sont réalisés à 23°C, et à une humidité relative de 48 % [Mecklenburg, 2007].

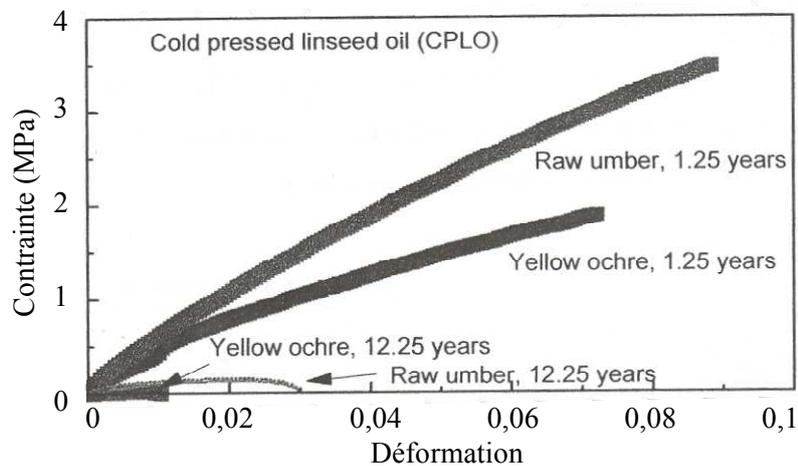


Figure 46 : Courbes de traction de peinture à base d'ocre jaune ou de terre d'ombre et d'huile de lin pressée à froid au bout de 1 et 12 ans. Les essais sont réalisés à 23°C, et à une humidité relative de 48 %. Pour ces deux peintures (contrairement au blanc de plomb par exemple) la charge et l'allongement à la rupture diminuent avec le temps. [Mecklenburg, 2007]

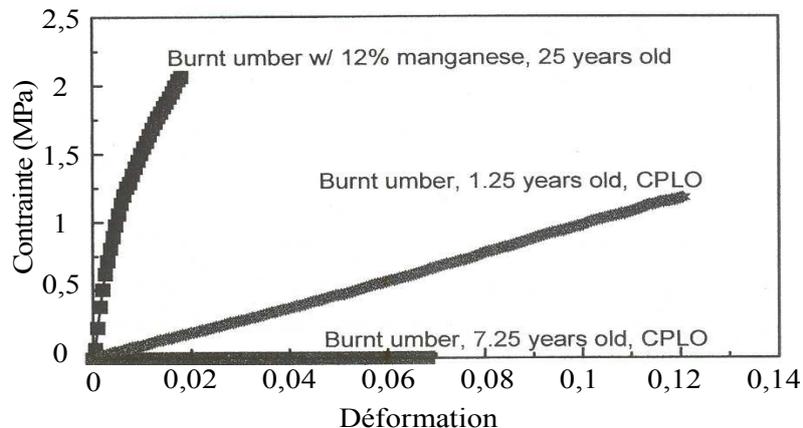


Figure 47 : Courbes de traction de peinture à base de terre d'ombre brûlée avec ou sans manganèse et d'huile de lin pressée à froid. Les essais sont réalisés à 23°C, et à une humidité relative de 48 %. [Mecklenburg, 2007]

Les films de peinture à base d'ocre et de terres deviennent moins rigides avec le temps, contrairement aux autres peintures (Figure 46). Il est intéressant de noter l'influence du manganèse présentée dans ce même article : dans le cas d'une terre d'ombre sans manganèse, la peinture devient moins rigide avec le temps alors que sa rigidité augmente dans le cas d'une terre d'ombre contenant 12 % de manganèse (Figure 47). Cependant une peinture à base de terre d'ombre contenant une proportion importante de manganèse devient très cassante avec le temps, présentant un allongement à la rupture très faible. Des indications qui semblent contradictoires ont été trouvées dans une autre étude [Champetier, 1962] : l'utilisation de manganèse comme siccatif améliorerait à la fois la résistance à la traction et l'extensibilité de la peinture. Ces conclusions semblent donc à prendre avec précaution.

III.3.3 Expérimentations

Dans la continuité des expériences de rhéologie, nous avons étudié les propriétés viscoélastiques de films de glaciis seuls. Nous présentons donc les principaux résultats obtenus et des pistes de réflexion qui permettraient de poursuivre cette étude.

III.3.3.a Principe de la mesure

Il nous a semblé important d'étudier les propriétés du film appliqué à des épaisseurs proches de celles utilisées réellement, c'est-à-dire entre 1 et 20 μm environ : la réponse mécanique d'un matériau massif n'étant parfois pas représentative de celle du film. Les méthodes standard de mesure mécaniques sont généralement difficiles à utiliser sur de tels échantillons. Des méthodes ont été développées récemment afin de caractériser les films minces : nano-indentation [Kermouche, 2006], micro-indentation, diffusion de Brillouin, résonateurs de cristaux de quartz [Bouchard, 1998], méthodes plus ou moins faciles à appliquer et à interpréter. L'une des difficultés des méthodes de contact telles que la micro ou la nano indentation est l'élimination de la contribution du substrat.

Le laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et Milieux Dispersés (UMR 7615) a récemment développé une méthode alternative de contact permettant la mesure des modules viscoélastiques sur des films micrométriques [Gacoin, 2004 ; Gacoin, 2006]. Cette méthode nous a donc paru adaptée à notre étude : les modules viscoélastiques des différentes préparations de liants, appliquées en films d'épaisseur proche des épaisseurs réelles de glaciis, ont pu être mesurés.

Cette méthode est basée sur la détermination de la réponse mécanique tangentielle d'un contact macroscopique entre un film polymère déposé sur un substrat et une lentille rigide

(Figure 48). L'appareil est conçu de façon à imposer des déplacements cycliques tangentiels de faible amplitude (de 5 μm à 100 nm, quelques Hz), sous une force normale constante.

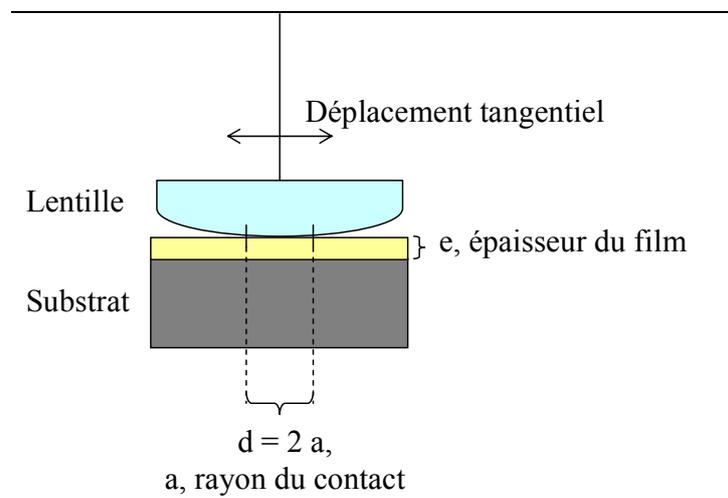


Figure 48 : Schéma de principe du montage utilisé

Un film mince de liant est déposé par utilisation d'un applicateur quadruple (entrefer 30 μm) sur une plaque de verre (5 x 50 x 20 mm) puis laissé à sécher dans un endroit protégé de la poussière. La plaque de verre est ensuite fixée au montage. La lentille est déplacée jusqu'au contact du film pour la mesure.

Un actionneur piézoélectrique est à l'origine du déplacement tangential de la lentille. L'acquisition de la force exercée sur le film et de son déplacement a lieu en continu : un capteur piézoélectrique permet de connaître la force ; et un capteur optique le déplacement. Nous ne détaillerons pas plus ici les spécifications du montage. Nous avons imposé des déplacements (de la lentille) de 1 μm , à 1 Hz, après avoir vérifié la linéarité autour de ces valeurs (en amplitude de 50 nm à 3 μm environ, et en fréquence de 0,1 à 3 Hz). Trois mesures au minimum sont effectuées pour chaque film à chaque série d'expérience.

La force complexe est liée au déplacement par la raideur de contact k du film. Par transformée de Fourier des signaux de force et de déplacement, la raideur en phase (k') et en quadrature (k'') ainsi que le déphasage sont extraits. Ces raideurs de contact nous permettent d'accéder aux modules viscoélastiques G des différents liants, d'après l'équation suivante:

$$G = \frac{e}{a^2} \frac{k}{\pi} \text{ avec } t \text{ l'épaisseur du film et } a \text{ le rayon du contact.}$$

Des photographies des contacts permettent de mesurer le rayon a du contact (Figure 49). Les épaisseurs des films ont été mesurées par interférométrie (indice de réfraction des milieux pris à 1,5 [Elias, 2004])

La formule précédente est applicable lorsque les deux hypothèses suivantes sont respectées :

- le contact est confiné géométriquement : $a/e \gg 10$.

Dans notre cas le rayon de contact a est de l'ordre du millimètre, et l'épaisseur e du film de l'ordre de la dizaine de micromètres. Ce rapport a/e est donc proche de 100 : cette hypothèse est vérifiée.

- le substrat est indéformable : $E_{\text{substrat}} \gg E_{\text{film}}$

Ici, le substrat consiste en une plaque de verre de module : $E_{\text{verre}} = 60 \text{ GPa}$. Les modules des films étudiés étant compris entre 0,1 et 100 MPa, cette deuxième hypothèse est aussi vérifiée.

III.3.3.b Difficultés rencontrées

Nous avons rencontré des difficultés pratiques essentiellement pour les préparations de nos échantillons :

- Tout d'abord, les différentes préparations à tester s'étalent assez mal sur le verre, en particulier celles à l'huile.

Divers traitements des plaques ont été essayés sans permettre une réelle amélioration. Nous n'avons pas pu obtenir de films dans le cas de certaines huiles cuites.

- Suite à ces problèmes d'étalement, certains films ne présentent pas une épaisseur homogène sur l'ensemble de la plaque : c'est particulièrement le cas des films d'huile cuites ou crues.

Il existe alors une incertitude importante sur la mesure du module : il faudrait mesurer l'épaisseur à l'endroit exact où le contact sera appliqué.

- Les films obtenus ne présentent pas tous la même épaisseur :

Des épaisseurs assez différentes d'un film à l'autre (de 5 à 40 μm) sont obtenues essentiellement en raison des différents mécanismes de séchage (diminution de l'épaisseur avec évaporation...). Or, pour pouvoir comparer le séchage des films, il faudrait considérer des films de même épaisseur.

- Enfin, dans certains cas (huiles), on remarque en appliquant la lentille au contact que, si la surface semble sèche au toucher, ce n'est visiblement pas le cas du film dans son ensemble.

Le contact grossit au cours de la mesure : une moyenne est faite du rayon du contact au début et à la fin de la mesure. Il est cependant difficile d'interpréter ces résultats obtenus sur des films encore très liquides.

D'autres contacts ne sont pas circulaires, certains films présentant d'importantes irrégularités (Figure 49). Là encore l'interprétation des résultats obtenus peut poser problème.

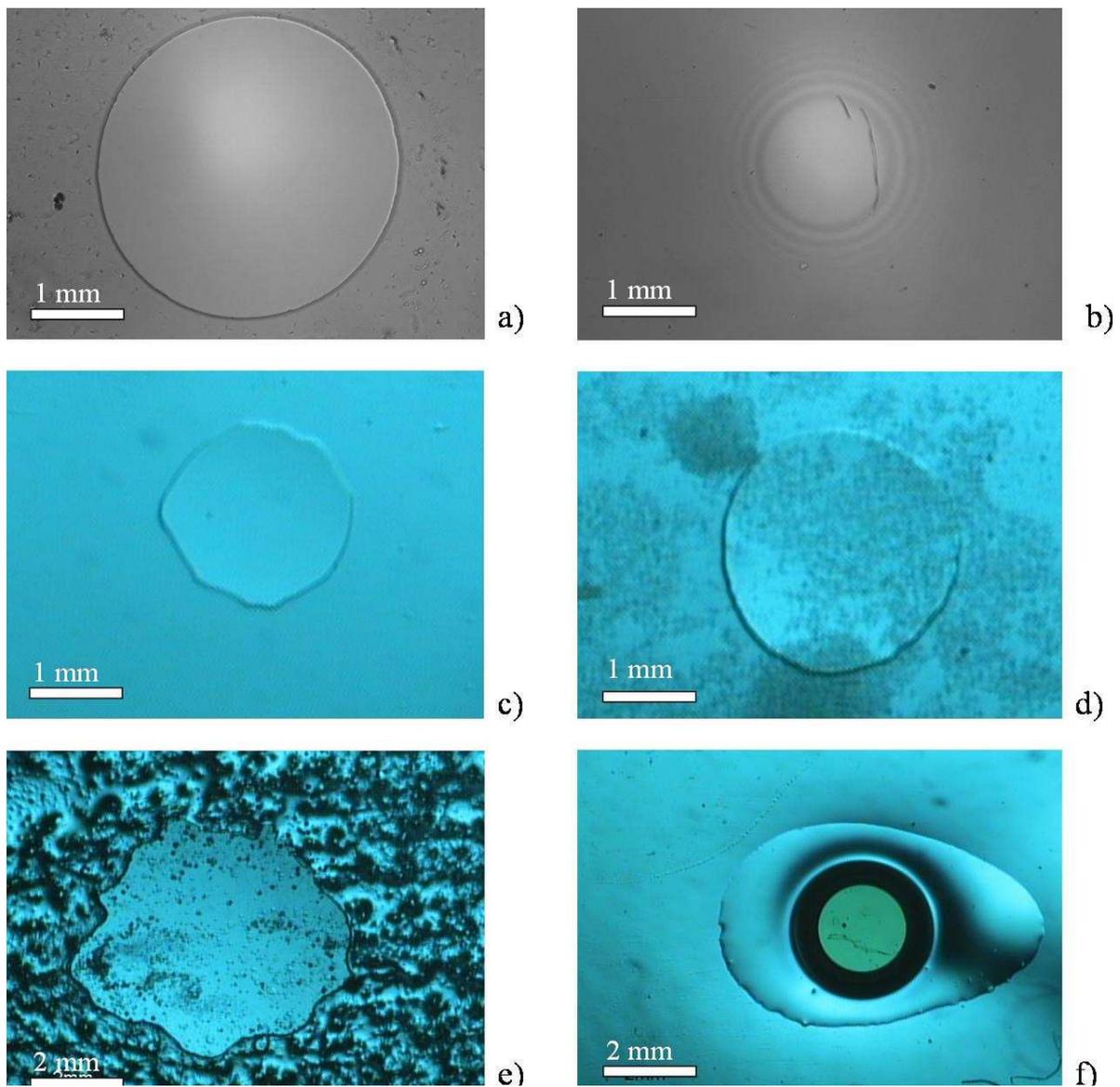


Figure 49 : Aspects des contacts film-lentille pour

a) un mélange huile-vernis b) un vernis à l'essence, c) huile cuite à 150°C, d) huile cuite en présence de 5 % de plomb, e) huile cuite en présence de 20 % de plomb, f) huile cuite à 300°C, réalisées 252 jours (a et b) ou 56 jours après application du film (c à f).

Les contacts a) et b) donnent lieu à des mesures fiables tandis que les autres posent des problèmes d'interprétation et de mesure du rayon de contact.

Les contacts présentant un ménisque sont adhésifs. Le contact b) présente des anneaux de Newton : il s'agit d'un film sec élastique, non adhésif.

III.3.4 Résultats et discussion

III.3.4.a Résultats

Les mesures ont été réalisées sur une série de films de différentes préparations : de **l'huile seule**, et de **l'huile cuite avec et sans plomb**, des **verniss** (mélanges huile/ résine et essence/ résine) ainsi que des **mélanges huile/ verniss** en différentes proportions. Leurs propriétés ont été mesurées à différents temps après leur application. Cette étude ne peut être fiable que si le film est sec au toucher, voire encore légèrement collant (d'après l'aspect des contacts, Figure 49). Cependant il s'agit de propriétés de la surface : le séchage à proprement parler (dans la totalité de l'épaisseur du film) n'est pas terminé.

III.3.4.a.1 Suivi du séchage

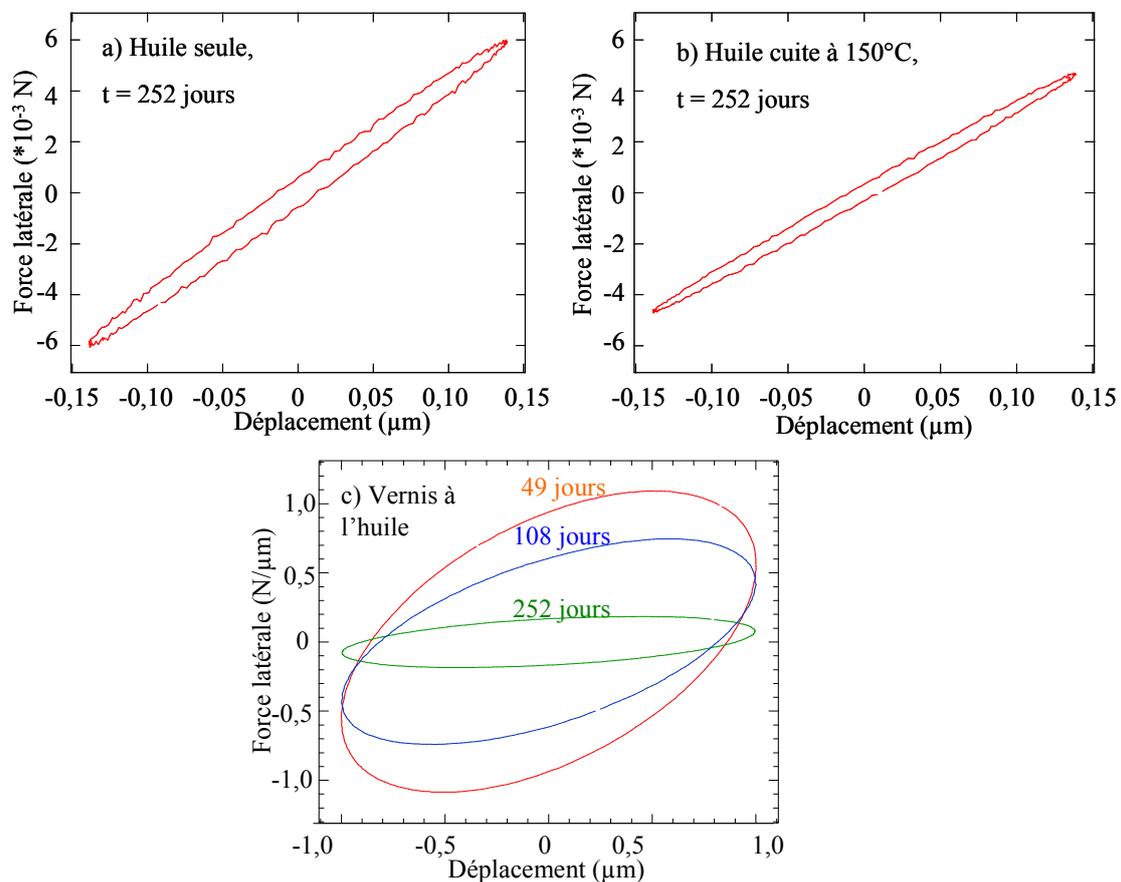


Figure 50 : Réponse de la force tangentielle en fonction du déplacement (représentation de Lissajous)

pour des films d'huile seule a), ou chauffée à 150°C b) à un même temps de séchage et pour des verniss à l'huile c) à différents temps de séchage. Pour les verniss à l'huile : le déplacement imposé est différent ; on a donc normé le déplacement et la force latérale par l'amplitude du déplacement imposé (possible dans le cas d'une réponse viscoélastique linéaire)

Les propriétés mécaniques des différents systèmes ont évolué au cours du temps.

- Cela est mis en évidence par l'observation (au cours de la mesure) des **graphes force/déplacement**, caractérisant la réponse spécifique de chaque film (Figure 50).

Les cycles ne pourraient être comparés quantitativement qu'à épaisseur constante ; en revanche les données permettent d'illustrer qualitativement les différentes réponses allant du liquide (cycle ouvert) au solide viscoélastique (cycle elliptique plus fermé).

- De plus, **G' et G'' augmentent** lors de la réticulation associé au séchage du film polymère : il y a vitrification de la couche.

Ainsi, la Figure 51 présente l'augmentation du module de rigidité G' d'un vernis à base d'essence et de résine mastic. Ce module devient constant à partir d'environ 50 jours, alors qu'il paraissait sec au toucher au bout de quelques jours (2-3). Au bout de 252 jours (environ 8 mois et demi), la simple application du contact provoque l'apparition de craquelures (aspect du contact Figure 49b) : l'augmentation de la rigidité du film s'accompagne d'une perte de ténacité. Un suivi sur de plus longues périodes indiquerait sûrement de nouvelles modifications des propriétés, lié au vieillissement du matériau : dans le cas des films de peintures, Mecklenburg note des variations du module d'Young (module élastique en traction) au long de 14 années [Mecklenburg, 2007]. Les films de peinture et vernis deviennent généralement plus durs et cassant au cours du temps.

De même, la Figure 52 présente l'évolution des modules au cours du séchage pour trois systèmes d'épaisseurs comparables : deux vernis à l'huile (aux résines dammar et mastic), et un mélange d'huile et de vernis mastic à l'essence. G'' rend compte des phénomènes de relaxation moléculaire. Pour un matériau fortement réticulé, G'' sera faible. Pour nos matériaux, G' et G'' sont de même ordres de grandeur : on a des phénomènes de dissipation. Il serait intéressant d'effectuer ces mesures sur une échelle de temps plus importante, afin d'établir s'il s'agit d'une propriété intrinsèque à ces films ou s'il s'agit d'un stade intermédiaire de séchage.

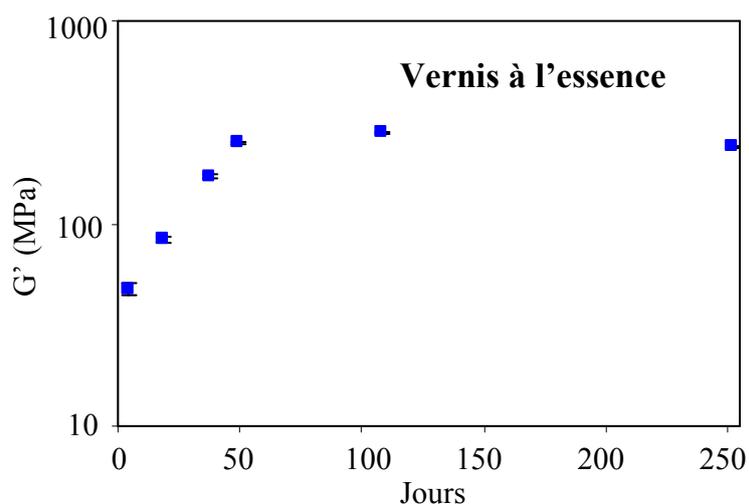


Figure 51 : Suivi du module élastique G' dans le cas d'un vernis à l'essence de composition: mastic (1 part) + essence (1 part).

Les mesures sont possibles à partir du quatrième jour, pour lequel le film est sec. Les barres d'erreur représentées correspondent à l'écart type sur les 5 mesures effectuées.

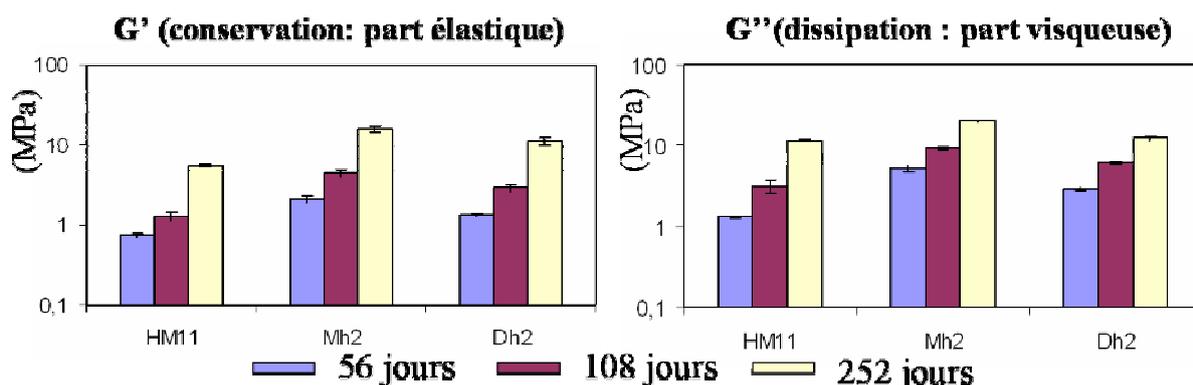


Figure 52 : Propriétés viscoélastiques de trois préparations : HM11 : vernis mastic à l'essence + huile en proportions équivalentes, Mh2 : mastic (1) + huile (2), Dh2 : dammar (1) + huile (2).

Les barres d'erreur indiquées sont expérimentales et indiquent les variations des résultats obtenus sur l'ensemble des mesures considérées.

III.3.4.a.2 Comparaison des propriétés des différents systèmes

Il est délicat de comparer le séchage de différents films d'épaisseurs différentes : l'épaisseur des vernis à l'essence (qui sèchent par évaporation) est autour de 10 μm , celle des vernis à l'huile (qui sèchent par oxydation et polymérisation) autour de 25 μm . Cependant, on observe globalement que l'échelle de temps mise en jeu par le séchage des systèmes à base d'huile est nettement plus importante que celle pour les vernis à l'essence. Dans le cas des systèmes à base d'huile seule (cuite ou non) les modifications ont lieu sur des échelles de temps trop longues et n'ont pu être observées sur la durée de cette étude.

On reporte sur la Figure 53 les moyennes des valeurs obtenues sur l'ensemble des films au bout de huit mois et demi environ (252 jours). Ainsi que nous l'avons expliqué précédemment ces résultats donnent plus un certain ordre de grandeur mais ne peuvent être considérés comme des valeurs exactes, surtout dans le cas des films à base d'huile seule.

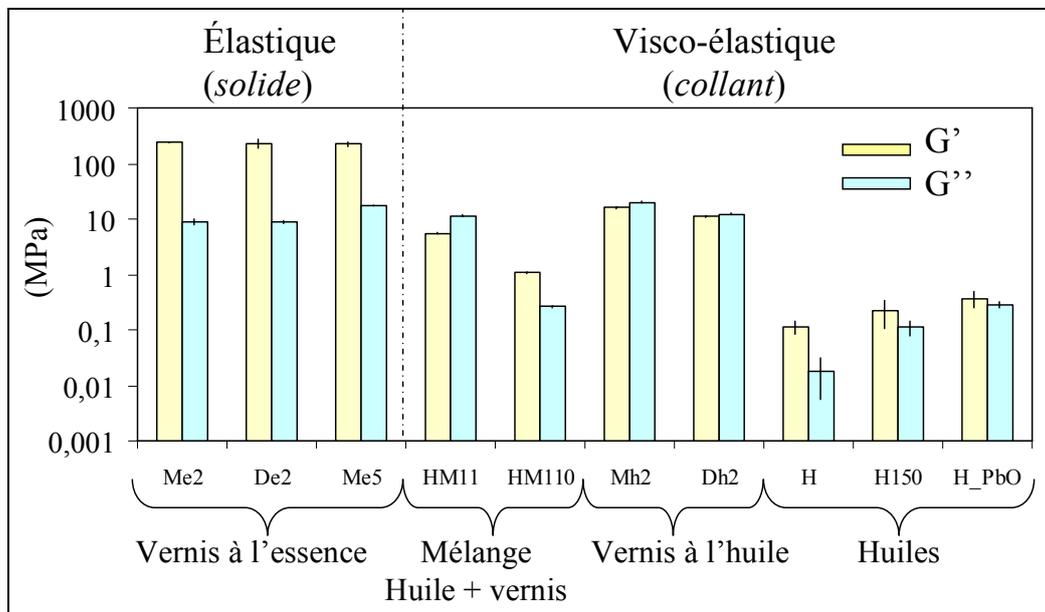


Figure 53 : Modules visco-élastiques de différents films de liants, déposés le même jour avec un applicateur (entrefer 30 μm).

On note :

- vernis à l'essence : Me2 = mastic (1 part) + essence (2 parts), De2 = dammar (1 part) + essence (2 parts), Me5 = mastic (1 part) + essence (5 parts),
- vernis à l'huile : Mh2 = mastic (1 part) + huile (2 parts), Dh2 = dammar (1 part) + huile (2 parts),
- mélange huile/ vernis à l'essence : HM11 = Me2 (1part) + huile (1part), HM110 = Me2 (1 part) + huile (10 parts),
- huiles : H = huile (de lin) seule, H150 = huile cuite à 150°C, et H_PbO = huile cuite en présence de litharge (PbO = 8 %m).

On rappelle qu'à l'état liquide les expériences de rhéologie indiquent les modules de perte G'' autour de 10 Pa, avec des modules de conservation inférieurs à $G''/10$.

Différentes classes de matériaux suivant les valeurs de leurs modules et leur rapport peuvent être distinguées. On a par ordre décroissant de module G' : vernis à l'essence présentant les modules les plus élevés, vernis à l'huile, composés mixte vernis/ huile, huiles préparées (cuite avec ou sans litharge), huile seule.

D'après le III.3.2, les matériaux présentant un module de conservation élevé (autour de 10^3 Mpa), avec un module de perte plus faible, sont à l'état **amorphe ou vitreux**... Un matériau est dit **élastique** lorsque $G' > 10 \cdot G''$: c'est le cas des vernis à l'essence.

Pour tous les autres, on dira que le film est **viscoélastique** avec un module G' proche de G'' . Pour les vernis à l'huile, les valeurs intermédiaires des modules indiqueraient un matériau **caoutchouteux** : on ne peut cependant conclure s'il s'agit d'une caractéristique du film sec ou d'une étape de séchage. Là encore, il serait intéressant de vérifier ces résultats dans un certain temps. Pour les films essentiellement à l'huile, les modules sont plus faibles car les systèmes sont encore proches de l'état liquide (visible par l'aspect des contacts lors de la mesure)..

A l'intérieur de ces catégories, on note certaines variations :

- dans le cas des mélanges huile / vernis à l'essence, plus la proportion d'huile est élevée, plus G' est faible.
- le vernis à l'huile au mastic semble plus rigide que le vernis à l'huile au dammar. Par contre, on ne voit pas de tendances claires pour ces mêmes vernis à l'essence. En raison de l'incertitude importante de ces mesures, il faut prendre ce résultat avec précaution.
- les huiles seules ont un module G' très faible, augmenté si l'huile a été préparée par cuisson (en présence ou non de plomb).

Différentes tendances sont donc ainsi mises en évidence :

- l'addition d'une résine augmente le module de rigidité, l'ajout d'huile le diminue,
- les huiles préparées par cuisson avec ou sans plomb voient leur module augmenter.

En effet, la réticulation du système macromoléculaire est plus rapide dans le cas d'huiles siccatives et les films sont plus rigides, plus tenaces mais moins extensibles [Champetier, 1962].

III.3.4.b Perspectives

L'investigation des propriétés mécaniques des films de vernis et liants s'est avéré un problème complexe tant d'un point de vue pratique que théorique.

Il semblerait intéressant d'approfondir ces premiers résultats par un suivi plus long de l'évolution des propriétés, mais aussi de les compléter par des expériences visant à déterminer l'allongement à la rupture et la flexibilité des films.

Une expérience simple serait d'appliquer le liant sur un support mou et après séchage de l'étirer mécaniquement. L'apparition des premières craquelures donnerait une indication de ce type. Nous avons vu par exemple que nos vernis à l'essence sont peu flexibles après séchage par rapport aux autres films. Cependant, nous nous sommes heurtés à un problème très

concret : il n'a pas été possible jusqu'à présent de trouver de support permettant cette expérience sur l'ensemble des liants analysés.

Nous avons présenté, en III.3.2.b, des expériences d'essais de traction réalisées sur des vernis ou des couches de peinture d'environ 30 μm . Les reproduire nous permettrait d'accéder à la fois au module d'Young, à l'allongement et la contrainte à la rupture.

Il faudrait pour cela préparer des films libres de tout subjectile. Là encore, un problème très pratique nous a freiné : nous n'avons pu, pour aucun des films, le décoller après application et séchage sans l'endommager en grande partie. Parmi les méthodes proposées dans la littérature, l'une d'elles serait à tester dans notre cas. Le liant est appliqué sur une feuille de papier enduite d'une couche de gomme arabique ou sur du papier photographique ; on sépare ensuite simplement le film de son subjectile en dissolvant la gomme ou la gélatine dans l'eau. Une autre méthode est utilisée dans [Mecklenburg, 2007] pour des films de plus grande épaisseur, et de module plus élevé mais pourrait aussi être testée : les peintures sont coulées sur des films de polyester, qui seront ensuite retirés avant la mesure.

D'autre part il faudrait considérer l'influence du pigment, ajouté en faible quantité dans le cas des glacis, sur leurs propriétés mécaniques.

Ainsi, une meilleure connaissance de l'influence du manganèse sur les propriétés mécaniques du glacis nous permettrait peut être de mieux comprendre l'ajout de manganèse que nous observons dans les glacis des peintures les plus tardives de Léonard de Vinci.

Une autre étape serait bien sur de considérer le comportement mécanique de glacis appliqués sur une toile et/ou sur d'autres couches picturales.

La déformation du film est en effet étroitement liée à celle du subjectile lorsqu'il est déposé sur un matériau poreux qui l'absorbe partiellement comme ce peut être le cas pour la superposition de couches picturales. Différentes publications ([Berger, 1988 ; Hedley, 1988]...) présentent une détermination des propriétés mécaniques (courbes contrainte-déformation) de systèmes multicouches (toiles préparées ou même de peintures appliquées sur une toile), sur des échantillons d'assez grande taille, à l'aide d'une machine de traction commerciale ou adaptée à ce type d'échantillons.

Enfin, l'adhésion de la couche influe aussi sur la morphologie des craquelures.

Il serait donc intéressant de comparer les propriétés d'adhésion des différents liants. D'après [Champetier, 1962] l'adhérence est mesurée habituellement par la force nécessaire au décollement de deux matériaux au contact. Il s'agit cependant d'une grandeur complexe qui dépend non seulement des forces de liaison entre le revêtement et son support à l'interface mais aussi de la cohésion et de la résistance intrinsèque du film à la déformation ainsi que des propriétés mécaniques du support.

La nature des contacts avec la lentille, lors de nos mesures, indiquent déjà des différences de comportement d'un film à l'autre : la présence d'un ménisque sur la Figure 50a indique un contact adhésif, tandis que celle d'anneaux de Newton sur la Figure 50b indique un contact élastique non adhésif.

III.3.5 Conclusion

La mesure des modules viscoélastiques des préparations a permis de mettre en évidence des comportements différents suivant le type de formulation mais a aussi révélé une certaine évolution dans le temps de ces propriétés :

Parmi les préparations étudiées, les vernis à l'essence ont un séchage relativement rapide qui conduit un état vitreux, cassant. Des mélanges huile/ vernis (caoutchouteux) permettraient d'obtenir un module de rigidité assez élevé et de conserver une certaine flexibilité.

Bien que le film puisse paraître sec en surface (au toucher), les modules évoluent ce qui indique que le séchage du film n'est pas achevé. Un suivi du séchage est ainsi possible par la mesure à des temps différents des modules viscoélastiques. Les films passent de l'état liquide à un état caoutchouteux et/ou vitreux.

Le processus de séchage s'accompagne en effet d'une vitrification de la couche, nécessaire à l'apparition de craquelures. Le durcissement du film est du à la fois à la réticulation (qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse) et, dans le cas des mélanges contenant de l'essence, à l'évaporation du solvant (effet 'plastifiant').

Le développement d'une méthodologie permettant de disposer de films d'épaisseur contrôlée, et de pouvoir effectuer les mesures sur des échelles de temps plus importantes permettrait d'approfondir ces résultats.

III.4 Conclusion générale.

L'aspect final d'une œuvre nous renseigne sur ses propriétés rhéologiques et mécaniques. L'étude des propriétés des recettes de glacis nous a amené à déterminer différentes préparations ayant pu être utilisées comme liants des glacis à la Renaissance. Les huiles n'ont pas pu être préparées en présence de plus de 10 % de plomb, et de la résine n'a pu être ajoutée qu'en quantité modérée. Ce résultat concernant la teneur en plomb nous sera utile pour la modélisation de la stratigraphie des couches pour le traitement des spectres de fluorescence X (chapitre VI).

Nous avons du utiliser une méthodologie développée dans l'industrie afin d'étudier les propriétés rhéologiques, décrites jusqu'à présent uniquement de façon empirique dans le domaine des peintures d'art. Pour l'étude des propriétés mécaniques, le montage choisi est plus couramment utilisé pour l'étude de systèmes 'modèles' ou du moins de composition et propriétés connues. L'interprétation des résultats est alors plus aisée.

Des expériences supplémentaires permettraient sûrement d'en savoir plus sur la nature des constituants, leurs interactions et ainsi de mieux comprendre les résultats obtenus. On peut pour cela utiliser des expériences courantes dans le domaine des polymères, ou l'industrie des vernis : la microscopie électronique à transmission (par cryofracture), la résonance magnétique nucléaire du proton, la diffusion de neutron...

L'étude des recettes de liant des glacis doit être complétée, pour une modélisation complète de la stratigraphie des peintures de Léonard de Vinci, par l'étude de la composition des couches de peinture. Pour cela, les prélèvements réalisés sur des œuvres peuvent être particulièrement utiles.

Chapitre IV

Les recettes de peinture :

Analyse des prélèvements par PIXE-RBS

Résumé

Contrairement aux recettes de glacis, les recettes de peinture, et en particulier des couches de carnation et d'impression, sont assez précises en termes de pigments et de liants. Cependant, d'un point de vue quantitatif, la part de liant de la peinture n'est pas clairement définie. Les recettes anciennes n'apportant pas de réponses à cette question, nous avons cherché à y répondre en étudiant une autre source d'informations disponible : les prélèvements d'œuvres de Léonard de Vinci et de ses contemporains.

L'analyse de routine en laboratoire de ces prélèvements a confirmé la stratigraphie et la composition pigmentaire des couches de carnation, d'impression et de préparation.

Une méthodologie nouvelle a été développée par analyse par faisceau d'ions : la technique PIXE permet l'accès à la composition élémentaire (majeurs et traces) et la technique BS à la proportion liant-pigment. En utilisant un faisceau de protons de 3 MeV pour les expériences PIXE et BS simultanées, l'analyse quantitative incluant C et O, pour lesquelles les sections non Rutherford sont intenses, a pu être réalisée. Ainsi la combinaison de ces deux techniques permet une caractérisation complète des couches de peinture.

Nous avons ainsi montré que la quantité de liant dans la peinture est proche du taux de prise d'huile (la quantité minimale à ajouter à un pigment pour former une pâte).

Une seconde source d'informations concernant la technique de Léonard de Vinci est l'ensemble des prélèvements effectués sur des carnations de ses œuvres ou d'œuvres provenant d'artistes contemporains, proches de son atelier. Ces prélèvements nous révèlent la stratigraphie des couches picturales, leur aspect, leur épaisseur, leur composition et ainsi nous renseignent sur les recettes de peinture de l'époque.

En effet, la réserve du C2RMF, constituée depuis la création du laboratoire, compte aujourd'hui plus de 10000 prélèvements. Parmi eux, des coupes provenant d'illustres œuvres de Raphaël, Michel Ange, Léonard de Vinci et ses proches. En raison de leur caractère précieux, il est important d'exploiter au mieux ces prélèvements. Nous avons donc développé de nouvelles méthodes d'analyse afin d'obtenir des informations jusqu'alors inaccessibles et utiles pour notre étude : la proportion liant/pigment des couches picturales.

Nous présenterons tout d'abord les techniques actuellement disponibles pour l'étude des prélèvements, et nous les appliquerons dans le cas de la dizaine d'échantillons prélevés sur des carnations de l'œuvre de Léonard de Vinci et de ses contemporains (Boltraffio, Solario...). Nous présenterons brièvement les informations obtenues par les techniques usuelles, en particulier par Microscopie Electronique à Balayage. Nous développerons ensuite le principe de la méthode mise au point, basée sur la combinaison de deux techniques d'analyse par faisceau d'ions (PIXE et RBS), la validation de cette méthode et son application aux couches picturales des œuvres de la Renaissance.

IV.1 Etat de l'art.

IV.1.1 Techniques d'investigation utilisées sur prélèvements.

On distingue, parmi les techniques d'investigation des peintures, celles qui peuvent être réalisées directement sur l'œuvre, sans dommages, de celles qui nécessitent de prélever un échantillon de l'œuvre (Figure 54). Le problème principal posé par les techniques non destructives *in-situ* est l'accès aux couches en profondeur, et donc la détermination de la stratigraphie de la peinture. Nous verrons au chapitre suivant comment la fluorescence X peut permettre d'accéder à cette stratigraphie dans certains cas, avec la meilleure connaissance possible des matériaux utilisés. On pourra se référer à [Mohen, 2006 ; Regert, 2006] pour la description des principales techniques utilisées pour l'examen et l'analyse non destructive des œuvres et objets d'art.

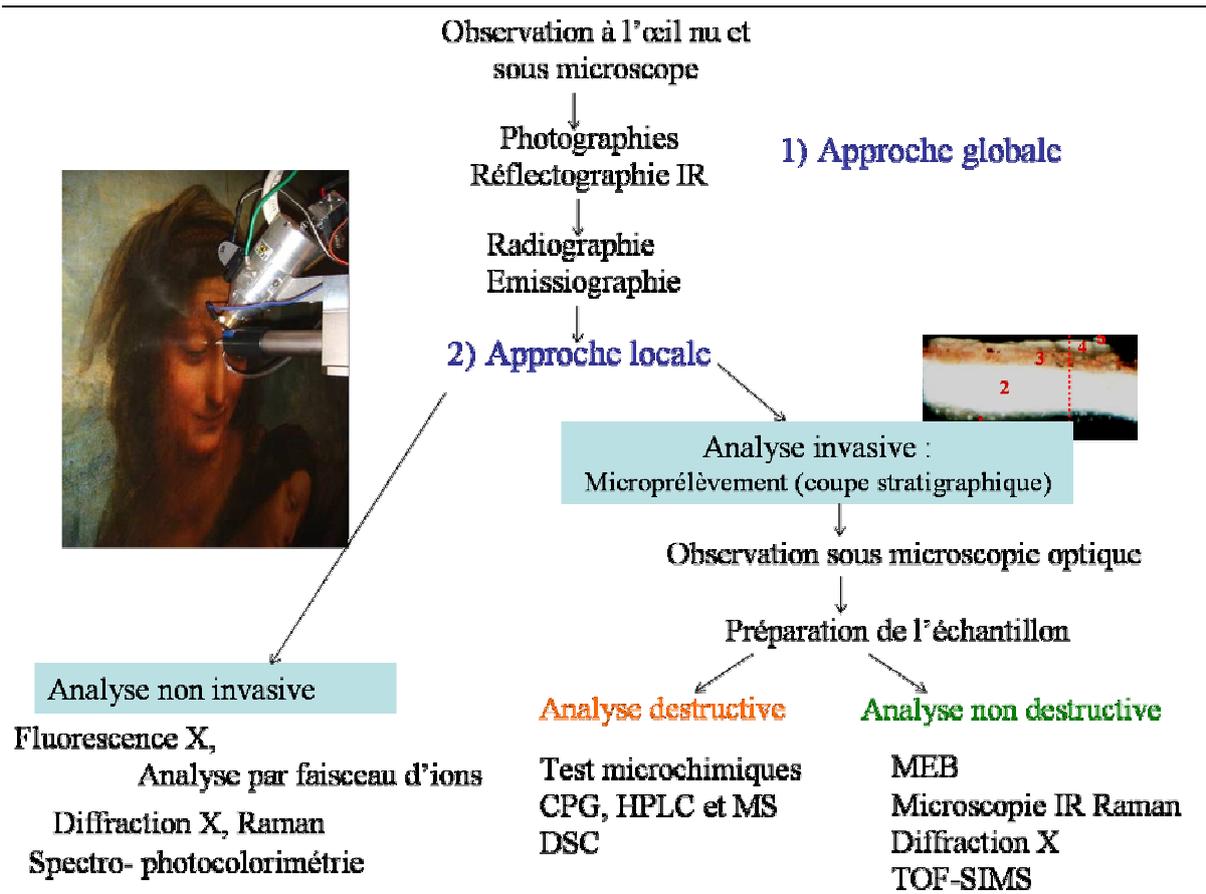


Figure 54 : Schéma des différentes techniques les plus utilisées pour l'analyse des peintures.
Les sigles utilisés sont définis en annexe 3.

L'analyse des prélèvements permet un accès direct aux différentes couches de l'œuvre. Ceux-ci doivent être le plus petit possible afin de minimiser le dommage subi par l'œuvre. Ils sont en général prélevés à l'aide d'un scalpel sous loupe binoculaire puis enrobés dans une résine polyester ou poly-acrylate (pour faciliter leur déplacement et leur analyse). La résine est ensuite polie de façon à obtenir une surface plane, lisse, sur laquelle toute la stratigraphie des couches est visible. De cette façon, la stratigraphie et la distribution des pigments et liant sont préservées.

Avant toute analyse, les coupes obtenues sont observées sous microscope optique afin de préciser la couleur, l'épaisseur, la distribution et la taille des particules, autant d'indices de la nature des matériaux... Cette observation peut être complétée par des observations sous lumière UV, et/ou polarisée qui aident aussi à l'identification.

Les prélèvements sont ensuite analysés afin d'en déterminer la composition.

IV.1.1.a Analyse des pigments (part minérale)

- La microscopie électronique à balayage (MEB), est couramment utilisée pour l'étude des coupes de peinture [Haswell, 2008 ; Mugnaini, 2006...].

L'image en électrons rétrodiffusés (BSE), est une image en contraste chimique sur laquelle il est généralement aisé de différencier les couches successives de peintures, mais aussi les grains de pigment à l'intérieur d'une couche. Le microscope électronique, associé à un analyseur X dispersif en énergie (MEB-EDX) permet une analyse élémentaire par la détection des rayons X émis par l'interaction du faisceau d'électrons avec la matière. L'analyse élémentaire peut être utilisée comme indication pour l'identification des pigments. On obtient de plus une analyse semi-quantitative (voire quantitative) des éléments présents. Des cartographies donnent accès à la distribution des éléments dans la coupe. Cette technique est non destructive, il faut cependant noter que les coupes doivent être préalablement recouvertes d'une fine couche de carbone (métallisation) afin de rendre la surface conductrice. La principale limite de cette technique concerne la quantification des éléments légers.

Dans le cas de la microsonde électronique ou microsonde de Castaing, la détection des rayons X est réalisée avec un dispositif dispersif en longueur d'onde (WDX).

La limite de détection de cette technique est meilleure que celle du MEB-EDX et on peut détecter les éléments légers tels que le carbone ou l'azote. Cependant, l'analyse quantitative élémentaire se fait généralement par rapport à des témoins calibrés mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. Dans les deux cas, la profondeur analysée est de l'ordre du μm .

- Les méthodes basées sur les rayons X, qui peuvent être réalisées sur prélèvement, laissent aussi l'échantillon inaltéré.

La fluorescence X, de même que la méthode d'émission de rayons X induits par des particules (PIXE : *Particle Induced X-Rays Spectrometry*), fournissent la composition élémentaire inorganique (détermination de certains pigments présents) [Mantler, 2000]. Une information plus complète sera obtenue par l'utilisation de la diffraction des rayons X qui permet l'identification des phases présentes [Salvado, 2009]. Il a ainsi été possible d'obtenir d'intéressants résultats sur les blancs de plomb utilisés par Grünewald, à partir de l'analyse par diffraction (en cartographie) de coupes de peinture provenant du retable d'Issenheim [Welcomme, 2007, *Appl. Phys.*].

IV.1.1.b Analyse du liant (part organique)

Pour l'analyse de la matière organique (principalement liants et vernis), d'autres techniques sont disponibles. Des méthodes destructives, après lesquelles l'échantillon n'est plus disponible pour d'autres analyses, permettent l'identification des matériaux constitutifs et de leurs produits de dégradation :

- Les tests microchimiques peuvent permettre la mise en évidence d'un liant oléagineux ou de la présence de protéines.

Le principal désavantage de ces tests est, en plus de leur aspect destructif, leur spécificité : la nature du test chimique réalisé dépend du composé recherché.

- La chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec ou sans couplage à un spectromètre de masse (CPG-SM) permet l'identification des petites molécules organiques [Rioux, 1995 ; Berg, 2000].

La présence d'huiles, de cires, de résines terpéniques, de gommes polysaccharides et de colles animales a ainsi été mise en évidence dans des coupes de peinture [Mills, 1994 ; Schilling, 1996]. Cette technique cependant ne permet pas d'analyser les produits non volatils qui forment la plus grande partie des peintures vieilles. En l'absence de composés volatils, il est possible d'utiliser la chromatographie en phase gazeuse après pyrolyse des matériaux.

- La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC : *High Performance Liquid Chromatography*) est couramment utilisée pour l'identification des pigments organiques, des résines [Doelen, 1998] et des acides aminés en vue de différencier les sources de protéines utilisées pour les peintures (principalement colles et œuf) [Nowik, 1995].
- Enfin, la calorimétrie différentielle (DSC : *Differential Scanning Calorimetry*) permet la caractérisation des liants [Odlyha, 1995] mais est assez peu répandue.

IV.1.1.c Analyse des pigments et du liant (parts organique et minérale)

Jusqu'à présent, seules les analyses TOF-SIMS (*time-of-flight-secondary ion mass spectrometry*) et SIMS, ainsi que les spectroscopies Raman et infrarouge permettent l'analyse qualitative des parties minérale et organique en même temps.

- Les spectrométries infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR), et Raman caractérisent les propriétés de vibrations des groupements fonctionnels.

Elles permettent d'analyser l'ensemble de l'échantillon sans préparation aucune, et d'en obtenir une cartographie dans certains cas [Mazzeo, 2007 ; Cotte, 2008]. De nombreuses

publications mentionnent l'utilisation de l'infrarouge pour l'identification d'une technique *a tempera* ou à l'huile, ou la mise en évidence de l'utilisation de résines. La spectrométrie Raman [Bellot-Gurlet, 2006] est utilisée pour l'analyse des teintures et pigments. L'identification du liant est possible mais rendue difficile par les changements induits suite au vieillissement de la peinture.

- Le TOF-SIMS permet lui aussi d'étudier la distribution du pigment et du liant, avec une identification de la composition des matériaux [Keune, 2004 ; Mazel, 2007]

Cette technique permet une analyse moléculaire à très haute sensibilité en extrême surface [Keune, 2005]. Elle permet entre autres la détection d'éléments traces, non visibles en MEB-EDX.

Cependant ces techniques ne permettent pas, jusqu'à présent, une analyse quantitative complète de l'échantillon.

IV.1.2 Etude des coupes de Léonard de Vinci et contemporains

IV.1.2.a Protocole

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de nous limiter à une analyse non destructive des échantillons, principalement à l'aide des outils à disposition au C2RMF, et nous avons privilégié une approche quantitative de ceux-ci.

Les prélèvements sont donc analysés tout d'abord par les techniques utilisées en routine au C2RMF.

L'enrobage se fait dans une résine époxy. Puis ils sont observés en microscopie optique sous lumière naturelle et UV et enfin analysés essentiellement par microscopie électronique à balayage. Des tests chimiques ont pu être réalisés auparavant et les résultats sont consignés dans les rapports correspondant à chacune des œuvres, accessibles sur la base de données 'EROS' du C2RMF.

Les analyses sont réalisées sur un MEB Phillips XL30CP équipé d'un système de Spectroscopie à Dispersion d'Energie X Link Isis 300. La tension d'accélération d'électrons, produite par un filament de tungstène, est fixée à 20 kV et le courant à environ 100 μ A. Toutes les images ont été acquises en mode électrons rétrodiffusés, avec une résolution latérale de 1 - 2 μ m et une profondeur d'atténuation de 1 – 2 μ m. Les inclusions en résine sont

rendues conductrices en les couvrant d'une couche de carbone et l'évacuation des charges est assurée en posant un pont métallique entre l'échantillon et le porte-échantillon.

IV.1.2.b Corpus étudié

Nous avons répertorié l'ensemble des coupes prélevées sur des œuvres de Léonard de Vinci, de son école, et de ses contemporains tels que Lorenzo di Credi, Boltraffio, Solario, Giampietrino, Luini, da Cesto, del Sarto ... Parmi l'ensemble de celles-ci (une centaine), nous avons dégagé celles provenant de carnations (ou de zones proches en composition ou en aspect) et avons ainsi retenu une quinzaine de coupes. Ce faible nombre de coupes des carnations s'explique par leur caractère précieux : les carnations sont en général parmi les zones les plus travaillées et les plus visibles, un prélèvement ne sera effectué que s'il se justifie complètement. On trouve d'ailleurs des zones non originales sur certains d'entre eux, provenant de repeints ou de restauration antérieures, dont l'observation justifiait un prélèvement. Si prélèvement il y a sur les carnations, il s'agit des zones les moins en vue (chevelure, pied, cou..) et donc les moins travaillées.

Il est très vite apparu que l'ensemble des coupes ne présente pas ou peu de couches organiques :

- Les glacis, dont l'application nécessite un certain temps, révèlent un travail extrêmement soigné. Il s'agit de zones précieuses de l'œuvre, souvent mieux conservées que le reste du tableau ; c'est pourquoi peu de prélèvements y sont réalisés.
- La faible épaisseur de vernis sur les coupes peut surprendre étant donné l'aspect de certains tableaux révélant une épaisseur importante de vernis (épaisseurs estimées par fluorescence des rayons X, au chapitre VI, pouvant dépasser 100 μm). Une étude, réalisée au laboratoire courant 2008 (par J. Pierre, stage de master 2 'Sciences des matériaux', Paris VI), a montré la possibilité d'une dissolution partielle ou complète de la couche de vernis par la résine époxy utilisée. Ceci expliquerait l'absence de vernis sur les coupes.

Notre intérêt s'est aussi porté sur l'ensemble des coupes provenant d'œuvres de Léonard et notamment celles provenant du tableau '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*', dans le cadre de son étude approfondie au laboratoire fin 2008.

On compte 12 prélèvements de Léonard actuellement disponibles dans la réserve du laboratoire, dont 7 ont été prélevés sur le tableau '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*', 1 sur '*la Vierge aux rochers*', et 1 sur le '*Bacchus*', probablement de l'école de Léonard. Ce dernier

(coupe n°884), ainsi qu'un autre provenant du pied gauche de Ste Anne (coupe n°885), donnent des informations sur les carnations. Malheureusement, la coupe n°884 (probablement prélevée en raison de sa localisation dans une zone de repaint) ne présente que trois couches originales (sur les neuf couches qui sont visibles par microscopie optique). La coupe n°885 semble plus d'origine. Nous détaillerons par la suite sa stratigraphie qui donne des indications sur la stratigraphie des couches, et confirme celles présentées au premier chapitre. Cependant un rapport technique établi en 1972 par Roulet et Paulet émet des doutes sur son authenticité: «*Le tableau est très restauré : le pied gauche de Sainte Anne est faux*». La coupe provenant du pied et ne présentant pas de glacis, son interprétation reste délicate et il est difficile d'en tirer des conclusions très générales.

IV.1.2.c Résultats et discussion

IV.1.2.c.1 Pied de Ste Anne

L'analyse de la coupe n°885 (Figure 55), échantillon prélevé dans le pied de 'la Sainte Anne', est présentée, à titre d'exemple. Nous distinguons les couches suivantes :

(1) : Couche blanche de préparation : gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ou anhydrite CaSO_4 (Ca et S identifiés par MEB-EDX).

(2) : Couche blanche 27 - 30 μm :

Blanc de plomb assez pur. Grains < 5 μm en moyenne mais pouvant aller jusqu'à 10 μm . Traces d'étain.

(3) : Couche rose : 15-20 μm (présentant des grains rouges et grains noirs)

Blanc de plomb + grains d'oxydes de fer + silicates (Si, Al, O) + noir d'os (Ca, P) + vermillon (HgS) en très faible quantité.

A certains endroits, deux couches distinctes sont visibles :

(a) Mélange blanc de plomb + grains de Fe,

(b) Mélange blanc de plomb + noir d'os + silicates.

(4) : Couche transparente fluorescente sous U.V.: 3 - 4 μm , visible uniquement en certains endroits. Il s'agit probablement d'un vernis. Traces de Pb, Cl, Ca (et plus faiblement K, Si et Al).

(5) : Fine couche non fluorescente sous U.V. : repaint ?

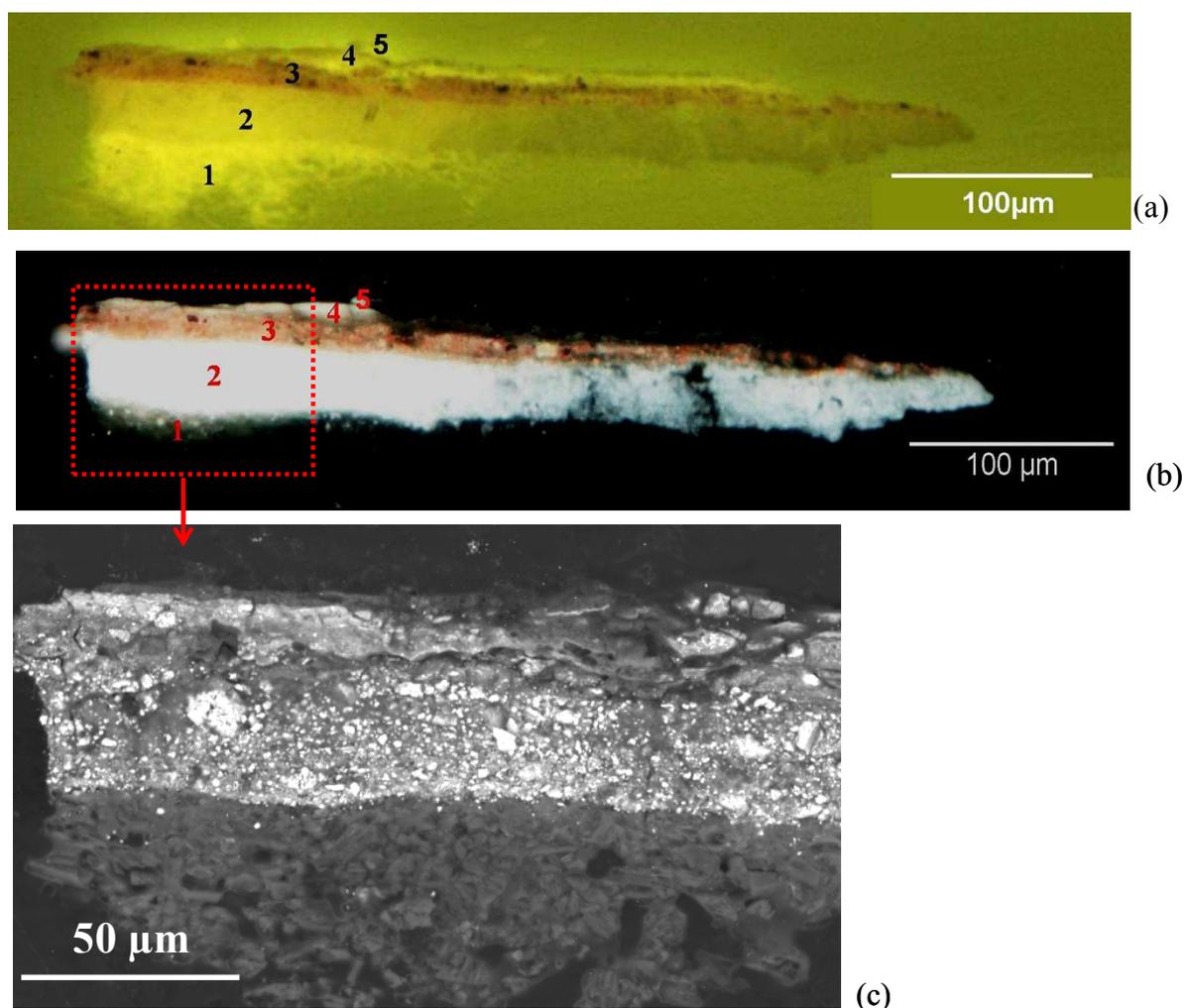


Figure 55 : Observations par microscopie optique sous lumière naturelle (b), UV (a) et par microscopie électronique, BSE (c).

IV.1.2.c.2 Comparaison des différentes coupes : stratigraphie, aspect et composition des couches.

Des tests microchimiques ont été réalisés sur certaines coupes afin d'identifier le liant utilisé. L'emploi d'huile a été mis en évidence dans la plupart des cas sauf celui de la couche d'impression de la 'Sainte Anne' pour laquelle il s'agirait plutôt d'une huile émulsionnée à la colle ou à l'œuf [Mohen, 2006].

Nous avons synthétisé les informations apportées par microscopie électronique à balayage sur les différentes coupes. Nous précisons pour chaque couche (préparation, impression et couche picturale) la composition, l'aspect des grains, et de la couche en général. L'observation de la microstructure des couches, la taille, la forme et la distribution des grains peut donner des indications sur la nature des pigments. D'autre part, d'après [Marino, 2006], la microstructure peut influencer sur les propriétés de la peinture, sur son mode d'application et contribuer à la création d'effets de texture.

Nous présentons sur la Figure 56, une image de la couche de préparation du tableau '*Jeune femme tenant un chien*' de l'école de Léonard.

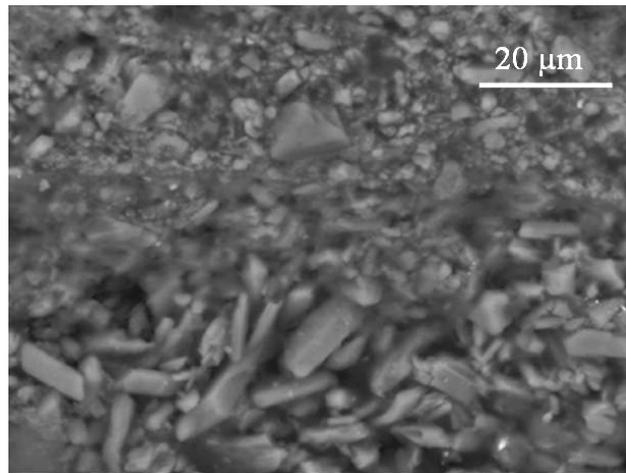


Figure 56 : Couche de préparation, MEB, '*Jeune Femme tenant un chien*'.

On distingue sur cette image deux granulométries différentes. La couche la plus profonde contient des grains plus gros : il s'agit du *gesso grosso*, traditionnellement composé d'anhydrite CaSO_4 . Une couche de *gesso sottile*, de broyage plus fin, et constitué de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) est souvent déposée dessus, d'après les conseils de Cennini au début du XIII^e siècle (Chapitre CXVII) [Cennini, XV^e siècle].

Ce type de préparation se rencontre essentiellement chez les peintres italiens. Suivant le lieu d'exécution de l'œuvre, on peut aussi trouver non plus du sulfate de calcium mais du carbonate de calcium, comme c'est le cas pour le tableau de Solario, la '*Pieta*', dont la couche de préparation consiste en « *du carbonate de calcium mêlé de colle animale, technique normale pour un tableau peint en France au XV^e siècle* » d'après un rapport non signé du laboratoire du C2RMF, daté de Mai 1986.

Une œuvre, probablement de l'école de Léonard ('*Salvator Mundi*'), ne présente pas ce type de préparation à base d'un composé de calcium, ou du moins celle-ci n'est visible sur aucune des neuf coupes prélevées. Par contre, une couche visible sur les différentes coupes, de « *blanc de plomb à l'huile, serait apparemment la préparation d'origine* » (rapport daté de Mars 1998 de J-P. Rioux, E. Ravaud, et P. Le Chanu). Les préparations au blanc de plomb à l'huile deviendront courantes aux XIX^e et XX^e siècles.

Les couches picturales peuvent être déposées directement sur la préparation (cas de la '*Pieta*' de Solario) ou sur une couche d'impression au blanc de plomb. Celles étudiées (dans les carnations) sont de composition proche, puisqu'à base de blanc de plomb. Les couches

picturales sont souvent légèrement colorées par ajout de vermillon (HgS), et de grains de silicates et d'oxydes de fer. Une différence d'aspect est observable entre les couches de blanc de plomb dont les images BSE sont présentées sur la Figure 57.

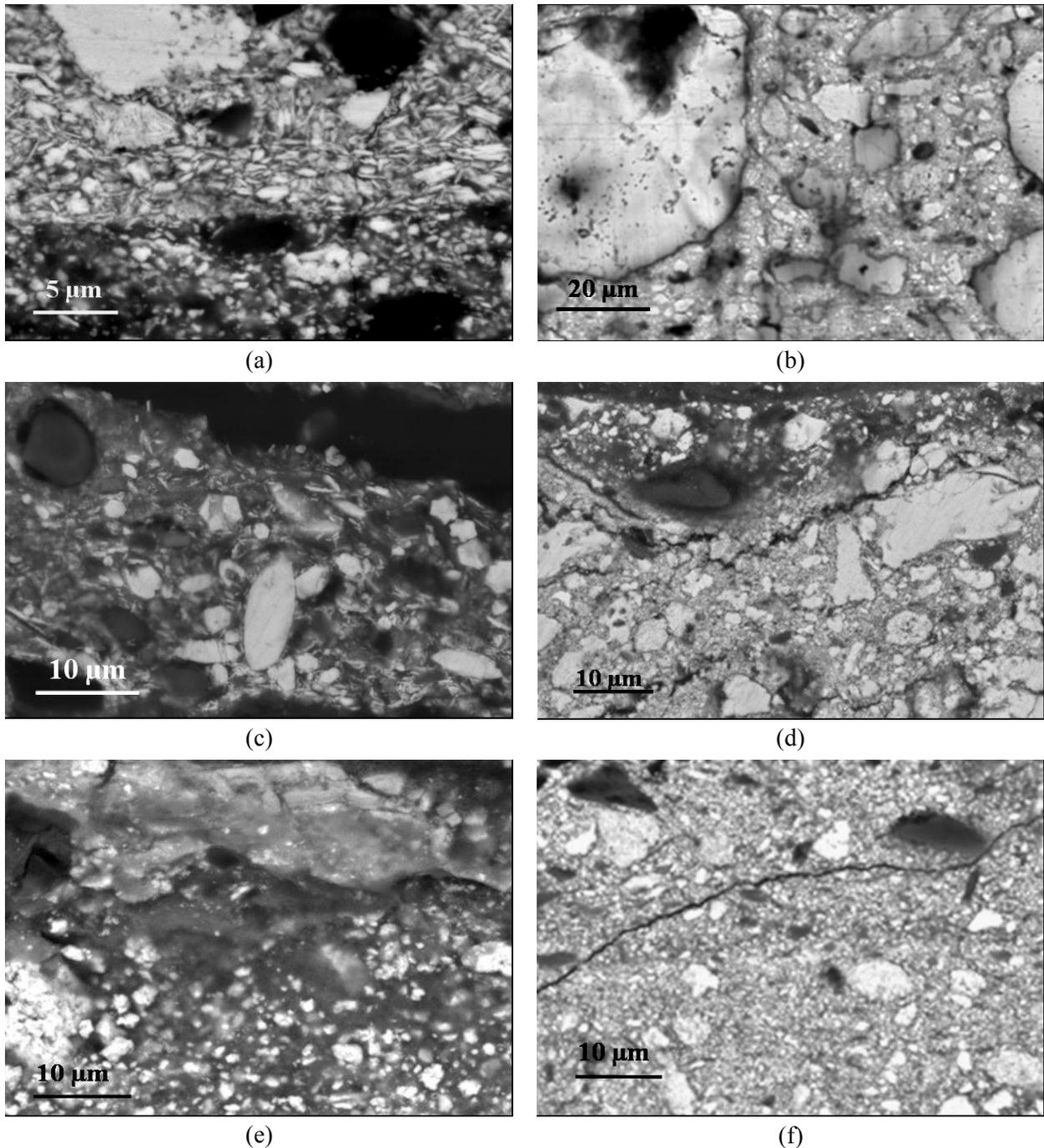


Figure 57 : Observations MEB des couches de blanc de plomb provenant :

(a) du rose de la robe de St Nicolas, dans 'La vierge et l'Enfant entourés de Saint Julien et de Saint Nicolas de Myre', de Lorenzo di Credi, (b) du cou de la 'Jeune Femme tenant un chien', de l'école de Léonard de Vinci, (c) de la main droite, (carnations foncées) du 'Salvator Mundi', de l'école de Léonard de Vinci, (d) des cheveux (carnations claires) du 'Salvator Mundi', de l'école de Léonard de Vinci, (e) du pied gauche de Sainte Anne, dans 'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant', de Léonard de Vinci (f) du cou dans Portrait d'homme, de Solario.

La forme des grains semble en effet très variable : ils sont en général ovales, mais certaines couches sont constituées de plaquettes (a), et d'autres de grains hexagonaux (c).

Nous savons qu'il existe différentes compositions de blanc de plomb [Welcomme, 2007, *Appl.Phys.*], suivant les proportions de cérusite (2PbCO_3) et d'hydrocérusite ($2\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})_2$). Un aspect en plaquettes indiquerait plutôt l'utilisation d'hydrocérusite. Ces différences d'aspect peuvent aussi être liées à l'origine et au mode de synthèse du blanc de plomb utilisé [Welcomme, 2007, *thèse*].

De plus, certaines couches présentent des grains très compacts tandis que d'autres sont répartis dans une matrice plus sombre, ce qui révèle une différence de proportion liant – pigment que nous quantifierons par la suite. Nous verrons que cette différence est liée à la nature de la couche (d'impression ou picturales) et à la présence de pigments colorés. Les images (c), (e) et la partie supérieure de l'image (d) correspondent à des couches d'aspect assez coloré en microscopie optique.

Enfin la granulométrie varie considérablement d'une coupe à une autre et pour un même prélèvement entre les différentes couches. Les couches d'impression sont d'un broyage plus grossier tandis que les couches picturales présentent souvent des grains plus fins. Cette différence est particulièrement visible sur l'image (e) (correspondant à la coupe n°885). Les grains sont visibles sur la couche d'impression, tandis que la couche colorée est très lisse par endroits. La granulométrie est ainsi en accord avec le soin apporté par l'artiste à la réalisation des couches, mais aussi de l'œuvre en général. Les couches de blanc de plomb présentes sur la '*Sainte Anne*' de Léonard et le '*Bacchus*', supposé de l'atelier de Léonard, présentent des grains assez fins (maximum $10\ \mu\text{m}$ mais plus souvent inférieurs à $5\ \mu\text{m}$) en comparaison de la coupe de l'image (b) par exemple, d'aspect plus grossier, dont les grains peuvent aller jusqu'à $50\ \mu\text{m}$ de diamètre.

Concernant les rares couches de vernis, les analyses au MEB-EDX ont toutes révélé la présence d'impuretés et en particulier de plomb. Il peut s'agir de contamination des autres couches, ou d'un ajout volontaire de plomb lié à la préparation du vernis, comme nous l'indiquent les recettes sur la siccativazione des huiles par oxyde de plomb, détaillées précédemment. Les teneurs massiques estimées par MEB-EDX sont toutes inférieures à 10%. Nous n'avons malheureusement pas pu réaliser d'analyses quantitatives par faisceau d'ions sur ces zones d'épaisseur trop faible.

IV.2 Développement technique : couplage PIXE/RBS.

IV.2.1 Problématique : la proportion liant-pigment des couches de peintures

Nous avons vu précédemment que les coupes à notre disposition ne présentent pas ou peu de couches de glacis. En revanche, les couches picturales et d'impression sont visibles sur chacune. Nous avons décrit leur aspect, leur microstructure, leur composition inorganique, essentiellement grâce à la microscopie électronique à balayage. Cependant cette technique ne nous donne pas accès aux teneurs absolues des différents éléments.

De même, les recettes anciennes décrivent assez bien la nature des couches picturales (au contraire, on l'a vu, des couches de glacis...), mais ne donnent pas d'indication concernant la proportion de liant à ajouter au pigment lors du broyage et de la préparation des couleurs. L'indication la plus précise a été retrouvée dans le manuscrit *Secreti diversi* préservé à Venise dans la bibliothèque Marciana, daté du début du XVI^e siècle : « *Broie la couleur avec de l'huile de lin ou de noix, aussi épais que possible, c'est-à-dire avec le minimum d'huile.* » On peut se demander s'il s'agit là d'un conseil isolé ou d'une pratique courante reconnue par tous.

Cette proportion pigment / liant nous intéresse à différents titres :

Du point de vue de la connaissance des techniques tout d'abord. Dans notre cas, il est important de préciser au mieux la composition des couches picturales en vue de la modélisation de celles-ci pour le traitement des spectres de fluorescence X (chapitre VI).

D'autre part, la composition des peintures et la façon dont elles ont été préparées vont conditionner leurs propriétés. La teneur en huile influe par exemple sur :

- les propriétés rhéologiques de la peinture. Ainsi une étude concernant les peintures au blanc de plomb [Carlyle, 2000] indique que les plus fluides peuvent être celles qui comportent le moins d'huile, contrairement à ce qui était attendu. Cette influence est moindre que celle du mode de préparation des huiles mais elle joue cependant.

- les propriétés mécaniques de la peinture. Celles dont le rapport pigment / liant est trop élevé peuvent présenter une charge de rupture et un allongement à la rupture faibles. Elles sont cassantes et friables car leur cohésion est faible.

IV.2.2 Principe et méthodologie

Pour connaître cette proportion pigment / liant nous avons utilisé l'association de deux techniques d'analyse par faisceau d'ions, afin de collecter simultanément des informations sur les composés minéraux par émission de rayons X induits par des particules (PIXE = *Particle Induced X-Rays Spectrometry*) et organiques par spectrométrie de rétrodiffusion (BS = *Backscattering Spectrometry*).

IV.2.2.a Théorie des techniques d'analyse par faisceau d'ions.

L'analyse par faisceau d'ions repose sur la détection des rayonnements secondaires produits par les interactions avec la matière, tant au niveau atomique que nucléaire, d'un faisceau de particules chargées, de quelques MeV.

La pénétration moyenne du faisceau de particules est décrite à partir du pouvoir d'arrêt des ions considérés. En effet lorsqu'un faisceau de particules chargées pénètre dans la matière, il perd son énergie graduellement avec la profondeur jusqu'à son arrêt complet. Ce pouvoir d'arrêt $S(E)$ est défini comme la perte d'énergie par unité de masse superficielle traversée :

$$S(E) = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx} \text{ où } \rho \text{ est la densité de la matière traversée et } x \text{ la profondeur.}$$

La nature du rayonnement secondaire détecté définit le type d'analyse. Les quatre méthodes les plus courantes sont : les méthodes **PIXE**, et **BS** que nous détaillerons par la suite, et les méthodes d'analyse par réaction nucléaire : l'Emission de Rayons Gamma induits par des particules (**PIGE** = Particle Induced Gamma-ray Emission) et l'Analyse par Réaction Nucléaire (**NRA** = Nuclear Reaction Analyses) [Strivay, 2001]. En effet, la réaction nucléaire peut être mise en évidence par :

- un rayonnement gamma issu de la désexcitation des noyaux, détecté dans l'expérience **PIGE**, souvent complémentaire au PIXE car elle permet l'analyse des éléments légers.
- une particule signature émise par la réaction nucléaire, détectée dans l'expérience **NRA**. Cette méthode peut fournir des informations sur la distribution des éléments en profondeur complétant utilement la BS.

Ces techniques nécessitent l'utilisation d'un accélérateur de particules, à l'origine du faisceau d'ions légers (protons, deutons, particules alpha, ..). L'accélérateur de particules le plus couramment utilisé est de type Van de Graaff : constitué d'un générateur électrostatique, qui fournit la tension accélératrice, et d'un tube accélérateur sous vide (10^{-7} hPa) associé à une

source d'ions qui crée le faisceau de particules chargées ; l'ensemble est placé dans une cuve remplie d'un gaz isolant sous pression. Pour plus de détails, on pourra se référer notamment à [Trocellier et Trouslard, 2002].

L'accélérateur de particules AGLAE, pour "Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire", du C2RMF est un accélérateur tandem pelletron (6SDH-2, National Electrostatic Corporation, USA) dédié à l'analyse des œuvres d'art [Dran, 2004]. Dans le cas d'applications à l'art et l'archéologie, l'impossibilité de travailler sous vide apparaît bien vite que ce soit en raison de la fragilité du matériau, ou de sa taille importante. C'est pourquoi on travaille avec un faisceau extrait : le principe est de faire traverser au faisceau une fenêtre mince et étanche au vide et à positionner aussi près que possible les détecteurs de cette fenêtre de sortie. Dans le cas d'AGLAE, il s'agit d'une fenêtre de Si_3N_4 , optimisée pour réduire au maximum la dispersion en énergie et la dispersion angulaire du faisceau qu'elle provoque.

IV.2.2.a.1 Emission de rayons X induite par particules chargées (PIXE)

La méthode PIXE est basée sur l'ionisation des couches internes de l'atome cible par la particule chargée et sur la détection du rayonnement X produit par le réarrangement électronique. La dernière partie de cette étude étant entièrement consacrée à la fluorescence des rayons X (induite par un tube à rayons X), nous nous limiterons à la description de son principe général [Moretto et Beck, 2003 ; Strivay, 2001] :

- Le rayonnement X détecté est caractéristique des éléments ionisés : l'énergie de chaque photon est liée au numéro atomique Z de l'atome émetteur. L'analyse du spectre X obtenu permet ainsi de déterminer la composition atomique de la cible.
- L'intensité d'une raie d'émission est globalement proportionnelle à la concentration de l'élément. Du fait d'effets de matrice complexes, la quantification nécessite l'utilisation de logiciels, le plus couramment utilisé étant GUPIX [Maxwell, 1989].

Le faisceau incident est généralement constitué de protons d'énergie de 2 à 3 MeV. Les principales caractéristiques de la méthode sont :

- L'énergie minimum détectable des rayons X émis est d'environ 1 keV et par conséquent tous les éléments de $Z > 11$ (sodium) peuvent être détectés.
- Grâce à la très grande section efficace de production de rayons X, la technique requiert une très faible dose d'irradiation et les mesures sont rapides.

- Le fond continu est bas à cause de la faible intensité du rayonnement de freinage, ce qui permet une très grande sensibilité (limite de détection de 1 à 10 ppm dans une cible de carbone).

Cette méthode est parfois utilisée pour l'analyse des peintures, en vue de la détection des éléments plus lourds que le sodium. Elle permet ainsi la détermination des pigments constitués de composés minéraux. Une investigation en profondeur des couches est possible en modifiant l'énergie du faisceau ou l'angle d'incidence [Mando, 2005 ; Weber, 2005 ; Brissaud, 1996 ; Lagarde, 1997 ; Grassi 2009].

Il a été montré que l'emploi de la méthode PIGE (Particle Induced γ - Ray Emission) peut permettre la détection du sodium, et ainsi indiquer la présence de lapis-lazuli ($3\text{Na}_2\text{O}$, $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 6SiO_2 , $2\text{Na}_2\text{S}$) dont il est le composant majoritaire. En effet les rayons X haute énergie sont fortement absorbés par le vernis protecteur tandis que les rayons γ sont facilement détectables [Grassi, 2004].

IV.2.2.a.2 Spectrométrie de rétrodiffusion (de Rutherford)

Cette méthode repose sur la diffusion élastique de l'ion incident due à la barrière coulombienne du noyau de l'atome-cible.

L'énergie des particules rétrodiffusées permet l'identification des éléments présents dans la matière. En effet, pour un angle de diffusion θ (Figure 58), l'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse du noyau cible au travers d'un paramètre appelé facteur cinématique K :

$$K = \frac{[\sqrt{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)} + M_1 \cos \theta]^2}{(M_1 + M_2)^2} = \frac{E_f}{E_1}$$

avec M_1 et M_2 les masses du projectile et de l'atome cible respectivement ; E_1 l'énergie de l'ion incident (trajet aller), et E_f celle de l'ion diffusé (trajet retour)

Le facteur cinématique K correspond au rapport entre l'énergie cinétique de l'ion diffusé et celle de l'ion incident.

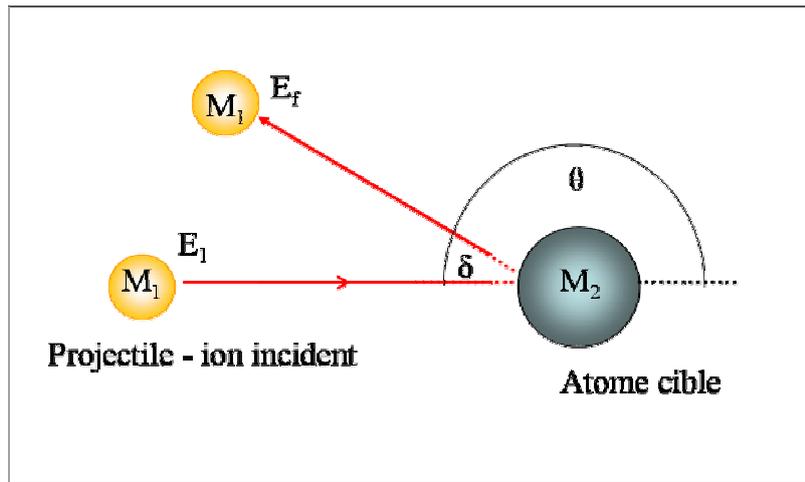


Figure 58 : Schéma de principe d'une rétrodiffusion élastique. L'angle de diffusion θ est choisi généralement dans la gamme $150-170^\circ$ par rapport à la direction du faisceau.

Section efficace et loi de Rutherford :

La sensibilité de la méthode est liée à la section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, c'est-à-dire à la probabilité de rétrodiffusion du projectile sur l'atome cible, définie pour une direction θ dans un angle solide de détection $d\Omega$.

Lorsque l'énergie des particules n'est pas trop élevée, cette probabilité est régie par la loi de Rutherford, décrite lorsque $M_1 \ll M_2$ par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Ainsi la section efficace est proportionnelle :

- au carré du numéro atomique des ions incidents.
- au carré du numéro atomique des éléments cibles : les atomes lourds sont ainsi des diffuseurs plus efficaces que les noyaux légers.
- à l'inverse du carré de l'énergie de l'ion incident. On privilégiera donc en général des énergies faibles (< 3 MeV).
- à l'inverse de $\sin^4(\theta/2)$: cependant on choisit l'angle θ proche de 180° (entre 150 et 170°) afin d'optimiser la sélectivité (l'identification des atomes de la cible n'est possible que si la différence des énergies de rétrodiffusion des différents atomes est suffisamment grande).

La technique est donc appropriée à l'analyse des éléments intermédiaires ou lourds dans une matrice légère. Cependant on peut privilégier la détection des éléments légers en exploitant les écarts à la diffusion de Rutherford engendrés entre autres lors d'interactions sur des

noyaux légers (^{12}C et ^{16}O dans notre cas). C'est cette propriété que nous utilisons pour la quantification des atomes de carbone et d'oxygène dans le liant : les sections efficaces de diffusion non Rutherford sont jusqu'à 20 fois plus importantes que les sections Rutherford pour le carbone et l'oxygène. Ainsi d'après la Figure 59, pour des protons de 3 MeV, la section efficace non Rutherford est 15 fois plus élevée que la section efficace Rutherford, dans le cas du carbone, et 9 fois dans le cas de l'oxygène.

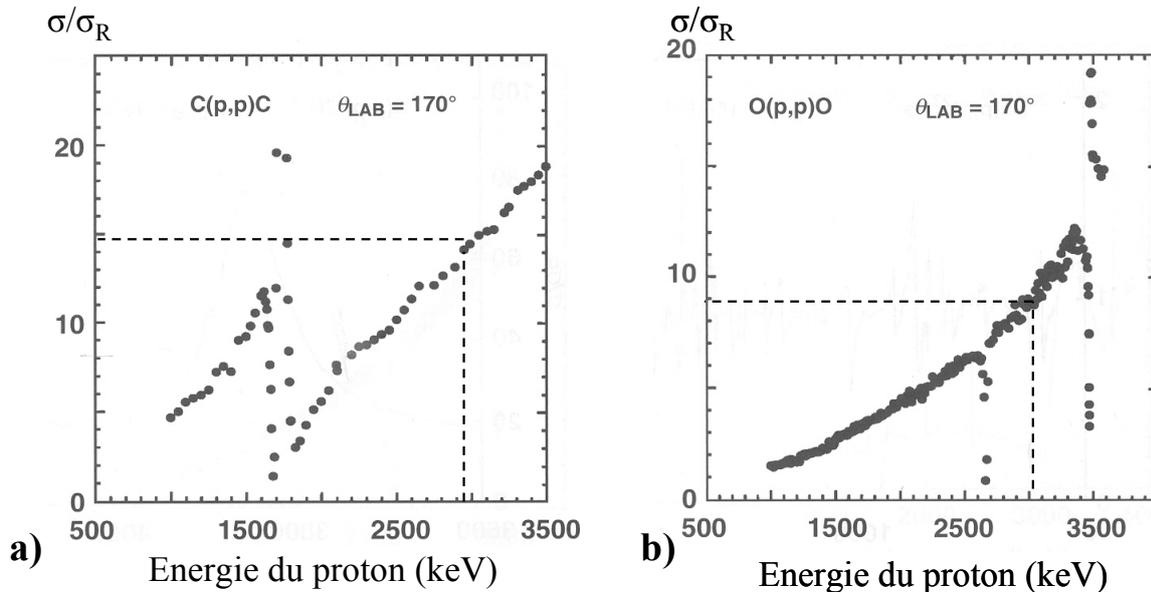


Figure 59 : Rapport des sections efficaces non Rutherford σ_R sur les sections efficaces Rutherford σ dans le cas : a) du carbone, b) de l'oxygène [Nastasi, 1995].

Ces écarts à la loi de Rutherford sont liés à la faible hauteur de la barrière coulombienne dans le cas des éléments légers. Ainsi, et avec une énergie incidente suffisamment élevée, la distance projectile- atome cible est faible : les forces nucléaires à courte portée interviennent, et la loi de Rutherford pour le calcul des sections efficaces ne s'applique plus.

Spectre BS et information en profondeur

Le spectre obtenu avec une cible épaisse présente une forme particulière constituée de marches successives ayant un front dont l'énergie est caractéristique de chaque élément constitutif. La hauteur d'une marche est, en première approximation, proportionnelle à la concentration atomique de l'élément et à la section efficace, donc au carré de son numéro atomique.

Le spectre BS contient de plus une information intrinsèque sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible, du fait de la perte d'énergie ΔE de l'ion dans son trajet aller et dans son trajet retour :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{aller}} + \Delta E_{\text{retour}} = (E_1 - E_x) + (KE_x - E_f)$$

avec E_x , l'énergie à une profondeur x sous la surface avant rétrodiffusion et E_f , l'énergie finalement détectée.

Il est possible d'estimer l'épaisseur traversée en fonction de la largeur de la marche (méthode par approximation de l'énergie de surface). La perte d'énergie ΔE peut s'exprimer en fonction de l'épaisseur x traversée :

$$\Delta E = \frac{\Delta x}{K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_1} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_f} \frac{1}{\cos(\pi - \theta)}}$$

avec θ , l'angle de diffusion défini sur la Figure 58, K le facteur cinématique, E_1 l'énergie de l'ion incident, et E_f l'énergie de l'ion diffusé.

Les spectres BS présentent une succession de pics étroits pour une cible mince et s'élargissent en marche pour une cible épaisse. Un bon exemple est le spectre RBS obtenu sur une mince couche d'or déposée sur un substrat de silice (échantillon utilisé au début de chaque expérience pour la calibration en énergie des spectres) présenté sur la Figure 60.

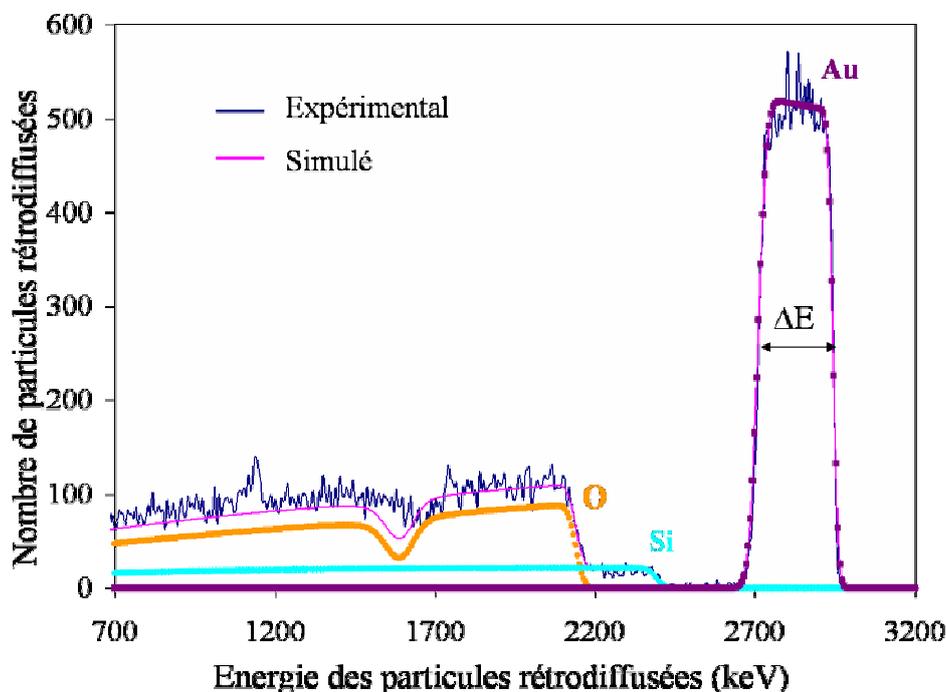


Figure 60 : Spectre de particules rétrodiffusées obtenu sur une fine couche d'or déposée sur un substrat de SiO₂. La largeur ΔE de la marche de l'or est liée à l'épaisseur de la couche.

IV.2.2.b Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées avec le faisceau extrait d'AGLAE sous un flux d'hélium de $4,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le montage expérimental permet de réaliser en même temps les analyses PIXE, PIGE et BS, avec deux détecteurs à rayons X Si(Li), un détecteur HPGe (High Purity Germanium) de rayons γ , et un détecteur à barrière de surface pour les particules chargées. Grâce à la simultanéité des expériences PIXE et BS, on réduit ainsi le temps d'exposition et donc la coloration potentielle des pigments ou le brunissement du liant. Pour l'analyse des coupes de peinture, le faisceau a été réduit à moins de $20 \mu\text{m}$, et mesuré avant chaque série d'expériences. L'intensité est aussi diminuée autant que possible, tout en gardant la possibilité de mesurer la dose des particules incidentes avec une précision satisfaisante.

Ce contrôle de la dose est habituellement permis par un troisième détecteur à rayons X : on utilise la raie K du silicium, émis par la fenêtre de sortie Si_3N_4 . Cependant, la taille et l'intensité très faibles du faisceau ne nous permettent pas d'utiliser cette méthode : l'intensité du pic Si-K est trop faible. Or la mesure de la dose est cruciale pour l'interprétation des données BS. Nous avons donc utilisé un nouveau montage expérimental, développé lors de la thèse de François Mathis. Ce montage, décrit dans [Salomon, 2008], permet les analyses PIXE et BS simultanément tout en mesurant la dose grâce à un nez de sortie équipé d'un détecteur annulaire à barrière de surface qui collecte le signal BS de l'échantillon. Le faisceau est défléchi pendant une fraction du temps d'analyse et frappe une feuille d'or. Ce sont les particules rétrodiffusées sur la feuille d'or qui permettent le contrôle de la dose. Par ce montage il est ainsi possible de combiner de faibles risques de dommage et une mesure valide de la dose, essentielle pour le traitement des données.

Suite à des expériences préliminaires menées par Lucile Beck [Beck, 2007], un faisceau de protons de 3 MeV est choisi pour analyser les peintures. La spectroscopie de rétrodiffusion présente dans ces conditions des caractéristiques intéressantes, en dépit de sa discrimination limitée des éléments lourds (Tableau 13) : une analyse de profondeur importante dans la matière et des sections efficaces non Rutherford intenses dans le cas des éléments légers. Les protons 3 MeV nous permettent ainsi d'augmenter la sensibilité de la détection du carbone et de l'oxygène provenant partiellement des composants organiques de la peinture.

Tableau 13 : Avantages et limites d'un faisceau de protons de 3 MeV pour l'analyse des peintures.

	Conditions en routine	Conditions choisies pour les peintures	Avantages de la méthode	Limites de la méthode
PIXE	protons 2-3 MeV	protons 3 MeV	Sections efficaces de production des rayons-X élevées	Eléments légers ($Z < 11$) non détectés. Pas d'information sur les composés organiques
RBS	ions helium 2-3 MeV		Sections efficaces des éléments légers non Rutherford (amélioration de la détection du C et O). Plus grande profondeur analysée	Faible sélectivité des éléments lourds.
PIGE	protons 3 MeV		Sections efficaces de production des rayons- γ élevées	Sections efficaces faibles des éléments lourds.

Des profils de concentration des coupes de peinture ont été réalisés : les échantillons sont déplacés devant le faisceau extrait par pas de 20 μm pour les premières expériences puis de 5 μm .

Des expériences de microdiffraction ont aussi été réalisées, en utilisant le montage décrit au chapitre II. Ce montage nous permet une analyse non destructive et sans préparation de nos échantillons.

IV.2.2.c Traitement des données

La combinaison des méthodes PIXE et BS permet la détection de l'ensemble des éléments : majeurs et mineurs inorganiques par PIXE, carbone, oxygène et majeurs inorganiques par BS. Une difficulté de l'estimation de la proportion pigment/liant est la présence de carbone et d'oxygène à la fois dans le liant et dans certains pigments. Nous avons pour cela développé une méthodologie en trois étapes.

- La nature des pigments est identifiée par micro diffraction et les concentrations élémentaires inorganiques sont mesurées par PIXE ;
- la composition élémentaire globale de la matrice, pigment et liant, est déterminée par BS ;
- la contribution du carbone et de l'oxygène provenant du pigment est soustraite à la composition globale et donne ainsi la contribution du carbone et de l'oxygène du liant.

La procédure utilisée est schématisée sur la Figure 61, ci-dessous :

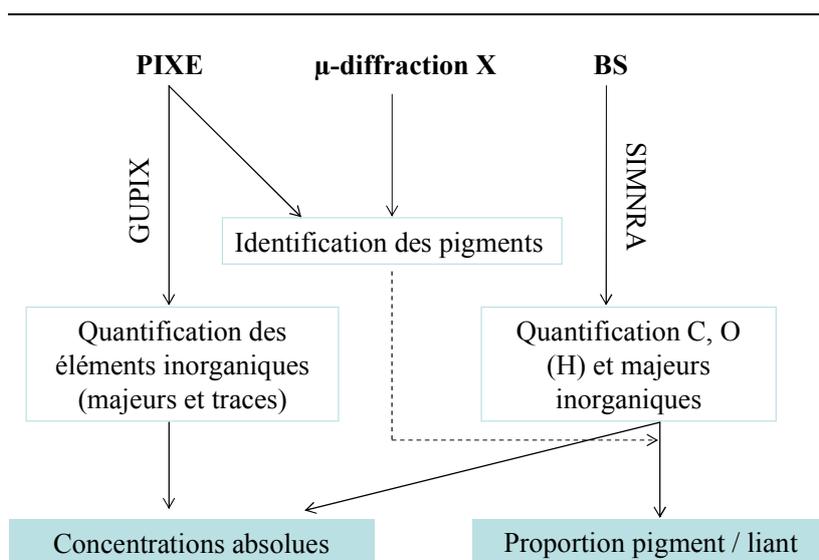


Figure 61 : Combinaison PIXE / BS : procédure de traitement

La première étape est en effet l'identification des pigments. Par PIXE on a une première idée de leur nature : la détection du calcium et de soufre par exemple indique probablement la présence de gypse.

La microdiffraction permet de confirmer ces hypothèses et de lever des doutes : les phases cristallines présentes sont identifiées, grâce au logiciel Bruker-AXS EVA, par comparaison avec des diagrammes de référence (le traitement des données a été décrit précédemment). Le blanc de plomb, par exemple, peut correspondre à de la cérusite PbCO_3 , de l'hydrocérusite 2PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, et dans certains cas PbSO_4 qui est aussi vendu sous cette appellation.

Les données PIXE sont traitées afin d'obtenir les concentrations de chaque élément chimique de numéro atomique supérieur à $Z = 11$, données qui seront ensuite employées pour le dépouillement des données BS. Les spectres PIXE sont simulés grâce à l'utilisation de GUPIX [Maxwell, 1989] implémenté par Laurent Pichon (équipe AGLAE) sous la forme de TRAUPIX. A partir de cette simulation, GUPIX procède au calcul des concentrations. La procédure employée définit la matrice par itérations à partir du spectre basse énergie, puis calcule les traces à partir du spectre haute énergie. Nous verrons en effet (dans le chapitre concernant la fluorescence X) que la définition de la composition de la matrice est indispensable pour l'analyse quantitative afin de prendre en compte les phénomènes d'absorption induits par l'échantillon.

Les spectres BS sont ensuite simulés par l'utilisation du logiciel SIMNRA [Mayer, 1997], pour les parties Rutherford et non-Rutherford du spectre. Cette étape permet d'obtenir les concentrations absolues de chaque élément majeur, y compris cette fois-ci, des éléments légers tels que le carbone et l'oxygène.

Il est difficile de connaître précisément la quantité d'hydrogène, étant donné sa très faible contribution au spectre BS (non visible). Cependant on doit parfois l'introduire et la quantité est ajustée dans SIMNRA de façon à ce que le spectre BS soit bien simulé (pour compenser des problèmes de dose). Nous n'avons pas cherché à ajuster la simulation autour de l'hydrogène : sa concentration massique est dans tous les cas négligeable et n'influera pas sur nos calculs. Quand la nature du liant est connue, des estimations peuvent être faites : pour les huiles, d'après la formule des acides gras, on peut considérer approximativement que l'hydrogène est deux fois plus abondant que le carbone.

Connaissant la nature (et donc la formule chimique) des pigments présents, il est alors possible de soustraire à la quantité totale de carbone et d'oxygène, la contribution des pigments afin de déterminer leur contribution au liant. La proportion totale de liant est obtenue en additionnant les contributions au liant des concentrations de carbone et d'oxygène (ainsi que la concentration en hydrogène).

A partir des mesures absolues déterminées par SIMNRA, on homogénéise les données du PIXE : les concentrations absolues de l'ensemble des éléments sont obtenues en multipliant les concentrations relatives, calculées par GUPIXWIN (pour s'affranchir d'éventuels problèmes de mesure de la dose), par la proportion d'éléments inorganiques, déterminées par SIMNRA.

En résumé, la combinaison PIXE/BS permet d'obtenir les concentrations élémentaires absolues des éléments lourds et légers, et d'accéder ainsi à la proportion liant /pigment.

IV.2.3 Validation de la méthode

Avant d'analyser les coupes de peinture originales provenant d'œuvres de la Renaissance italienne, nous avons cherché à valider le montage expérimental et la méthode de traitement des données sur des échantillons moins précieux, de composition connue. Nous avons donc analysé :

- des pigments seuls et mélangés à du liant (peinture) dans des proportions connues,
- des coupes de peintures provenant d'une peinture 'modèle' préparée par une restauratrice (Aurélia Chevalier), d'après les recettes traditionnelles des XV-XVIe siècles.

IV.2.3.a Echantillons de peinture

Différents échantillons de peinture, préparés par Carolina Guttériez, ont pu être analysés et les spectres BS comparés à ceux des pigments seuls. Nous présentons ici l'exemple d'un pigment d'oxyde de zinc (ZnO) et d'une peinture du même pigment broyé et mélangé à de l'huile de lin. L'utilisation de ce pigment apparaît communément à la fin du XVIIIe siècle ; cependant cet exemple est une bonne illustration de la méthode utilisée et du traitement des spectres BS obtenus (Figure 62)

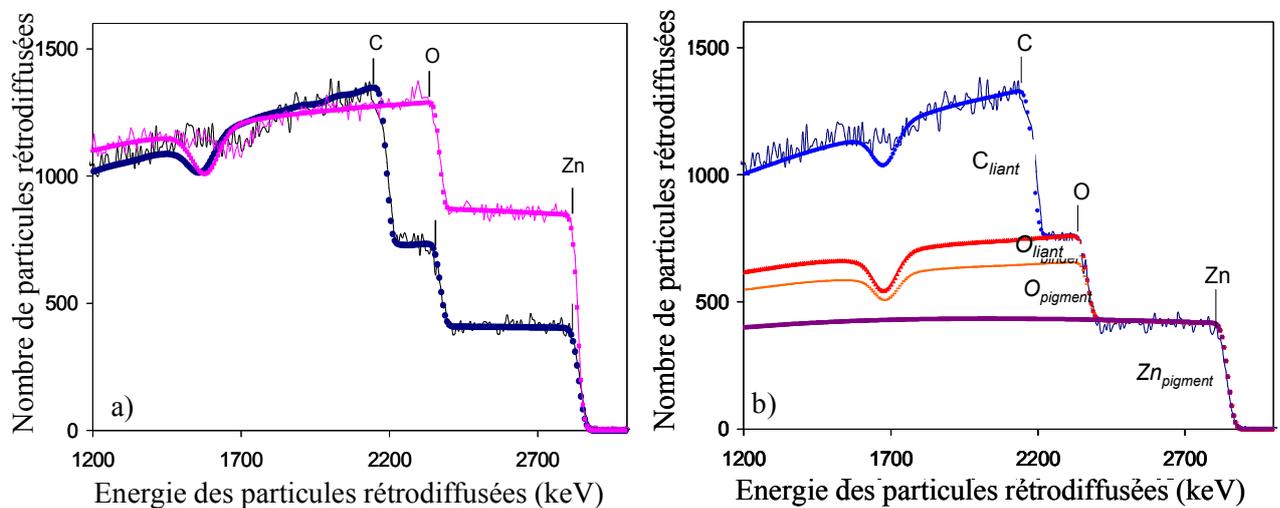


Figure 62 : Spectres BS du pigment blanc ZnO, avec et sans huile.

(a) Comparaison entre le spectre BS du pigment pur (rose) et d'un mélange de pigment (52 %) et d'huile (48 %) (noir). Les spectres simulés par SIMNRA pour le pigment seul (■) et la peinture (●) sont aussi indiqués.

(b) Détail de la simulation du spectre du mélange : Zn (●) vient du pigment, C (●) de l'huile, et O (▲) des deux. La simulation de la contribution au pigment de la teneur en O est indiquée en orange.

Conditions expérimentales : H^+ , 3 MeV, $\theta = 150^\circ$, $I \approx 1$ nA, $Q = 0.2$ μ C, diamètre du faisceau ≈ 100 μ m.

Le spectre du pigment est caractérisé par deux marches correspondant aux ions rétrodiffusés sur le zinc et l'oxygène. La hauteur des plateaux correspond à une stœchiométrie 1 : 1. Le spectre de la peinture présente une marche supplémentaire indiquant le signal provenant du carbone du liant (a). Tout le signal du carbone vient de l'huile, tandis que celui de l'oxygène vient du pigment d'une part, en proportion stœchiométrique avec le zinc, et du liant d'autre part.

Les concentrations élémentaires sont calculées par SIMNRA et la proportion liant / pigment est calculée en séparant les différentes contributions de l'oxygène. On souligne ici qu'il n'est pas nécessaire de connaître la composition du liant : la part d'oxygène du pigment (et donc du liant) est déduite uniquement de la composition du pigment.

Le rapport des pourcentages massiques pigment /liant est de $1,3 \pm 0,2$ (57 % de pigment, 43 % de liant) très proche de la valeur attendue de $1,1 \pm 0,05$ (52 % de pigment, 48 % de liant). L'incertitude des résultats expérimentaux est due à la fois à l'incertitude des paramètres expérimentaux ainsi qu'à la simulation réalisée dans SIMNRA. Concernant le rapport attendu, l'incertitude est due à la préparation de la peinture : la pesée puis le mélange peuvent entraîner des pertes de matière.

IV.2.3.b Coupes provenant de la peinture 'modèle'

Notre procédure a ensuite été appliquée aux coupes de peinture de composition connue.

Les images des coupes analysées sont présentées sur la Figure 63. Nous nous sommes intéressés aux zones présentant une superposition de *gesso* (appliqué sur le panneau de bois), d'une impression au blanc de plomb, et de blanc de plomb coloré par de l'hématite Fe_2O_3 (coupe A) ou du vermillon HgS (coupe B).

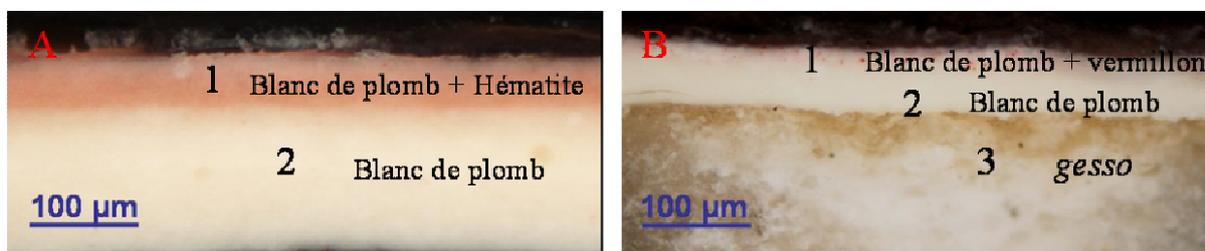


Figure 63 : Coupes de peinture provenant d'un tableau 'modèle' des carnations de la Renaissance. Le *gesso* n'est pas visible sur le prélèvement A.

Les pigments utilisés par la restauratrice ont été analysés au préalable par diffraction de rayons X : le pigment du *gesso* est du gypse $CaSO_4, 2H_2O$ (comme attendu), et le blanc de

plomb correspond à du sulfate de plomb tribasique $PbSO_4, 3PbO$ (vendu par certaines entreprises en tant que blanc de plomb).

Comme expliqué précédemment la composition de la matrice et les éléments traces sont déterminés respectivement par les spectres PIXE basse et haute énergies. Puis les concentrations élémentaires du carbone, de l'oxygène et des principaux éléments inorganiques sont calculées par traitement des spectres BS. La proportion pigment / huile est déduite après soustraction de la contribution en oxygène du pigment. Les concentrations absolues sont calculées pour chaque élément présent dans les couches.

Le Tableau 14 indique les résultats obtenus sur les couches de blanc de plomb (ne contenant pas de pigment coloré) des deux coupes de peinture : ceux-ci sont en adéquation avec les valeurs données par la restauratrice. On arrive ainsi à une bonne estimation de la proportion pigment / liant de la couche. Il est important de souligner ici l'hétérogénéité des couches de peinture 'réelles', qui peut entraîner des écarts par rapport aux valeurs attendues. Le calcul de l'écart type sur les résultats obtenus pour l'ensemble des mesures réalisées sur le blanc de plomb donne une idée de l'hétérogénéité de la composition de la couche.

Tableau 14 : Résultats obtenues sur les coupes 'modèles'. Comparaison entre les valeurs attendues (données par la restauratrice : 78 % de pigment ($PbSO_4, 3PbO$), 22 % de liant) et celles mesurées pour les couches de blanc de plomb seul.

	Coupe A			Coupe B		
	Attendu	Mesuré		Attendu	Mesuré	
		Moyenne	Ecart type		Moyenne	Ecart type
Pb %	66,4	67,3	1,0	66,4	59,5	1,7
S %	2,3	3,1	0,4	2,3	3,0	0,5
O %		12,0	0,6		12,8	1,4
C %		13,6	0,5		14,5	1,7
Pigment %	78	83		78	75	
Liant %	22	17	0,9	22	25	1,6
Rapport pigment / liant	3,5	4,9	0,3	3,5	3	0,3

Pour les valeurs calculées, la moyenne de tous les résultats obtenus sur la couche ainsi que leur écart type sont indiqués : environ 30 mesures pour l'échantillon A, et 10 pour le B ont été considérées. Les teneurs en carbone et oxygène sont obtenues par SIMNRA, celles du soufre et du plomb par normalisation des concentrations calculées par GUPIX.

Les concentrations attendues en C et O sont difficiles à estimer puisque O provient à la fois du liant et du pigment (hypothèses sur la composition du liant, ici l'huile). La proportion massique d'hydrogène, négligeable, n'est pas indiquée.

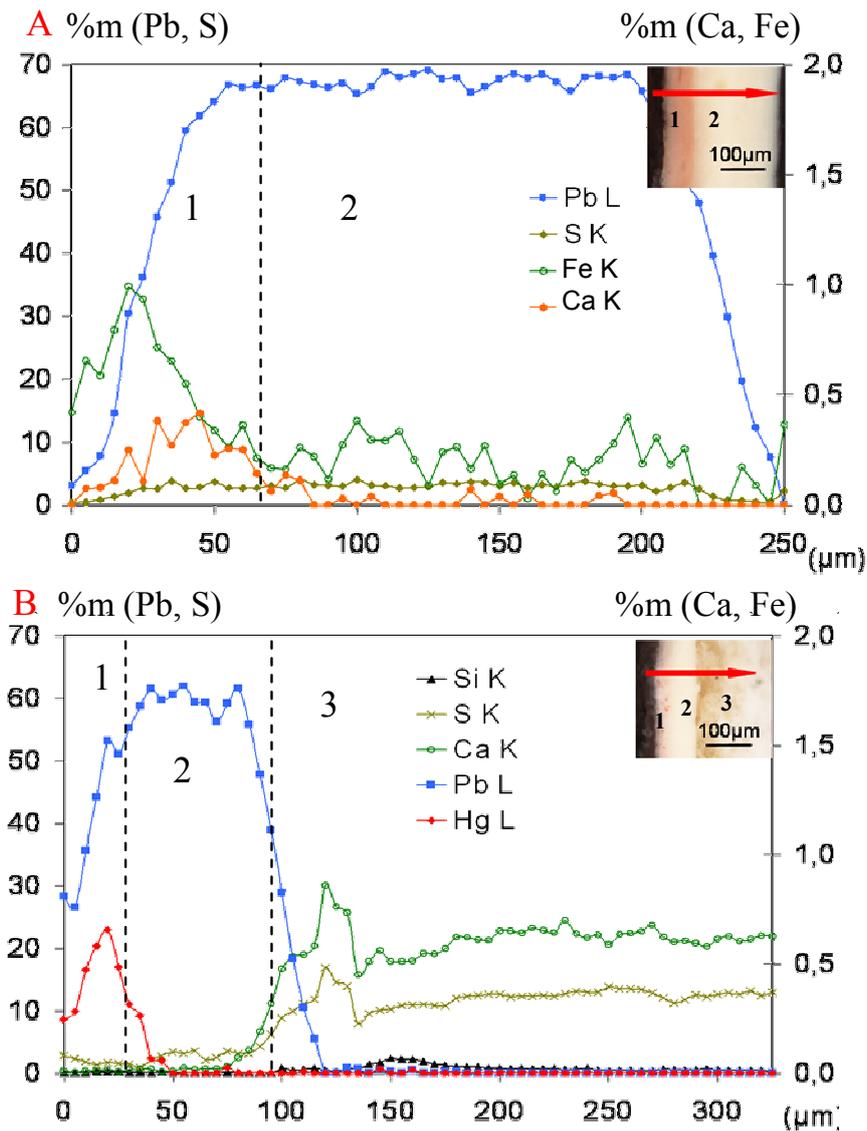


Figure 64 : Profils de concentrations obtenus par PIXE / BS sur les échantillons modèles, par pas de 5 µm.

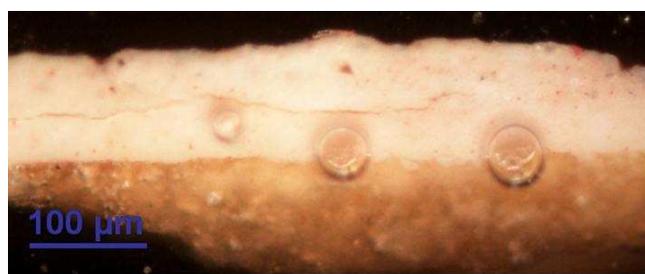
Une représentation de la stratigraphie des coupes peut ensuite être obtenue par le tracé des profils des concentrations élémentaires absolues (Figure 64). La succession des couches est bien visible. Dans la première couche, la présence d'éléments tels que le fer, ou le mercure, délimite la couche colorée sur une épaisseur fine. Puis le plomb est globalement le seul élément présent avec le soufre. Enfin dans le cas de la coupe présentant une partie du *gesso*, le calcium et le soufre sont présents.

Il est ainsi possible d'identifier les différentes couches et d'obtenir les concentrations des éléments dans chacune d'entre elles.

IV.2.4 Résultats sur les coupes de peinture

IV.2.4.a Corpus étudié

Les coupes ont été choisies parmi celles prélevées dans des carnations chez des artistes contemporains proches de Leonard de Vinci. Il a été choisi de ne pas travailler, au moins dans un premier temps, sur des coupes provenant directement de Léonard de Vinci en raison de la possibilité de dégâts de faisceau (que nous développerons par la suite). Nous avons sélectionné les coupes présentant des épaisseurs de couches suffisantes (au minimum supérieures ou égales à la taille du faisceau). Nous présentons ici les résultats obtenus sur quatre coupes (Figure 65), qui ont été préalablement observées et analysées par microscopie optique et électronique à balayage.



(1) 'Vierge de la famille Casio', Carnation de l'Enfant.
Boltraffio



(2) 'Jeune Femme tenant un chien', Cou
Ecole de Leonard de Vinci



(3) 'Pieta', Poignet
Solario



(4) 'Salvator Mundi', Cheveux
Ecole de Leonard de Vinci

Figure 65 : Coupes de peinture analysées par PIXE / BS

IV.2.4.b Résultats et discussion

La même méthodologie PIXE / BS est utilisée sur l'ensemble des coupes de peinture sélectionnées. La proportion pigment / liant est déterminée pour chaque échantillon. Les résultats sont présentés dans le Tableau 15 pour les couches de blanc de plomb.

Tableau 15: Résultats obtenus sur les couches de peinture au blanc de plomb : concentration massique pigment et liant.

N° de la coupe	Œuvre Emplacement	Couleur	Liant %	Blanc de plomb %	Pigment coloré
(1)	'Vierge de la Famille Casio' (carnation de l'Enfant)	rose	15	80	Si, Fe, K ($\approx 5\%$)
		blanc	10	90	Aucun
(2)	'Jeune femme tenant un chien'(cou)	blanc	5	95	Aucun
(3)	'Pieta', (poignet)	blanc	22	78	Aucun
(4)	'Salvator Mundi' (cheveux)	rouge	35	48	HgS (8 %) + Ca, Si, Al, Sn ($\approx 9\%$)
		blanc	15	85	Aucun

En raison des épaisseurs des couches, peu de mesures sont réalisées dans chaque couche (entre 1 et 3 pour les coupes (1), (2) et (3) et 13 pour la coupe (4)). Dans le cas de la coupe 4, la valeur moyenne est indiquée ; un écart type expérimental de 5 % sur la proportion de blanc de plomb (et de liant) est obtenu.

Les résultats obtenus sont assez proches d'une coupe à une autre : lorsque le pigment n'est pas ajouté à des pigments colorés, la proportion de blanc de plomb varie de 85 à 95 %, pour une proportion de liant de 15 à 5 % (ce qui correspond à un rapport pigment / liant de 6 à 19). Ce pourcentage est plus faible pour la coupe provenant de la '*Pieta*' de Solario (78 %). Cependant en raison de la faible épaisseur de la couche (20 μm) par rapport à la taille du faisceau (autour de 15 μm), il est difficile d'obtenir une valeur fiable pour cette couche. L'interface avec les autres couches peut perturber cette valeur qui doit être interprétée avec précaution.

Des rapports plus faibles sont obtenus dans le cas où des pigments colorés sont ajoutés : le rapport varie alors de 2 à 6. La coupe de peinture provenant du '*Salvator Mundi*' présente ainsi une couche colorée (blanc de plomb additionné de terres) dont la teneur en liant est de 35 %, alors qu'elle est de 15 % pour la couche de blanc de plomb seul.

Ces différences s'expliquent lorsqu'on compare les valeurs des taux de prise d'huile des différents pigments. Le taux de prise d'huile est, par définition, « *la quantité minimale d'huile à ajouter au pigment afin de passer d'une poudre à une masse cohésive plastique* » [Perego, 1990]. Pour le blanc de plomb, ce taux est de 8 % [Mantler, 2000], valeur proche de nos résultats, autour de 10 % en moyenne. Ceci indique que les peintres ont utilisé une quantité minimale d'huile pour le broyage et la préparation de la peinture. On retrouve ainsi le conseil

donné dans le manuscrit Marciana : « *Broie la couleur avec aussi peu d'huile que possible* », qui correspondrait donc à une pratique générale et non à un conseil isolé. Ce conseil, on le rappelle, est le seul que nous ayons pu trouver parmi les différents livres que nous avons consultés (cités au chapitre précédent comme sources des différentes recettes). Il réfère clairement à une faible quantité d'huile qui correspond à la définition moderne du taux de prise d'huile.

Pour la terre d'ombre et le vermillon, les valeurs de taux d'absorption sont assez variables mais toutes supérieures à 10 % : entre 25 et 70 % pour la terre d'ombre et entre 12 et 30 % pour le vermillon [Gettens, 1996]. C'est pourquoi des proportions de liant plus importantes sont obtenues dans les couches colorées.

Les profils de concentrations élémentaires absolues sont présentés sur la Figure 66 indiquant la succession des différentes couches.

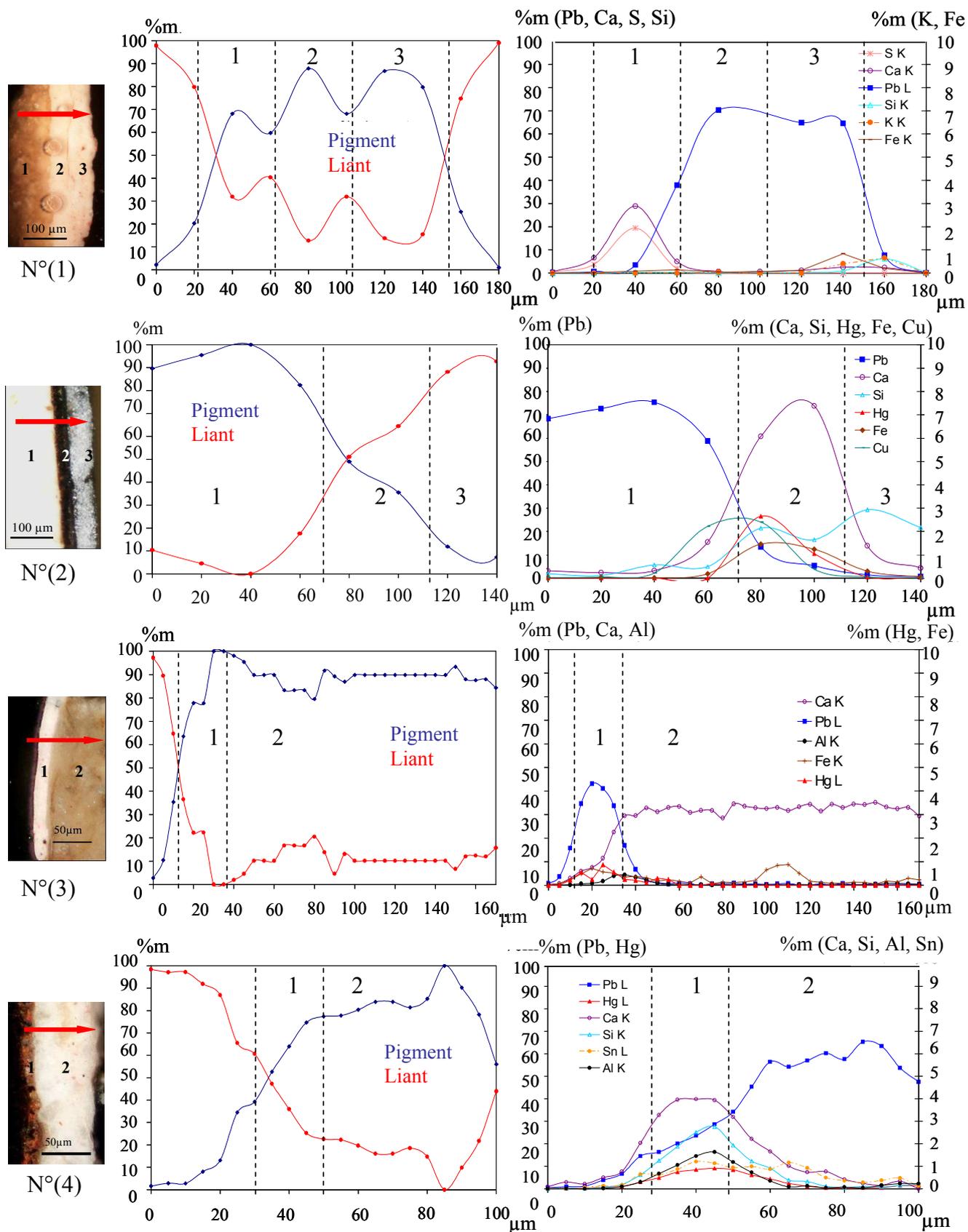


Figure 66 : Profils des teneurs en liant et pigment et des concentrations, pas de 20 μm pour les coupes (1) et (2) et 5 μm pour les coupes (3) et (4). Les différentes couches sont délimitées approximativement à titre indicatif.

Les variations des proportions pigment / liant à l'intérieur d'une même couche sont liées à l'hétérogénéité intrinsèque des couches de peinture, déjà mise en évidence par microscopie électronique.

Ainsi, dans le cas des coupes de 2 à 4, la proportion de pigment peut aller jusqu'à 100 %. Cette valeur correspond à l'analyse d'un grain de blanc de plomb dans lequel le liant n'aurait pas pénétré. La couche de blanc de plomb présente en effet souvent des grains de taille variable (Figure 57) : dans la coupe (2), par exemple, provenant de la '*Jeune Femme tenant un chien*', se trouvent des grains pouvant aller jusqu'à 50 μm . Concernant la coupe (4) provenant du '*Salvator Mundi*' (image MEB-BSE, Figure 67), des grains de différentes tailles et en particulier de diamètre supérieur à 15 μm , correspondant à la taille du faisceau, sont visibles.

Il est d'ailleurs intéressant de comparer l'analyse MEB de cette coupe aux résultats obtenus par PIXE / BS. Sur l'image MEB-BSE de la coupe n°4 (Figure 67), différentes couches sont visibles. L'analyse quantitative par MEB-EDX indique environ 20 % de Pb pour les couches notées 2 et 3, et 55 % pour la couche 1. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par PIXE / BS (Figure 66). L'analyse par MEB-EDX donnait ainsi une première estimation des proportions.

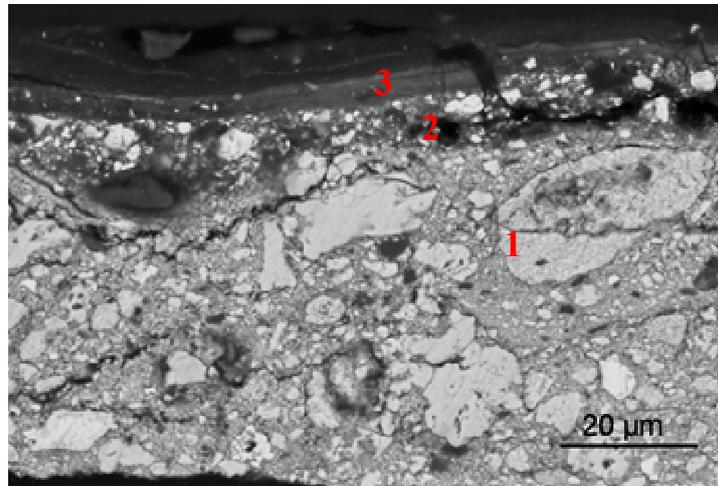


Figure 67 : Image MEB-BSE de la coupe (4) provenant du *Salvator Mundi*.

Des couches plus organiques (de 50 à 90 % de liant), plus épaisses et contenant de nombreux éléments en faible quantité qui permettent de les délimiter, sont présentes sur la coupe (2). Une couche apparaît très sombre en microscopie optique tandis que l'autre est blanche. Il s'agit sans doute de repeints ultérieurs. La documentation de l'œuvre indique uniquement que cette coupe a été prélevée au niveau d'un 'accident du cou', ce qui confirmerait cette hypothèse ; cependant aucun autre élément ne nous permet de conclure.

Les couches de préparation des coupes 1 (*'Vierge de la Famille Casio'*) et 3 (*'Pieta'*) présentent respectivement 70 % de sulfate de calcium et 90 % de carbonate de calcium. On trouve d'ailleurs dans un rapport de 1986 (non signé) l'indication suivante sur la couche de préparation de la couche 3 : « *La concentration en colle est faible, ce qui explique le manque de solidité de la couche picturale.* » Cette note va dans le sens de nos résultats et souligne leur intérêt pour la conservation des couches picturales. Cependant, de tels résultats sur deux échantillons ne permettent pas d'en tirer des conclusions plus générales ; cette étude pourrait être généralisée à un grand nombre d'échantillons afin de conclure sur la proportion usuelle des composés de calcium dans la couche de préparation.

IV.2.4.c Limites de la méthode

- Tout d'abord, il faut souligner ici que cette procédure analytique si elle permet une étude quantitative complète, ne permet pas l'identification du liant utilisé.

La composition du liant n'intervient pas dans la procédure de traitement PIXE / BS. Dans le cas des couches de peinture au blanc de plomb, il s'agit d'huile, contrairement aux couches de préparation pour lesquelles de la colle de peau dissoute dans de l'eau a été utilisée. La présence d'azote du collagène de la colle de peau est difficilement détectable sur le spectre BS et ne permet l'identification de ce type de composé.

Il serait intéressant dans un deuxième temps d'étudier certaines de ces coupes par microscopie infrarouge, ou TOF-SIMS, afin de mieux préciser la nature des vernis et liants présents.

- La taille du faisceau que nous avons pu obtenir (qui nécessite déjà un certain nombre de réglages et une grande patience des ingénieurs d'AGLAE) ne permet pas l'analyse de certaines couches, plus fines.

Cette remarque concerne essentiellement les couches organiques : les coupes sélectionnées ne présentent pas de couches de vernis ni de glacis suffisamment épaisses pouvant être analysées. Une coupe provenant du *'Salvator Mundi'* (prélevée cette fois dans la 'main droite, carnations foncées') présente une zone fluorescente sous lumière UV d'environ 10-13µm. Celle-ci est essentiellement organique mais de nombreuses grains noirs sont visibles en microscopie optique. Il pourrait s'agir ici d'un glacis, probablement au noir de carbone. Cependant il ne nous a pas été possible de l'analyser en raison de son épaisseur.

- De plus, une autre difficulté serait à prévoir pour l'étude de cette couche : l'analyse PIXE/BS ne permet pas de discriminer les colorants et pigments organiques du liant.

Le problème se pose dans le cas du noir de carbone ou des laques (Annexe 1), très utilisés à la Renaissance.

- Enfin, il a été mentionné que nous avons préféré analyser des coupes ne provenant pas d'œuvres de Léonard de Vinci, mais de son école ou de contemporains, en raison des potentiels dommages.

En effet des études ont été menées par Lucile Beck concernant les dégâts d'irradiation des peintures sous faisceau d'ions [Gutiérrez, 2007]. Il apparaît clairement de cette étude que les peintures au blanc de plomb sont les plus sensibles, même si la marque qui apparaît s'atténue après exposition au rayonnement UV. Etant donné la période artistique étudiée, pendant laquelle toutes les peintures ou presque présentent des couches de blanc de plomb, il est difficile d'éviter ce problème : les coupes analysées présentent nettement la trace du faisceau le long du profil (Figure 68).

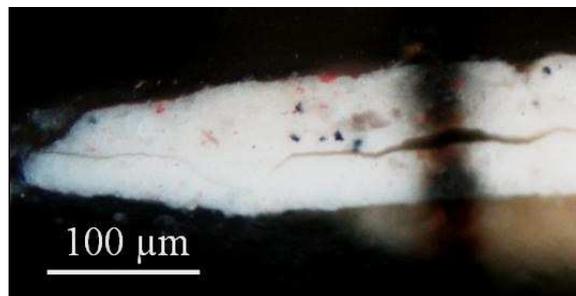


Figure 68 : Photographie en microscopie optique après analyse par PIXE/BS de la coupe 1 (*Vierge de la Famille Casio*).

Dans notre cas, l'intensité du faisceau et sa taille ont été réduits au maximum afin de les limiter et nous avons pris soin de réaliser les mesures sur les côtés de la coupe et non au milieu de celle-ci. La compréhension de ce phénomène est en cours d'étude.

IV.3 Conclusion et perspectives

La plupart des techniques disponibles pour l'étude des coupes de peinture permettent l'identification et la (semi-) quantification de la partie minérale. Accéder à la part organique, demeure un enjeu essentiel pour l'étude des propriétés de la peinture qui détermine partiellement sa conservation. La quantification de la part organique nous est aussi essentielle pour la modélisation des couches lors de l'analyse par fluorescence X des œuvres de Léonard (chapitre VI).

Grâce à la combinaison des techniques PIXE et BS et de diffraction des rayons X, il nous a été possible de quantifier la proportion de liant dans les coupes, et de calculer les concentrations absolues de l'ensemble des éléments (majeurs et traces). PIXE et DRX donnent accès à la composition élémentaire des composés minéraux (majeurs et traces), charges et pigments ; et la méthode BS permet l'estimation des composés organiques. La

proportion liant / pigment des couches de peinture de la Renaissance correspond au taux de prise d'huile du pigment utilisé.

Nous avons essentiellement étudié les couches à base de blanc de plomb, très présentes dans les carnations. Il serait intéressant de confirmer ces résultats par l'analyse d'un plus grand nombre de coupes et d'étendre cette étude aux couches colorées et organiques. L'utilisation de techniques complémentaires permettant l'identification du liant apporterait aussi un autre éclairage sur la formulation de ces peintures.

D'autre part, une diminution de la taille du faisceau, par un montage expérimental sous vide par exemple, nous permettrait d'accéder à la composition de certaines couches que nous n'avons pas pu analyser jusqu'à présent, en particulier les couches organiques. Nous pourrions ainsi accéder aux éléments traces, ou en faible quantité, présents dans les vernis (quantification du plomb notamment), ainsi qu'à la composition des glacis.

Une autre possibilité, en cours d'étude actuellement, est l'analyse de coupes fines par combinaison PIXE / BS et STIM (*Scanning Transmission Ion Microscopy*). Des premières expériences réalisées en transmission, au Centre d'études nucléaires de Bordeaux (-Gradignan – CENBG – France), avec un faisceau de 3 μm , donnent des résultats prometteurs pour la caractérisation des couches de vernis, glacis et pigments organiques [Beck, 2009].

Chapitre V

Développement de l'analyse quantitative par fluorescence des rayons X

Résumé

A l'heure actuelle, l'étude des peintures par fluorescence X est essentiellement qualitative : l'interprétation des spectres de fluorescence X est en effet difficile dans le cas de couches superposées. Cependant, en considérant l'atténuation des rayons X par absorption, il est possible de calculer la composition et l'épaisseur des couches à partir d'une modélisation de la stratigraphie de l'œuvre.

Nous parvenons par l'utilisation du logiciel PyMca [Solé, 2007] et une calibration préalable du système, à une analyse quantitative performante (erreur relative maximale autour de 10 %). Nous avons pu déterminer, là encore avec une bonne précision, des épaisseurs de couches sur des échantillons modèles de peinture, à partir d'hypothèses concernant leur composition. Ces hypothèses sont posées grâce à l'étude, précédemment développée (chapitre II à IV) des recettes de la Renaissance.

Cette méthode sera ensuite appliquée (chapitre VI) aux peintures de Léonard de Vinci exposées au Louvre.

Nous avons précédemment approché les recettes de Léonard de Vinci par l'étude des textes anciens et des prélèvements. Une autre possibilité, pour mieux comprendre sa technique et en percer les mystères, est l'analyse directe des œuvres. Pour cela, il est important d'utiliser et de développer des outils d'analyse non destructive performants.

Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé la fluorescence des rayons X, technique d'analyse élémentaire simple, rapide, et non destructive. Elle est à ce titre très couramment utilisée pour l'analyse des peintures. Cependant, il s'agit essentiellement d'analyses qualitatives pratiquées en routine. Les peintures étant des systèmes multicouches, l'interprétation des spectres de fluorescence X peut être problématique. De récents développements dans le domaine nous permettent d'envisager des analyses plus quantitatives. L'utilisation du logiciel PyMca [Solé, 2007], donne accès à une analyse multicouche basée sur la modélisation des différentes couches et permettant l'estimation des épaisseurs des couches et/ou des concentrations de pigments.

Nous rappellerons tout d'abord le principe de l'analyse par spectrométrie de fluorescence X ainsi que l'instrumentation utilisée. Nous présenterons ensuite le logiciel PyMca, et les résultats qu'il nous permet d'obtenir en analyse quantitative et multicouche.

V.1 Principe de l'analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X

V.1.1 Interactions matière-rayons X

V.1.1.a Généralités

Un faisceau de rayons X traversant la matière est soumis à trois phénomènes principaux :

- l'effet photoélectrique (absorption totale d'un photon et émission d'un électron secondaire) qui peut conduire à de la fluorescence X, phénomène que nous détaillerons plus loin.
- la diffusion

On distingue deux types de diffusion, interaction entre le rayonnement X incident et les électrons faiblement liés des atomes constituant le matériau. La diffusion Rayleigh désigne la diffusion élastique cohérente (sans changement de longueur d'onde), tandis que la diffusion Compton correspond à la diffusion inélastique des photons qui perdent une partie de leur énergie dans la collision. Nous reviendrons sur la description de cet effet puisqu'il est parfois visible sur le spectre de fluorescence.

- la diffraction

La diffraction résulte de la combinaison de deux phénomènes : la diffusion élastique et les interférences. Lorsque les atomes sont régulièrement disposés dans l'espace (cristal), des interférences constructives surviennent dans le rayonnement diffusé par les plans de haute densité atomique suivant la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

avec d , la distance entre les plans du cristal. Pour une distance d donnée, chaque longueur d'onde λ sera diffractée à un angle de Bragg θ spécifique.

V.1.1.b L'absorption des rayons X

Les phénomènes d'absorption et de diffusion (minoritaires) vont provoquer l'affaiblissement du faisceau de rayons X. Soit un faisceau, parallèle et monochromatique, d'intensité I_0 à une longueur d'onde donnée λ . Après avoir parcouru une distance x dans la matière, la fraction transmise est donnée par :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{(-\mu(\lambda)\rho x)} \text{ (analogue à la loi de Beer-Lambert)}$$

où μ est le coefficient d'atténuation massique de l'absorbeur à la longueur d'onde considérée, et ρ la densité de l'échantillon. Le terme μ concerne les 3 interactions définies plus haut : effet photoélectrique, diffusion élastique et diffusion inélastique. Dans le domaine des longueurs d'onde utilisées en fluorescence X, l'effet photoélectrique représente plus de 90 % du coefficient d'absorption massique μ .

Nous verrons que la prise en compte de ce phénomène est importante pour une analyse quantitative en fluorescence des rayons X. L'absorption du faisceau intervient à la fois :

- sur le rayonnement incident : le rayonnement du tube subit l'absorption (de la matrice, de l'air environnant...) avant d'atteindre l'atome à exciter ; on parle d'absorption primaire,
- sur le rayonnement fluorescent : le rayonnement caractéristique de l'atome analysé est encore absorbé avant d'atteindre le détecteur ; on parle d'absorption secondaire.

V.1.1.c La fluorescence X

La fluorescence X est l'émission de rayons X consécutive à une excitation des couches atomiques profondes. Le principe physique qui régit cette technique est un processus atomique en trois étapes (indiquées sur la Figure 69a) :

(1) l'ionisation en couche profonde de l'atome-cible par le faisceau de rayons X incident;

(2) le remplissage de la lacune électronique ainsi créée par un électron d'une couche plus externe : le retour à l'état d'équilibre se fait par transition d'un électron d'une couche « supérieure » vers la couche présentant la lacune, et se caractérise par une diminution de l'énergie potentielle de l'atome.

(3) le relâchement de l'excédent d'énergie par émission d'un rayon X caractéristique. On parle alors de fluorescence X.

Cette énergie peut aussi être transférée à un électron périphérique qui est alors éjecté. Il s'agit de l'effet Auger, processus non radiatif, qui entre en compétition avec l'émission X.

On distingue les fluorescences primaire/ secondaire/ tertiaire... La fluorescence primaire est l'effet direct du faisceau incident sur l'élément considéré. Elle constitue la contribution principale à l'émission d'un élément dans un échantillon.

La fluorescence intense d'un des éléments de l'échantillon, excité par le faisceau incident, peut jouer à son tour le rôle de faisceau incident "excitateur" sur un autre élément de l'échantillon, et donc provoquer une fluorescence dite secondaire. Seules les couches dont le seuil d'absorption critique est situé au dessous de l'énergie de la raie X primaire peuvent être ionisées et donc, seuls les atomes cibles dont le numéro atomique est inférieur à celui de l'émetteur primaire peuvent subir ce phénomène. Par exemple, le fer dans FeNi, est excité par la radiation primaire et par la radiation de fluorescence du nickel Ni. De la même façon, on peut définir la fluorescence tertiaire. Sa contribution à la fluorescence totale est faible et est généralement négligée.

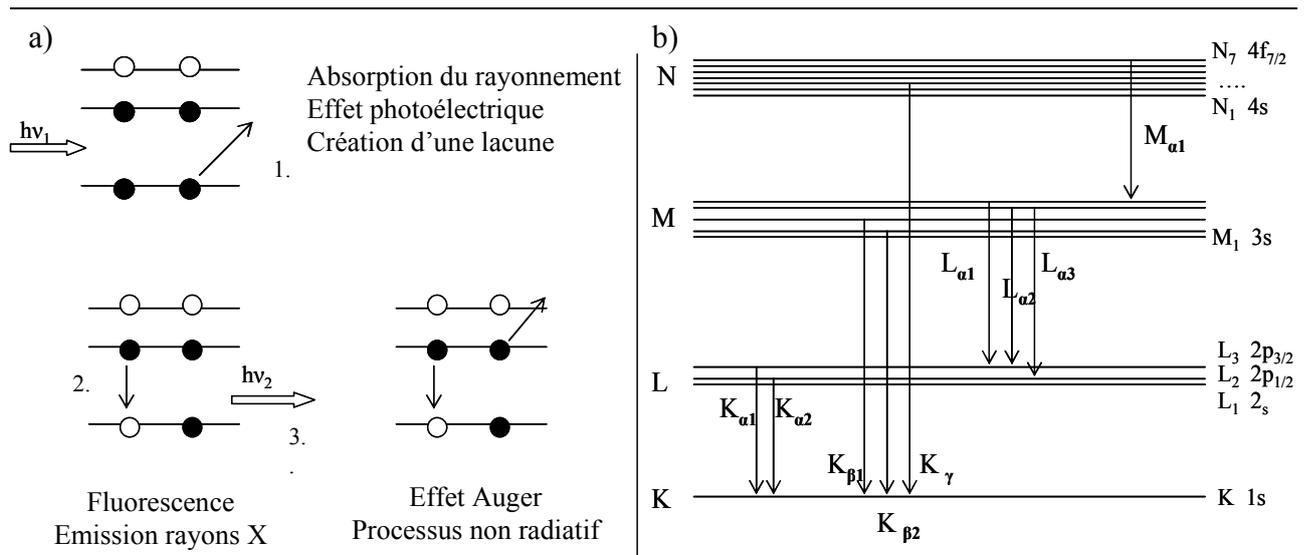


Figure 69 : a) Schéma de principe de la fluorescence X en compétition avec l'effet Auger. b) Notation des raies

V.1.2 Le spectre de fluorescence X

V.1.2.a Notation des raies

Une convention standard (dite de Siegbahn), basée sur le modèle de l'atome de Bohr, est très couramment utilisée. La lettre romaine majuscule désigne la couche de laquelle l'électron a été éjecté, niveau final mis en jeu par la transition. Elle est suivie de la lettre grecque qui désigne la couche de laquelle vient l'électron qui a comblé la lacune. Le numéro ajouté caractérise les niveaux à l'intérieur d'une couche (Figure 69b).

On peut aussi indiquer directement les noms des couches impliquées en commençant par la couche de laquelle l'électron a été éjecté (IUPAC). Ainsi la raie $K\alpha_1$ correspond dans cette notation à la raie K-L₃, correspondant à la transition d'un électron de la couche L₃, vers une lacune électronique de la couche K.

V.1.2.b Position des raies

Elle est liée au numéro atomique de l'élément et aux couches considérées. Les transitions des éléments les plus légers correspondent aux plus faibles énergies, d'après la relation de Moseley :

$$E = K (Z - \sigma)^2$$

où K est une constante dépendante de la couche atomique mise en jeu et σ la constante d'écran (voisine de l'unité pour la série K).

V.1.2.c Intensité des raies

V.1.2.c.1 Section efficace de production d'une raie X - facteur d'excitation

Lorsqu'on considère l'émission de fluorescence X d'un atome isolé, on peut décrire la probabilité de l'émission X par la section efficace de production, σ_p , telle que :

$$\sigma_p = \sigma_i \omega b$$

avec ω , le rendement de fluorescence ; σ_i , la section efficace d'ionisation de la couche impliquée, et b, l'intensité relative d'émission de la raie considérée.

La section efficace d'ionisation σ_i augmente avec le numéro atomique de l'élément considéré. Les différences d'intensités entre les lignes α , plus intenses, et β s'expliquent ainsi simplement. On considère la répulsion électrostatique subie par un électron qui « traverse »

une couche atomique peuplée. Il est plus probable qu'un électron fasse une transition avec $\Delta n= 1$, qu'avec $\Delta n= 2$.

On définit le rendement de fluorescence ω_j d'une couche électronique j comme :

$$\omega_j = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de lacunes dans la couche électronique considérée}}$$

Il augmente avec le numéro atomique de l'élément. Il diffère aussi entre les transitions considérées. L'évolution globale du rendement de fluorescence pour les raies K, L et M, suivant le numéro atomique, est indiquée sur la Figure 70.

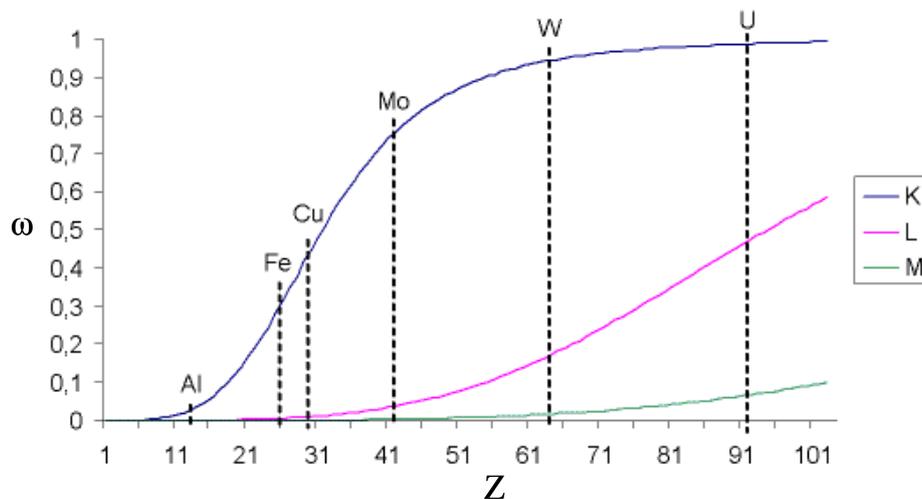


Figure 70 : Evolution du rendement de fluorescence en fonction du numéro atomique Z .

Dans le cas des raies K, l'émission Auger est prépondérante pour les faibles numéros atomiques alors que l'émission radiative domine pour les atomes lourds.

Lorsque la lacune initiale est créée dans une des sous couches L, des transitions non radiatives dites de Köster-Kronig peuvent avoir lieu entre les niveaux d'une même couche. Ces transitions provoquent alors une distribution des lacunes entre les trois sous-couches L_1 , L_2 , L_3 . Il faut alors définir un rendement de fluorescence pour chaque sous-couche (en général ω_{L3} est le plus élevé). On définit parfois un rendement moyen pour la couche L : il est plus faible que pour la couche K et l'émission Auger domine sauf pour les atomes les plus lourds.

Remarque : Ces constantes doivent être définies au préalable de toute analyse quantitative. Elles sont précisées dans la littérature et les logiciels d'utilisation courante. Dans notre cas, la définition du rendement pour le plomb doit être très précise. Nous utiliserons $\omega_{L1}(\text{Pb}) = 0,12$

et $\omega_{L1}(\text{Hg}) = 0,13$, d'après des ajustements réalisés sur synchrotron (communication personnelle A. Solé).

V.1.2.c.2 Expression générale de l'intensité des raies de fluorescence

On considère l'émission de fluorescence primaire d'un échantillon contenant l'élément fluorescent Z . L'intensité de fluorescence est obtenue en multipliant le nombre de photons absorbés par un facteur d'excitation, et en prenant en compte une correction due aux effets de matrice (principalement l'absorption par les autres éléments présents dans l'échantillon).

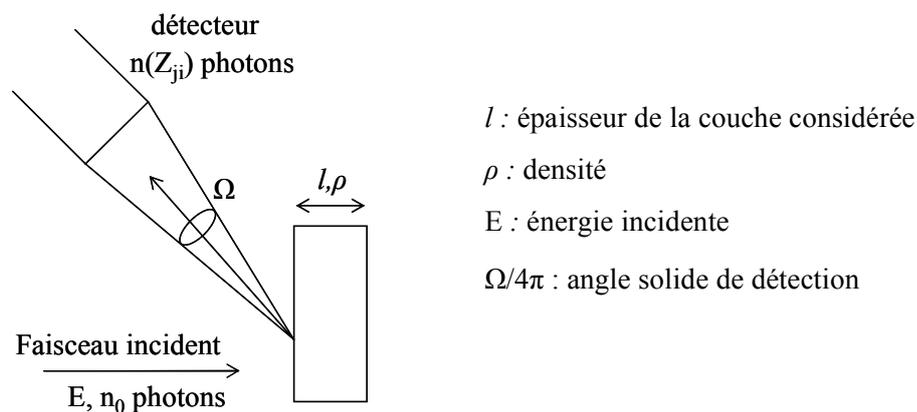


Figure 71 : Schéma de principe de la spectrométrie de fluorescence X

Soit une radiation incidente d'énergie E et une épaisseur de couche l . (Figure 71)

D'après [Mantler, 1986], dans le cas d'une raie de fluorescence, i , relative à une couche j , le taux de comptage $n(z_{ji})$ de l'émission de fluorescence est relié à la concentration de l'élément dans l'échantillon par la relation suivante :

$$\frac{d^2 n(z_{ji})}{dldE} = C_z n_0 \varepsilon f \frac{\Omega}{4\pi} \mu_p \rho_z \varpi(z_j) b(z_j) c(z_{ji})$$

avec :

- C_Z , la concentration massique,
- n_0 , le flux incident (en photons. s^{-1}),
- ε , l'efficacité totale de détection incluant l'efficacité du détecteur et l'absorption par l'air et les filtres présents sur le trajet du faisceau (tube à rayons X et détecteur),
- la fonction f , qui décrit l'absorption de la radiation dans l'échantillon,
- $\Omega/4\pi$, l'angle solide de détection,
- μ_p , le coefficient d'absorption massique dû à l'effet photoélectrique,
- ρ_Z , la densité de l'élément Z .

On retrouve aussi les facteurs précédemment décrits dans le cas de l'atome isolé :

- $\omega(z_j)$, le rendement de fluorescence,
- $b(z_j)$, la contribution relative de la couche j à la section efficace photoélectrique totale, (liée à la section efficace d'ionisation),
- $c(z_{ji})$, la contribution relative de la raie de fluorescence i à la fluorescence totale de la couche j (liée à l'intensité relative de la raie).

Les quantités n_0 , f et μ dépendent de l'énergie du faisceau incident. On obtient ainsi le taux de comptage de la fluorescence primaire de la raie i en intégrant cette expression sur l'énergie E et l'épaisseur l de la couche.

On ne détaillera pas ici les étapes de calcul qui amènent à cette expression générale. Pour plus de précisions, on peut se référer à [Tertian et Claisse, 1982] ou à [Mantler, 1986].

V.1.3 Analyse par fluorescence X : Principe et état de l'art

V.1.3.a Analyse qualitative

Il s'agit de l'identification des éléments présents dans l'échantillon.

La loi de Moseley nous indique que la position en énergie des pics est liée au numéro atomique de l'élément. Cependant, des raies d'éléments différents peuvent se superposer (la raie $K\alpha$ du soufre et la $M\alpha$ du plomb, par exemple) : il faut considérer l'ensemble des raies caractéristiques de l'élément pour conclure sur sa présence. Ainsi, la position des pics mais aussi les rapports d'intensité dans la série de pics doivent être utilisés.

Des pics parasites peuvent être sources d'incertitude :

- pics dus à la diffraction ;
- pics d'empilement, correspondant à la détection de deux photons de même énergie, ou pics somme (deux photons d'énergies différentes);
- pic de diffusion Compton :

La fréquence du pic de diffusion Compton est donnée par

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)}$$

avec ν la fréquence des photons incidents, ν' la fréquence des photons diffusés dans une direction faisant un angle θ avec le faisceau incident.

(ou encore, plus simplement : $\lambda' - \lambda = 0,024 (1 - \cos \theta)$, sachant que $\lambda \approx 1240 / (h\nu)$)

Dans notre cas, $\theta = 90^\circ$ par construction. Le tube à rayons X est à anode d'argent. On observe donc sur le spectre de fluorescence la raie $K\alpha$ de l'argent à 22,16 keV, ainsi que sa raie de diffusion Compton à 21,27 keV.

On a vu précédemment que l'effet Compton est un phénomène de diffusion incohérente. Etant due aux électrons faiblement liés, elle est d'autant plus intense que le rayonnement primaire est plus énergétique et que les atomes sont légers (d'après l'expression des sections efficaces [Tertian, Claisse, 1982]). On obtient ainsi un certain nombre de renseignements sur l'échantillon, ce qui peut permettre des corrections pour l'analyse quantitative.

- pic d'échappement.

Cet effet se rencontre dans tous les détecteurs à ionisation. Il peut y avoir émission du rayonnement K des atomes du détecteur. Une partie des photons secondaires produits s'échappent sans être détectés, un élément étant relativement transparent à son propre rayonnement K. Leur énergie E_k est donc perdue pour la mesure. Tout se passe donc comme si on avait deux énergies de photons incidents : E et $E - E_k$. On observe donc le pic normal précédé d'un pic plus large, le pic d'échappement, de plus faible intensité, centré sur $E - E_k$.

Idéalement, la fluorescence X peut être utilisée pour tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium. Cependant les tubes à rayons X utilisés couramment n'émettent que faiblement à basse énergie. De plus, l'analyse des éléments de numéro atomique inférieur à celui du silicium doit être effectuée sous flux d'hélium : l'air absorbe fortement les rayonnements d'énergie inférieure à 3 keV. En atmosphère d'hélium on peut alors détecter des rayons X de plus faible énergie, jusqu'à 1 keV environ.

V.1.3.b Analyse quantitative

L'analyse quantitative est la mesure des concentrations de chaque élément présent dans l'échantillon.

Nous avons vu que l'intensité des raies de fluorescence dépend de la concentration de l'élément, mais aussi de la composition de tout l'échantillon (correction due aux effets de matrice, principalement l'absorption). Il est nécessaire de prendre en compte ces effets inter éléments pour le calcul des concentrations.

Deux types d'approche sont utilisés [Jenkins, 1999 ; Tertian et Claisse, 1982]:

- les méthodes comparatives, qui reposent sur une compensation expérimentale des effets de matrice.

Elles sont plus appropriées à des analyses partielles, permettant la détermination d'un ou deux éléments présents dans l'échantillon. Il est possible par exemple d'utiliser des standards internes (afin d'introduire une concentration connue de l'élément), ou de procéder par dilution des échantillons, afin de remonter à la concentration de l'un des éléments.

- les méthodes mathématiques, qui passent par la résolution d'un algorithme.

Il existe deux types de procédure : celle des paramètres fondamentaux et celle des coefficients d'influence (pour laquelle l'algorithme utilisé est plus simple).

Le principe de la méthode des coefficients d'influence est que les effets inter-éléments peuvent être représentés par des facteurs (les coefficients d'influence) qui, dans une gamme limitée de composition, expriment l'influence d'un élément sur l'intensité de fluorescence d'un autre élément. La détermination des coefficients d'influence permet ainsi de calculer les concentrations à partir des intensités de fluorescence, mais s'appuie sur l'utilisation d'une large variété de standards.

On s'affranchit de cette limitation par l'utilisation d'un algorithme intensité –concentration. Cette méthode des paramètres fondamentaux permet le calcul des rapports relatifs entre intensité et concentrations à partir des équations fondamentales, connaissant la géométrie du système (angles d'incidence et de sortie) et les conditions expérimentales (distance détecteur-échantillon, nature de l'anode, tension, épaisseur de la fenêtre de béryllium...). Le principe de la méthode des paramètres fondamentaux est de poser une hypothèse sur la composition de l'échantillon, de calculer les intensités de fluorescence à partir des équations fondamentales et de comparer avec les intensités mesurées. Des ajustements successifs de la composition sont faits jusqu'à obtenir une adéquation entre les intensités théoriques et celles mesurées.

La validité de cette méthode est désormais bien établie dans le cas d'un échantillon épais [Han, 2006]. Pratiquement, on utilise des algorithmes et on optimise par itération l'écart quadratique χ^2 entre le modèle choisi et le spectre mesuré [Bevington, 1969].

Différents logiciels, développés en interne ou commerciaux, ont été mis au point et permettent la calibration des systèmes de fluorescence ainsi que les corrections des effets de matrice par les paramètres fondamentaux. Ces logiciels, tels qu'AXIL-QXAS [Nullens et Van Espen, 1984] le plus répandu, nécessitent en général l'utilisation de standards. Les analyses

quantitatives sont réalisées comparativement en posant que les standards ont des compositions similaires aux échantillons analysés [Pessanha, 2008].

Des efforts récents cependant ont été menés afin de réaliser des analyses sans utilisation systématique de références : lorsque l'instrumentation est parfaitement stable et bien caractérisée, tous les paramètres sont connus, ce qui permet une quantification sans références [Beckhoff, 2008]. Ainsi le logiciel PyMca dont le principe sera expliqué par la suite, permet, après une calibration complète du système, de s'affranchir de l'emploi des standards [Solé, 2007].

V.1.3.c Applications à l'analyse des peintures

Dans le cas des peintures, les objets considérés sont inhomogènes et présentent une structure en couche ce qui rend l'exploitation des résultats assez complexe. Les analyses de peintures réalisées par fluorescence X en routine au laboratoire sont essentiellement qualitatives.

Les rayons X pénètrent en effet en profondeur et traversent les premières couches (profondeur de sondage de quelques μm à quelques centaines de μm suivant la longueur d'onde de l'excitation). Seule la discrimination de la contribution des éléments provenant de telle ou telle couche peut permettre une analyse quantitative.

V.1.3.c.1 Analyse multicouche

L'une des possibilités pour l'analyse des peintures est l'utilisation d'une géométrie confocale¹³. Ce type de montage a été réalisé sur une ligne de synchrotron (Bessy, à Berlin), mais aussi dans le cas d'appareils de laboratoire, comme celui récemment acquis par le C2RMF en collaboration avec l'équipe de Birgit Kanngiesser (T.U. Berlin). De nombreux efforts sont menés pour parvenir dans cette géométrie à une analyse quantitative. Cependant les équations qui en découlent sont plus ardues puisqu'il faut prendre en compte uniquement un certain volume d'interaction, et considérer les absorptions de ce volume de matière et à l'intérieur de celui-ci. Un modèle analytique a été développé dans le cas du montage sur synchrotron [Mantouvalou, 2008 ; Smit, 2004] et permet d'atteindre une précision de 20 à 30 % dans la plupart des cas. Pour le modèle de laboratoire, pour lequel il s'agit d'un tube à rayons X polychromatique, la quantification est encore en cours.

¹³ On peut se reporter à 'http://www.xos.com/index.php?page_id=52&m=2&sm=1' pour une description de ce système. Schématiquement, des lentilles polycapillaires permettent la focalisation d'un faisceau de rayons X jusqu'à 20 à 50 μm de diamètre. Un système de deux lentilles polycapillaires (d'excitation : après le tube, et de détection : avant le détecteur) permet d'analyser uniquement un micro-volume de l'échantillon (volume 'confocal'), défini par l'intersection des taches focales des lentilles d'excitation et de détection.

La limitation la plus importante de ces techniques pour nos applications, est leur résolution en profondeur : environ 25 μm sur synchrotron et 30 à 50 μm pour le montage de laboratoire. Il nous serait difficile de déplacer les œuvres à analyser jusqu'au synchrotron et l'utilisation de l'appareil 3D au laboratoire est limitée par cette résolution, en particulier pour les glacis et certaines couches de carnations et d'impression dont les épaisseurs sont bien inférieures.

L'autre possibilité est de faire une mesure avec un dispositif classique et d'utiliser la méthode des paramètres fondamentaux dans laquelle l'expression théorique de l'intensité de fluorescence est exprimée en fonction de la composition de l'échantillon, de l'épaisseur de la couche, des sections efficaces, et des coefficients d'absorption. La validité de cette méthode a été démontrée pour l'analyse d'échantillons simples et multicouches [Nygard, 2004], et récemment appliquée dans le cas d'une radiation monochromatique pour le traitement multicouche d'une peinture [Bonizzoni, 2007].

L'utilisation du logiciel PyMca nous a permis d'utiliser cette méthode pour une analyse multicouche des peintures étudiées.

V.1.3.c.2 Hétérogénéité

Nous avons observé, au chapitre précédent, que la taille des grains présents dans une couche de peinture est assez variable : elle est généralement inférieure à 1 μm pour les couches les plus superficielles, et peut atteindre quelques dizaines de μm dans le cas des couches d'impression. Des simulations Monte-Carlo de l'intensité des raies de fluorescence en fonction de la taille des grains de pigments dans une peinture suggère que l'erreur introduite par ces inhomogénéités est faible et peut ne pas être prise en compte tant que la taille des grains ne dépasse pas 5 μm [Mantler, 2000].

V.1.3.c.3 Dégâts

Le développement des appareils de fluorescence X portables permet des analyses *in-situ* sans prélèvement. Un aspect important dans l'étude qui nous occupe est la non destructivité de la technique utilisée pour l'analyse des peintures.

Des dommages sont observés lorsque l'état chimique des atomes (ou leur arrangement cristallin) dans l'échantillon est altéré par la radiation incidente. Ce processus est cumulatif et ses effets sont globalement fonction du flux de photons, du temps et de l'énergie des particules incidentes (en d'autres termes, de la dose de radiations absorbées). Mantler dans [Mantler, 2000] souligne d'ailleurs que cet effet n'est pas spécifique aux rayons X, mais

existe pour toute autre radiation électromagnétique intense particulièrement la lumière visible et UV. L'effet le plus courant d'une dose de radiation trop élevée est un noircissement temporaire ou permanent de la zone irradiée. Les matériaux organiques étant les plus sensibles à ce type d'effets.

Cependant, à des puissances comparables à celles que nous avons utilisées (4 W), et pour les temps d'acquisition courts (de quelques secondes à une dizaine de minutes), aucun effet de radiation n'a été observé (sur l'ensemble des expériences menées dans le domaine depuis une dizaine d'années) [Hocquet, 2008 ; Vittiglio, 2004 ; Moiola, 2000]. Lors des analyses réalisées au cours de cette thèse, de la même façon, aucun effet n'a été constaté sur l'ensemble des peintures ou échantillons 'tests'.

V.2 Instrumentation

V.2.1 Production et détection des rayons X

V.2.1.a Production des rayons X

En laboratoire, il est possible d'utiliser deux types de sources en spectrométrie de fluorescence des rayons X :

- les tubes à rayons X,
- les éléments radioactifs : le rayonnement X émis par les noyaux de certains éléments est utilisé.

Dans certains cas, et pour des conditions particulières d'analyse, on préférera le rayonnement synchrotron, qui permet d'obtenir un faisceau monochromatique très intense. L'analyse quantitative en est simplifiée. On ne détaillera pas ici les propriétés spécifiques au rayonnement synchrotron, puisque toutes nos analyses ont été réalisées au C2RMF ou dans les salles du Louvre (étant donné la nature des œuvres étudiées).

Les sources les plus courantes sont les tubes à rayons X dans lesquels les rayons X sont émis par bombardement de la surface d'un solide (anode) par un faisceau d'électrons accélérés dans une enceinte sous vide. Le spectre des rayons X émis est alors formé par la superposition de deux types d'émission : un fond continu, et un spectre de raies caractéristiques de l'élément cible.

Le fond continu résulte de la perte d'énergie des électrons entrant en collision avec les électrons faiblement liés de la cible (rayonnement de freinage des électrons dans la cible). Il

correspond à l'émission par l'anode de photons d'énergies variables et présente une limite inférieure en longueur d'onde. Celle-ci ne dépend pas du matériau constituant l'anode mais est liée à la tension maximale appliquée au tube. L'intensité maximale du fond continu se situe en général au $3/2$ de cette longueur d'onde minimale.

Pour exciter la fluorescence X d'un élément, il faut considérer un intervalle effectif compris entre la longueur d'onde minimale du fond continu et le seuil d'absorption de cet élément. La radiation est d'autant plus efficace qu'elle est proche du seuil d'absorption.

On peut considérer que les raies caractéristiques de l'élément constituant l'anode sont superposées sur le spectre continu de rayons X. Ces raies caractéristiques résultent de l'ionisation directe des atomes de l'anode, leur énergie est donc caractéristique de l'anode. Leur présence dépend de la différence de potentiel : elles ne sont observées que si la tension appliquée est supérieure à la tension critique d'excitation.

V.2.1.b Détecteurs et spectromètres

L'analyse spectrale, c'est-à-dire la détermination du spectre du rayonnement après interaction, (fonction $I = f(E)$), est effectuée par un spectromètre. Dans notre cas, nous avons utilisé un spectromètre à dispersion d'énergie (*Energy dispersive ED-XRF*). Dans ce type de systèmes, la détection de rayons X repose sur l'ionisation des atomes d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide sous l'action des photons.

Les détecteurs semi-conducteurs Si(Li), les plus courants, sont constitués de deux électrodes chargées séparées par un matériau isolant ou semi-conducteur. Sous l'effet d'une ionisation par les rayons X, le matériau devient momentanément conducteur : le nombre de paires électrons-trous créées est proportionnel à l'énergie du photon incident.

Ainsi le détecteur associé à un amplificateur délivre une tension de sortie dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie des particules incidentes. Un analyseur multicanal (MCA) permet de « trier » les impulsions selon leur amplitude : on obtient en sortie le nombre de fois où la vibration d'une hauteur donnée a été détectée.

V.2.2 Expérimental : montage utilisé

Le développement des appareils portables de fluorescence X a été rendu possible par des améliorations techniques : la mise au point, par exemple, de détecteurs dispersifs en énergie refroidis par effet Peltier de petite taille, et le contrôle des faisceaux de rayons X par des systèmes polycapillaires ou des collimateurs.

Le dispositif utilisé dans ce travail a été entièrement mis au point au laboratoire. Il est composé d'une source de rayonnement MOXTEK, (tube à rayons X à anode d'argent), d'un système de collimation et de visée, d'un détecteur Si(Li) AXAS-V de Ketek (SDD) refroidi par effet Peltier, d'un multicanal MCA 8000A de chez Amptek, et d'un ordinateur. Le tube et le détecteur sont posés sur des platines à déplacement contrôlé, le tout est fixé sur un pied de photographie (Figure 72 et Figure 73).

- L'intensité maximale du tube est de 100 μ A, et la tension de 40 kV. On l'utilise légèrement en dessous pour avoir une meilleure stabilité : à une tension de 35 kV et une intensité de 95 μ A. Le diamètre du faisceau est d'environ 1mm².
- La résolution du détecteur est d'environ 140 eV à 5,9 keV.
- Un flux d'hélium en sortie du détecteur permet la détection des éléments légers jusqu'au sodium (visible mais non quantifiable).
- Les paramètres géométriques sont les suivants :
 - les angles tube-échantillon et tube-détecteur sont respectivement de 45° et 90°,
 - la distance détecteur – échantillon est de 3 cm. Deux lasers se croisent à la position d'analyse où l'impact du faisceau de rayons X sur la surface de l'objet est directement face au détecteur.

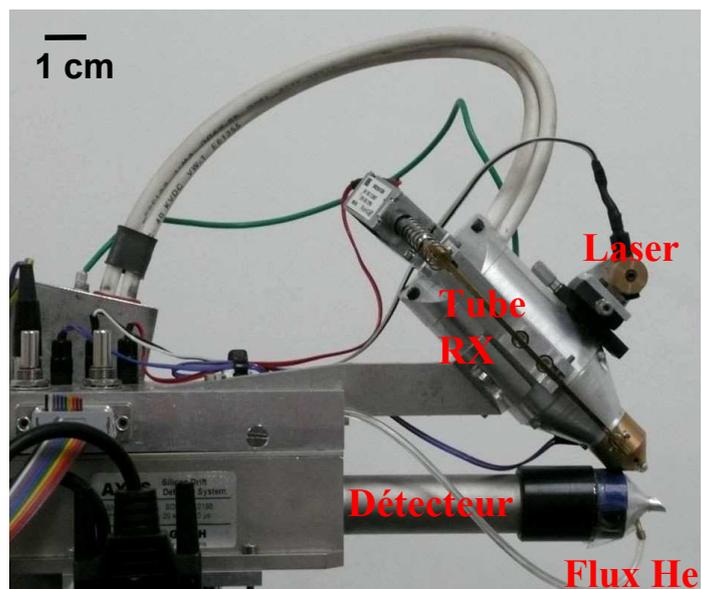


Figure 72 : montage expérimental utilisé

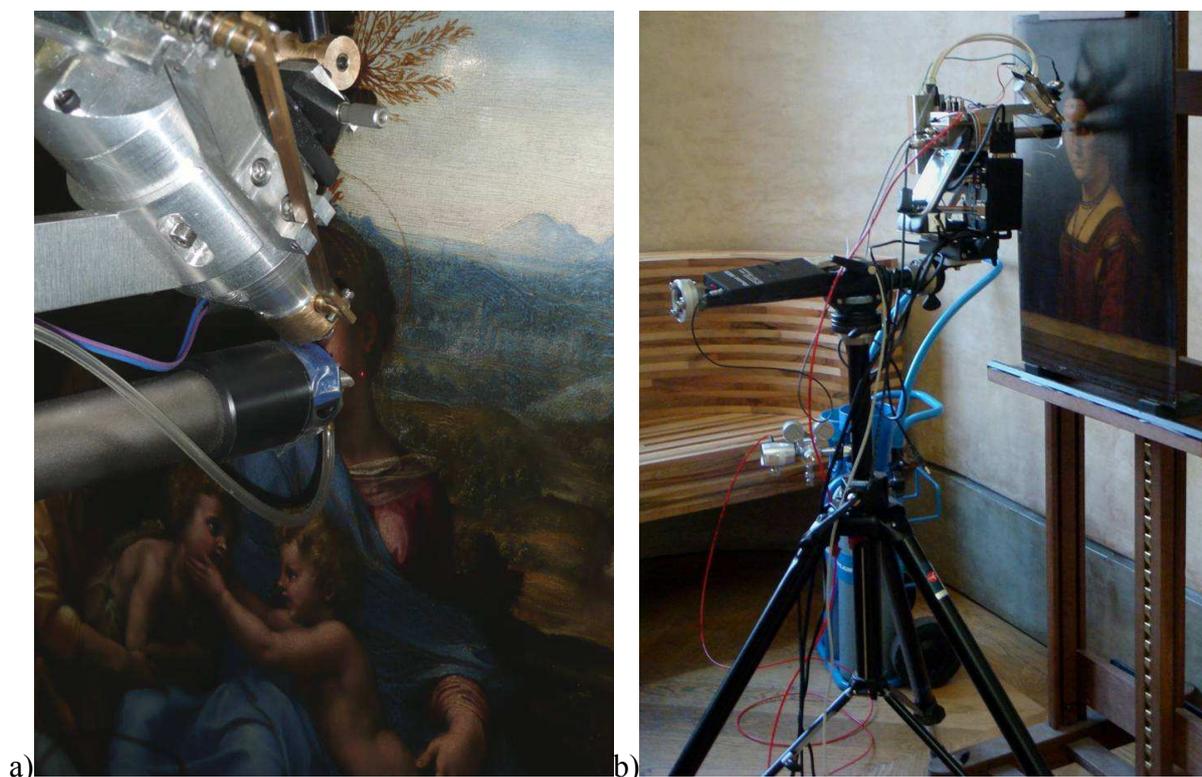


Figure 73 : Fluorescence X portable; a) devant la '*Petite Sainte Famille*' de Raphael, détail du montage ; et b) vue d'ensemble au Louvre devant la '*Dame de la cour de Milan dite Belle Ferronnière*', de Léonard de Vinci.

V.3 Analyse des spectres par le logiciel PyMca

V.3.1 Présentation générale

Nous avons vu précédemment que l'une des façons de parvenir à une analyse quantitative ou à des informations multicouches est de revenir aux équations fondamentales de la fluorescence X et de prendre en compte l'ensemble des paramètres qui vont intervenir sur chacune des étapes du faisceau de rayons X (Figure 74) et modifier l'intensité des raies. Il s'agit donc de préciser la nature du rayonnement incident, les filtres entre le tube et l'échantillon, la nature de la matrice (permettant de calculer les effets d'absorption ou de renforcement inter éléments), puis les filtres existant de l'échantillon au détecteur, et enfin le système de détection.

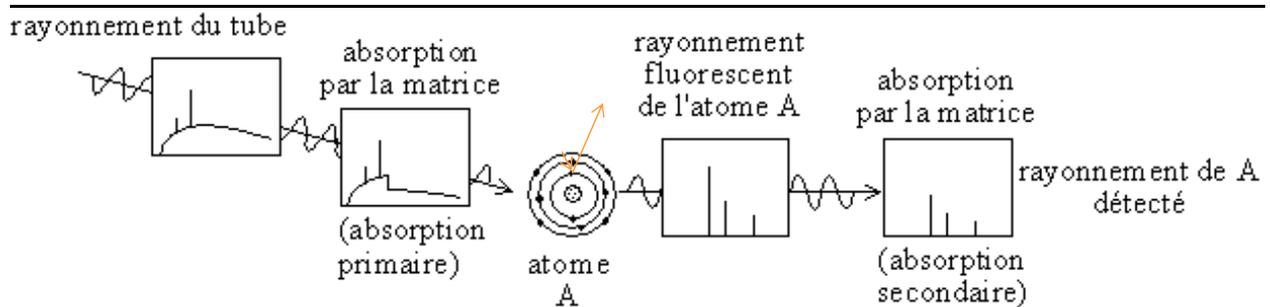


Figure 74 : Schéma des différentes étapes qui interviennent sur l'intensité des raies détectées

Le traitement de l'ensemble de nos spectres de fluorescence X a été réalisé grâce au programme PyMca, récemment développé (et en permanente amélioration) par Armando Solé, de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble). L'utilisation de ce logiciel permet de prendre en compte toutes les couches traversées par les rayons X et d'en modéliser la contribution.

En pratique, l'utilisateur définit la source, les paramètres de l'expérience, les caractéristiques de la matrice (composition, épaisseur, densité du matériau ou des différentes couches) et indique les différents éléments supposés présents dans l'échantillon suite à une analyse qualitative préalable. Le logiciel réalise ensuite la simulation du spectre expérimental et calcule les concentrations des éléments à partir des aires des différentes raies et de l'ensemble des paramètres définis par l'utilisateur. De plus, une simulation du spectre théorique est accessible (spectre de la matrice).

Ce logiciel présente des atouts majeurs dans le cadre de nos analyses:

- il n'impose pas l'emploi de standards de compositions similaires à la matrice analysée.

Nous verrons par la suite que des standards sont requis dans une première étape de calibration du système et qu'ensuite toutes les analyses peuvent être réalisées sans référence (sauf si l'on souhaite vérifier la stabilité du système).

- il permet une modélisation des matériaux multicouches, et un ajustement de cette modélisation par rapport au spectre expérimental.

C'est cette spécificité qui nous permettra l'estimation des épaisseurs de couches.

Pour une bonne compréhension des expériences menées, nous nous attarderons, avant de présenter les résultats obtenus, sur la description de la définition de la source (qui est à ajuster dans le cas d'un tube polychromatique) ainsi que sur le principe des analyses quantitatives et multicouches. Pour plus de précision, ou toute autre indication, on pourra se référer au tutorat en ligne de PyMca (['http://pymca.sourceforge.net/'](http://pymca.sourceforge.net/) et ['http://dale.chess.cornell.edu/chess-wiki/PyMca'](http://dale.chess.cornell.edu/chess-wiki/PyMca)), et au rapport de stage de master recherche [Viguerie, 2006].

V.3.2 Analyse quantitative

V.3.2.a Principe

L'algorithme suivant est utilisé pour l'analyse quantitative dans PyMca [Solé, 2007]. Le taux de comptage N mesuré du groupe de raies caractéristiques d'un élément est :

$$N = I_0 C \frac{\Omega}{4\pi} \sum_j R_j$$

où : - I_0 est l'intensité du faisceau incident,

- C est la fraction massique de l'élément,

- $\frac{\Omega}{4\pi}$ est l'angle solide de détection,

- R_j représente les rapports d'intensités relatives des raies, corrigées par les effets de matrice et le durcissement du faisceau incident (c'est-à-dire l'augmentation de l'énergie moyenne du faisceau du fait de l'absorption, plus importante à basse énergie). Ce terme correctif prend en compte l'atténuation des rayons X à travers l'ensemble des couches dont la définition (densité, composition et épaisseur) est précisée par l'utilisateur.

La procédure exacte de la mesure du taux de comptage N (forme des raies, procédure pour un groupe de raies...) est définie dans [Solé, 2007].

La définition de la matrice peut être faite par itération. On part d'une première composition simple (les principaux éléments définis par une analyse qualitative par exemple) que l'on ajuste suivant les résultats obtenus.

Le calcul des concentrations peut se faire suivant deux méthodes :

(1) L'une des procédures nécessite la définition de paramètres fondamentaux qui concernent la géométrie du problème et les conditions d'acquisition : le flux de photons sur l'échantillon, la surface active du détecteur, la distance échantillon-détecteur et le temps d'acquisition. Les trois derniers sont fixes ou définis par l'expérimentateur. Le flux est globalement stable d'une expérience à l'autre mais peut présenter de légères variations : il est préférable à chaque début et fin d'une série d'expérience d'analyser un standard de concentration connue afin de le vérifier.

(2) Si le flux n'est pas fixe ou connu (ou si un autre de ces paramètres manque), des concentrations relatives sont calculées en prenant l'un des éléments de la matrice comme référence interne : on dit dans ce cas que le calcul des concentrations est fait à partir de la composition de la matrice.

V.3.2.b Définition de la source

V.3.2.b.1 Procédure générale

Le logiciel PyMca était destiné, dans sa première version, au rayonnement monochromatique du synchrotron. Une extension pour les sources de type tube à rayons X a été faite. Dans ce cas, la première étape pour une analyse quantitative fiable est la définition de la source.

Le spectre émis par un tube dépend de :

- sa nature (tube en réflexion ou en transmission) et la composition de l'anode,
- la tension du tube,
- l'épaisseur de la fenêtre de sortie,
- les angles d'incidence des électrons et de sortie des rayons X par rapport à la surface de l'anode.

A partir de ces paramètres, une modélisation du fond continu est proposée, pour un tube en réflexion par Ebel dans [Ebel, 1999]. Elle est valable pour des numéros atomiques compris entre 12 et 82, des énergies de photons de 1 à 50 keV, et des tensions du tube de 5 à 50 kV.

L'angle d'incidence des électrons par rapport à la surface de l'anode peut varier de 50 à 90°, et l'angle de sortie des rayons X de 90 à 5°.

L'expression d'Ebel est utilisée dans le logiciel PyMca : après définition des paramètres du tube par l'utilisateur, une première modélisation de la source est proposée (sous forme d'un ensemble de photons définis par leur énergie et leur intensité relative). A la description du fond continu, est ensuite ajoutée la définition des raies caractéristiques de l'anode.

Dans le cas d'un tube en transmission, l'expression d'Ebel a été adaptée par le concepteur de PyMca, Armando Solé. Cette adaptation n'a été validée jusqu'à présent que par l'entière satisfaction des utilisateurs.

D'après Ebel, l'incertitude de cette modélisation à partir des paramètres connus du tube est d'environ 30 %. Une autre incertitude s'y ajoute : celle de la définition exacte des paramètres du tube. Il est donc nécessaire de réaliser une procédure d'affinement, dite 'calibration' (à ne pas confondre avec la calibration des spectres en énergie), à partir d'un grand nombre de standards. Il est conseillé d'utiliser, dans un premier temps, des cibles fines (quelques μm d'épaisseur) afin de s'affranchir des effets secondaires puis de confirmer cette première calibration par l'analyse de standards épais.

On commence par préciser les paramètres du tube qui en définissent sa modélisation théorique. Un point important est aussi de définir l'ensemble des filtres permanents qui existent aux différentes étapes du trajet du faisceau de rayons X, à l'origine de son durcissement. Ces filtres peuvent être dus à l'instrumentation utilisée (la fenêtre de béryllium du tube à rayons x par exemple), ou dépendant de la géométrie du système (épaisseur d'air). Ainsi, la procédure de calibration permet non seulement un affinement de la modélisation du tube mais aussi une certaine correction due aux conditions instrumentales et expérimentales.

Différentes méthodes d'ajustement sont possibles. Le principe général est de comparer la modélisation faite par le logiciel au spectre réel. On peut comparer directement les concentrations calculées aux concentrations théoriques ou les aires des pics expérimentaux aux aires calculées par simulation du spectre théorique de la matrice.

Dans le cas d'écarts non négligeables entre la modélisation et les résultats expérimentaux, il est alors possible soit de corriger manuellement certaines énergies du tube, soit de modifier

certain paramètres du tube pour en modifier l'allure générale, soit de modifier les filtres définis.

- Il est conseillé de commencer par modifier l'allure générale au mieux pour n'avoir que peu de modifications 'manuelles' à faire : certains paramètres du tube, dont les valeurs exactes ne sont pas connues, peuvent être ajustés.

Dans le cas d'un tube en transmission, il est possible d'ajuster l'épaisseur de l'anode afin de décaler le profil du tube en énergie. Pour un tube en réflexion, on peut jouer sur les angles d'incidence et de sortie de l'anode (Figure 75) ainsi que l'épaisseur de la fenêtre de béryllium.

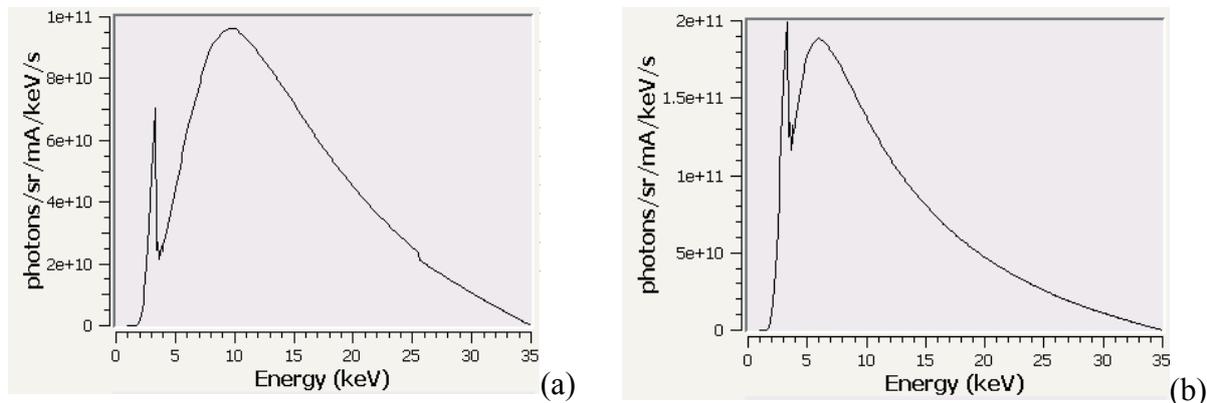


Figure 75 :Allure du tube suivant différentes modifications des paramètres : alpha electron 39°, alpha X-Ray 6° (a), alpha electron 45°, alpha X-Ray 45° (b)

- L'épaisseur des filtres peut aussi être ajustée et influencera particulièrement la quantification des raies à basse énergie.
- Les modifications 'manuelles' des valeurs du tube se font ensuite de proche en proche en commençant par les hautes énergies.
- Enfin, les raies caractéristiques sont ajustées à partir des standards (dont les seuils d'absorption sont inférieurs aux énergies de ces raies d'émission).

V.3.2.b.2 Application à notre système

Dans notre cas, le tube est un tube à transmission à anode d'argent. Les filtres du système sont indiqués sur le schéma suivant (Figure 76):

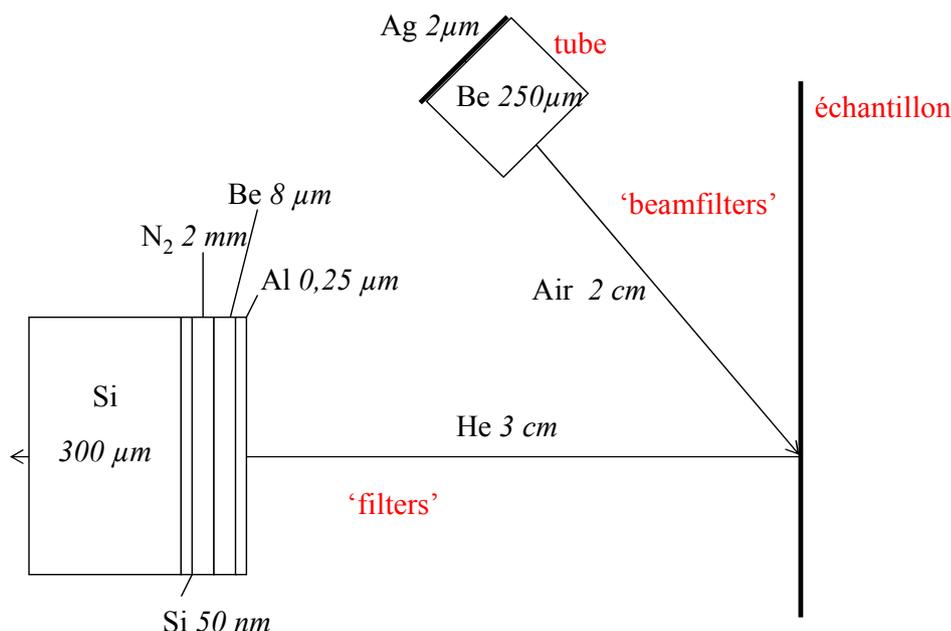


Figure 76 : Modélisation des filtres sur le trajet du faisceau

Le terme 'filters' dans le logiciel indique les filtres situés entre l'échantillon et le détecteur, tandis que 'beamfilters' indique les filtres en amont de l'échantillon.

La configuration fixée, un certain nombre de standards ont été analysés afin de recouvrir la plus grande gamme spectrale : des cibles fines du sodium à l'antimoine (venant de Micromatter, USA), puis des cibles épaisses, des alliages et autres standards spécifiques, principalement des pigments sous forme de pastilles (CaSO_4 , PbCO_3 , PbSO_4 ...)

Les aires des pics mesurées (normalisées par le temps d'acquisition et la densité du matériau), en fonction de l'énergie de l'élément considéré, sont indiquées sur la Figure 77.

Nous avons procédé par comparaison de ces aires à celles calculées par simulation du spectre de la matrice, méthode plus longue mais dont les résultats donnent des informations sur la forme exacte de la réponse du tube aux différentes énergies (Figure 77). Cette procédure a été réalisée pour les raies K, L et M et permet de balayer l'ensemble des énergies de 0 à 30 keV.

Les résultats obtenus et théoriques ne correspondent pas exactement dans un premier temps : s'agissant d'un tube en transmission, nous avons modifié l'épaisseur de l'anode pour parvenir à une meilleure modélisation. Le constructeur indiquait une épaisseur d'anode de 2 µm, valeur approximative. D'après la Figure 78, on minimise l'écart entre le spectre expérimental

et le spectre théorique avec une épaisseur d'anode de 1 μm . Cette valeur sera donc utilisée pour la définition de notre tube.

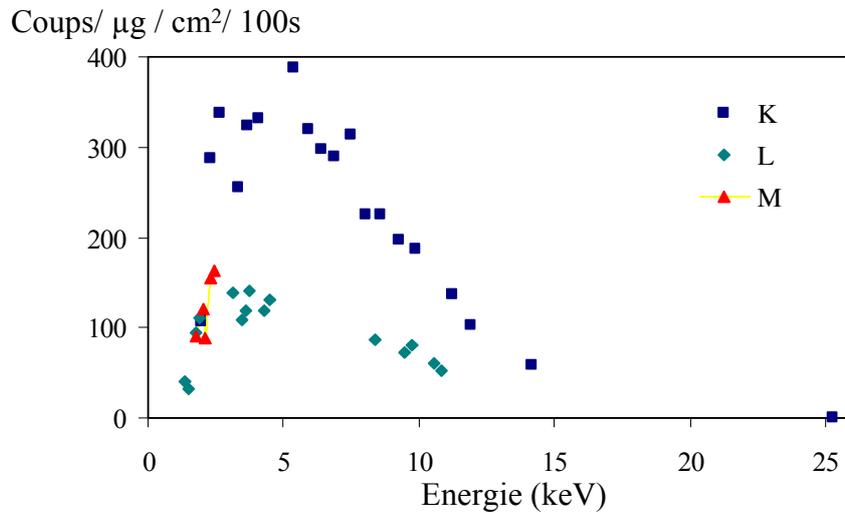


Figure 77 : Aire des raies K, L et M de fluorescence X en fonction de leur énergie.
L'aire est normalisée par la densité surfacique de la cible fine et pour une durée de 100 s.

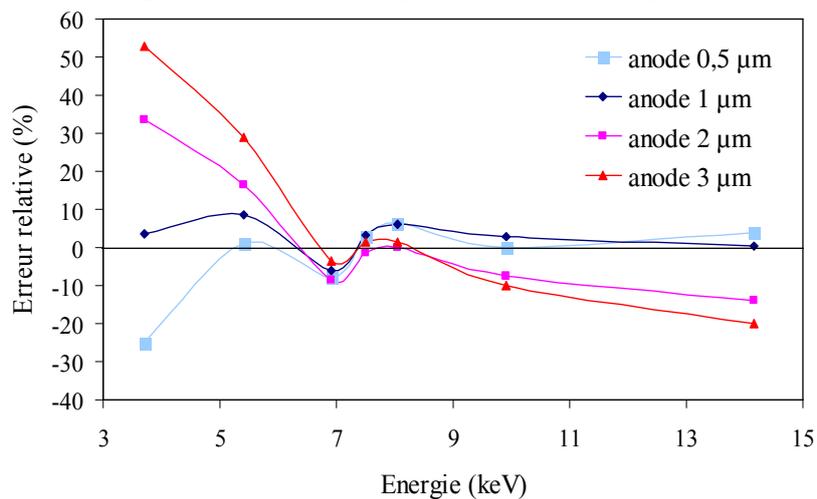


Figure 78 : Erreurs relatives obtenues pour différentes épaisseurs d'anode (raies K).

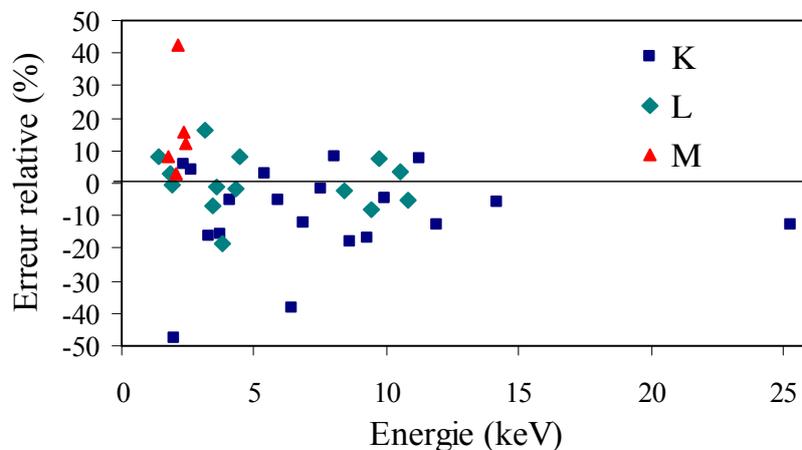


Figure 79 : Erreurs relatives obtenues pour les raies K, L et M des standards analysés, après calibration de notre système.

Certains canaux ont ensuite été modifiés ponctuellement, et les raies caractéristiques du tube (raies K et L de l'argent) ont été ajustées.

Il est assez difficile d'obtenir des résultats parfaits sur l'ensemble de la gamme d'énergie. On cherche à atteindre une erreur relative maximale autour de 10 % sur l'ensemble des éléments considérés. Les erreurs relatives obtenues pour les cibles fines sont présentées sur la Figure 79.

Pour chaque cible, un minimum de trois spectres est traité : ces trois spectres donnent des résultats presque identiques, et l'écart type sur les différentes mesures n'est pas visible sur ce graphe.

Nous verrons plus loin que cette calibration permet l'analyse directe de matériaux épais.

A titre indicatif, on indique sur la Figure 80 l'allure du spectre du tube à rayons X après ajustement (courbe verte). La courbe bleue est la définition d'un tube correspondant à une épaisseur d'anode égale à 2 μm (indiquée par le constructeur).

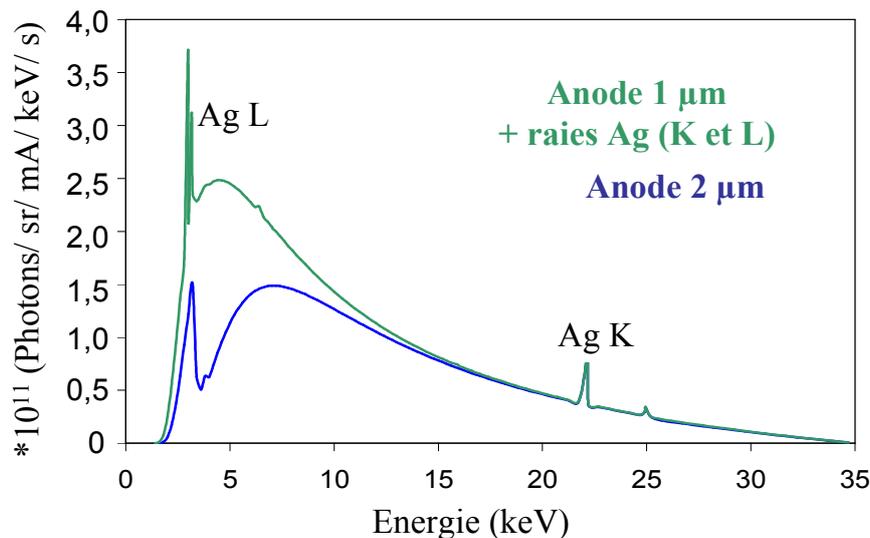


Figure 80 : Allure du spectre du tube après ajustement.

Les modifications concernent essentiellement la partie basse énergie du spectre.

V.3.2.c Résultats

Les résultats présentés ici ont été obtenus avec la version 4.3.0 de PyMca, par la méthode des paramètres fondamentaux. La définition de la source et des filtres est conservée pour l'ensemble des analyses. Il faut par contre définir à chaque fois la matrice, les éléments

présents, et les paramètres fondamentaux (dont la stabilité est à vérifier) si l'on choisit cette méthode de calcul. Ces paramètres sont :

- le temps : temps réel d'acquisition,
- le flux : autour de 3×10^8 photons. s^{-1} ; la valeur exacte est déterminée par un standard,
- la surface active du détecteur : 5 mm^2 ,
- la distance échantillon-détecteur : 3 cm.

Les concentrations présentées sont, sauf indication contraire, des concentrations massiques.

V.3.2.c.1 Résultats sur standards simples

Lors de la calibration du système, ainsi que par la suite pour vérifier sa stabilité, nous avons analysé un certain nombre de cibles épaisses mono élémentaires. Les concentrations calculées sont des concentrations absolues, à comparer avec les valeurs nominales, de 100 %. Nous reportons dans le Tableau 16 quelques résultats.

Tableau 16 : Résultats obtenus sur des cibles épaisses de concentration nominale 100 %.

Elément	Fe	Ni	Zn	Sn		Pb		Bi	
Raie	K	K	K	K	L	L	M	L	M
Energie (keV)	6,4	7,48	8,64	25,27	3,44	10,55	2,34	10,84	2,42
Concentration (%)	98,0	93,8	96,8	111	90,1	106,5	102,7	109,3	104,2

Tableau 17 : Résultats obtenus sur des standards multi élémentaires. Flux = $2,7 \cdot 10^8$ photons.s⁻¹.

Composé	Elément	Raie	C _{théorique} (%)	C _{calculée} (%)	Erreur relative (%)
CaCO ₃	Ca	K	40,8	40,0	- 2,0
CaSO ₄	Ca	K	29,4	27,2	- 7,5
	S	K	23,5	22,8	- 3,0
PbCO ₃	Pb	L	77,5	83,7	+ 8,0
		M		81,7	+ 5,4
PbSO ₄	Pb	L	68,3	75,5	+ 10,5
		M		71,3	+ 4,4
	S	K	10,6	10,7	+ 0,9
Alliage 1 Cu, Zn, Sn	Cu	K	93,0	88,9	- 4,4
	Sn	L	5,0	5,3	+ 6,0
	Zn	K	2,0	2,2	+ 10,0
Alliage 2 Cu, Zn, Sn	Cu	K	85,0	77,6	- 8,7
	Sn	L	10,0	9,6	- 4,0
	Zn	K	5,0	4,6	- 8,0

L'erreur obtenue pour les standards mono-élémentaires (Tableau 16) est limitée à ± 10 %. Une valeur légèrement supérieure est obtenue pour la raie K de l'étain : en effet, nous n'avons pas privilégié cette gamme d'énergie (supérieure à 25 keV) lors de la calibration.

De nombreux alliages et composés mixtes ont aussi été analysés (tableau ci-dessus).

On indique uniquement les résultats obtenus pour la raie L de l'étain.

Dans le cas du plomb, les concentrations obtenues par les raies L et M sont proches. Des différences plus importantes peuvent indiquer soit une erreur dans la composition de la matrice, soit l'oubli d'une couche d'absorption ou une structure multicouche comme on le détaillera par la suite. Il est intéressant de souligner dans le cas de PbSO₄, l'exactitude des résultats obtenus pour la raie M du plomb (4,4 % d'erreur) autour de 2,34 keV, et pour la raie K du soufre (0,9 % d'erreur), située autour de 2,31 keV. Le logiciel permet la déconvolution de ces deux raies avec une très bonne précision ; déconvolution possible grâce à la résolution du détecteur, et au gain utilisé (4000 canaux).

L'écart entre les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques ne dépasse pas 10 %. Dans notre cas, et étant donnée l'inhomogénéité des objets auxquels nous nous intéresserons, ces résultats nous conviennent. Certaines études requièrent une précision plus importante. C'est le cas des alliages en or par exemple pour lesquels la composition exacte (à quelques % près) renseigne sur leur origine et leur datation. Pour ce type d'applications spécifiques, on pourra optimiser la calibration dans une zone restreinte en énergie, ou revenir à des procédures d'étalonnage à partir de standards.

V.3.2.c.2 Comparaison avec les performances obtenues en PIXE

Afin de valider notre approche, nous avons souhaité comparer les résultats obtenus par fluorescence X à ceux obtenus par des méthodes utilisées pour l'analyse quantitative en routine comme la technique PIXE (ou MEB-EDX). Nous avons pour cela profité de l'étude par le laboratoire d'un pendentif égyptien (Figure 81) daté vers 1350 avant J.C. (XVIII^e dynastie égyptienne).

Le traitement des spectres PIXE a été réalisé par GUPIX, de la même façon qu'au chapitre IV, pour déterminer les concentrations des éléments présents : la matrice globale est déterminée par le spectre basse énergie, et les éléments traces le sont par le spectre haute énergie.

Cette étude a été aussi menée avec un montage couplant diffraction X et fluorescence X [Viguerie et Duran, 2009]. Le même travail de calibration a été réalisé pour cet appareil (par Adrian Duran Benito, en stage post doctoral au laboratoire). Cependant, ce montage ne comporte pas d'arrivée d'hélium, et le positionnement est plus délicat : la quantification en est moins aisée et légèrement moins performante qu'avec le montage avec l'anode d'argent, décrit précédemment. Nous présenterons donc uniquement les résultats obtenus avec ce dernier qui est celui utilisé pour l'analyse des peintures.

Résultats sur les standards

Différents standards de verre ont été analysés au préalable. Les résultats obtenus sont présentés dans le cas de deux d'entre eux : un verre au plomb 'BGIRA 3' (Tableau 18) et un verre à l'étain provenant de chez St Gobain (Tableau 19). Ce dernier n'a pas été analysé par PIXE mais en MEB-EDX. Les valeurs indiquées pour SnO₂ et PbO ont été déduites des raies L de l'étain et du plomb.

On remarque pour ces deux standards une très bonne adéquation entre les résultats théoriques, ceux obtenus par PIXE et ceux obtenus par fluorescence X. La moyenne des erreurs obtenues par fluorescence X sur le standard BGIRA 3 est de 5,5 %, et de 9,8 % dans le cas du verre de St Gobain. Globalement les erreurs obtenues sont inférieures à 10 %.

En raison de la détection difficile des éléments légers, ces résultats n'ont pas été normalisés. En effet, il n'est pas possible d'obtenir une analyse quantitative fiable sur le magnésium et le sodium. Le silicium et l'aluminium sont visiblement surestimés. L'absorption importante des rayons X à basse énergie ne permet pas la quantification des éléments légers (en dessous du silicium). En PIXE, cela est possible car la détection des éléments légers est favorisée par la diminution de la section efficace lorsque le numéro atomique augmente, au contraire de la fluorescence X.

Concernant l'erreur assez importante obtenue pour le potassium présent dans le verre au plomb 'BGIRA 3' tant en fluorescence X qu'en PIXE, on peut supposer qu'il s'agit d'une altération du verre : le potassium a migré vers l'intérieur d'où une concentration 'visible' inférieure à la concentration initiale.

D'autres éléments semblent mieux estimés par fluorescence X que par PIXE : S, Cu et Sn. Cette différence est notable dans le cas du soufre pour lequel la déconvolution avec la raie M du plomb est délicate.

Tableau 18 : Résultats obtenus sur un verre standard ('BGIRA3') par analyse PIXE et fluorescence X.

C (%)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	SnO ₂	PbO
Théorique	7,50	2,10	1,61	58,04	0,20	5,40	5,75	2,95	3,00	3,10	9,84
PIXE	7,36 ± 0,22	2,02 ± 0,05	1,95 ± 0,02	58,90 ± 0,41	0,11 ± 0,01	4,43 ± 0,13	6,10 ± 0,21	3,06 ± 0,03	3,20 ± 0,04	3,36 ± 0,39	9,52 ± 0,12
<i>erreur relative (%)</i>	<i>1,9</i>	<i>3,8</i>	<i>21,1</i>	<i>1,5</i>	<i>45,0</i>	<i>18,0</i>	<i>16,9</i>	<i>3,7</i>	<i>6,7</i>	<i>8,4</i>	<i>3,2</i>
Fluorescence X	4,66	0,13	1,96	71,01	0,22	4,42	5,82	3,21	3,05	3,17	9,75
<i>erreur relative (%)</i>	<i>37,9</i>	<i>93,7</i>	<i>21,7</i>	<i>22,3</i>	<i>10,0</i>	<i>18,2</i>	<i>1,2</i>	<i>8,8</i>	<i>1,7</i>	<i>2,3</i>	<i>0,9</i>

Les erreurs relatives (entre valeurs théorique et expérimentale) sont indiquées en italique. Les écarts type expérimentaux sont indiqués pour les mesures PIXE. En fluorescence X, la dispersion des valeurs est inférieure à 0,5 % (sur 3 spectres).

Tableau 19 : Résultats obtenus sur un verre standard à l'étain (St Gobain) par analyse PIXE et fluorescence X.

C (%)	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	SnO ₂
Théorique	13,20	3,50	62,50	7,40	0,55	12,80
MEB-EDX	12,50 ± 0,20	3,10 ± 0,11	62,60 ± 0,30	7,85 ± 0,10	0,62 ± 0,07	13,50 ± 0,20
<i>erreur relative (%)</i>	<i>5,3</i>	<i>11,4</i>	<i>0,2</i>	<i>6,1</i>	<i>12,7</i>	<i>5,5</i>
Fluorescence X	6,40	1,20	64,20	6,40	0,63	13,00
<i>Erreur relative (%)</i>	<i>51,5</i>	<i>65,7</i>	<i>2,7</i>	<i>13,5</i>	<i>14,5</i>	<i>1,6</i>

Les erreurs relatives (entre valeurs théorique et expérimentale) sont indiquées en italique. Les valeurs théoriques sont données par le fabricant avec 0,2 à 0,5 % d'erreur. Les écarts type expérimentaux sont indiqués pour les mesures MEB-EDX. En fluorescence X, la dispersion des valeurs est inférieure à 0,5 % (sur 3 spectres).

Analyse quantitative d'un pendentif égyptien

Le pendentif analysé comporte une couche de glaçure (phase vitreuse de surface) jaune ou bleue, déposée sur un corps fait d'une pâte siliceuse. Cette pâte est généralement composée de grains de quartz cimentés par une phase vitreuse contenant essentiellement des alcalins et de la chaux. Pour plus de renseignements sur les techniques de fabrication de cette époque, on peut se référer à [Collinart et Menu, 1998].

La glaçure jaune du pendentif a été analysée par fluorescence X et PIXE. Trois spectres sont réalisés dans cette zone. On reporte la partie basse énergie du spectre, et le fit des différents éléments par PyMca (Figure 82).

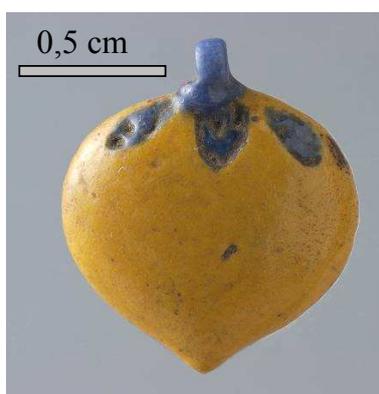


Figure 81 : Pendentif égyptien dont la partie jaune a été analysée par PIXE et fluorescence X.

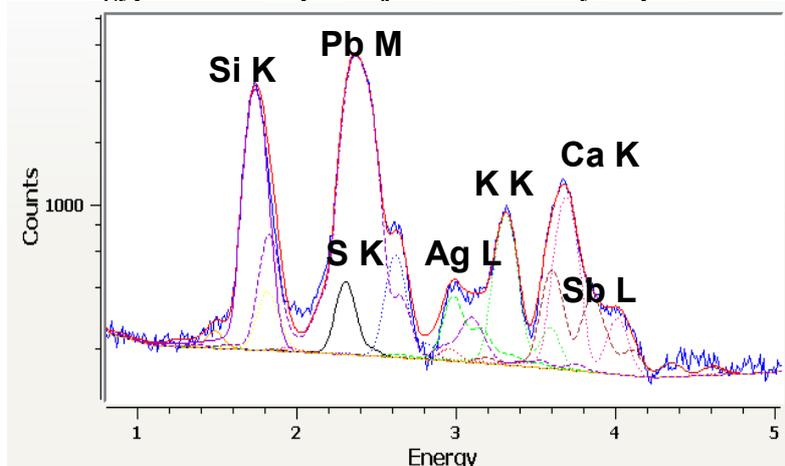


Figure 82 : Fenêtre de PyMca, partie basse énergie du spectre réalisé sur la partie jaune du pendentif égyptien (t = 120s).

Ne connaissant pas la composition de la matrice, on pose une première définition : 80 % de SiO_2 et 20 % de PbO . Trois itérations successives nous ont permis d'obtenir les résultats reportés dans le Tableau 20. Des itérations supplémentaires ne modifient que légèrement les résultats et ne permettent pas une meilleure adéquation entre la définition de la matrice et les résultats obtenus. Les valeurs indiquées pour PbO et Sb_2O_5 ont été déduites des raies L du

plomb et de l'antimoine respectivement. Celle indiquée pour le strontium est déduite de la raie K (à 14,2 keV).

Malgré les nombreuses interférences entre raies (raies K du Plomb, et M du soufre ; raies K du calcium et L de l'antimoine...), on obtient là encore une bonne adéquation entre les deux méthodes d'analyse. Les écarts observés entre les résultats obtenus par PIXE et fluorescence X sont globalement inférieurs à 16 %. Dans le cas des éléments à basse énergie, les résultats PIXE sont plus fiables tandis que, concernant le soufre, la valeur obtenue par fluorescence X est sans doute plus exacte.

Tableau 20 : Moyenne des résultats et écarts type expérimentaux obtenus sur les trois mesures réalisées sur la partie jaune du pendentif, par PIXE et par fluorescence X.

C (%)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O
PIXE	2,2 ± 0,8	0,9 ± 0,4	0,8 ± 0,3	46,8 ± 7,8 (37-56)	1,1 ± 0,3	1,0 ± 0,3	2,8 ± 0,3 (2,4-3,2)
Fluorescence X	1,2 ± 0,3	/	1,3 ± 0,01	52,8 ± 1,0	2,3 ± 0,3	1,3 ± 0,03	1,8 ± 0,2

C (%)	CaO	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅	CuO	ZnO	SrO	PbO
PIXE	1,8 ± 0,3 (1,3-2,2)	0,3 ± 0,20	4,8 ± 2,4 (2,4-8,2)	0,2 ± 0,01	0,8 ± 0,2	0,1 ± 0,02	36,3 ± 4,6 (33-43)
Fluorescence X	1,9 ± 0,2	0,6 ± 0,05	4,4 ± 0,1	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,1	0,1 ± 0,01	30,4 ± 0,2

Les valeurs des extrema obtenus sont indiquées entre parenthèses pour le PIXE, dans le cas des plus fortes variations.

De fortes variations sont observées pour les différents spectres réalisés par PIXE (extrema indiqués entre parenthèses dans le tableau ci-dessus). Le diamètre du faisceau étant de 50 µm, les homogénéités locales sont observables. Des écarts importants sont d'ailleurs obtenus pour certains points entre les raies K et L de l'antimoine et L et M du plomb, indice d'une variation d'épaisseur. En fluorescence X au contraire, ces inhomogénéités locales, dues à la technique de fabrication de la faïence, sont moyennées étant donné le diamètre du faisceau autour de 1 mm.

Ces résultats sont obtenus en supposant une épaisseur 'infinie' de la glaçure (le terme 'infini' sera mieux défini par la suite ; il correspond globalement à une épaisseur supérieure à celle accessible par fluorescence X et dépend de la pénétration et donc de l'énergie des rayons X).

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, qui n'est pas évidente à priori dans le cas d'une glaçure, nous avons réalisé un traitement multicouche en faisant varier l'épaisseur de la couche de glaçure dans la définition de la matrice. Pour des épaisseurs inférieures à 100 μm , les concentrations obtenues pour les différents groupes de raies caractéristiques d'un même élément, par exemple L et M du plomb ou K et L de l'antimoine, commencent à diverger : leur écart dépasse 20 %. A 100 μm d'épaisseur, la variation des concentrations obtenues pour les éléments légers par rapport à une épaisseur infinie est très faible ; elle atteint 6 % dans le cas des éléments plus lourds. Etant donnée l'inhomogénéité de l'échantillon et la précision des résultats d'après les standards analysés, on négligera ces variations, et on gardera l'hypothèse d'une couche infinie. On reviendra plus tard sur le principe et les performances de l'analyse multicouche : il s'agissait juste ici de préciser les hypothèses posées.

En conclusion, on a pu obtenir par la fluorescence X des résultats comparables à ceux obtenus par PIXE grâce à l'utilisation du logiciel GUPIX, bien établi dans le domaine. L'incertitude en PIXE est dite d'environ $\pm 7\%$ [Polvorinos del Rio, 2006]. En raison des comportements différents des sections efficaces en PIXE et en fluorescence X, le PIXE permet une meilleure quantification des éléments légers.

V.3.2.d Incertitude et limite de détection

V.3.2.d.1 Incertitude en fluorescence X

D'après l'expression générale de l'intensité des raies de fluorescence en fonction de la concentration de l'élément, de nombreux facteurs d'incertitude existent lors de l'analyse quantitative.

Tableau 21 : Principales sources d'erreur statistiques et systématiques en fluorescence des rayons X d'après [Jenkins, 1999].

	Source	Statistique	Systématique
1	Echantillonnage Préparation de l'échantillon Inhomogénéité de l'échantillon	Variable 0 – 1 % /	/ 0 – 5 % 0 – 50 %
2	Excitation Spectromètre Statistique de détection	0,05 – 0,2 % 0,05 – 0,1 % Dépendant du temps	0,05 – 0,5 % 0,05 – 0,1 % /
3	Absorption primaire Absorption secondaire Renforcement	/ / /	0 – 50 % 0 – 25 % 0 – 15 %

Jenkins liste les principales sources d'erreurs systématique ou aléatoire (Tableau 21, ci-dessus) [Jenkins, 1999]. Les erreurs aléatoires viennent altérer la répétabilité des mesures ; celles systématiques en altèrent la justesse.

- Les incertitudes de la première catégorie concernent l'échantillon.

Dans notre cas, l'inhomogénéité de la matière analysée est intrinsèque à sa nature. Etant donnée la largeur du faisceau, on s'affranchit des inhomogénéités locales, à l'échelle du grain (contrairement aux analyses par faisceau d'ions). Concernant les inhomogénéités à plus large échelle (variation des épaisseurs de couche), il faudra préciser s'il s'agit, à priori de variations dépendantes de la volonté de l'artiste et qui nous intéressent à ce titre, ou indépendantes de celui-ci, et, dans ce cas, en déterminer l'origine.

- La catégorie 2 correspond aux erreurs dues au système de production, de détection et de comptage des photons X. On aura dans notre cas des ordres de grandeurs similaires.
- La dernière catégorie désigne les effets inter éléments qui peuvent donner des déviations systématiques importantes.

Ces effets sont normalement pris en compte par une correction appropriée. Dans notre cas, c'est le rôle de la procédure dite 'de calibration'. Cette étape, on l'a vu, est en effet déterminante pour la précision des analyses. Elles déterminent essentiellement la valeur de l'incertitude. Dans le cas du calcium par exemple, on a une erreur de 10 % sur les cibles fines lors de la calibration ; alors que l'incertitude de l'aire du pic est autour de 0,5 % lors de sa quantification sur le pendentif (et diminue lorsque le taux de comptage augmente).

Des corrections seraient à envisager dans le cas d'échantillons pour lesquels la fluorescence secondaire n'est pas négligeable : en effet, PyMca ne prend pas en compte la fluorescence secondaire. Les couches picturales analysées, dans la zone des carnations, ne poseront pas, à priori, ce type de problèmes.

Enfin, il faut ajouter une incertitude supplémentaire lorsque les raies se superposent.

On a vu que PyMca parvient à une déconvolution adéquate, au moins dans le cas de la déconvolution de la raie M du plomb et de la raie K du soufre, importante pour nos analyses. Nous vérifierons cependant l'allure de la raie obtenue et sa concordance avec le spectre expérimental (raie K du soufre légèrement moins énergétique que la raie M du plomb)

V.3.2.d.2 Définition de la limite de détection

La sensibilité en fluorescence X est essentiellement limitée par le bruit continu sous le pic X caractéristique. Pour observer un élément, il faut que son signal (S) se détache réellement des fluctuations statistiques sur le bruit de fond (B). Ces fluctuations sont caractérisées par l'écart type σ qui, pour une variable aléatoire, est égal à \sqrt{B} . La limite de détection est en général définie comme la concentration pour laquelle le signal équivaut à $3\sqrt{B}$ [Populus, 2000].

V.3.3 Traitement multicouche et application aux peintures

Nous avons vu précédemment que l'application de la fluorescence X sur des peintures présente des difficultés d'interprétation en raison de la profondeur de pénétration des rayons X. L'enjeu est d'obtenir des informations sur la distribution des éléments dans les différentes couches de l'œuvre. Pour cela, l'une des possibilités est de calculer l'absorption du faisceau de rayons X lors de son trajet dans la matière. Le principe est donc de revenir aux équations fondamentales en exprimant l'intensité de fluorescence en fonction de la composition de l'échantillon, de l'épaisseur des couches, des sections efficaces, et des coefficients d'absorption.

Cette méthode a été récemment appliquée dans le cas d'une radiation monochromatique pour le traitement multicouche d'une peinture à partir d'un algorithme de calcul développé sur place [Bonizzoni, 2007]. L'utilisation du logiciel PyMca permet de faciliter ce type de traitement, y compris dans le cas d'une radiation polychromatique, ce que ne permet pas jusqu'à présent les algorithmes établis à la main.

Des premières expériences ont été réalisées avec des feuilles métalliques et de polymères de composition et d'épaisseur connue. Des feuilles d'ultralene, de 4 μm d'épaisseur (SPEX

CertiPrep, $d = 0,73 \text{ g.cm}^{-3}$) et / ou de Kapton sont déposées sur une plaque de plomb pour modéliser des épaisseurs de vernis. Le tableau ‘modèle’, préparé par une restauratrice, (utilisé au chapitre précédent pour l’étude de prélèvements) est aussi analysé. Aucun vernis final n’y a été déposé en raison des temps de séchage, mais de la même façon, des feuilles de polymères y sont déposées et permettent la modélisation de ce vernis. Enfin, un premier exemple simplifié d’application à une peinture de la Renaissance est donné : l’estimation des épaisseurs de vernis et de blanc de plomb du tableau ‘*Sainte Famille avec Sainte Elisabeth, Saint Joachim, et le petit Saint Jean*’ de Marco d’Oggiono.

V.3.3.a Principe

V.3.3.a.1 Utilisation de PyMca pour l’estimation des épaisseurs

La difficulté principale dans l’analyse d’un système multicouche est de parvenir à discriminer la contribution des différentes couches. Il est possible de raisonner sur l’absorption induite par les couches supérieures. On rappelle que lorsqu’un faisceau de rayons X traverse la matière, il est absorbé le long de son trajet, en fonction de son énergie ; et la fraction transmise est donnée par :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \exp(-\mu(\lambda)\rho x)$$

où μ est le coefficient d’atténuation massique de l’absorbeur à la longueur d’onde considérée, ρ la densité de l’échantillon, et x la distance traversée à travers cet échantillon.

En illustration, la Figure 83, présente l’analyse réalisée sur des épaisseurs différentes de polymères appliquées sur une plaque de plomb. On remarque la diminution des raies M du plomb (autour de 2,3 keV), due à l’absorption.

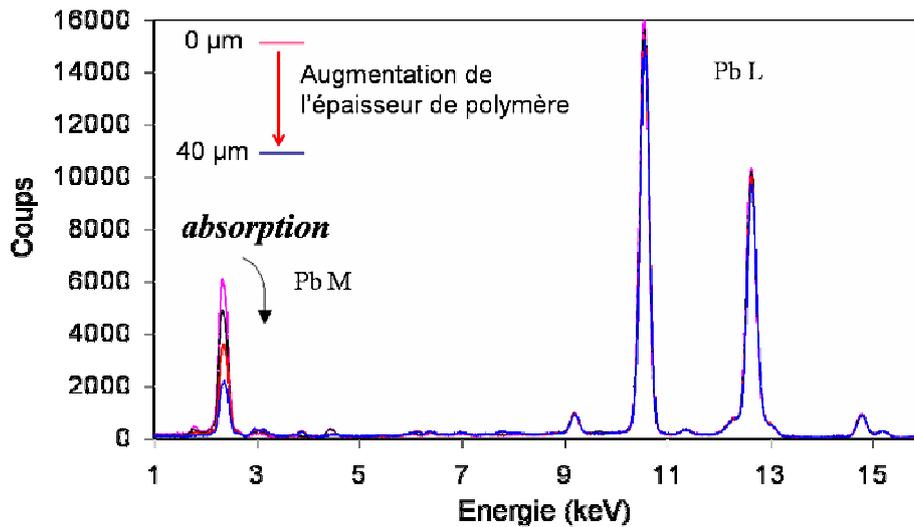


Figure 83 : Spectres de fluorescence X pour des épaisseurs croissantes de polymères (0 μm , 8 μm , 20 μm and 40 μm) appliquées sur une plaque épaisse de plomb (150s, flux He : 1.5 L.min⁻¹). L'absorption augmente, entraînant la diminution des aires des raies M, tandis que celles des raies L demeurent presque inchangées.

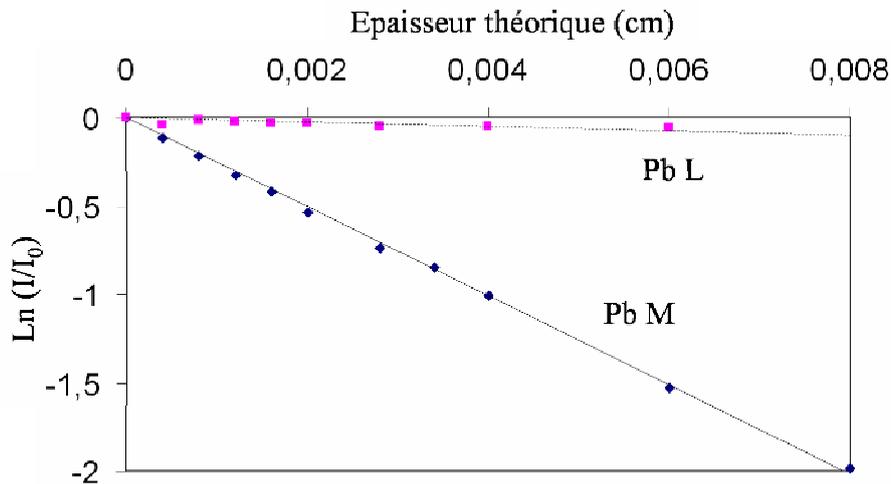


Figure 84 : Evolution de la fraction transmise ($\text{Ln } I/I_0$) des raies L_α et M du plomb (respectivement autour de 2,3 and 10,5 keV) en fonction de l'épaisseur de polymère.

L'évolution des fractions transmises des raies L et M est reportée sur la Figure 84 : 60 μm de polymère induit l'absorption de 73 % des rayons X des raies Pb M (autour de 2,3 keV) et de seulement 1 % à 10,5 keV (raie L_α). L'absorption par le polymère induit la modification des rapports d'intensité des raies L et M. La mesure de ce rapport permet l'estimation de l'épaisseur d'absorption. Le graphe obtenu pourrait d'ailleurs servir de droite d'étalonnage pour des mesures d'épaisseur.

Pour des cas plus complexes, il faut considérer l'expression complète de l'intensité des raies caractéristiques. L'intensité du faisceau des rayons de X sortant d'un échantillon (ou plus exactement le nombre de photons observés) est fonction de la composition et de l'échantillon

puisqu'elle dépend de l'atténuation due aux différents absorbeurs sur le trajet, et des absorptions relatives dues aux différents atomes de la matrice elle-même.

En pratique, il est possible d'utiliser PyMca en mode multicouche et de définir la matrice de chaque couche, sa densité et son épaisseur. Le logiciel prend alors en compte l'atténuation due à chacune des couches. L'estimation des épaisseurs est possible par comparaison entre les concentrations théoriques et celles calculées, ou entre le spectre théorique (dit 'spectre de la matrice') et le spectre expérimental.

Dans le cas de feuilles de polymères appliquées sur une couche de plomb, l'utilisateur doit définir l'épaisseur de polymère de façon à ce que la concentration en plomb calculée à partir de la raie M soit égale à celle calculée à partir de la raie L. L'intensité de la raie L qui est uniquement fonction de l'épaisseur de la couche de plomb permet d'accéder à une estimation de celle-ci (lorsqu'elle est suffisamment fine).

V.3.3.a.2 Epaisseur infinie et longueur d'atténuation

Il nous faut préciser ici cette notion d'épaisseur infinie en fluorescence X. Nous verrons en effet par la suite qu'on ne peut pas estimer l'épaisseur de certaines couches de peinture, en raison de la profondeur de pénétration des rayons X.

Typiquement une épaisseur est dite 'infinie' dès qu'elle est supérieure à l'épaisseur limite de laquelle provient 99 % du signal collecté pour l'élément. En effet, les épaisseurs au-delà de cette limite ne peuvent plus être estimées puisqu'elles ne contribuent plus à l'intensité de la raie. Cette épaisseur dépend de la pénétration et de l'absorption des rayons X dans le matériau : elle est plus importante à haute énergie qu'à basse énergie.

Une façon de l'estimer peut être de considérer la transmission d'une raie dans un matériau. Ainsi dans une couche de blanc de plomb de densité 3 g.cm⁻³ (correspondant à la densité obtenue pour un mélange huile 20 %, blanc de plomb 80 %), et d'épaisseur 20 µm, moins de 0,5 % de la raie M du plomb est transmise. La raie L du plomb est transmise à 0,5 % à travers une couche de blanc de plomb de même densité, d'épaisseur 200 µm.

On donne souvent comme indication la longueur d'atténuation d'une raie dans un matériau : il s'agit de la distance parcourue dans le matériau par un faisceau de rayons X pour laquelle la probabilité qu'une particule ne soit pas absorbée est de $1/e$. En d'autres termes, il s'agit de la distance pour laquelle l'intensité du faisceau diminue de 63 %.

On définit donc la longueur d'atténuation ℓ par :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \frac{1}{e} \Leftrightarrow \mu(\lambda)\rho\ell = 1$$

d'après la loi de Beer-Lambert.

avec μ le coefficient d'atténuation massique (en cm^2/g) de l'absorbeur à la longueur d'onde λ et ρ est la densité de la matière (en g/cm^3).

Dans le cas de la même couche de blanc de plomb précédemment considérée, la longueur d'atténuation de la raie M du plomb est de $4 \mu\text{m}$, celle de la raie L est de $37 \mu\text{m}$.

Il faut d'ailleurs noter que la transmission étant une fonction en exponentielle décroissante de l'épaisseur, elle varie peu avec l'épaisseur pour des épaisseurs importantes : on aura donc une précision beaucoup moins bonne pour des épaisseurs de couches globalement supérieures à cette longueur d'atténuation.

V.3.3.a.3 Limites à l'analyse quantitative multicouche

Il est important de souligner les limitations inhérentes de la fluorescence X conventionnelle (et non confocale) pour l'analyse multicouche quantitative :

- L'aire des pics de fluorescence permet d'accéder à la détermination d'une densité surfacique, c'est-à-dire à la densité multipliée par l'épaisseur, puisqu'elle seule influe lors des calculs d'atténuation. Il est donc nécessaire de connaître soit l'épaisseur, soit la composition. On peut d'ailleurs choisir de fixer la densité égale à 1, et de travailler avec des épaisseurs en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Dans notre cas, nous procéderons par hypothèses concernant la composition globale de la couche (pourcentage de blanc de plomb par exemple). Une fois l'épaisseur estimée, on obtient par le calcul les concentrations des éléments mineurs (mercure, fer...). Il y a donc bien possibilité d'obtenir la concentration des éléments à l'intérieur d'une couche donnée, cependant la notion d'analyse multicouche 'quantitative' est à manier avec précaution.

- Il n'est pas possible de discriminer pour un même élément la contribution de telle ou telle couche.

Si un élément est présent dans différentes couches, le logiciel donne la concentration calculée comme si tout le signal venait de chaque couche. Dans de tels cas, l'estimation des concentrations et des épaisseurs est uniquement basée sur la simulation du spectre de la matrice. Il ne sera donc pas possible d'estimer les épaisseurs respectives de la couche de carnation et de celle d'impression puisqu'elles sont toutes les deux majoritairement composées de blanc de plomb.

V.3.3.b Résultats

V.3.3.b.1 Standards et panneau modèle

Les résultats obtenus pour différentes épaisseurs de couches organiques déposées sur une couche infinie de plomb sont présentés et comparés aux valeurs théoriques (Figure 85). Pour des épaisseurs inférieures à 10 μm , une erreur maximale de 13 % est obtenue sur les épaisseurs estimées ; l'erreur absolue ne dépasse pas 1 μm . Pour des épaisseurs supérieures à 10 μm , l'erreur relative est inférieure à 10 %.

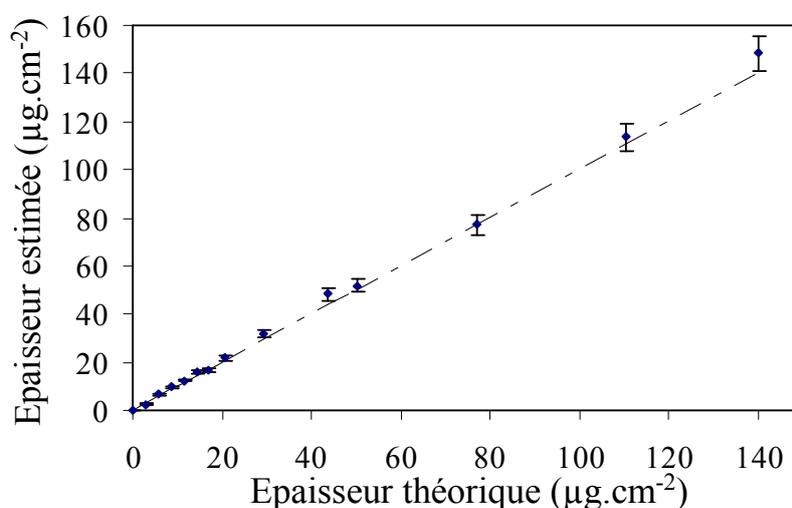


Figure 85 : Comparaison des épaisseurs estimées et des épaisseurs théoriques des films de polymères déposés sur une plaque épaisse de plomb.

De la même façon, l'épaisseur des feuilles de polymère déposées sur le blanc de plomb du panneau modèle sont estimées avec une erreur relative maximale de 10 %.

Il serait intéressant, toujours dans le but de valider notre approche, de disposer de feuilles de polymères auxquelles aurait été incorporée une faible concentration d'éléments inorganiques, afin de modéliser un glacis. Ce type de matériaux (polymère contenant du zinc et de la silice) a été récemment réalisé afin de valider une procédure d'analyse quantitative par fluorescence X en géométrie confocale [Schaumann, 2009; Mantouvalou, 2008] ou traditionnelle [Nakano, 2003].

Nous avons ensuite analysé quatre zones du panneau correspondant à la superposition de :

- glacis, comprenant de l'oxyde de manganèse.
- déposés sur une couche de blanc de plomb coloré par du vermillon.

La zone 1 correspond à l'application d'une couche de glacis sur le blanc de plomb coloré, la zone 2 à deux couches et ainsi de suite. De la zone 1 à 4 on a donc une augmentation de l'épaisseur de glacis.

Des prélèvements réalisés dans les mêmes zones ont été observés par microscopie électronique. Les épaisseurs estimées par traitement des spectres de fluorescence X sont comparées aux épaisseurs observées sur les prélèvements (Tableau 22) : celles-ci sont toutes comprises dans l'intervalle des épaisseurs observées au MEB.

L'étude d'échantillons de peintures au chapitre précédent a montré l'hétérogénéité de certaines couches et les variations d'épaisseurs ; cela est encore plus vrai dans le cas de ce panneau, réalisé en un temps limité, relativement court. Les observations au MEB donnent accès aux épaisseurs locales des couches, tandis que la fluorescence X fournit une estimation de l'épaisseur moyennée sur la taille du faisceau.

Tableau 22: Résultats obtenus sur le panneau 'test'. Les épaisseurs indiquées sont en μm .

	Couche de blanc de plomb			Glacis		
	Epaisseurs observées MEB	Epaisseurs estimées fluorescence X	Concentration Hg (%)	Epaisseurs observées MEB	Epaisseurs estimées fluorescence X	Concentration Mn (%)
Zone 1	20-40	30	1,5	?	4	5,0
Zone 2	35-50	50	1,4	11	11	4,2
Zone 3	35-60	45	1,5	9- 37	16	4,2
Zone 4	40-60	42	1,4	25- 60	40	2,8

Les concentrations, exprimées en pourcentage massiques, ont été estimées par fluorescence X.

Les concentrations en fer et en mercure calculées sont aussi indiquées. La concentration en mercure semble relativement constante : il s'agit d'une même peinture appliquée sur une large surface. En ce qui concerne le glacis, la restauratrice nous a précisé quelques problèmes de réalisations : l'oxyde de manganèse utilisé, non suffisamment broyé, n'est pas un pigment pour peindre. Ce dernier n'est pas réparti de façon homogène dans les couches de glacis, et se trouve souvent concentré en grains, comme on peut le voir sur la Figure 86.

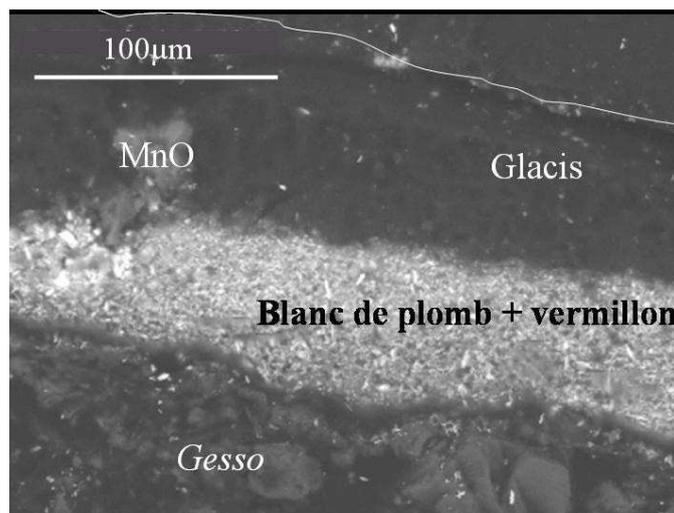


Figure 86 : Observation MEB-BSE d'une coupe prélevée sur la zone 4 du panneau test (comportant la plus grande épaisseur de glacis).

V.3.3.b.2 Exemple d'application à la peinture : œuvre de Marco d'Oggiono

Une première illustration est réalisée sur un panneau de Marco d'Oggiono (XV-XVIe siècles, contemporain de Léonard de Vinci), '*Sainte Famille avec Sainte Elisabeth, Saint Joachim, et le petit Saint Jean*'. Plusieurs points sont analysés sur les différents visages : un point clair et un sombre sur le visage des deux Enfants, et une ligne, d'une zone claire vers une zone sombre sur les visages de la Vierge et de Saint Joseph (Figure 87).

L'estimation de l'épaisseur de vernis est facilement réalisée par traitement des spectres ; on obtient des valeurs comprises entre 23 et 34 μm , suivant les zones analysées.



Figure 87 : ‘Sainte Famille avec Sainte Elisabeth, Saint Joachim, et le petit Saint Jean’, Marco d'Oggiono (a), détail des points analysés (b).

Un modèle simple de stratigraphie peut être défini (Figure 88) d’après les observations précédentes des prélèvements :

Vernis $d = 1\text{g/cm}^3$
Couche picturale + Impression Blanc de plomb 80 %, huile 20 % $d = 3\text{g/cm}^3$
Préparation (CaSO_4 + colle de peau)
Support

Figure 88 : Modèle simple considéré pour le traitement des spectres de fluorescence X chez Marco d'Oggiono.

La couche de préparation et le support ne sont pas pris en compte dans la modélisation : ils n’influent pas sur la détermination des épaisseurs de blanc de plomb ni de vernis qui nous intéressent ici.

Nous nous intéressons uniquement aux couches de blanc de plomb et de vernis. Les hypothèses posées sont donc :

- la densité du vernis ($d = 1\text{ g.cm}^{-3}$),
- la composition et la densité de la couche de peinture au blanc de plomb (PbCO_3 80 % et huile 20 %, $d = 3\text{ g.cm}^{-3}$).

Nous reviendrons plus tard sur la validité de ces hypothèses : nous cherchons uniquement ici à montrer les informations accessibles par ce type d'analyse.

Tableau 23 : Résultats obtenus sur le panneau de Marco d'Oggiono. méthode des paramètres fondamentaux (flux : $2.4 \cdot 10^8$ photon.s⁻¹, temps : 600sec).

	Vierge	Saint Joseph	Jésus	Saint Jean
Nombre de points analysés	9	8	2	2
Épaisseur de vernis (µm)	28 – 34	25 – 32	25 – 34	23 – 29
Épaisseur de blanc de plomb (µm)	25 → 16	25 → 20	35 → 24	42 → 20
C (Fe) en % (dans le blanc de plomb)	0,6 → 1,7	0,5 → 1,1	0,5 → 1	0,4 → 1,2

Les flèches utilisées indiquent une évolution des zones claires vers les zones sombres : l'épaisseur de blanc de plomb augmente tandis que la concentration en fer diminue dans les zones plus sombres.

Les épaisseurs de ces deux couches sont facilement estimées et on obtient les concentrations globales des autres éléments présents (Tableau 23).

- Le fer varie de 0,5 à 1,7 % suivant la zone analysée. Cette teneur croît dans les zones d'ombre et est plus faible dans les zones lumineuses. Cependant, on n'observe pas de variations d'épaisseurs des couches organiques dans les zones d'ombres, ce qui indique qu'une technique en glacis n'est pas utilisée.
- Le mercure, provenant du vermillon, n'est pas lié aux effets d'ombre mais à la coloration rouge des visages.

Concernant les hypothèses posées, il est important de souligner qu'il existe une certaine incertitude liée à la composition. Les couches de blanc de plomb ont été définies avec une teneur de 80 % de pigment PbCO₃ (la proportion d'hydrocérusite n'influe pas sur les résultats). Cette teneur peut varier de 70 à 90 % (valeurs supérieures obtenues sur des grains, dans le cas du PIXE/BS dont le faisceau a un diamètre autour de 20 µm). A titre d'exemple, on obtient pour une couche de blanc de plomb les épaisseurs suivantes en fonction de l'hypothèse faite sur sa composition :

- 25 µm, pour une teneur en pigment de 80 % (densité = 3 g.cm⁻³)
- 19 µm pour une teneur en pigment de 70 %, (densité = 2,3 g.cm⁻³)
- et 34 µm pour une teneur en pigment de 90 %, (densité = 4.1 g.cm⁻³).

L'incertitude liée à la composition est donc assez importante, elle est cependant du même ordre de grandeur que les inhomogénéités de la couche. On gardera donc à l'esprit que l'estimation de l'épaisseur de la couche de blanc de plomb permet d'obtenir un ordre de grandeur mais ne fournit pas d'indication absolue de celle-ci.

Malgré cette limitation, on voit qu'un modèle simple nous permet de déduire aisément des indications sur la technique de l'artiste.

En conclusion, l'utilisation du logiciel PyMca permet une analyse quantitative fiable par fluorescence des rayons X (proche de la précision du PIXE dans certains cas) et un traitement multicouche des objets analysés. L'analyse multicouche implique de connaître soit l'épaisseur soit la composition des couches. Dans notre cas, une connaissance approfondie de la technique de l'époque (permise par l'étude des recettes dans les chapitres précédents) nous permet de poser des hypothèses quant à la composition des couches afin d'en estimer les épaisseurs. Les analyses par fluorescence X étant non destructives et pouvant être faites *in-situ*, nous avons pu utiliser ce type de procédure sur les œuvres de Léonard de Vinci exposées au Louvre. Nous avons ainsi accès à un certain nombre d'informations sur la nature et l'épaisseur des couches présentes (et en particulier les glacis), qui participent à la réalisation du *sfumato*.

Chapitre VI

Analyse des œuvres de Léonard de Vinci par fluorescence X

Résumé

Nous avons pu analyser par fluorescence des rayons X l'ensemble des œuvres de Léonard de Vinci exposées au Louvre, ainsi que celle de plusieurs de ses contemporains, en nous intéressant plus particulièrement à la réalisation des ombres des visages. Treize visages ont ainsi été étudiés. Les spectres de fluorescence X obtenus ont été traités suivant la procédure multicouche présentée au chapitre précédent. Par une modélisation de la stratigraphie de la peinture, il est possible d'obtenir des informations sur la composition et l'épaisseur des couches. Les hypothèses sont posées grâce à l'étude, précédemment développée (chapitre II à IV) des recettes de la Renaissance.

Dans les œuvres les plus tardives, '*Sainte Anne la Vierge et l'Enfant*', '*la Joconde*' et le '*Saint Jean-Baptiste*', l'utilisation de glacis plus épais dans les zones sombres est nettement mise en évidence et s'accompagne d'une modulation de l'épaisseur des couches de blanc de plomb. Léonard de Vinci joue à la fois sur la composition du glacis, plus ou moins concentré en pigment, et sur l'épaisseur des couches pour rendre compte de l'ombre et la lumière. Les œuvres de ses contemporains, comme ses œuvres de jeunesse (la '*Dame de la cour de Milan*', par exemple), semblent au contraire ne pas présenter de glacis. Seul Raphaël, parmi les peintres étudiés a su reprendre et adapter sa technique.

La fluorescence des rayons X peut apporter des informations sur la stratigraphie des peintures étudiées, à partir d'une modélisation de la nature et la composition des couches. Les œuvres de Léonard de Vinci présentes au Louvre ont été analysées par cette technique, en nous intéressant au modelé des ombres du visage.

Nous détaillerons tout d'abord la démarche et les hypothèses utilisées dans le cas du visage de l'Enfant sur le tableau '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*', sur lequel nous avons obtenu les résultats les plus lisibles. Nous présenterons ensuite les autres résultats obtenus, et nous discuterons des incertitudes qui persistent dans certains cas. Les œuvres étudiées ont été présentées au chapitre I, leur contexte historique et leur possible datation.

Nous récapitulons en fin de chapitre l'ensemble des résultats obtenus afin de permettre leur comparaison. Nous pourrions alors repérer les évolutions principales dans la technique de Léonard, ainsi que les particularités qui vont caractériser chaque œuvre.

VI.1 Choix des zones d'analyses et conditions expérimentales

Afin d'étudier le modelé des ombres par fluorescence X, nous avons analysé une série de points le long d'une ligne sur chacun des visages, d'une zone claire vers une zone plus sombre. Pour obtenir des résultats cohérents, il est indispensable de se positionner sur des zones originales ne présentant aucun repeint ni restauration antérieure. La zone d'analyse est donc choisie après observation de l'imagerie scientifique : l'analyse conjointe de la radiographie et de l'émissiographie permet de dresser une cartographie des lacunes profondes et des repeints. Ces données peuvent ensuite être confrontées à celle de la photographie par fluorescence UV.

Nous donnons au paragraphe suivant quelques clés de compréhension des techniques que nous avons le plus utilisées dans le cadre de cette étude et qui nous ont permis de sélectionner une zone d'analyse et parfois de mieux comprendre, ou de valider certains résultats.

VI.1.1 Note sur l'imagerie scientifique

Un dossier d'imagerie scientifique est systématiquement réalisé lors de l'étude d'une œuvre au laboratoire, et complète son observation à l'œil nu et sous loupe binoculaire. Ce dossier comprend des images photographiques (en lumière naturelle, rasante, infrarouge, ou de fluorescence d'ultraviolets ...) ou radiographiques (radiographie, stratiradiographie, et émissiographie).

La radiographie permet d'obtenir une image de toute l'épaisseur de l'objet par transmission des rayons X [Mohen, 2006]. Les rayons X ont en effet la propriété de noircir une émulsion photographique de manière proportionnelle à leur énergie. En irradiant un objet par un faisceau de rayons X et en plaçant un film derrière celui-ci, on enregistre en chaque point l'atténuation du rayonnement, sous la forme d'une image dans une gamme de gris. Si l'atténuation est très forte en un point de l'objet, le nombre de photons transmis est faible et ne noircira que faiblement l'émulsion radiographique. Ainsi les zones les plus claires correspondent aux zones les plus absorbantes. L'image radiographique donne des indications sur toutes les couches traversées, depuis le support (y compris sur la face cachée du support) jusqu'aux couches colorées.

L'émissiographie est aussi une technique d'imagerie X qui consiste à enregistrer non pas la transmission du faisceau incident mais les électrons secondaires émis par la couche superficielle de l'objet donné. Cette émission d'électrons est enregistrée sur l'émulsion d'un film monocouche placé au contact strict de la surface à étudier. Plus une zone de la couche superficielle est constituée d'éléments chimiques de numéro atomique élevés, meilleur est le rendement de conversion des photons X en électrons et plus noire sera l'image. On utilise souvent le 'positif' de l'émissiographie dont le contraste est inversé et sera donc similaire à celui obtenu en radiographie : les couches superficielles les plus chargées en pigment de numéro atomique élevé, comme le blanc de plomb, apparaissent en clair. Par rapport à la radiographie, l'émissiographie ne prend en compte que la couche picturale superficielle : on s'affranchit ainsi de l'influence du support et d'un éventuel badigeon sur la face externe (comme celui présent sur le panneau du '*Saint Jean-Baptiste*'). Par contre, l'image obtenue est dépendante de l'épaisseur de vernis : plus celle-ci est importante, plus les contrastes seront atténués. La comparaison de l'émissiographie, en terme d'intensité de contraste, de deux œuvres différentes ne peut se faire que si leur épaisseur de vernis est similaire, et si les conditions expérimentales de réalisation sont les mêmes.

La photographie de fluorescence d'ultraviolets utilise, comme son nom l'indique, les propriétés de fluorescence dans le domaine visible de certains matériaux (majorité des vernis et certains pigments) suite à une excitation dans le domaine ultraviolet. Les repeints relativement récents posés sur le vernis apparaissent sous forme de taches plus sombres contrastant avec la fluorescence du vernis (les repeints les plus anciens s'estompent peu à peu). Cette technique permet de juger de l'état de conservation de l'œuvre en surface, d'évaluer l'homogénéité des vernis, de localiser des restaurations en surface...

Enfin, les photographies infrarouge basée sur l'absorption différenciée du rayonnement par les pigments, fait apparaître une partie du travail préparatoire ainsi que certains repeints. On distingue la photographie infrarouge, la réflectographie infrarouge (utilisant un système de détection permettant de traverser les couleurs plus opaques) et la photographie dite 'infrarouge fausses couleurs' (obtenue en superposant la photographie en lumière directe, en couleurs, et la photographie infrarouge).

Ces techniques nous apportent donc des informations précieuses mais elles doivent être interprétées avec précaution. Nous avons déjà signalé par exemple l'influence de l'épaisseur du vernis en émissiographie qui pourrait amener à des conclusions erronées. De même, des taches qui apparaissent en sombre sous UV peuvent signaler aussi bien des repeints que des dévernissages ponctuels. La comparaison entre différentes images obtenues peut permettre de lever certaines ambiguïtés.

Pour une description plus complète de l'ensemble des techniques d'imagerie, on pourra se reporter à l'ouvrage [Mohen, 2006] qui présentent toutes les études réalisées sur '*La Joconde*' en 2004 par le laboratoire du C2RMF. Les dossiers d'imagerie de presque toutes les œuvres de Léonard de Vinci présentes au Louvre ont pu être mis à jour pendant la période de cette thèse, soit dans les salles du Louvre, soit au laboratoire lors d'un séjour plus prolongé, dans le cas de '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*' (3 semaines), de '*Saint Jean-Baptiste*' (2 semaines), et de '*l'Annonciation*' (2 semaines). La '*Belle Ferronnière*' avait fait l'objet d'une campagne d'étude en 2006 et la '*Vierge aux Rochers*' en 2002. Le '*Bacchus*' dont l'attribution est encore incertaine fera l'objet d'une étude en Septembre 2009.

VI.1.2 Conditions Expérimentales

VI.1.2.a Montage et paramètres d'acquisition

Nous avons décrit au chapitre précédent le montage expérimental utilisé. Des verniers permettent de contrôler les déplacements horizontaux et verticaux : nous avons effectué des analyses le long d'une ligne sur les visages, d'une zone claire vers une zone plus sombre, par pas de 2, 3 ou 5 mm suivant la taille du visage. L'acquisition de chaque point a été réalisé avec et sans ajout d'un filtre d'aluminium de 250 μm d'épaisseur, dont nous expliquons l'utilité au paragraphe suivant.

Toutes les expériences ont été réalisées à 95 μA et 35 keV, intensité et tension pour lesquelles aucun dommage de l'œuvre ne survient. L'acquisition des points a lieu pendant 5 min (deuxième série d'expériences sur le '*Saint Jean-Baptiste*' et étude du '*Bacchus*') ou 10 min

(pour les autres œuvres), temps relativement long pour une expérience de fluorescence, qui nous permet d'avoir une bonne statistique permettant une meilleure déconvolution des pics et de détecter des éléments présents en faible quantité.

L'analyse des œuvres a été réalisée au Louvre dans la salle des Etats (salle d'exposition de 'La Joconde') certains mardis (jour de fermeture du musée), sauf dans le cas de 'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant' et de 'l'Annonciation', étudiées au laboratoire.

Notre appareil de fluorescence X a été monté sur un support photographique plus encombrant mais aussi plus maniable et plus stable. Nous recherchions en effet ces qualités tant à cause de l'importance de ces œuvres, que des conditions d'analyse parfois délicates car perturbées par la présence d'un certain nombre de personnes. Le plancher du Louvre n'étant pas parfaitement stable, le mouvement d'une personne à proximité pourrait modifier nos réglages (alignement du faisceau avec le détecteur).

VI.1.2.b Utilisation d'un filtre d'aluminium

Nous avons vu précédemment que le traitement multicouche des spectres, et en particulier l'estimation de l'épaisseur des couches organiques superficielles, est basée sur la mesure des rapports d'absorption des raies L et M du plomb. Une bonne simulation du massif des raies M du plomb (autour de 2,35 keV) est donc nécessaire. Or celle-ci doit être déconvoluée des signaux provenant du soufre (à 2,31 keV) et du chlore, légèrement décalés (à 2,61 keV). On peut s'affranchir de ces éléments en plaçant un filtre d'aluminium de 250 μm d'épaisseur en sortie du tube, qui supprime les basses énergies du faisceau incident. La transmission du faisceau à travers 3 cm d'air (conditions usuelles d'analyse) ou 250 μm d'aluminium est indiquée sur la Figure 89a. L'absorption par l'air atténue fortement les raies des éléments légers (elle est supérieure à 50 % pour les éléments d'énergie inférieure à 3 keV environ) d'où la nécessité de la prendre en compte dans les calculs de concentration. Dans le cas de l'absorption par un filtre d'aluminium, la transmission des rayons X est nulle jusqu'à environ 6 keV.

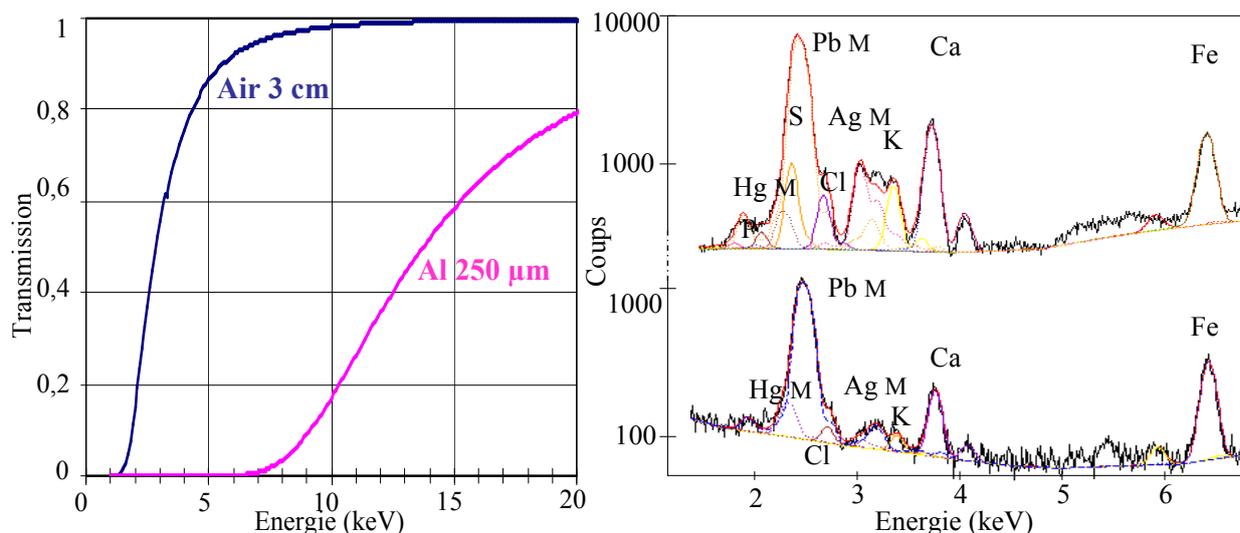


Figure 89 : a) Transmission de 3 cm d'air ($d = 0,0012 \text{ g.cm}^{-3}$), en bleu et 250 μm d'aluminium, en rose, simulation réalisée par PyMca, b) Spectres de fluorescence X obtenus avec et sans filtre d'aluminium, sur la carnation de l'Enfant dans 'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant', avec, pour chacun, la déconvolution des éléments effectuée par PyMca.

Les spectres de fluorescence X obtenus sur un même point d'analyse avec et sans filtre d'aluminium sont représentés sur la Figure 89b. L'utilisation du filtre d'aluminium permet de diminuer l'excitation du soufre et du chlore ; les raies M du plomb proviennent uniquement de la cascade des raies L. On désigne par 'cascade' le phénomène suivant : l'émission d'une raie L, liée à une transition d'un niveau M vers L, entraîne la formation d'une lacune électronique sur la couche M. Cette lacune peut ensuite être à l'origine d'une émission de fluorescence d'une raie M.

Le spectre réalisé en présence d'aluminium permet de confirmer, ou, si nécessaire, de préciser la modélisation obtenue par le traitement du spectre réalisé sans filtre.

La cascade des raies L entre dans la modélisation faite par PyMca avec une erreur systématique dans le cas du plomb d'environ 40 %. Cette erreur systématique ne perturbe pas nos mesures puisque nous la prenons en compte lors du traitement des spectres. Il faudrait, pour affiner la modélisation et réduire cette erreur systématique, préciser les constantes caractéristiques (sections efficaces d'ionisation, rendement de fluorescence, probabilités de transition Coster-Kronig...) qui régissent ce phénomène de cascade. Des expériences menées au synchrotron, sur un faisceau monochromatique, le permettraient sans doute.

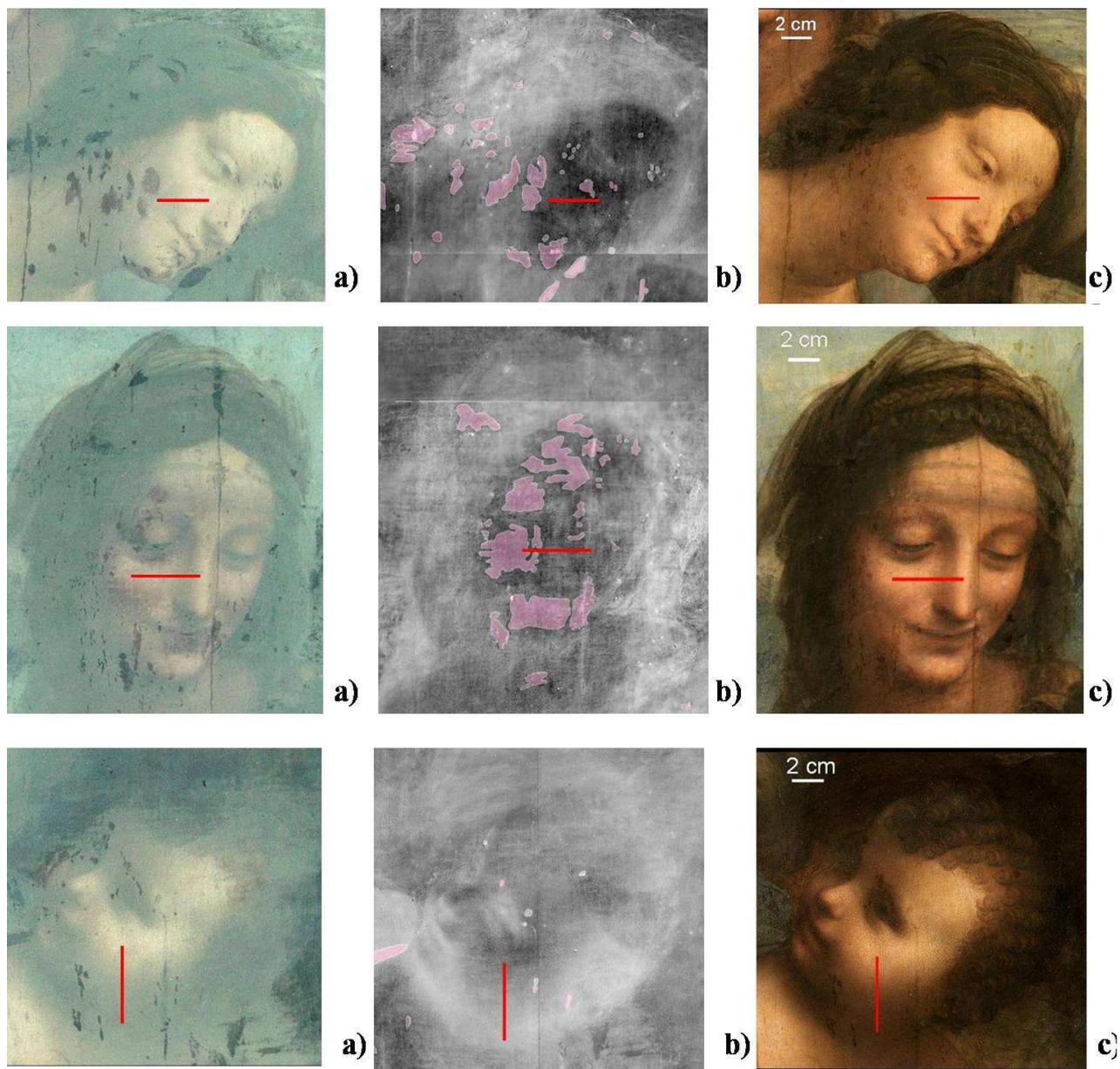


Figure 90 : Visages dans 'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant' a) Photographie par fluorescence UV b) Emissiographie c) Photographie en lumière directe. En haut : visage de la Vierge ; au milieu : visage de Sainte Anne et en bas : visage de l'Enfant.

VI.2 Exemple détaillé : 'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant'

VI.2.1 Zones analysées

La Figure 90 présente pour chacun des visages les images de fluorescence UV et l'émissiographie. Les zones de repeints ou lacunaires sont indiquées sur celles-ci par des zones colorées. La ligne analysée pour chacun de ces visages est indiquée sur la photographie

en lumière naturelle, en c). D'autres points ont aussi été analysés et ne sont pas mentionnés dans un souci de lisibilité.

Le visage de l'Enfant est celui qui présente le moins d'altérations et d'interventions. Le visage de Sainte Anne est le siège d'interventions relativement étendues dont certaines, visibles sur l'émissiographie ne le sont plus sur la photographie UV. Le visage de la Vierge est également altéré par des repeints, mais qui sont relativement identiques en émissiographie et en UV. Les lignes analysées mesurent entre 4 et 5 cm.

VI.2.2 Visage de l'Enfant

VI.2.2.a Évolution des éléments

17 points sont analysés sur le visage de l'Enfant (Figure 91a). D'un point de vue qualitatif, on retrouve les éléments caractéristiques des pigments utilisés à cette époque pour les carnations. Nous allons les détailler en considérant leur évolution le long du visage, et particulièrement dans l'ombre du cou. Cette évolution nous révèle certains aspects particuliers du travail de l'artiste.

Le fer, le calcium et le plomb

Le fer et le calcium présentent une évolution assez régulière, augmentant vers les zones d'ombre. Le potassium présent en plus faible quantité, ainsi que le manganèse (à l'état de traces : environ quarante fois moins que de fer) suivent une évolution similaire, non indiquée ici. Ces éléments sont donc probablement présents dans les pigments utilisés par l'artiste pour rendre compte des ombres. Il peut s'agir de terres associées à du noir d'os. La teneur en manganèse étant faible, on pense plutôt à une terre de Sienne (une terre de Sienne naturelle contient 40 à 50 % d'oxydes de fer et jusqu'à 1,5 % d'oxydes de manganèse, voir Annexe 1).

L'augmentation de la teneur des différents éléments peut indiquer soit une augmentation de la concentration pigmentaire de la couche soit l'augmentation de son épaisseur avec une concentration pigmentaire constante. Ces deux possibilités peuvent être discriminées en considérant l'absorption de la raie M du plomb (la raie L, moins énergétique est moins soumise à l'absorption).

Dans le cas d'une augmentation de la concentration pigmentaire avec une épaisseur constante, l'absorption par la couche de glacis de la raie M du plomb (provenant de la couche sous jacente) serait relativement constante. Or la raie M du plomb diminue le long de la ligne analysée tandis que la raie L est globalement constante. Ceci indique une augmentation de

l'absorption par les couches organiques superficielles et donc l'augmentation de leur épaisseur. La faible diminution de la raie L du plomb suggère une légère diminution de l'épaisseur des couches contenant du blanc de plomb vers les zones d'ombres.

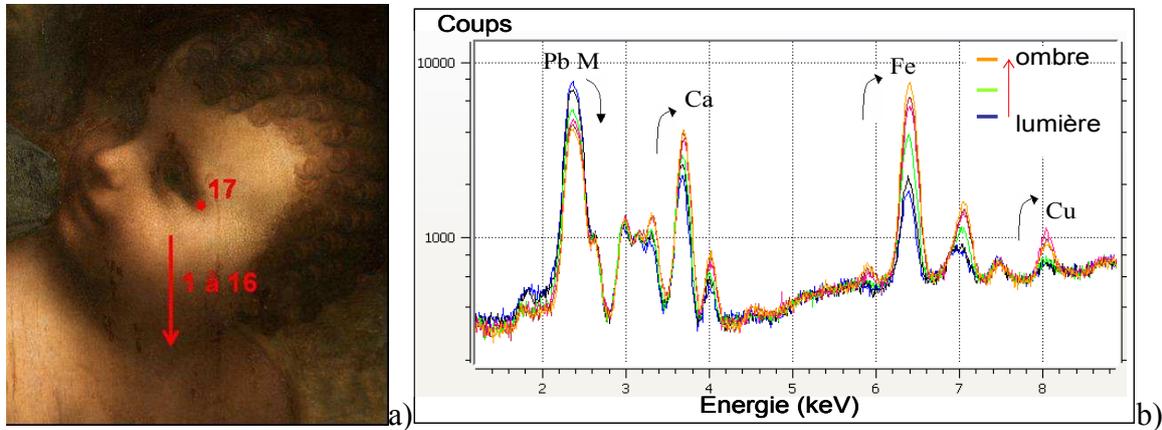


Figure 91 : a) points analysés sur le visage de l'Enfant par fluorescence X. b) superposition des spectres de fluorescence de la zone lumineuse (point 1), spectre bleu, vers la zone sombre (point 16), spectre orange.

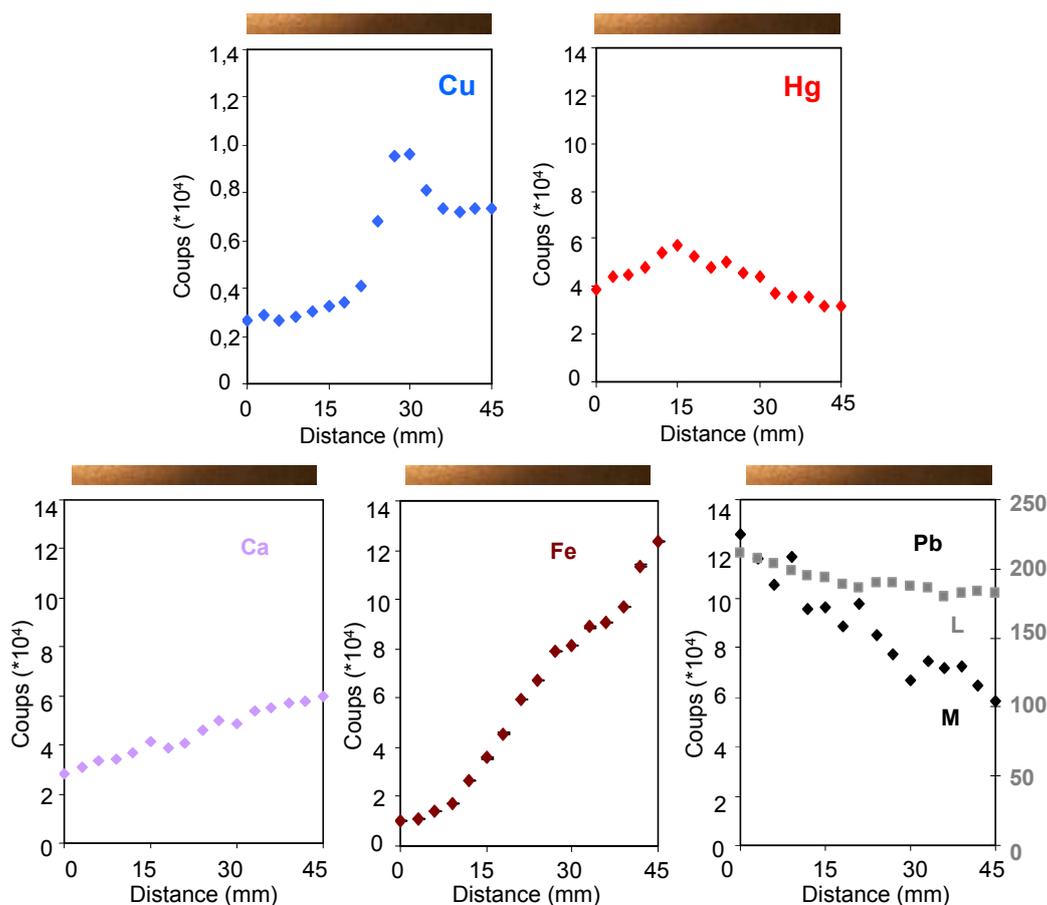


Figure 92 : Evolution des aires des pics de fluorescence X du cuivre (en bleu), du mercure (en rouge), du fer (en marron), du calcium (en violet) et du plomb (raie L en gris, raie M en noir). On suit l'évolution du point 1 (distance = 0), au point 16 (distance = 48 mm) ; une échelle de couleur est indiquée au dessus de chaque graphe.

Le modelé des ombres serait donc obtenu par un glacis d'épaisseur croissante contenant des pigments sombres de terres, probablement de Sienne, et de noir d'os. Il est aussi possible qu'un modelé en sous-couches contribue à l'augmentation des teneurs en fer, calcium, potassium...

Une modulation de l'épaisseur de la couche de blanc de plomb accompagnerait cette technique en glacis. L'étude plus quantitative réalisée à partir d'un traitement multicouche par PyMca confirme et complète ces interprétations.

Le mercure

L'évolution du mercure, présent dans le vermillon est à relier à la coloration rose plus ou moins prononcée de la joue. Le vermillon (HgS) est en effet utilisé mélangé au blanc de plomb pour obtenir la coloration des carnations. Cette coloration rose serait plus prononcée vers le bas de la joue de l'Enfant, pour laquelle on atteint un maximum du mercure. Il est cependant difficile à l'œil de constater cette évolution masquée en partie par les effets d'ombre. Le jaunissement du vernis altère aussi cette perception de la couleur.

Le cuivre

La présence et l'évolution du cuivre est plus difficile à interpréter. On peut émettre différentes hypothèses quant à la nature et à la motivation de cet ajout :

- Il peut s'agir d'un ajout de cuivre comme siccatif.

En effet, le cuivre (généralement sous forme de vert-de-gris), est couramment utilisé à l'époque dans ce but, comme le témoigne le conseil suivant donnée au chapitre CLI dans le livre de l'art de Cennino Cennini (XVe siècle) : « *Pour faire un mordant qui est excellent sur mur sur panneau, sur verre, sur fer et partout : Tu prendras ton huile cuite au feu ou au soleil, (...); broie avec cette huile un peu de blanc et de vert-de-gris.* ».

Cependant, cette utilisation comme siccatif impliquerait à priori la présence de cuivre sur l'ensemble de l'œuvre et serait particulièrement visible sur les différents visages, dans les zones d'ombre. Or, le cuivre est présent en quantité non négligeable uniquement sur ce visage. Les visages de la Vierge et de Sainte Anne ne présentent pas de cuivre. Cette hypothèse est donc peu probable (à moins d'un changement technique en cours de réalisation, ce qui est toujours possible).

- Il peut s'agir de l'ajout d'un pigment bleu ou d'un pigment vert.

La nature exacte du composé ne nous est pas connue. Aucun grain d'azurite n'a été visible sous loupe binoculaire dans l'ombre du cou de l'Enfant. Il s'agirait donc plutôt d'un autre

pigment au cuivre, du vert-de-gris par exemple, plus finement broyé dans les couches picturales. On peut penser que ce pigment a été ajouté pour :

(1) colorer la carnation de l'Enfant ;

Dans le cas de 'la Joconde', ce type d'effet coloré a sans doute été utilisé : Vasari décrit qu'« *au creux de la gorge, le spectateur attentif, saisissait le battement des veines* ». Ici, mêlé à l'ombre, le cuivre permettrait de donner une coloration particulière à la carnation de l'Enfant, rendant compte de la minceur de sa peau à travers laquelle on verrait transparaître ses veines.

(2) créer un reflet coloré ;

Léonard conseille à de nombreuses reprises dans son Traité l'importance de mêler aux ombres la couleur des objets environnants : « *Toutes les parties de la surface qui entourent un corps prennent plus ou moins la couleur des choses qu'elles regardent.* » Il pourrait s'agir du reflet de la robe de la Vierge mais cette hypothèse est peu convaincante étant donnée l'orientation du visage de l'Enfant.

L'interprétation de cette teneur en cuivre, maximale au début du cou de l'Enfant, reste encore à l'état d'hypothèse.

VI.2.2.b Traitement des données

VI.2.2.b.1 Modélisation des couches

L'ensemble des spectres de fluorescence X réalisés est ensuite traité à l'aide du logiciel PyMca. Nous suivons la procédure décrite au chapitre précédent, en définissant chaque couche traversée par les rayons X.

Tableau 24 : Paramètres utilisés pour la simulation des spectres du visage de l'Enfant.

	Valeurs imposées			Valeurs variables
	Composition	Densité (g/cm ³)	Epaisseur (µm)	
Vernis	Organique Pb 0 %	1		Teneur en S et Cl, Epaisseur
Glacis	Organique Pb 5 %	1,05		Epaisseur, Composition en inorganiques (Fe, Ca...)
Vermillon	Huile 20 % + HgS 80 %	3,2		Epaisseur
Carnation	Huile 20 % + PbCO ₃ 80 %	3	9	Composition en Hg, Fe, Ca
Impression	Huile 20 % + PbCO ₃ 80 %	3		Epaisseur

La simulation nous permet de connaître les valeurs variables, ajustées par itérations successives. Les points sans glacis sont traités dans un premier temps, puis on considère fixe l'épaisseur de vernis pour traiter le premier point avec glacis. Pour chaque couche, la composition globale et la densité sont précisées; les épaisseurs sont ensuite ajustées par comparaison des spectres théoriques et expérimentaux. Nous indiquons ci-dessus le modèle utilisé et les valeurs variables pour les couches considérées (Tableau 24). Nous allons développer ces différentes hypothèses.

Nous commençons le traitement des spectres par les points analysés dans la zone la plus lumineuse, qui ne présentent à priori pas de glacis (teneur en fer constante, et pas ou peu de variation de la raie M du plomb). Pour les points analysés sur le visage de l'Enfant, seuls les deux premiers points peuvent être considérés sans glacis. On définit pour ces points les couches suivantes :

Couche de blanc de plomb

Celle-ci est définie par un mélange d'huile 20 %, et de blanc de plomb 80 %. Le même type d'incertitude, vu à la fin du chapitre précédent, sur la composition et donc la densité de la couche est alors à considérer.

Couche de carnation

On définit séparément une couche de composition proche de la couche d'impression mais comprenant des éléments colorés. En effet ces éléments peuvent jouer un rôle sur l'absorption des raies M du plomb : il est donc préférable de modéliser séparément les couches d'impression et de carnation. Cependant on ne peut réellement estimer l'épaisseur de ces deux couches de façon indépendante. L'intensité de la raie L du plomb donne une information sur l'épaisseur totale des couches à base de blanc de plomb. On présentera comme résultat les couches d'impression et de carnation ensemble.

La teneur en blanc de plomb est définie là encore à 80 %. Etant donné les taux de prise d'huile du blanc de plomb (8 %) et celui du vermillon (12 à 30 %) et des terres (de 25 à 70 %), il est possible que cette teneur soit sous estimée dans le cas de la couche d'impression et surestimée dans le cas de la couche de carnation. Il s'agit cependant d'une valeur moyenne qui a d'ailleurs été observée sur les coupes de peinture au chapitre IV.

En pratique, on fixe l'épaisseur et la composition de cette couche à partir des points présentant peu de vermillon. Dans le cas du visage de l'Enfant, l'épaisseur de cette couche est

prise à 9 μm et sa composition est : Hg 1,7 %, Fe 0,6 %, Ca 3 %, et K 1,6 %. Une terre de Sienne seule ne permet pas d'expliquer les teneurs en potassium et calcium des couches de carnations et de glacis (voir composition en annexe 1). Ces éléments peuvent provenir d'un ajout de carbonate de calcium ou d'un pigment de blanc ou noir d'os (apatite de l'os : $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$).

Les variations des teneurs en fer et en calcium sont ensuite prises en compte par l'ajout du glacis à la modélisation. Les variations de vermillon sont dues soit à un ajout de ce pigment dans la couche de carnation soit à un ajout local d'une peinture au vermillon, déposé sur cette couche. On choisira dans notre modélisation de garder la couche de carnation de composition constante et d'y superposer une très fine couche supplémentaire de vermillon dans les zones présentant une teneur plus importante en mercure, pour rendre compte de la variation de coloration de la carnation. Cette couche est définie comme suit :

Couche de vermillon

On considère une peinture contenant 80 % de vermillon et 20 % d'huile : le taux de prise d'huile du vermillon varie de 12 à 30 %. La densité correspondante est de $3,2 \text{ g.cm}^{-3}$.

Cette couche reste du domaine de l'hypothèse et, comme la couche de carnation, nous permet uniquement d'affiner notre modèle. Trop fine, elle ne sera pas visible sur la stratigraphie des couches obtenue (Figure 96).

Vernis

La densité du vernis est prise à 1 g.cm^{-3} en moyenne (nous reviendrons sur cette approximation au paragraphe suivant). Sa composition est essentiellement organique, définie par ' $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_1$ ' (modèle, d'après la formule des triterpènes vue au chapitre II); à plus de 99 %. On ajoute à cette définition, du soufre, entre 0,2 et 0,5 %, et du chlore, autour de 0,1 %. D'après la littérature [Bohlen, 2007] et nos propres analyses de résines effectuées par PIXE, ces éléments sont en effet couramment présents dans les vernis, en faible quantité. Or les signaux provenant du soufre et du chlore se superposent au massif des raies M du plomb, dont la déconvolution est cruciale lors du traitement de nos spectres : il est donc nécessaire de les prendre en compte. La forme du massif autour de 2,3 keV n'est d'ailleurs pas correctement simulée si ces éléments sont négligés. La définition appropriée de la teneur en soufre peut être modifiée pour obtenir une meilleure simulation.

Remarque sur les sources d'incertitude

Deux sources d'erreur sont à prendre en compte dans cette modélisation :

- la teneur en plomb dans le vernis ;

Nous considérons que cette teneur est négligeable. On détaillera par la suite ce qui nous a amené à poser cette hypothèse, et comment les variations de quantité de plomb dans le vernis peuvent influencer les résultats.

- la densité estimée du vernis.

Cette source d'incertitude se retrouve pour chaque couche considérée. Au chapitre précédent, nous avons souligné l'une des limites de notre traitement multicouche : il n'est pas possible d'obtenir des informations indépendantes sur la composition et l'épaisseur d'une couche puisque l'intensité de fluorescence nous permet d'accéder au produit de la densité par l'épaisseur. Il faut donc formuler des hypothèses sur la composition et la densité de la couche. Un calcul simple nous permet ensuite de passer d'une hypothèse à l'autre : par exemple, pour un vernis de 50 μm d'épaisseur et de densité 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, son épaisseur estimée sera de 45 μm pour une densité de 1,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, et de 55 μm pour une densité de 0,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Cet écart représente 10 % de la valeur réelle, incertitude de nos mesures d'épaisseurs. L'influence de ce paramètre est donc peu importante dans le cas du vernis.

La densité du vernis dépend en effet de sa composition ($d(\text{huile}) = 0,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $d(\text{essence de térébenthine}) = 0,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $d(\text{résine}) \approx 1,07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Des mesures simples de densité de différents vernis liquides essence/huile/mastic donnent des valeurs autour de 0,9 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La densité est cependant difficile à estimer une fois le film sec : l'oxydation de l'huile doit conduire à des densités plus élevées de même que l'évaporation de l'essence qui induit des teneurs plus importantes en résine. On choisit de majorer cette valeur pour prendre en compte le séchage du film ; ce choix de densité est une approximation faite pour d'autres études ([Mantler, 2000], par exemple).

Glacis

On ajoute ensuite à cette modélisation une couche de glacis pour les zones d'ombre.

Après traitement des points sans glacis, on considère fixe l'épaisseur de vernis pour traiter le premier point avec glacis. L'épaisseur du glacis est ajustée par la simulation de la raie M du plomb : on obtient ainsi une première estimation de sa composition. Celle-ci est utilisée comme définition donnée au logiciel et on affine ainsi la modélisation : la composition du glacis présentée dans la partie VI.2.2.b.3 est obtenue par itérations.

Pour les autres points, connaissant la composition du glacis, il est possible de connaître son épaisseur : la teneur de l'ensemble des éléments ou d'un seul est utilisée selon les cas. Puis l'absorption des raies M du plomb, nous donne accès à l'épaisseur organique totale et donc par déduction à l'épaisseur de vernis. La cohérence de l'ensemble des valeurs obtenues (épaisseur de vernis et composition du glacis ne présentant pas de variations trop importantes) nous permet de valider le modèle.

Remarque sur les sources d'incertitude

On retrouve les mêmes sources d'incertitude considérées dans le cas du vernis :

- Il est possible qu'une certaine teneur en plomb soit présente dans les glacis ;

Nous détaillerons cette hypothèse par la suite. Les résultats présentés seront ceux obtenus à partir de la définition d'un glacis contenant 5 % de plomb.

- La densité du glacis est définie dans un premier temps à 1 g.cm^{-3} . On peut ensuite l'ajuster suivant la teneur en éléments inorganiques.

Dans le cas considéré ici, les glacis du visage de l'Enfant, on donnera les résultats pour un glacis de $1,05 \text{ g.cm}^{-3}$. Un calcul rapide nous permet en effet d'estimer la densité du glacis entre 1 et $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ suivant la densité utilisée pour le liant, la teneur en litharge et en pigment. Dans cet intervalle de densité, les variations d'estimation de l'épaisseur sont inférieures à 10 %, de la même façon que pour le vernis.

VI.2.2.b.2 Teneurs en plomb dans le vernis et le glacis

Nous avons vu au chapitre II, qu'il est courant à la Renaissance de rendre les huiles plus siccatives par traitement en présence d'un composé basique de plomb. La présence de plomb dans les glacis ou les vernis est donc possible et peut être une source d'erreur importante lors de notre modélisation.

Détermination des teneurs : cas général

L'influence sur le spectre théorique (et donc sur l'estimation des épaisseurs) de la présence de plomb dans un vernis (ou un glacis) est assez complexe : le plomb provient alors à la fois du vernis et des couches inférieures, carnation et impression. On représente sur la Figure 93 l'évolution de la raie M du plomb en fonction de l'épaisseur de vernis, dans le cas de vernis seuls contenant du plomb et dans le cas d'une couche de blanc de plomb sous un vernis ne contenant pas de plomb.

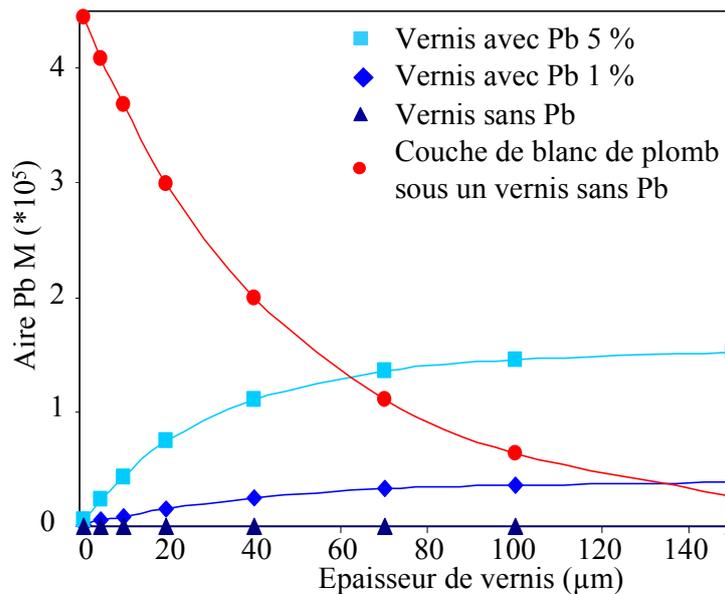


Figure 93 : Aire du massif des raies M du plomb en fonction de l'épaisseur de vernis.

Ainsi, la contribution à la raie M du plomb contenu dans le vernis augmente avec l'épaisseur de vernis ; celle du plomb contenu dans les couches inférieures diminue avec l'épaisseur de vernis, par absorption.

De manière générale, une simulation indique que l'introduction du plomb dans la modélisation de la couche de vernis ou de glacis entraîne l'estimation d'une épaisseur plus importante que celle estimée pour une composition sans plomb. Il est donc nécessaire de définir assez précisément la teneur en plomb des glacis et vernis.

Les données rhéologiques ont montré qu'il est peu probable que Léonard ait obtenu un tel rendu avec une huile contenant plus de 10 % de plomb, ce qui nous permet déjà de restreindre le domaine de composition. Le traitement des spectres de fluorescence nous permet encore d'éliminer certaines compositions : toutes les compositions des glacis et vernis ne nous permettent pas d'obtenir un spectre théorique en adéquation avec le spectre expérimental.

Une première approche nous permet de mettre en évidence certaines compositions de vernis pour lesquelles il n'est possible d'obtenir une modélisation correcte :

Une simulation d'un vernis seul, contenant du plomb, du soufre et du chlore, donne des raies L sous estimées par rapport au spectre réel. Avec une épaisseur importante ou une forte concentration en plomb, on parvient à superposer les raies M théoriques et expérimentales. Dans le cas du visage de l'Enfant, cette superposition est obtenue pour 110 μm d'un vernis contenant 5 % de plomb ou 30 μm d'un vernis en contenant 10 % (Figure 94).

L'ajout dans la modélisation des couches inférieures contenant du plomb permettra d'ajuster les raies L mais entraînera aussi l'augmentation des raies M. Donc si la simulation du vernis seul donne un nombre de coups pour la raie M supérieur à celui du spectre réel, il faut en conclure que la teneur en plomb du vernis est surestimée.

La Figure 94 illustre ce raisonnement en présentant l'exemple d'un vernis contenant 10 % de plomb. Les raies M sont égales à celle du spectre expérimental dès que l'épaisseur de vernis atteint 30 μm . Il faudrait donc un vernis d'épaisseur inférieure à 30 μm .

Or la superposition d'un vernis sans plomb de 30 μm sur une couche de blanc de plomb (d'épaisseur ajustée par rapport à l'intensité des raies L) donne des raies M du plomb théoriques plus importantes que sur le spectre expérimental : pour atténuer le signal du plomb provenant de la couche de blanc de plomb, une épaisseur supérieure à 30 μm serait nécessaire. On ne trouve donc pas de solution : le vernis ne peut pas contenir autant de plomb.

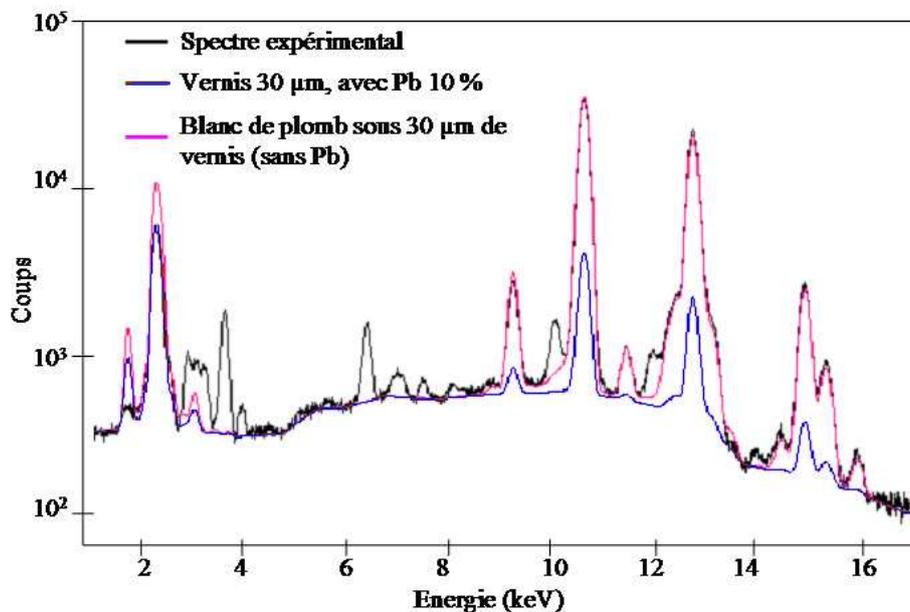


Figure 94 : Spectre de fluorescence X, en noir, d'un point sur le visage de l'Enfant ; en bleu, simulation du spectre de 30 μm d'un vernis contenant 10 % de plomb ; en rose, simulation du spectre d'une couche de peinture au blanc de plomb (60 μm) sous un vernis sans plomb de 30 μm .

Pour les valeurs acceptables, il faut ensuite vérifier que la modélisation obtenue est cohérente tant pour le spectre réalisé sans filtre que pour celui réalisé avec filtre d'aluminium.

Teneur en plomb du vernis

Le maximum obtenu est ici de 4 % (dans ce cas, l'épaisseur de vernis est doublée). Pour des teneurs autour de 1%, la modification est suffisamment faible pour être négligée.

Or, ce type de traitement réalisé sur le 'Saint Jean-Baptiste' donne une teneur maximale de 0,02 % (valeurs détaillée par la suite) : dans ce tableau, le vernis est très épais ce qui nous

permet de restreindre les possibilités de composition. Nous posons donc l'hypothèse que les teneurs en plomb dans le vernis sont faibles et peuvent être négligées dans cette étude.

Teneur en plomb du glacis

La teneur maximale permettant d'obtenir une modélisation en adéquation avec nos résultats, est de 8 %. Nous pouvons ensuite raisonner sur l'allure de la stratigraphie obtenue : la Figure 95 indique la modélisation de la stratigraphie pour l'ensemble des points analysés sur le visage de l'Enfant, avec différentes teneurs en plomb du glacis: 8 %, 5 %, 2 %, et 0 %.

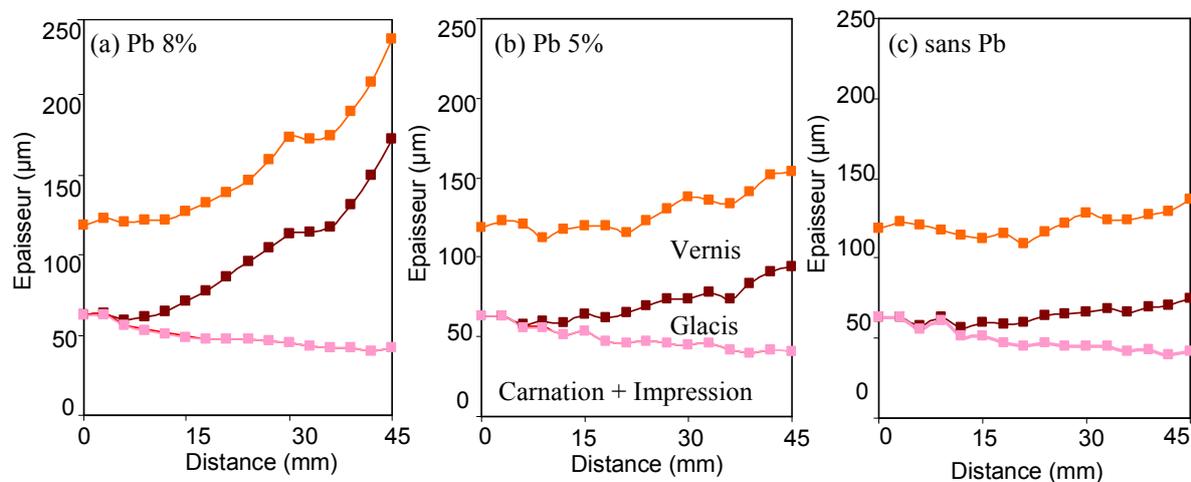


Figure 95 : Représentation de la stratigraphie des couches pour le visage de Jésus, suivant différentes modélisations du glacis : (a) glacis contenant 8% de plomb, (b) glacis contenant 5 % de plomb et (c) glacis ne contenant pas de plomb. La limite entre la couche de carnation et le glacis est indiquée par ■, celle entre le glacis et le vernis par ■, et enfin l'interface air-vernis par ■.

L'épaisseur maximale estimée du glacis est de 33 μm s'il ne contient pas de plomb ; elle est de 130 μm s'il en contient 8 %. L'allure des couches pour cette teneur semble alors peu probable. A 7 %, l'épaisseur maximale obtenue est de 63 μm .

Nous choisissons de présenter les résultats pour une teneur intermédiaire de 5 % de plomb dans le glacis. L'écart obtenu ne dépasse pas 30 % : l'épaisseur maximale de glacis est de 35 μm dans le cas de la modélisation sans plomb, elle est de 49 μm pour 5 % de plomb, et de 63 μm pour 7 % de plomb.

VI.2.2.b.3 Résultats et discussion

Nous présentons sur la Figure 96a la stratigraphie obtenue, à partir d'une modélisation d'un glacis comportant 5 % de plomb (voir Tableau 24 pour l'ensemble des paramètres). L'épaisseur du vernis est obtenue par simulation de la raie M du plomb : elle varie de 53 à 64 μm . L'épaisseur de glacis atteint 49 μm dans la zone la plus sombre. L'épaisseur des couches à base de blanc de plomb diminue de 60 μm à 40 μm dans la zone d'ombre.

Dans le cas idéal, qu'est celui du visage de l'Enfant, il est possible d'estimer l'épaisseur du glacis de l'ensemble des points en gardant fixe sa composition. Une même composition globale est ainsi obtenue en chaque point du glacis et seul le calcium présente de légères variations : Fe 1,4 %, Mn 0,03 %, K 0,3 % et Ca 0,7-1 % (et Pb 5 %, fixé). Il s'agit donc d'une terre, probablement de Sienne, au vu du faible rapport Fe/Mn.

Il est possible qu'un modelé sous jacent (entre la couche d'impression et celle de carnation) contribue aussi à la réalisation de l'ombre du cou, en particulier sur les derniers points analysés. Au vu des résultats obtenus, cette ébauche n'est pas visible ici. A titre indicatif, un dessin léger à la sanguine équivaut à environ 15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (communication personnelle, Alain Duval), soit environ 5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ après absorption par la couche de carnation. Cette quantité est négligeable devant les teneurs en fer détectées ici, de l'ordre de 80 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour les derniers points analysés

Comme cela avait été remarqué dans la description de la composition de la couche de carnation, là encore la teneur en calcium est trop élevée pour être due uniquement à une terre. Celle-ci est probablement additionnée d'un autre pigment contenant du calcium. Il s'agit ici sans doute de noir d'os permettant d'assombrir la teinte du glacis. Le phosphore (autre élément majoritaire de l'apatite de l'os) est difficilement visible sur le spectre de fluorescence X puisque la raie K du phosphore est à faible énergie, à 2,01 keV : nous ne pouvons donc pas conclure sur l'utilisation de ce pigment. D'autre part, on se rappelle que les éléments présents dans le glacis sont aussi présents dans la couche de carnation. Les variations du calcium peuvent donc provenir de cette couche. Elles ne proviennent pas, par contre, de la couche de préparation puisque pour une telle épaisseur de blanc de plomb, la transmission de la raie du calcium est de 10^{-8} .

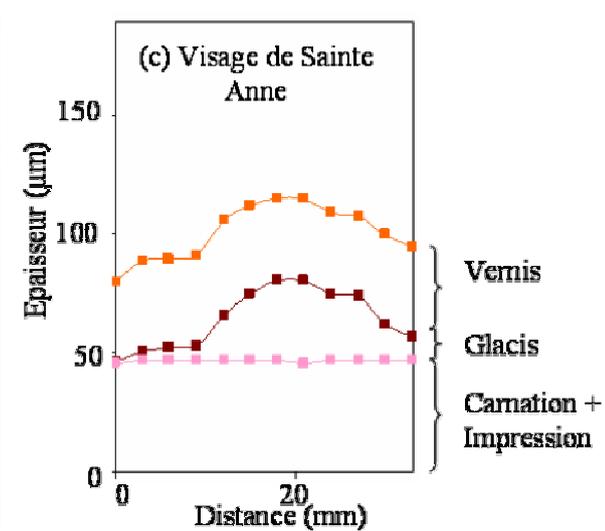
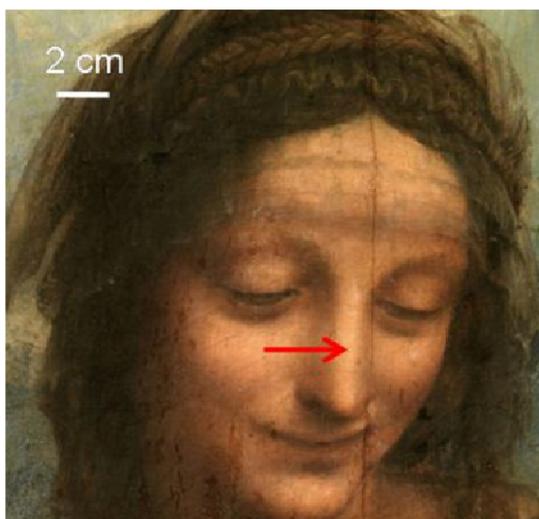
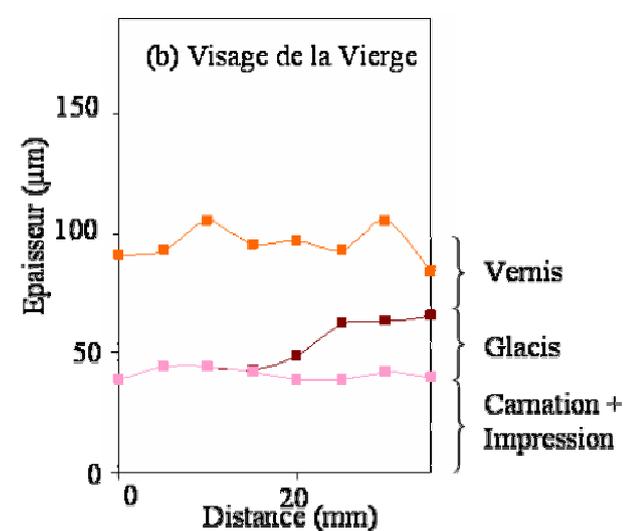
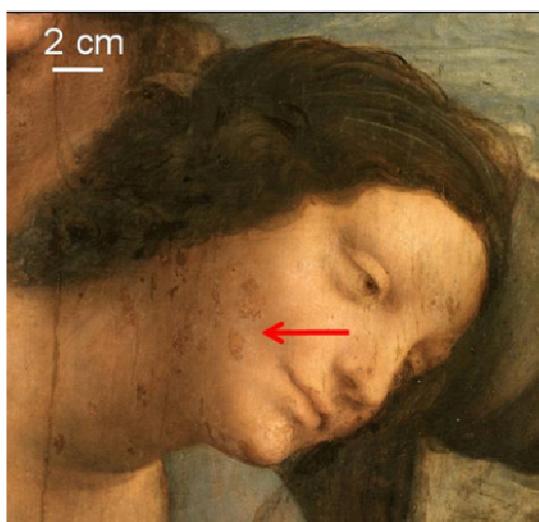
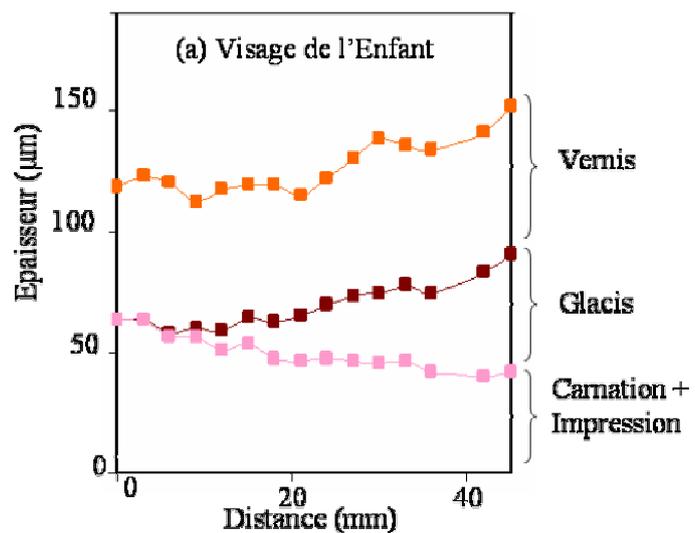
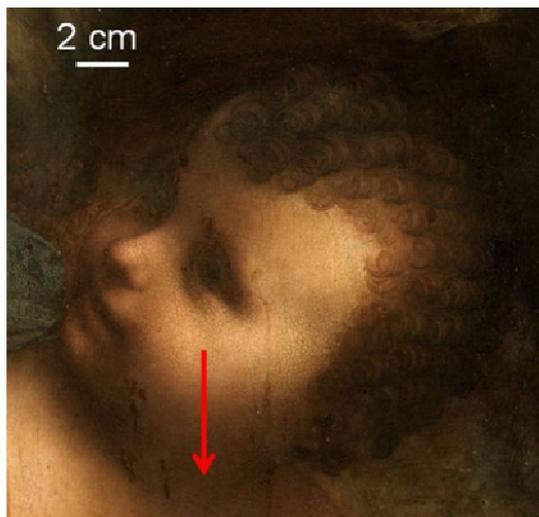


Figure 96 : Stratigraphie obtenue par modélisation des couches sur (a) le visage de l'Enfant, (b) le visage de la Vierge, et (c) le visage de Sainte Anne.

Pour d'autres tableaux analysés, la composition du glacis n'est pas complètement constante : on peut alors choisir soit de fixer uniquement l'un des éléments présents dans le glacis soit de garder l'épaisseur de vernis constante et de modifier les concentrations du glacis. Ces différents choix sont effectués suivant chaque cas et on ne peut définir de solutions générales. Nous proposerons pour les autres visages étudiés la solution la plus probable et préciserons les difficultés rencontrées.

VI.2.3 Visage de la Vierge et de Sainte Anne

VI.2.3.a Visage de la Vierge

Le modèle de stratigraphie obtenu est présenté sur la Figure 96 b (les paramètres utilisés sont ceux définis dans le Tableau 24). Les épaisseurs de vernis sont du même ordre que précédemment, de 44 à 61 μm . L'épaisseur des couches à base de blanc de plomb varie autour de 40 μm mais ne semble pas présenter de modulation dans la zone d'ombre. La couche de carnation est définie de façon très similaire à celle utilisée pour le visage de l'Enfant. En effet, les trois visages de ce tableau présentent des teneurs très proches en vermillon ; l'évolution du mercure pour l'ensemble des visages analysés est indiquée sur la Figure 97.

Pour les glacis, il est possible d'estimer l'épaisseur du glacis de l'ensemble des points en gardant fixe sa teneur en fer. L'épaisseur maximale obtenue est inférieure à celle de l'ombre du cou de l'Enfant (23 μm dans la zone la plus sombre) et la composition nettement moins riche en fer (Fe 0,35 %, Mn \approx 0,05 %, K \approx 0,2 %, Ca \approx 0,5 %, et Pb 5 %, fixé). L'ombre y est en effet moins intense.

VI.2.3.b Visage de Sainte Anne

Le traitement s'est avéré plus délicat en raison du choix de la zone analysée (ombre localisée sur l'arête du nez), contraint par les nombreuses interventions antérieures visibles sur le visage (Figure 90). Il est ainsi difficile de discriminer les points avec et sans glacis pour les zones intermédiaires : premiers points de la stratigraphie présentée sur la Figure 96c, pour lesquels les épaisseurs de glacis estimées sont très faibles.

Nous obtenons cependant avec plus de certitude des valeurs relativement proches de celles obtenues pour le visage de la Vierge dans les zones les plus sombres : l'épaisseur maximale de glacis est de 30 μm avec une composition similaire (Fe 0,4 %). L'épaisseur du vernis est par contre plus faible, et se situe autour de 40 μm . L'épaisseur des couches de blanc de plomb est estimée autour de 50 μm , sans modulation particulière dans les zones d'ombres.

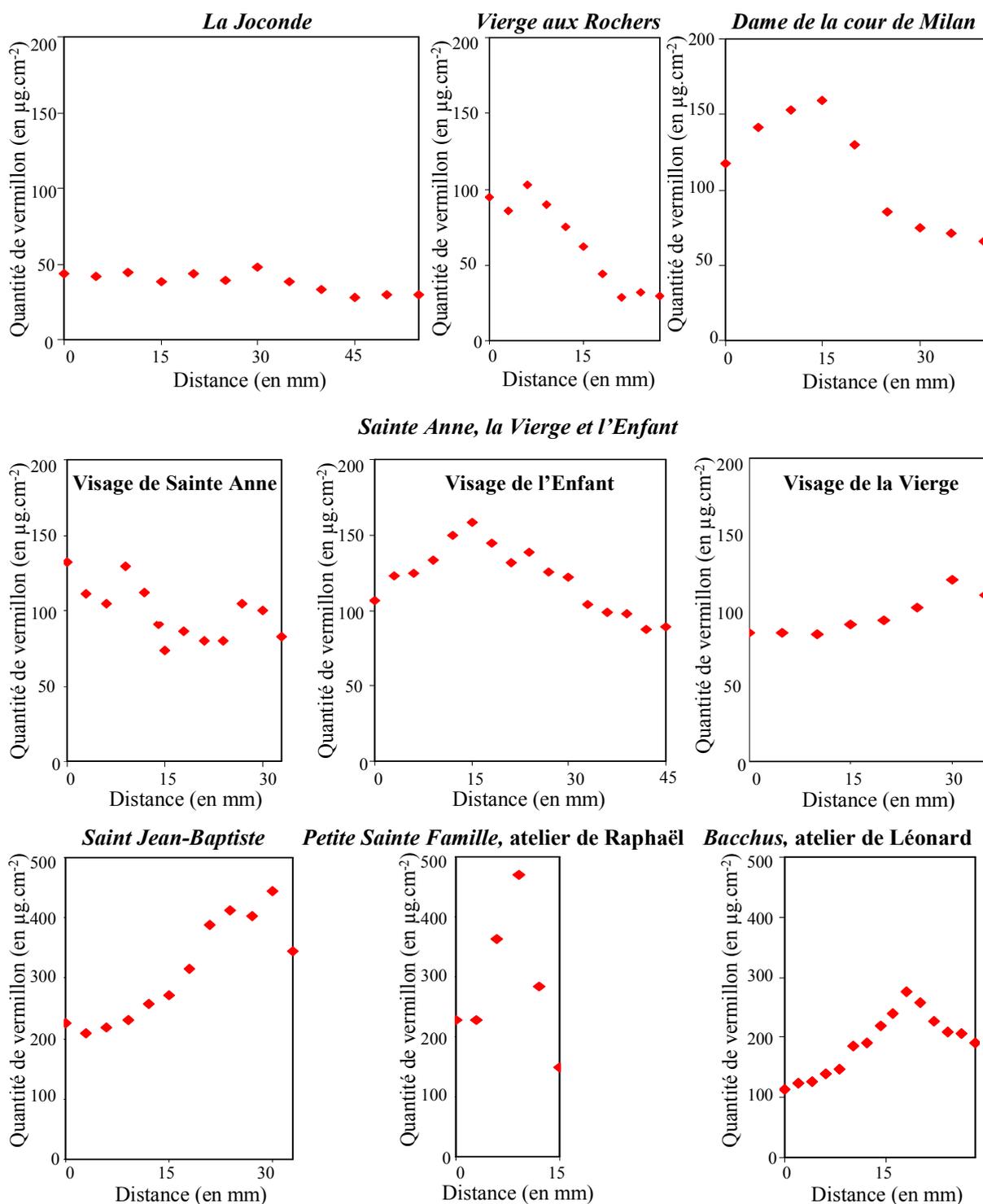


Figure 97 : Evolution de la quantité de vermillon (en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour les points analysés.

Pour le vermillon, on peut négliger l'absorption des raies L (autour de 9,89 keV). Grâce à la calibration effectuée, on connaît le rapport pour chaque élément entre le nombre de coups et la quantité en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. On peut obtenir une estimation de la quantité de vermillon dans chacune des œuvres analysées de Léonard de Vinci.

VI.3 Résultats sur les autres œuvres analysées

VI.3.1 'La Joconde'

Evolution des éléments

De la même façon, une ligne sur le visage de Mona Lisa a été analysée d'une zone claire vers une zone plus sombre en bordure de la chevelure. Un suivi qualitatif de l'évolution des éléments (Figure 98a) nous renseigne, comme pour le visage de l'Enfant dans '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*', sur la technique utilisée : la diminution de la raie M du plomb, et l'augmentation du fer et du calcium, indique là encore l'utilisation probable d'un glacis d'épaisseur croissante pour modeler les ombres. L'une des différences est l'importance du manganèse, dont la raie K est d'intensité comparable à la raie K du fer dans les zones les plus sombres (Figure 98b). On remarque d'autre part que la teneur en fer est d'abord constante alors que celle en manganèse augmente dès le début de ligne analysée : le rapport fer / manganèse n'est donc pas constant dans les glacis superposés.

Modélisation des stratigraphies

Les paramètres utilisés sont toujours ceux présentés dans le Tableau 24.

Le modèle de stratigraphie obtenu est présenté sur la Figure 99, dans le cas d'un vernis ne contenant pas de plomb, et d'un glacis en contenant 5 % (teneurs choisies à partir d'un raisonnement identique à celui effectué pour le visage de l'Enfant). Les épaisseurs de vernis sont variables, entre 43 et 58 μm . L'épaisseur maximale de glacis atteint 40 μm dans la zone la plus sombre. Compte tenu de l'incertitude sur la teneur en plomb dans le glacis, elle peut être considérée comme $40 \pm 10 \mu\text{m}$ (si le glacis ne contient en réalité pas de plomb, son épaisseur maximale serait de 27 μm).

La composition en fer et manganèse pour chacun des points est indiquée sur le Tableau 25. Il est possible d'estimer l'épaisseur du glacis en gardant fixe la teneur en fer ou celle en manganèse. La modélisation proposée, la plus probable, comporte un glacis de concentration constante en manganèse (0,9 %, soit 1,4 % de MnO_2), la teneur en fer variant de 0,3 à 1 % (soit 1,4 % de Fe_2O_3) : dans l'hypothèse d'une teneur en fer constante, on ne trouve pas de solution pour les points très sombres. D'après cette modélisation, les couches les plus profondes de glacis, contenant de l'oxyde de manganèse probablement mélangé à de la terre d'ombre, sont de composition constante. L'artiste a ensuite légèrement modifié la

composition des glacis les plus superficiels (appliqués uniquement dans les zones les plus sombres) en augmentant leur proportion de terre.

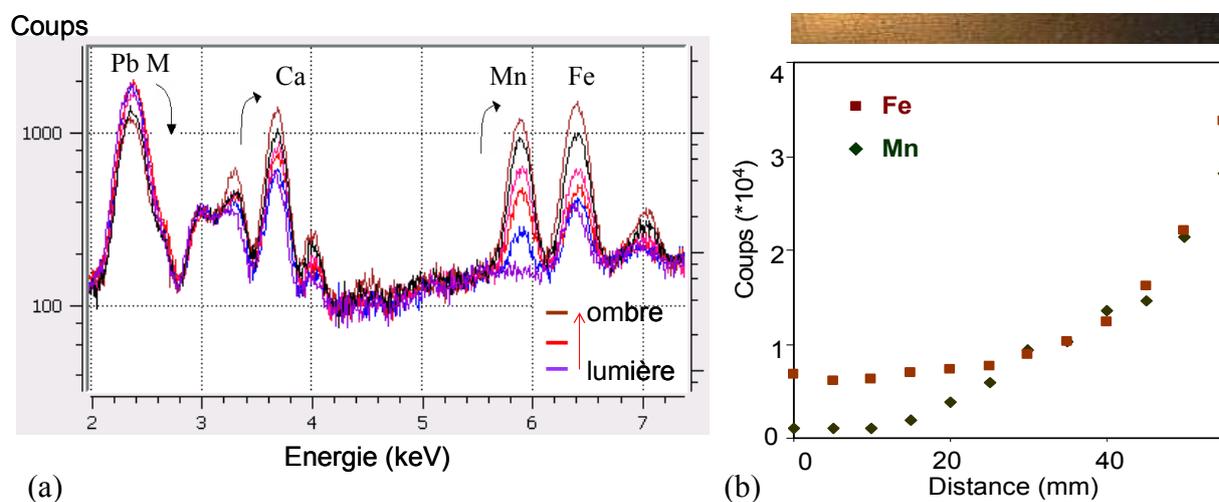


Figure 98 : Evolution des éléments le long de la ligne analysée sur le visage de la Joconde (a) spectres de fluorescence X, (b) évolution du fer et du manganèse, suivant la distance. Une échelle de couleur est indiquée, correspondant à la ligne analysée.

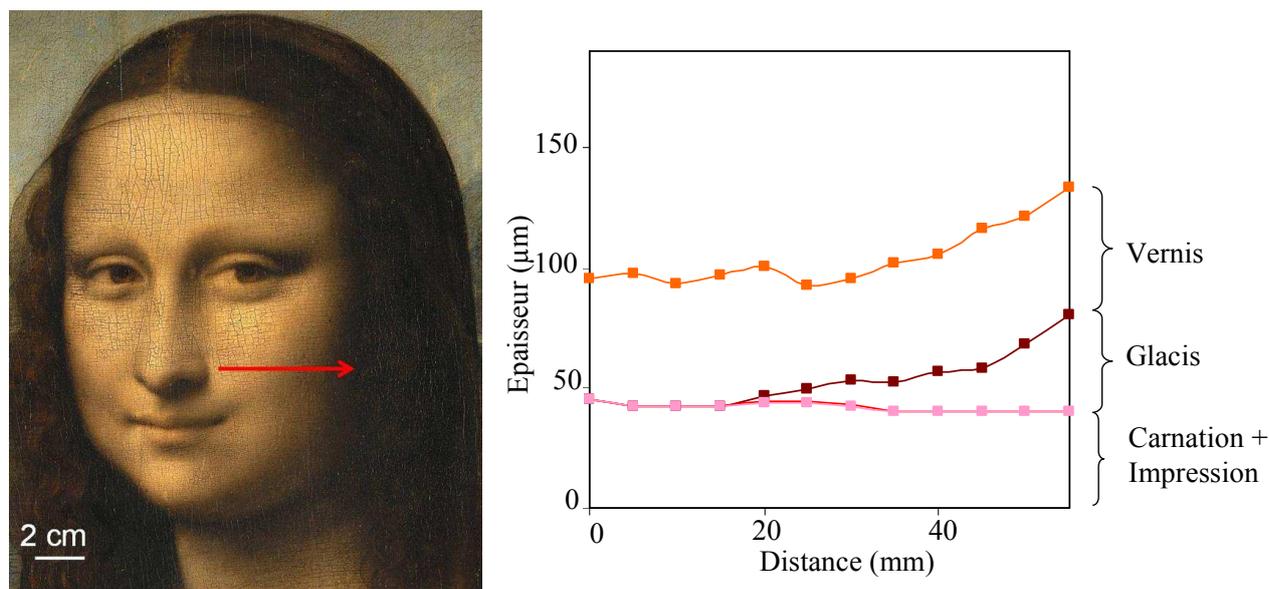


Figure 99 : Stratigraphie estimée le long du visage de la Joconde.

Tableau 25 : Composition globale en fer et manganèse des glacis sur la joue de La Joconde.

d (mm)	20	25	30	35	40	45	50	55
[Fe] %	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,7	0,7	1,0
[Mn] %	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9

D'autres modélisations mettant en jeu deux glacis pourraient être proposées : le premier appliqué serait essentiellement à base d'oxyde de manganèse, puis un deuxième glacis serait utilisé, contenant de la terre d'ombre. Nous ne pouvons pas, par traitement des spectres de fluorescence X, évaluer la validité de cette hypothèse, ni même estimer les épaisseurs respectives de ces glacis.

Différentes remarques peuvent être faites sur les résultats obtenus :

1) **La teneur en mercure**, autour de $40 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure 97), est relativement faible en comparaison aux teneurs des visages de '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*' (une centaine de $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le vermillon est moins présent dans les zones les plus sombres, comme cela avait été constaté lors de l'analyse spectrophotométrique réalisée par G. Dupuis [Mohen, 2006].

2) Il n'y a pas de modulation de **l'épaisseur des couches de blanc de plomb** en fonction de l'ombre, sur cette ligne du moins : l'épaisseur totale des couches comportant du blanc de plomb est assez constante, entre 40 et 45 μm .

3) Il est généralement reconnu que la **présence de manganèse** dans les glacis est due à une terre d'ombre. Cependant, les différentes sources étudiées ainsi que l'analyse de plusieurs terres du commerce, indiquent une teneur maximale en MnO_2 égale à la moitié de la teneur en Fe_2O_3 (voir annexe 1 sur la composition des pigments). Les teneurs en oxyde de manganèse et de fer étant très variables, l'hypothèse d'une terre particulièrement riche en manganèse n'est pas à discriminer complètement mais elle paraît peu valable.

L'ajout d'oxyde de manganèse, s'il nous paraît l'hypothèse la plus probable étant donné les spectres obtenus, n'est cependant pas trivial et on peut s'interroger sur la disponibilité d'un composé essentiellement constitué d'oxyde de manganèse :

L'une des hypothèses, proposée par Elisabeth Martin dans [Mohen, 2006], est l'emploi de 'majorica', qui « doit s'entendre, semble t'il, comme désignant le brun (à base d'oxyde de manganèse) communément employé pour les majoliques » (faïences italiennes de la Renaissance principalement réalisées en Toscane). Léonard en conseille l'utilisation dans son Traité de la peinture. Ce terme, avait été traduit par Fréart de Chambray par 'terre d'ombre', et il s'agit simplement de 'noir' dans la traduction d'A. Chastel.

L'autre possibilité est l'ajout de pyrolusite (pigment dérivé du minéral MnO_2) présent dans les verres depuis l'Antiquité mais dont l'utilisation dans la peinture à l'huile est peu documentée et déconseillée.

Les oxydes de manganèse sont connus pour leurs vertus siccatives, mais leur utilisation non appropriée ou trop importante peut entraîner l'apparition de nombreuses craquelures prématurées. On le verra d'ailleurs dans le cas du '*Saint Jean-Baptiste*' : l'utilisation de la terre d'ombre et plus particulièrement de manganèse dans un liant à l'huile n'est pas sans danger. L'hypothèse de l'utilisation d'un tel composé paraîtrait donc peu probable mais elle devient acceptable dès lors qu'il s'agit de Léonard de Vinci, autodidacte en tout domaine et connu pour ses nombreuses expériences dans le domaine de la peinture. Les terres d'ombres permettent d'obtenir une réelle transparence des glacis réalisés ; c'est sans doute l'effet recherché ici.

VI.3.2 'Saint Jean-Baptiste'

VI.3.2.a Note sur la teneur en plomb

Nous avons vu au VI.2.2.b.2 comment discriminer les différentes possibilités concernant la teneur en plomb des vernis et glacis. Dans le cas du vernis, nous nous sommes appuyés sur l'étude réalisée sur le '*Saint Jean-Baptiste*' pour conclure à des teneurs très faibles en plomb dans le vernis. Nous détaillons ici les résultats obtenus pour un point d'analyse, situé dans une zone lumineuse sans glacis.

Simulation d'un vernis seul

Une première indication est donnée par la simulation d'un vernis seul : une valeur limite de la teneur en plomb est obtenue pour une certaine épaisseur de vernis, dès lors que la raie M de la simulation est superposable à celle du spectre expérimental. Dans notre cas, le nombre de coups de la raie M du spectre expérimental est atteint pour un vernis de :

- 1 μm contenant 15 % de plomb,
- 10 μm contenant 1,5 % de plomb,
- 50 μm contenant 0,6 % de plomb,
- 100 μm contenant 0,4 % de plomb,

Etant donné l'aspect de l'œuvre (extrêmement brillante), et la forte atténuation des raies M du plomb sur les spectres expérimentaux, il paraît très probable que l'épaisseur de vernis est importante et donc que sa teneur en plomb est faible.

Traitement des spectres sans filtre

Par traitement des spectres, on démontre que :

- dans le cas d'un vernis sans plomb, les intensités correctes (et donc le rapport d'intensité) des raies L et M sont obtenues pour une épaisseur de blanc de plomb de 34 μm et de vernis de 170 μm ;
- si la teneur en plomb est supérieure à 0,2 % dans un vernis de 170 μm , la simulation du spectre généré pour le vernis seul donne des raies du plomb (M et L) supérieures au spectre réel.

Ainsi, la simulation du spectre théorique est en adéquation avec le spectre réel uniquement pour des teneurs en plomb dans le vernis inférieures à 0,2 %.

Traitement des spectres avec filtre

On rappelle que le filtre d'aluminium de 250 μm a été utilisé afin de s'affranchir de la contribution du soufre et du chlore. On peut alors affiner la modélisation du massif des raies M du plomb, qui ne prend alors en compte que les cascades des raies L vers M du plomb. Une modélisation de la stratigraphie des couches ne peut être validée que si elle peut être utilisée pour le traitement des spectres avec et sans filtre.

Si la teneur en plomb est supérieure à 0,02 %, il n'est pas possible de faire coïncider les spectres avec et sans filtre.

Les teneurs en plomb dans le vernis sont donc très faibles, et influencent peu les calculs d'épaisseurs et que l'on pourra donc négliger. Pour les glacis, un même type d'étude montre que la teneur maximale en plomb est de 5 %. Les résultats sont présentés à une teneur intermédiaire de 2 % de plomb.

VI.3.2.b Résultats

Evolution des éléments

Deux séries de points le long de lignes à travers le visage de St Jean-Baptiste ont été analysées. On retrouve l'évolution globale des éléments fer, calcium, et plomb présentée dans le cas de '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*' et de la '*Joconde*'. On souligne cependant deux particularités :

- le manganèse suit l'évolution du fer (constant puis en augmentation) et semble en concentration importante dans les zones d'ombres, comme cela a été constaté pour le visage de Mona Lisa.
- les raies L du plomb diminuent fortement vers les zones les plus sombres.

Cette évolution, liée à l'épaisseur des couches de blanc de plomb, n'est pas la seule source de diminution des raies M du plomb (d'après le rendu des ombres, l'utilisation de glacis est plus que probable) mais elle a pu influencer sur celle-ci. En effet, dans le cas d'une couche de blanc de plomb, moins de 0,5 % de la raie M du plomb est transmise au-delà de 20 μm . Les variations d'épaisseurs au-delà de cette valeur, influenceront peu sur l'intensité des raies M mais peuvent jouer pour des épaisseurs plus faibles.

Modélisation des stratigraphies

Les paramètres utilisés pour le traitement de la ligne verticale sont présentés ci-dessous (Tableau 26). Par rapport aux tableaux précédents, deux différences peuvent être notées :

- la composition en plomb du glacis est prise à 2 %,
- la procédure d'estimation des épaisseurs de glacis et de vernis est différente¹⁴.

L'épaisseur du vernis est estimée par l'absorption des raies M du plomb pour les points sans glacis, puis considérée comme fixe pour tous les autres points. L'absorption des raies M donne accès à l'épaisseur organique totale et donc à l'épaisseur de glacis, par déduction. Connaissant l'épaisseur du glacis, sa composition est calculée.

Dans le cas de la ligne horizontale, la procédure utilisée pour les autres tableaux est appliquée (avec une teneur en plomb du glacis de 2 %). Nous reviendrons plus loin sur cette différence de modélisation entre les lignes horizontale et verticale.

Tableau 26 : Paramètres utilisés pour la simulation des spectres des zones avec glacis du visage de Saint Jean-Baptiste, le long de la ligne verticale analysée.

	Valeurs imposées			Valeurs variables
	Composition	Densité (g/cm ³)	Epaisseur (μm)	
Vernis	Organique Pb 0 %	1	Fixée (à partir des points sans glacis)	Teneur en S et Cl, Epaisseur
Glacis	Organique Pb 2 %	1,05		Epaisseur, Composition en inorganiques (Fe, Ca...)
Vermillon	Huile 20 % + HgS 80 %	3,2		Epaisseur
Carnation	Huile 20 % + PbCO ₃ 80 %	3	9	Composition en Hg, Fe, Ca
Impression	Huile 20 % + PbCO ₃ 80 %	3		Epaisseur

¹⁴ On rappelle la procédure utilisée pour les autres tableaux : les points sans glacis sont traités dans un premier temps, puis on considère fixe l'épaisseur de vernis pour traiter le premier point avec glacis. L'épaisseur du glacis est ajustée par itérations par la simulation de la raie M du plomb. Pour les autres points, connaissant la composition du glacis, il est possible de connaître son épaisseur. Puis l'absorption des raies M du plomb, nous donne accès à l'épaisseur organique totale et donc par déduction à l'épaisseur de vernis. La cohérence de l'ensemble des valeurs obtenues (épaisseur de vernis et composition du glacis ne présentant pas de variations trop importantes) nous permet de valider le modèle.

Les résultats obtenus sur les deux lignes d'analyse sont présentés sur la Figure 100. Une technique en glacié est utilisée pour modéliser les ombres, renforcée par des variations de l'épaisseur des couches claires sous jacentes.

Les résultats de la modélisation sont assez similaires pour les deux lignes analysées :

- les couches de blanc de plomb présentent des variations d'épaisseurs assez proches, dans les deux cas une forte diminution de l'épaisseur des couches de blanc de plomb vers les zones d'ombre, de 50 μm environ à 10 μm uniquement ;
- la même composition est utilisée pour la sous couche de carnation (Hg 4,25 %, Fe 0,8 %, Ca 4 %, et K 3 %) ;
- les épaisseurs estimées de vernis sont proches : autour de 160 μm , pour la ligne verticale, et de 145 μm sur la ligne horizontale analysée.

Remarque : Expérience de vérification de l'épaisseur de vernis

Cette épaisseur importante de vernis peut surprendre. Nous avons donc vérifié la validité de notre estimation. Différentes épaisseurs de mylar (polymère) ont été déposées sur le tableau en un même point analysé par fluorescence X. Les épaisseurs ont toutes été estimées avec une bonne précision (erreur inférieure à 5 %).

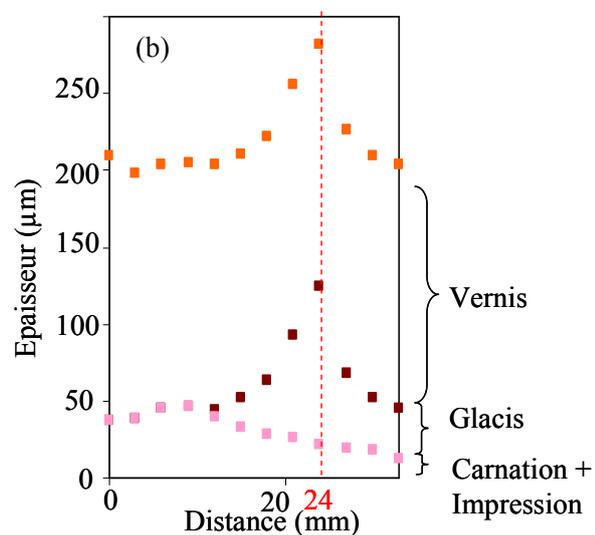
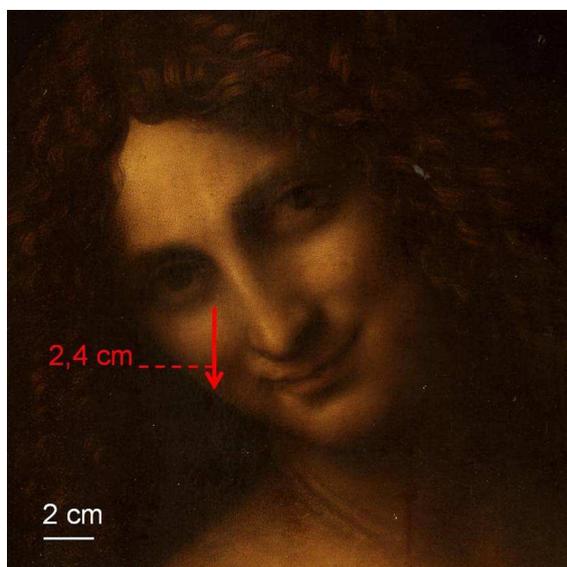
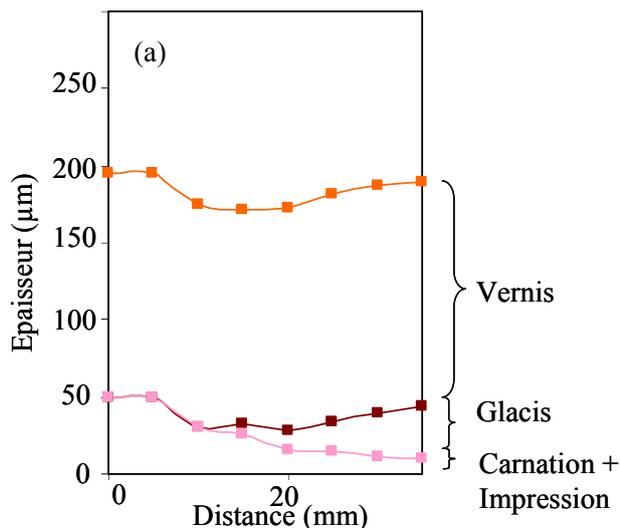
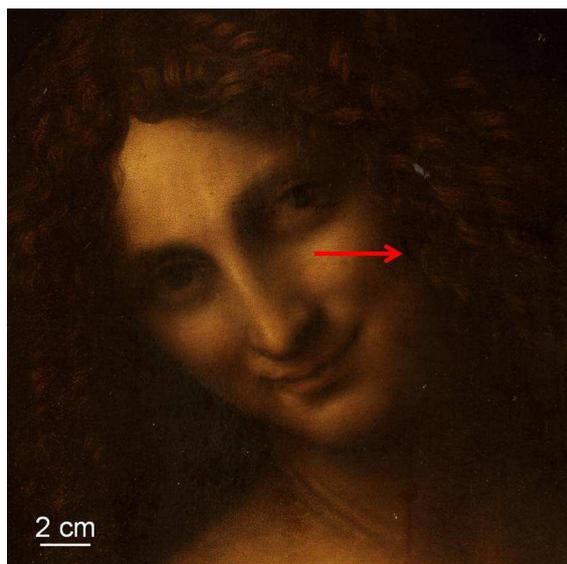


Figure 100 : Résultats obtenus par traitement des spectres de fluorescence X sur le visage de Saint Jean-Baptiste : (a) ligne horizontale (composition du glacis : Pb = 2 % (fixé), Fe 1,0 - 1,3 %, Mn = 1,1 - 1,3 %, K = 1 %, Ca ≈ 0,8 %), (b) ligne verticale (composition du glacis présentée dans le Tableau 27).

Tableau 27: Composition globale en fer et manganèse des glacis dans le cas de la ligne verticale analysée sur la joue droite de Saint Jean-Baptiste.

d (mm)	12	15	18	21	24	27	30	33
[Fe] %	0,14	0,14	0,17	0,13	0,14	0,31	0,56	0,98
[Mn] %	0,06	0,06	0,09	0,08	0,11	0,25	0,47	0,63

La composition le long de la ligne horizontale est constante (Fe 1,0 - 1,3 %, Mn = 1,1 - 1,3 %).

La différence majeure entre les deux lignes analysées réside dans la composition du glacis :

1) **dans le cas de la ligne horizontale**, il est possible de traiter l'ensemble des points avec une composition relativement constante du glacis : Pb = 2 % (fixé), Fe = 1 - 1,3 % (soit 1,4 - 1,8 % de Fe₂O₃), et Mn = 1,1 - 1,3 % (soit 1,8 - 2 % de MnO₂), K = 1 %, Ca ≈ 0,8 % (auquel il faudrait retirer une faible contribution de la couche de préparation : pour les épaisseurs de blanc de plomb considéré, la transmission de la raie K du calcium est de 2 %). La composition en fer du glacis est proche de celle des glacis utilisés pour l'ombre du cou de l'Enfant dans *'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant'*, et les glacis des zones les plus sombres du visage de la *Joconde*. La teneur en oxyde de manganèse est presque similaire à celle du fer : on pense donc là encore à un mélange de terre d'ombre et d'oxyde de manganèse. L'épaisseur maximale de glacis est d'environ 35 µm.

2) **dans le cas de la ligne verticale**, la composition du glacis est variable d'un point à l'autre (le traitement a donc été obtenu en gardant fixe l'épaisseur du vernis). La concentration pigmentaire globale du glacis augmente vers le dernier point analysé. Cette augmentation ne suit pas les variations d'épaisseur du glacis, comme cela a pu être observé dans le cas de la *Joconde*. Ici, l'épaisseur de glacis augmente vers le milieu de la joue puis diminue mais avec des concentrations de plus en plus élevées.

Ce type de modelé peut surprendre : les couches de glacis plus concentrées auraient été déposées de façon très localisée en dessous de la pommette.

- Une hypothèse serait que Léonard a voulu rendre compte du volume de la pommette de la joue de Saint Jean en augmentant l'épaisseur de glacis.

Puis, pour obtenir une ombre au moins aussi intense avec des épaisseurs de glacis plus fines sur le bas de la joue, il doit utiliser des glacis plus concentrés.

- Il pourrait aussi s'agir de variations de la composition des couches inférieures.

Un travail en esquisse a sans doute été utilisé ici afin de poser les ombres. Du blanc de plomb serait déposé uniquement dans les zones lumineuses ; enfin des glacis seraient ajoutés pour renforcer les ombres et modeler les formes. Ainsi, des éléments tels que le fer, et le manganèse pourraient être présents dans cette sous couche et seraient visibles par fluorescence X à travers les glacis ; ce qui expliquerait en partie les teneurs élevées dans la zone sous la pommette.

Concernant la teneur en manganèse, les résultats sont très proches de ceux obtenus sur le visage de Mona Lisa. Le rapport Fe / Mn n'est pas constant : on passe d'un rapport proche de 0,5 (pouvant se trouver dans une terre d'ombre), à un rapport proche de 1, probablement

obtenu par ajout d'un composé essentiellement constitué de MnO_2 . En revanche, le manganèse est ici très présent sur l'ensemble du tableau, alors que dans le cas de la '*Joconde*', il est presque exclusivement localisé sur le visage. Les rapports Fe / Mn calculés pour le fond derrière Saint Jean-Baptiste peuvent être atteints par l'emploi d'une terre d'ombre riche en manganèse. Nous avons en effet vu précédemment que les composés riches en manganèse (terre d'ombre enrichie ou non en oxydes de manganèse) ont une action siccative, et qu'ils peuvent provoquer l'apparition de craquelures prématurées, s'ils sont employés sur une couche en cours de séchage, ou juste en quantité trop importante. C'est le cas pour ce tableau, sur lequel de nombreuses craquelures prématurées sont visibles, sans doute dues à un usage abusif de ces pigments.

VI.3.2.c Présence d'une couche d'impression ?

Au vu de la radiographie et de l'émissiographie de l'œuvre, la question a été posée de la présence d'une couche d'impression. L'ensemble de l'œuvre semble ne comporter que de fines épaisseurs de blanc de plomb d'après le traitement des spectres de fluorescence X. Les zones lumineuses sont plus chargées en blanc de plomb, tandis que les zones d'ombre en sont dépourvues, ce qui permet d'obtenir ainsi de forts contrastes sur le visage. On rappelle que ce modelé sous-jacent permis par le travail en esquisse est visible dans des œuvres inachevées.

Pour le '*Saint Jean-Baptiste*' l'épaisseur des couches contenant du blanc de plomb (couche d'impression et/ou de carnation) n'est que de 10 μm dans la zone la plus sombre. On peut proposer deux hypothèses justifiant cette épaisseur :

- (1) La couche d'impression serait donc extrêmement fine, voire inexistante par endroit.
- (2) La couche d'impression usuelle au blanc de plomb est remplacée par une couche d'huile siccative.

Par définition, une couche d'impression sert de barrière pour éviter l'absorption de l'huile des couches picturales par la couche de préparation ; une couche d'huile pourrait aussi remplir cette fonction.

Un point dans une lacune apparente, sans couche colorée, a été analysé par fluorescence X : du calcium, du soufre (essentiellement de la couche de préparation) et du plomb sont présents, ainsi que du fer, et du manganèse provenant sans doute d'une ébauche. Deux modélisations sont possibles, correspondant aux deux hypothèses proposées. Le plomb détecté dans cette zone peut être dû à :

- (1) une couche à base de blanc de plomb de 1,5 μm , déposée sur la couche de préparation ;

(2) une couche d'huile siccativée de 20 μm d'épaisseur contenant 10 % de plomb.

L'épaisseur estimée d'après l'hypothèse (1) nous semble très faible, il s'agirait donc plutôt d'une couche d'huile siccativée. En raison de la présence de fer et de manganèse, on a supposé que la totalité de la 'couche d'impression' est présente. Il se peut que ce ne soit pas le cas ; cette conclusion est donc à prendre avec précaution.

VI.3.3 'Bacchus'

L'attribution de cette œuvre est encore incertaine. Il doit faire l'objet d'une étude plus approfondie par le laboratoire courant septembre 2009.

Rappelons que cette œuvre a été transposée au XVIII^e siècle, opération qui consiste à changer le support des couches picturales, ici du bois vers la toile. Un enduit au blanc de plomb a été utilisé afin d'assurer l'adhérence des couches picturales au nouveau support.

D'après les spectres de fluorescence X, l'utilisation de glacis contenant fer et calcium apparaît là encore, nettement. La faible teneur en manganèse indiquerait plutôt l'utilisation d'une terre de type terre de Sienne ou ocre. Le même type de traitement des spectres est appliqué et les résultats sont reportés sur la Figure 101.

- L'épaisseur des couches de blanc de plomb semble diminuer légèrement vers la zone d'ombre du visage (de 70 à 60 μm environ) mais cette évolution ne peut être interprétée étant sans doute due à l'application de l'enduit de transposition au blanc de plomb, et non à la volonté du peintre.
- L'épaisseur du vernis varie entre 41 et 55 μm .
- Le glacis atteint une épaisseur maximale de 28 μm . Sa concentration pigmentaire est relativement constante et assez élevée par rapport aux œuvres précédentes : Fe 3,3 %, Ca \approx 1,3 %, K \approx 0,5 %, et Pb 5 %, fixé.

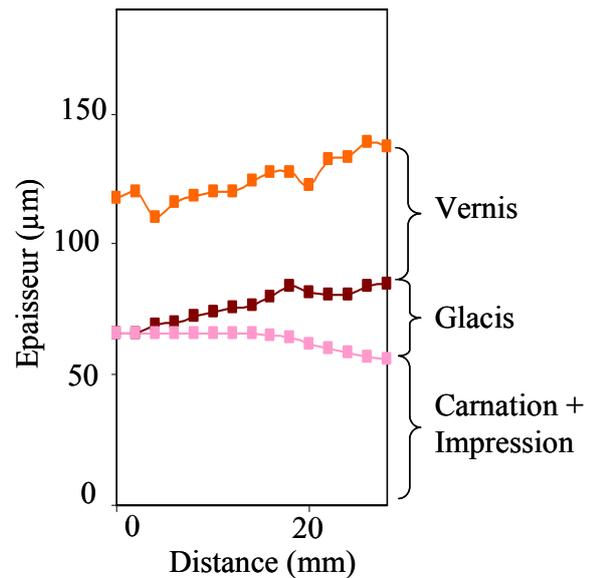
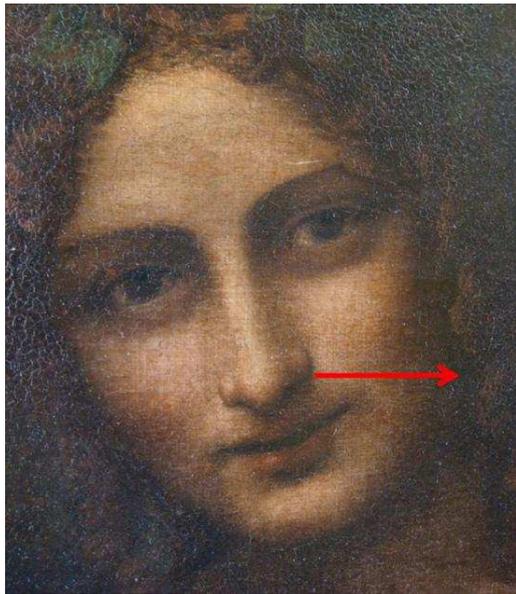


Figure 101 : Stratigraphie estimée le long du visage de Bacchus.

L'ensemble de la ligne analysée se situe sur le visage avant la zone craquelée des cheveux (qui apparaît nettement malgré la mauvaise qualité de la photographie, sur la Figure 101). Cependant sur environ 5 mm juste avant la délimitation visible des cheveux, on note un changement de composition de la couche picturale. Le fer et le calcium sont plus présents, tandis que les raies du plomb sont moins intenses et que le mercure a quasiment disparu. Le manganèse est désormais présent en quantité non négligeable (Fe/Mn entre 20 et 40). Un pointé réalisé plus loin, dans la chevelure, indique une composition similaire.

Ce tableau a été fortement retouché, sans doute entre 1695 et 1702 transformant le Saint Jean-Baptiste originel en un Bacchus doté d'une peau de panthère, d'une couronne de ramures dans les cheveux, et d'un bâton à la place d'une croix. La chevelure et sa couronne de ramure craquelées sont à l'évidence des zones de repeints. Nous pouvons supposer que les points analysés à la fin de la ligne correspondent en réalité à la chevelure d'origine. La douceur de la transition avec l'ombre du visage la rend difficilement différenciable de celui-ci, à l'œil nu.

Une particularité de l'œuvre est la composition de la lèvre, proche de celle des cheveux : sans mercure et avec de fortes teneurs en fer et présence de manganèse. Ceci est assez surprenant, puisque sur toutes les autres œuvres analysées, la composition de la lèvre est similaire à celle des carnations avec une teneur relativement importante en vermillon, à l'origine d'une coloration plus accentuée. S'agit-il d'une zone de repeint ? Ou l'artiste aurait-il volontairement choisi une teinte plus sombre ?

Nous espérons que l'examen plus approfondi de l'œuvre, le dossier d'imagerie et l'observation à la loupe binoculaire entre autres, nous apportent certaines réponses.

VI.3.4 'Vierge aux Rochers'

Quatre personnages sont présents sur ce tableau représentant la Vierge, la main sur l'épaule du petit Saint Jean-Baptiste, face à l'Enfant Jésus et un ange. Une transposition de bois sur toile est effectuée en 1806 par Hacquin, qui en décrit l'exécution. Il indique qu'il a raboté le support de bois jusqu'à la couche de préparation, et qu'il a retiré celle-ci (une couche de préparation a cependant été observée à travers des lacunes, à la loupe binoculaire). Un enduit au blanc de plomb est ensuite ajouté. Cette transposition a entraîné une fragilisation importante des couches picturales d'après les différentes commissions de restauration. Le tableau semble en effet très abîmé et présente de nombreux repeints.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'ombre du visage de la Vierge, qui nous semblait présenter une surface d'origine suffisante pour l'analyse. On indique sur la Figure 102 l'évolution de certains éléments :

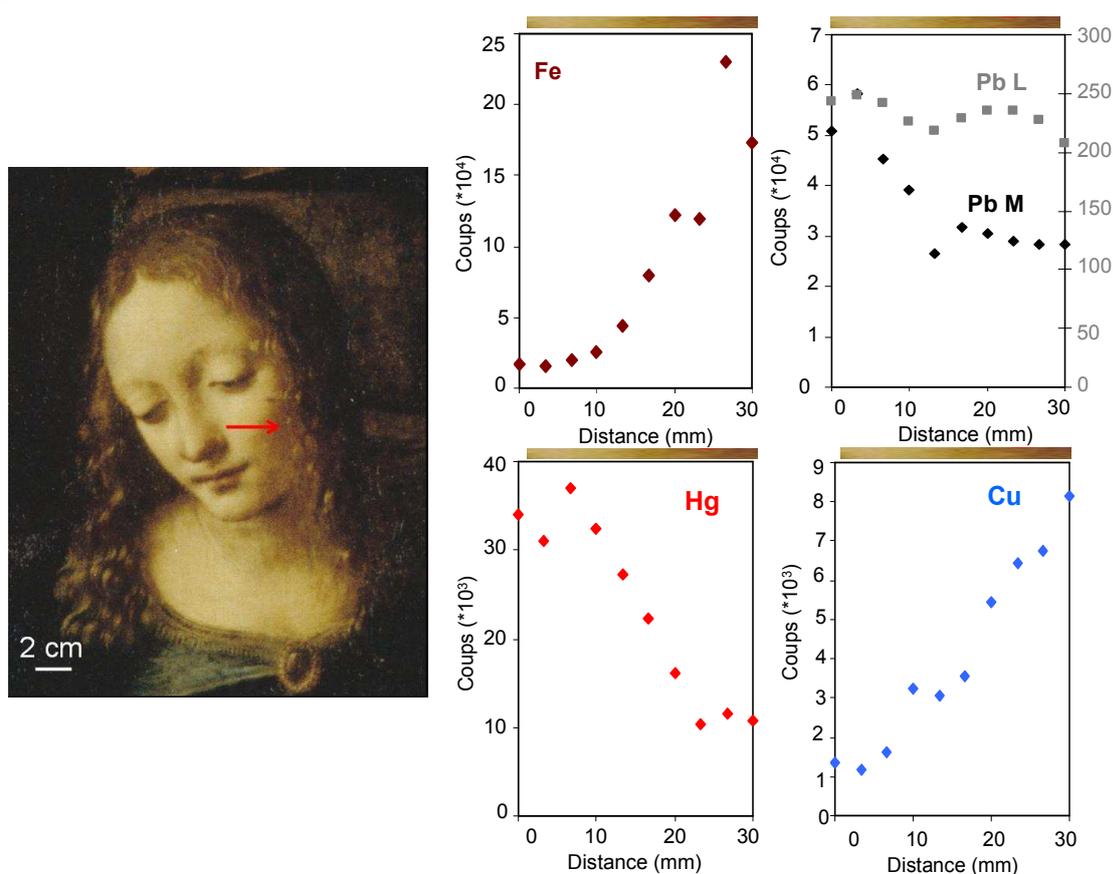


Figure 102 : Evolution du plomb (Pb), du fer (Fe), du mercure (Hg) et du cuivre (Cu) le long de la joue de la Vierge dans la 'Vierge aux Rochers'. Une échelle de couleur correspondant à la zone analysée est indiquée.

Le fer, le calcium et le plomb

- La teneur en fer, (ainsi qu'en calcium et potassium, non présentés ici) augmente dans l'ombre ;
- L'évolution des raies basse énergie du plomb est difficilement interprétable.

Contrairement aux œuvres précédemment présentées, l'évolution de ces éléments ne peut pas être directement expliquée par la présence de glacis.

En effet, on note bien une diminution des raies M du plomb mais qui semble survenir alors que la teneur en fer ne varie pas. Par contre, lorsque celle-ci augmente fortement, les raies M sont pratiquement constantes. Cette même observation peut être faite sur les autres visages du tableau : les raies M du plomb ne sont pas systématiquement plus absorbées dans les zones sombres.

Cette évolution surprenante indiquerait des épaisseurs de matière extrêmement faibles pour modeler les ombres. Et pourtant, l'aspect de la joue sous loupe binoculaire, nous indique là encore plutôt l'utilisation des glacis.

- Ces observations contradictoires peuvent être expliquées par une remarque faite dans le constat d'état réalisé en 2002 : « A l'examen microscopique des carnations de l'Enfant Jésus, on observe une matière blanche qui s'insinue au travers du réseau de craquelures d'âge et qui correspond à l'enduit de transposition » [Ravaud et Benoit, 2002]. En effet, les craquelures d'âge vont, par définition, jusqu'à la couche de préparation ; si celle-ci est rabotée et qu'un enduit est déposé dessus, cet enduit peut se répandre à travers le réseau de craquelures. La pénétration de l'enduit au blanc de plomb perturberait ainsi fortement nos résultats.
- Une autre explication résiderait dans la présence du modelé sous jacent, contenant du fer (réalisé à l'aide de terres). L'augmentation du fer, alors que les raies M du plomb sont constantes, serait alors due à l'esquisse en sous couche, avec une épaisseur de glacis superficiel constante.

Nous ne pouvons ici émettre d'hypothèses sur la stratigraphie de l'œuvre. Un traitement du premier point de la ligne analysée nous amène à estimer l'épaisseur de vernis autour de 100 μm et celle des couches contenant du blanc de plomb autour de 75 μm .

Le mercure

On observe une diminution du mercure le long de la joue vers la zone claire.

Contrairement à ce qui est observé pour tous les autres tableaux étudiés, cette évolution ne paraît pas correspondre à la coloration rosée de la joue. La zone d'ombre semble aussi la zone la plus colorée. Des mesures colorimétriques nous aideraient ici à confirmer cette impression visuelle. Si tel est le cas, il faut alors conclure que la coloration est en partie obtenue par addition de laque rouge (non visible en fluorescence X, car essentiellement organique) et qu'elle joue un rôle dans le modelé des ombres.

Le cuivre

Le cuivre est présent en quantité non négligeable et son évolution est semblable à celle du calcium et du fer, augmentant vers les zones sombres.

- Nous pouvons supposer ici que le cuivre a été employé comme siccatif de l'huile.

Ceci ne pouvait être proposé dans le cas du visage de l'Enfant dans '*Sainte Anne, la Vierge, et l'Enfant*', puisque l'évolution du cuivre n'était pas exactement liée à celle de l'épaisseur des glacis, et que le cuivre n'était présent que sur ce visage. Ici, on retrouve du cuivre sur les autres personnages : les points analysés sur les différents visages présentent cette même variation suivant l'intensité de l'ombre.

- Une autre hypothèse pourrait aussi être avancée : celle de l'emploi d'une encre pour moduler et renforcer les ombres.

En effet, il existe deux types d'encres : celles à base de noir de fumée (carbone) et les encres métallo-galliques, composée de noix de galle, de tannin, de sulfate de fer ou de cuivre, de gomme arabique et d'eau [Perego, 1990]. La présence d'une encre métallo-gallique pourrait donc expliquer la présence de cuivre dans les ombres. On trouve en effet dans le *Traité de la Peinture* l'indication suivante : «*Pour les ombres plus foncées, prend de la gomme laque, et de l'encre, et avec cela tu peux ombrer beaucoup de couleurs, parce que la couche est transparente* ». De plus, l'utilisation d'encre et de laque pour les ombres expliquerait en partie l'évolution des raies M du plomb.

Cependant, l'utilisation d'encre dans une œuvre peinte à l'huile paraît peu probable. Nous préférons donc d'un point de vue historique l'hypothèse d'un siccatif au cuivre.

VI.3.5 'Portrait d'une dame de la cour de Milan'

L'évolution des raies du plomb et du fer est indiquée sur la Figure 103. Comme précédemment, une augmentation du fer, mais aussi du calcium, du potassium et en faible proportion du manganèse est observée. L'évolution des raies du plomb est difficilement

interprétable au premier abord : même si les raies M semblent en légère diminution, leur évolution est peu régulière.

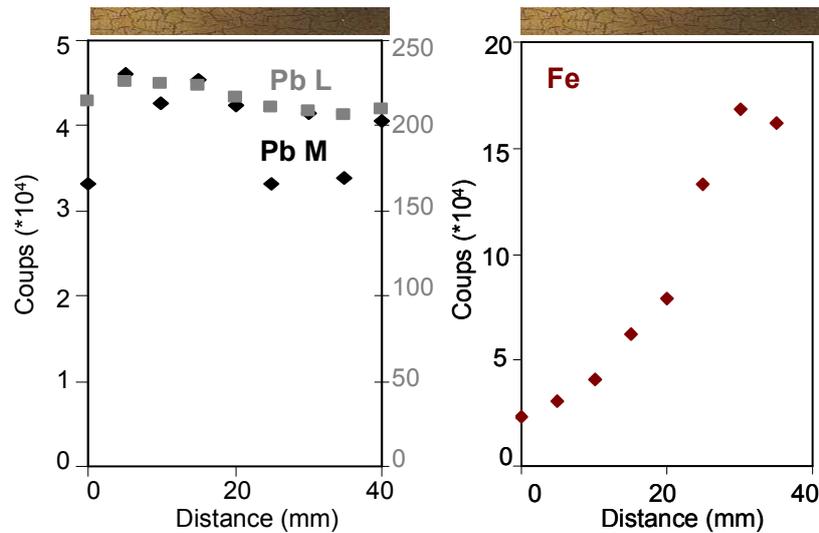


Figure 103 : Evolution du plomb et du fer le long du visage de la dame de la cour de Milan. Une échelle de couleur est indiquée correspondant à la ligne analysée.

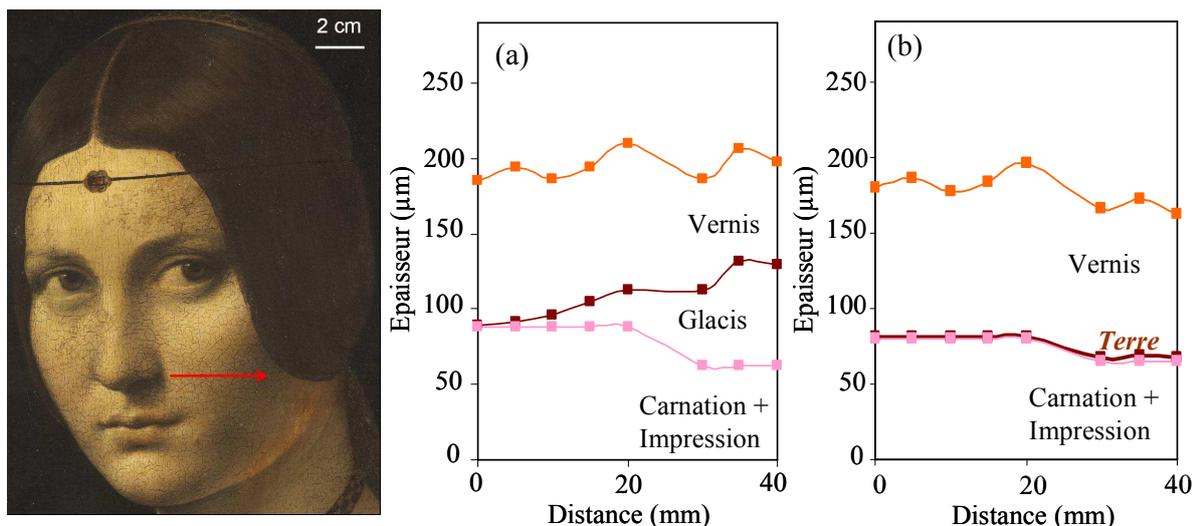


Figure 104 : Stratigraphie obtenue sur le visage d'une dame de la cour de Milan suivant différentes modélisations: (a) avec glacis, (b) avec une couche de terre de Sienne.

On traite l'ensemble des spectres réalisés selon deux modèles, pour lesquels l'ombre est obtenue par :

- (1) des couches de glacis, définies comme précédemment par : de l'huile, 5% de plomb, du fer, du calcium et du potassium dont les teneurs sont ajustées pour permettre la simulation du spectre expérimental ;
- (2) une couche de peinture, sans glacis, composé d'un mélange de terre (ocre ou terre de Sienne) et d'huile. La teneur en huile est fixée à 50 %, valeur intermédiaire des taux de prise

d'huile possible ; la composition de la terre est définie d'après la composition d'une terre de Sienne, présentée dans l'annexe 1. La densité globale est de $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$.

On présente les stratigraphies obtenues sur la Figure 104. Dans les deux cas, l'épaisseur de blanc de plomb diminue légèrement vers l'ombre : de $85 \mu\text{m}$ environ à $65 \mu\text{m}$.

Dans le cas de l'hypothèse de glacis, la composition de celui-ci est constante si l'épaisseur de vernis diminue, de 100 à $68 \mu\text{m}$, ce qui ne semble pas très probable. On atteindrait alors une épaisseur de glacis de $65 \mu\text{m}$, avec une composition de Fe_2O_3 $0,91 \%$, $\text{Ca} \approx 0,4 \%$, $\text{K} \approx 0,2 \%$, et Pb 5% , fixé.

Dans le cas de l'hypothèse d'une couche de peinture, la stratigraphie semble plus logique : l'épaisseur est alors trop fine pour intervenir fortement sur l'intensité des raies M par absorption. Cette hypothèse sera donc préférée à celle d'un glacis. Cependant il s'agit uniquement d'un modèle et il n'est pas possible de définir précisément la composition de cette couche de peinture. La stratigraphie proposée reste une hypothèse.

VI.3.6 'Annonciation'

L'attribution de ce petit panneau ($16 \times 60 \text{ cm}$) du Louvre, variante de '*l'Annonciation*' des Offices, présumée de Léonard de Vinci, n'est pas encore claire. On tend aujourd'hui à l'attribuer à Lorenzo di Credi qui dirigea l'atelier de Verrocchio à sa mort, avec une intervention de Léonard dans certaines parties. Nous nous sommes intéressés à l'ombre du visage de la Vierge, plus probablement de la main de Léonard. Nous retrouvons les mêmes éléments révélant l'utilisation des pigments classiques à l'époque (plomb, fer, calcium, mercure..), cependant la technique semble là encore différente de celle utilisée pour les œuvres les plus tardives. Seuls quelques pointés ont été réalisés sur ce panneau, en raison de la taille des visages (Figure 105). Nous devons donc être prudents sur l'interprétation faite.

Deux points analysés dans les carnations sont comparés, l'un dans une zone sombre, l'autre dans une partie éclairée. Si les raies du fer sont plus importantes dans l'ombre (nombre de coups multiplié par 3), les raies M du plomb ne semblent pas modifiées, voire en légère augmentation. L'utilisation d'un glacis paraît donc peu probable : les ombres sont vraisemblablement obtenues par une fine couche de peinture sombre, comme le suggère l'aspect des visages (Figure 106).

Un traitement rapide des spectres à partir d'une modélisation bicouche vernis/ blanc de plomb indique une épaisseur de vernis autour de 35-40 μm , et une épaisseur de blanc de plomb (à 80 %) autour de 10 μm .



Figure 105: Analyse du visage de la Vierge du panneau de l'Annonciation, probablement de Lorenzo di Credi (fin des années 1470).

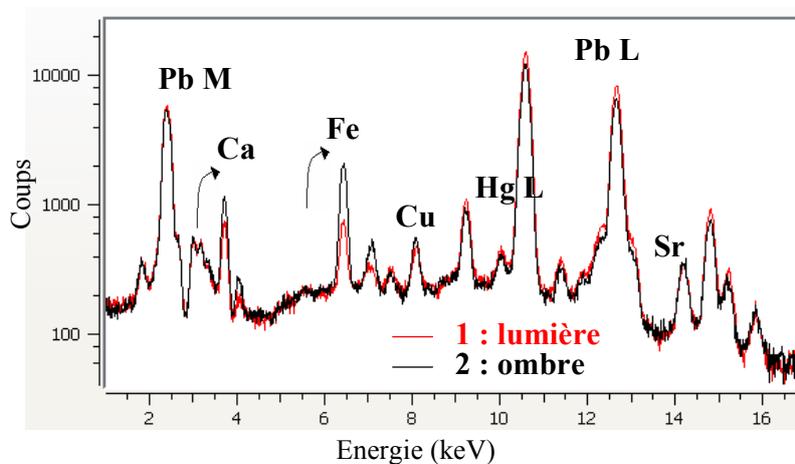


Figure 106 : A droite : détail du visage de la Vierge et points analysés ; à gauche : Spectres de fluorescence X obtenus sur le visage de la Vierge, pour les points 1 et 2 respectivement dans des zones claire et sombre de la joue.

VI.4 Discussion sur la technique et la chronologie des œuvres - Comparaison aux peintres contemporains

Il nous paraissait difficile, d'un point de vue méthodologique, de traiter les œuvres dans l'ordre chronologique. Nous souhaitions présenter tout d'abord les résultats les plus aboutis et non ceux dont l'interprétation est encore à l'état d'hypothèse. Nous avons pu de cette façon, expliquer notre raisonnement sur un exemple 'idéal'. Il paraît ensuite intéressant de confronter les résultats obtenus sur les différentes œuvres, en les replaçant par ordre chronologique. Nous pourrions ainsi dégager une tendance, et souligner les particularités de certaines œuvres.

Nous nous appuyerons sur les analyses par fluorescence X, complétées par l'observation des images de radiographie et d'émissiographie qui confirment certains résultats et aident à l'interprétation.

Enfin, nous comparerons cette étude à celle de quelques œuvres contemporaines de Léonard, afin d'en souligner l'influence mais aussi les spécificités.

VI.4.1 Comparaisons – Quelle évolution ?

Les résultats obtenus pour les différents visages étudiés sont reportés dans le Tableau 28. On y ajoute les résultats de l'analyse d'un panneau de Raphaël, dont nous parlerons par la suite, à titre comparatif. On garde bien sûr à l'esprit que les épaisseurs et les concentrations obtenues sont issues d'une modélisation. L'incertitude sur les épaisseurs et les concentrations dues à l'analyse (calibration, logiciel...) avoisinent 10 % ; celles dues à la modélisation sont de l'ordre de 10 à 20 % (par exemple dans l'hypothèse de glacis dépourvu de plomb). Si Léonard a globalement utilisé les mêmes compositions pour les glacis et la peinture au blanc de plomb, ces données sont comparables ; une erreur de modélisation entraînerait une déviation standard pour l'ensemble des résultats. Dans le cas peu probable où les hypothèses posées sont éloignées de la réalité, et que les compositions sont à chaque fois différentes, l'interprétation pourrait en revanche poser problème. Cependant certaines différences sont trop importantes pour être dues à des erreurs de modélisation : l'existence de glacis, leur composition constante ou non, l'augmentation importante du manganèse, les variations d'épaisseurs du blanc de plomb pour une même œuvre... Nous raisonnons par la suite essentiellement sur ce type de données.

Tableau 28 : Récapitulatif des résultats obtenus sur l'ensemble des visages de Léonard de Vinci analysés, ainsi q'un visage peint par Raphaël

Visage	Date Lieu	d (cm)	E (max) glacis en µm	Composition du glacis (Fe et Mn) en %	E (blanc de plomb) - clairs	E (blanc de plomb)- ombres	Remarques
Vierge de l'Annonciation	≈1478 - 1485 Florence	/	/	/	≈ 10		
Vierge aux Rochers	1483 – 1484/5 Milan	2,4	/	/	≈ 75		Transposé Cu ↑ dans l'ombre
Dame de la cour de Milan	1490 - 1495 Milan	4	/	/	85	65	
Sainte Anne	Commande avant 1500, 1502 – 1513 ?	/	30	Fe 0,4	≈ 40		
La Vierge		3,5	23	Fe 0,35	≈ 40		C(glacis) constante
Et l'Enfant		4,5 ligne verticale	49	Fe 1,4	60	40	C(glacis) constante Cu présent, évolution différente du fer
Joconde	1503 – 1510 ?	5,5	40	Fe 0,3 → 1 Mn 0,9	40 – 45		Rapport Fe/Mn ↑ [Fe] ↑ avec l'épaisseur de glacis
Saint Jean-Baptiste	1513 – 1516 ?	3,5	35	Fe 1,4 – 1,8 Mn 1,8 -2 Pb 2	50	10	C(glacis) constante
		3,3 ligne verticale	65 ?	Fe 0,2 → 1,4 Mn 0,1 → 1 Pb 2	70	10	Rapport Fe/Mn ↓ [Fe] ↑ indépendant de l'épaisseur de glacis
Bacchus	Vers 1513 – 1519	2,8	28	Fe 3,3	70	60	Transposé C(glacis) constante
Vierge de la Petite Ste Famille	?	1,5	17	Fe 2	45	30	C(glacis) constante

La présentation des résultats a clairement montré que la modélisation adoptée était spécifique à chaque œuvre et devait être adaptée y compris sur un même visage, suivant la ligne analysée. La colonne ‘remarques’ du Tableau 28, souligne les spécificités propres à chaque œuvre. Il paraît certain que Léonard n’a pas réutilisé une même méthode, ni exactement les mêmes matériaux, pour chacune de ses compositions. Il adapte sa technique suivant le sujet, le contexte, l’impression qu’il souhaite donner. L’usage de cuivre, spécifique à certaines œuvres ou certains visages, en est un signe, mais aussi les variations dans la composition du glacis. On peut voir dans ces multiples changements de matière l’expression d’un souci de recherche constante. Léonard teste, affine, développe une technique qui doit lui permettre de mieux rendre compte de la réalité : il façonne les ombres, les formes et les volumes, il exprime le mouvement...

La comparaison entre les différentes œuvres, suivant la chronologie précisée au Tableau 28 permet de dégager certaines tendances. Il semble que les œuvres les plus tardives sont à la fois les plus contrastées mais aussi celles dont les contrastes sont les plus fondus, et les transitions les plus douces. Le visage de ‘*Saint Jean-Baptiste*’, sa dernière œuvre, en est le meilleur exemple. La différence de contraste entre zones claires et sombres y est très importante. Seul l’ovale du visage du personnage se détache du fond sombre. La lumière se répartit de part et d’autre du nez, éclairant les pommettes et laissant le bas des joues dans une ombre prononcée (on peut d’ailleurs souligner l’aspect plutôt inhabituel de ce prophète censé ascétique, dont les pommettes révèlent ici la bonne constitution). Et pourtant, on ne peut définir de délimitation entre les zones claires et sombres : le ‘fendu’ des ombres permet des transitions extrêmement douces. Comme s’il s’agissait là d’un exercice technique auquel Léonard se serait astreint : rendre les contrastes les plus intenses avec le rendu le plus doux, et les transitions les moins marquées possibles. Pour obtenir un tel rendu, Léonard utilise une très fine couche d’impression au blanc de plomb (ou d’huile siccative), puis modèle ombre et volume par l’ajout de blanc de plomb coloré, presque uniquement dans les zones lumineuses, et par le jeu des glacis dont l’épaisseur mais aussi la concentration interviennent dans le rendu obtenu.

On note ainsi deux évolutions techniques à travers les œuvres étudiées qui permettent ces effets :

(1) Le contraste est de plus en plus souligné par des variations d’épaisseurs du blanc de plomb.

(2) Les transitions sont de plus en plus estompées : Léonard affine peu à peu la technique utilisée pour rendre compte de l'ombre : partant d'une fine couche de peinture, il utilise ensuite des glacis dont il affine la composition.

Une autre évolution est sans doute aussi la simplification de la palette du peintre : le '*Saint Jean-Baptiste*' est entièrement réalisé sur la base de quelques pigments. L'étude des carnations ne nous permet cependant pas d'aller plus en avant sur ce point : la palette utilisée pour les tons de chairs est globalement conservée sur l'ensemble des œuvres.

Une comparaison plus complète de la réalisation des ombres, prendrait en compte le modelé sous jacent, le dessin, l'ébauche et le travail au lavis, que nous n'avons pas étudié plus amplement dans le cadre de cette étude, et qui sont analysés par d'autres collègues du laboratoire. Nous décrirons donc uniquement les deux points précédents :

(1) L'évolution des couches au blanc de plomb, indiquée par les résultats obtenus par fluorescence X (colonnes 6 et 7 du Tableau 28), ressort aussi de l'observation de l'imagerie X : radiographie et émissiographie (dont le principe a été décrit précédemment). Il faudra cependant prendre garde de comparer ce qui peut l'être : pour la radiographie, par exemple, les conditions d'excitation doivent être similaires pour une comparaison de l'intensité des contrastes obtenus. Dans le cas de l'émissiographie, des épaisseurs de vernis différentes peuvent amener à de mauvaises interprétations.

On indique sur la Figure 107 les radiographies des visages de '*Saint Jean-Baptiste*' et de celui de la '*Dame de la cour de Milan*', réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, et comparable en terme de sujet et d'éclairage (un seul personnage sur fond sombre). L'aspect de ces deux radiographies indique clairement une évolution dans l'usage des couches au blanc de plomb et de ses modulations d'épaisseurs. Un traitement d'image simple (à l'aide du logiciel Image J, <http://rsbweb.nih.gov/ij/>) permet d'ailleurs de visualiser les variations du niveau de gris le long des lignes analysées par fluorescence X, variations liées aux changements d'épaisseur des couches de blanc de plomb.

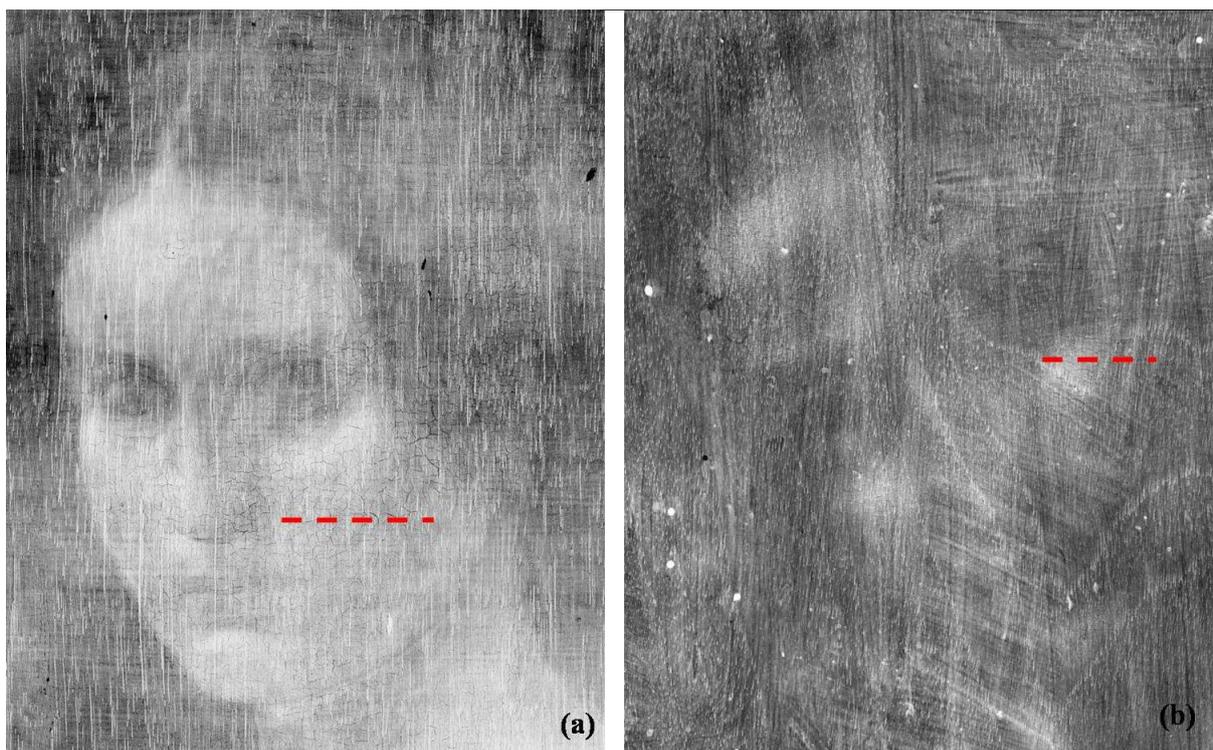


Figure 107 : radiographies des visages de (a) la dame de la cour de Milan, (b) Saint Jean-Baptiste

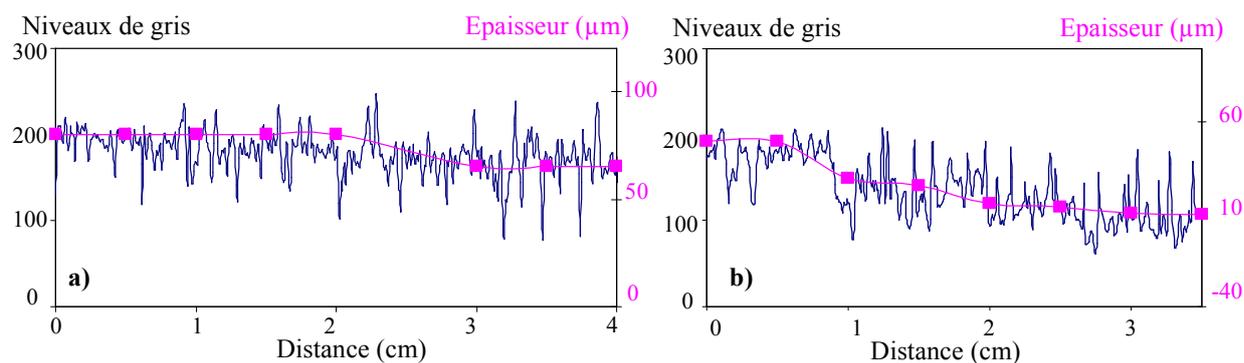


Figure 108 : Superposition des profils de gris le long des lignes analysées indiquées en rouge sur la Figure 107 et des épaisseurs de blanc de plomb calculées par fluorescence X sur : (a) la 'Dame de la cour de Milan', (b) le 'Saint Jean-Baptiste'. Les niveaux de gris ne sont pas comparables d'un tableau à l'autre en raison du badigeon au blanc de plomb au revers du 'Saint Jean'. Une référence de plomb utilisée lors de la radiographie des œuvres permettrait de lier de façon plus précise les niveaux de gris à l'épaisseur de plomb.



Figure 109 : Emissiographie des visages de (a) la dame de la cour de Milan, (b) la Vierge aux rochers

On peut suivre cette évolution suivant la chronologie des œuvres :

- Si aucune modulation n'est visible sur la vierge de '*l'Annonciation*', la '*Dame de la cour de Milan*' présente déjà une légère diminution de l'épaisseur de blanc de plomb dans les zones d'ombre. On garde cependant une épaisseur importante sur l'ensemble du visage (65 μm dans les zones sombres).
- Concernant la '*Vierge aux Rochers*' nous ne pouvons pas interpréter les variations d'épaisseurs du blanc de plomb vues par fluorescence X (ou plutôt la constance de ces épaisseurs), en raison de sa transposition.

D'autre part, la radiographie de la '*Vierge aux Rochers*' est difficilement lisible : un badigeon ayant été appliqué sur la face externe. Les épaisseurs de vernis étant comparables (autour de 100 μm) nous pouvons comparer les émissiographies des visages de la '*Vierge aux Rochers*' et de la '*Dame de la cour de Milan*' (Figure 109). Celles-ci sont très proches en termes de transitions et de contraste. Ces deux œuvres sont peintes à Milan, dans une même période de la vie de l'artiste : on retrouve des modulations similaires.

- Dans le cas de '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*' des variations d'épaisseurs de blanc de plomb sont visibles uniquement sur le visage de Jésus pour laquelle la ligne analysée est verticale. En revanche, elles ne sont pas visibles horizontalement.
- Cela est aussi le cas des analyses du visage de Mona Lisa : les modulations d'épaisseurs ne sont pas visibles par les résultats de fluorescence X. L'aspect de la

radiographie (Figure 110) indique cependant une technique nettement en évolution par rapport à la '*Dame de la cour de Milan*' (Figure 107a).

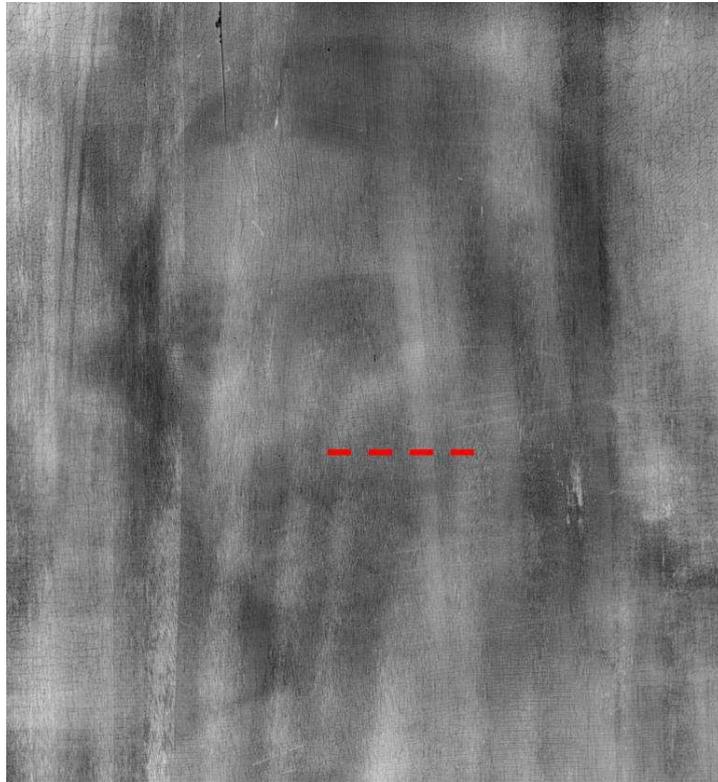


Figure 110 : Radiographie du visage de Mona Lisa, C2RMF. On ne peut la comparer quantitativement à celles des autres œuvres : conditions d'excitation inférieures pour 'la Joconde'. L'œuvre est en effet beaucoup plus chargée en blanc de plomb, ce qui a d'ailleurs laissé supposer que la couche de préparation est en réalité une couche au blanc de plomb [Mohen, 2006].

- Enfin, dans le cas du '*Saint Jean-Baptiste*', cette technique est poussée à l'extrême et les épaisseurs de blanc de plomb deviennent inférieures à 10 μm dans les zones d'ombres (Tableau 28 et Figure 107b).

(2) La deuxième évolution technique mise en évidence par cette étude est l'utilisation progressive d'une technique en glacis. Le début de son utilisation par Léonard est difficile à situer avec exactitude en raison du peu d'informations que nous avons sur la '*Vierge aux Rochers*'. D'après le rapport d'étude concernant ce tableau, l'aspect des ombres des carnations indique plutôt l'utilisation de glacis. Cette œuvre est pourtant datée comme antérieure à la '*Dame de la cour de Milan*' pour laquelle nous n'avons pu mettre en évidence des glacis. L'étude d'autres œuvres, comme la '*Dame à l'hermine*', exposée à Cracovie et datée de la même première période milanaise que la '*Vierge aux Rochers*', apporterait de nouveaux éléments à cette chronologie. Y a-t-il eu d'autres œuvres antérieures à la réalisation

de *'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant'* pour lesquelles Léonard appliquait des glacis sombres pour modeler l'ombre ? Une collaboration avec les musées de Cracovie, serait à mettre en œuvre à la suite de ce travail.

Concernant la composition des glacis, la teneur maximale en fer des glacis est relativement similaire dans chaque œuvre, excepté le *'Bacchus'*, pour laquelle elle est nettement supérieure. Dans le cas de la Sainte Anne et de la Vierge (sur *'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant'*), les ombres sont moins intenses, et les concentrations plus faibles. On rappelle cependant qu'un pigment au noir de carbone a pu être ajouté, permettant de renforcer la teinte et invisible en fluorescence X.

Les concentrations sont constantes sauf pour le visage de Mona Lisa et celui de Saint Jean-Baptiste (le long d'une ligne verticale), qui présente des variations d'épaisseurs et de composition plus subtiles, avec l'apparition pour ces œuvres d'un pigment enrichi en manganèse. Aucune des autres œuvres analysées (y compris celles contemporaines à Léonard) n'en présente. Il faudrait cependant confirmer qu'il s'agit d'un usage spécifique à Léonard, fruit de l'évolution de sa technique, par l'étude d'un plus grand nombre d'œuvres.

Concernant le *'Bacchus'*, la technique utilisée est tout à fait comparable à celle des œuvres de la maturité de Léonard. La différence majeure est la composition du glacis, plus concentré. En raisonnant uniquement sur ces évolutions techniques de l'œuvre de Léonard, il faudrait le situer chronologiquement avant la réalisation de la *'Joconde'* et de *'Saint Jean-Baptiste'*, s'il est de la main de Léonard. Il paraît en effet étonnant que Léonard, après un tel affinement de sa technique, pour la *'Joconde'* et le *'Saint Jean-Baptiste'*, ait ensuite élargi sa palette de couleurs, utilisé des glacis plus concentrés... Il est là encore regrettable que la transposition effectuée ne nous permette pas l'accès à l'évolution des épaisseurs de la couche de peinture au blanc de plomb, qui aurait été un indice supplémentaire.

VI.4.2 L'influence de Léonard de Vinci

D'autres œuvres contemporaines de Léonard de Vinci ont pu être analysées selon les besoins du service du laboratoire et des restaurations en cours : une œuvre de Raphaël, la '*Petite Sainte Famille*'¹⁵, ainsi que '*la Belle Ferronnière*' de l'école de Léonard et deux œuvres de peintres dits 'suiveurs' de Léonard : '*le suicide de Cléopâtre*', de Giampietrino, et une '*Sainte Famille avec Sainte Elisabeth, Saint Joachim, et le petit Saint Jean*' de Marco d'Oggiono dont l'analyse a été présentée à la fin du chapitre précédent. Nous ne détaillerons pas ici les résultats obtenus mais seulement les principales conclusions.

Les résultats obtenus sur les œuvres des suiveurs de Léonard de Vinci s'apparentent plus à celle des premières œuvres de Léonard ('*Dame de la cour de Milan*' et '*l'Annonciation*') qu'aux œuvres de sa maturité. Une certaine modulation d'épaisseurs des couches de blanc de plomb suivant l'ombre de la zone analysée est visible mais les épaisseurs mises en jeu restent assez épaisses. D'autre part, on ne peut certifier de l'utilisation de glacis, au sens où nous l'avons défini.

En revanche, le panneau de Raphaël semble présenter une technique similaire, dans le cas des ombres des carnations du moins, à celle de Léonard. Une ligne de cinq points a été analysée sur le visage de la Vierge vers l'ombre. L'augmentation du calcium et du fer s'accompagne de la diminution du plomb, raies L et M. Le même type de traitement des spectres peut être appliqué afin d'établir s'il peut s'agir d'un modelé par usage de glacis sombres. Une modélisation par glacis de composition constante (Fe 2 %, K et Ca \approx 1%, Pb 5 % fixé) semble convenir. On obtient, avec cette modélisation, les indications suivantes :

- l'épaisseur de vernis est d'environ 30 μm ;
- le vermillon a un maximum vers le milieu de la joue, plus colorée. On remarque que la teneur est proche de celle observée sur '*Saint Jean-Baptiste*', jusqu'à 450 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit dix fois plus que sur le visage de '*La Joconde*' (voir comparaison des teneurs en vermillon sur la Figure 97).

¹⁵ L'attribution de l'œuvre a beaucoup varié, oscillant entre Raphaël lui-même, Gian Francesco Penni et Giulio Romano. Elle est notamment donnée à Raphaël et son atelier dans le Catalogue sommaire illustré de 1981, rangée sous le nom de Giulio Romano dans le catalogue de l'exposition Raphaël dans les collections françaises et donnée à Raphaël lui-même dans le Catalogue des peintures italiennes du musée du Louvre de 2008.

Et, concernant le modelé des ombres :

- l'épaisseur maximale de glacis est de 19 μm (sur 1,5 cm étudié, car le tableau est de petites dimensions) ;
- l'épaisseur des couches de blanc de plomb passe de 45 μm à 30 μm vers les zones sombres.

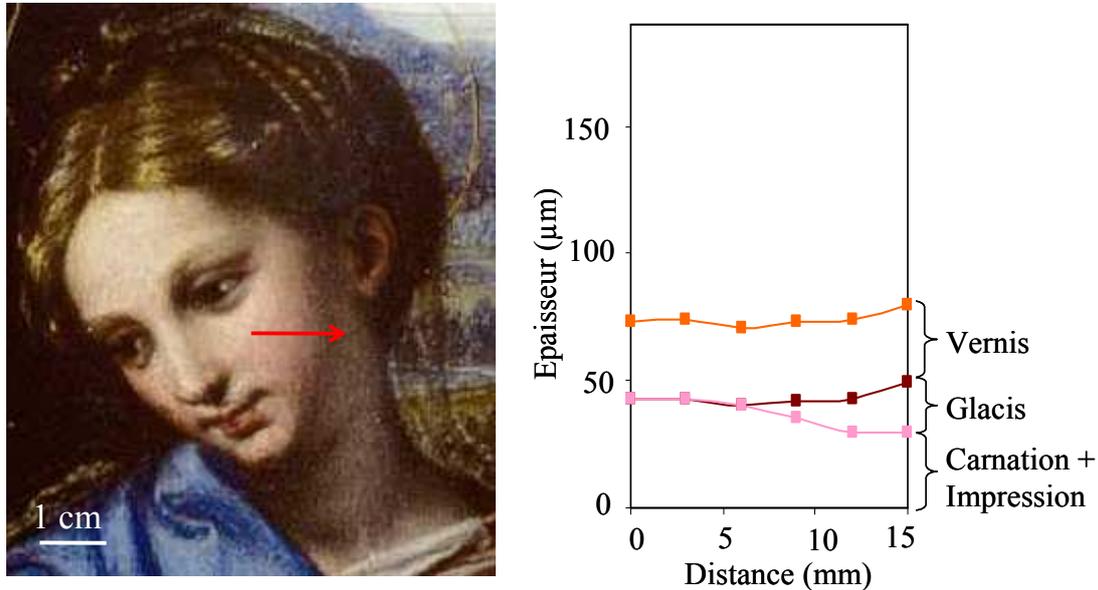


Figure 111 : Stratigraphie du visage de la Vierge sur la '*Petite Sainte Famille*', attribuée à Raphaël

Il faut bien sur être prudent avec ces résultats étant donné le peu de points à notre disposition, et les épaisseurs relativement faibles mises en jeu. Cependant, la simulation des 5 spectres (plus un, réalisé dans la zone la plus sombre du cou) par une même modélisation, et avec une composition de glacis constante, permet de supposer la validité de ce modèle.

On peut supposer que Raphaël a suivi ici l'art de Léonard. Raphaël est né en 1483, soit 31 ans après Léonard, et mort en 1520. Il a séjourné à Florence de 1504 à 1508, dans le but d'assimiler les techniques de Léonard de Vinci qui le reçut dans son atelier. A ces dates, Léonard a déjà commencé à peindre '*la Joconde*' et sans doute aussi la '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*'. Sa technique arrive à maturité. Raphaël, qui ne put qu'être marqué par les fondus obtenus par Léonard, dut donc profiter des fruits de cette recherche. Il chercha à les reproduire tout en se les appropriant, comme il le fit en observant l'œuvre de Michel Ange, Fra Bartolommeo et Bernardino di Betto, créant son propre style, et ainsi les chefs d'œuvre que l'on connaît aujourd'hui. On dit aujourd'hui de lui qu'il parvint à une étonnante synthèse de l'art de ses maîtres.

VI.5 Conclusion et perspectives

Un traitement multicouche des spectres de fluorescence X réalisé sur les visages des œuvres de Léonard de Vinci apporte de réelles informations sur l'évolution de sa technique, en particulier pour la réalisation des ombres. Cette étude est complétée par des techniques d'imagerie (radiographie et émissiographie) permettant de confirmer certains résultats.

Une tendance globale a pu être déterminée. Léonard de Vinci cherche à rendre les contrastes plus affirmés, avec des transitions de plus en plus subtiles. Pour cela, il joue dans ses œuvres les plus tardives sur des modulations d'épaisseur de la couche de blanc de plomb, qui peut même disparaître par endroits, et sur des glacis dont il fait varier épaisseur et composition. Les œuvres plus anciennes en revanche présentent des épaisseurs de blanc de plomb plus importantes. Les ombres y sont plus probablement obtenues par une couche de peinture que par des glacis successifs.

Pour les œuvres dont la présence de glacis est certaine, les épaisseurs maximales vont globalement de 30 à 50 μm dans les zones les plus sombres. Les premiers points dans l'ombre présentent des couches de glacis très fines (inférieures à 5 μm) ce qui démontre, là encore, l'habileté technique à laquelle est parvenue Léonard.

Les contemporains de Léonard semblent ne pas avoir utilisé les mêmes effets, bien qu'ils cherchent à en reproduire l'aspect. En revanche, la technique de Léonard de Vinci aurait ensuite été reprise et adaptée par Raphaël (du moins dans l'œuvre analysée). L'étude d'autres œuvres de cet artiste, permettrait de confirmer cette observation.

Une des limites de la méthode, intrinsèque à la fluorescence X, est liée à la profondeur de pénétration des rayons X : il ne nous a pas été possible d'obtenir des informations sur la couche de préparation, et l'épaisseur de certaines couches de blanc de plomb. Pour l'étude du dessin sous jacent s'ajoute une difficulté supplémentaire : les éléments présents le sont aussi dans les couches qui le recouvrent. Il n'a pas été possible de discriminer le signal provenant du modelé en sous couches (d'autant plus que ce signal est fortement absorbé).

Dans certains cas, la complexité des résultats obtenus ne nous a pas permis de proposer une modélisation unique de la stratigraphie des couches (cas de *'la Vierge aux rochers'* par exemple).

Cette étude pose certaines questions, laissées pour l'instant sans réponse : les usages spécifiques du cuivre et du manganèse, par exemple, restent encore à définir. La datation de

certaines œuvres pose aussi question : si *'la Dame de la cour de Milan'* ne présente pas de glacis, il est possible que cette œuvre soit antérieure à *'la Vierge aux Rochers'* qui en présente, contrairement à la datation proposée actuellement. Là encore l'étude d'un plus grand nombre d'œuvres permettrait de lever certaines incertitudes.

Conclusion générale et Perspectives

Depuis Madeleine Hours et ses interrogations devant les premières radiographies de ‘*la Joconde*’, les techniques d’analyse ont considérablement progressé. Nous avons pu par cette étude avancer dans la connaissance de l’œuvre de Léonard et dans la caractérisation du *sfumato* grâce à des moyens d’analyses performants. Nous indiquons, très schématiquement, dans le tableau ci-dessous, les principaux développements méthodologiques réalisés dans le cadre de cette thèse ainsi que les informations qu’ils ont apportées.

Sujet	Développement méthodologique / analytique	Informations apportées	Apport sur la technique de Léonard de Vinci
Etude des recettes de glacis	Utilisation de la rhéologie pour l’étude des liants Analogie avec les peintures industrielles	Comportement rhéologique Critères pour la formulation	- Présence d’huile (pour garantir une certaine flexibilité) - Plomb dans les glacis et vernis < 15 % - Résine < 40 %
	Mesure des modules viscoélastiques de liants appliqués en films minces	Suivi du séchage Module viscoélastique	
Etude des recettes de peinture : analyse des prélèvements	Combinaison PIXE / RBS	Proportion liant / pigment Concentrations absolues (y compris des traces)	- Part de liant = taux de prise d’huile - Couche de blanc de plomb : entre 70 et 90 % de pigment suivant la présence de pigments colorés
Etude des œuvres	Traitement quantitatif multicouche en fluorescence X	Epaisseurs et / ou composition des couches	- Couches de glacis de quelques μm à 50 μm . - Evolution de la technique, avec pour les œuvres les plus tardives : (1) Utilisation de glacis (2) Modulation des épaisseurs de plomb

L’étude bibliographique (chapitre I) a montré certaines lacunes dans la connaissance des recettes de l’époque.

Concernant la composition des glacis, et en particulier de leur liant, les textes anciens et les pratiques contemporaines ont permis d’avancer des hypothèses : utilisation d’huile, préparée ou non par chauffage en présence d’oxyde de plomb, addition de résine ou d’essence (chapitre II). Des arguments rhéologiques et mécaniques ont été avancés et permettent de discriminer certains matériaux pour la réalisation des glacis : trop visqueux, trop épais ou trop cassants. Ainsi le plomb et les résines n’ont pas pu être introduits en quantité importante, et des teneurs

maximales ont été déterminées (chapitre III). L'étude des propriétés mécaniques a mis en évidence des différences importantes entre les différents types de liants. Cette étude mériterait d'être poursuivie afin de définir d'autres de ces propriétés (résistance à la rupture, par exemple, qui donnerait des indications sur la formation de craquelures).

Cette étude des propriétés des liants a permis de poser les bases d'une méthodologie pour l'analyse des peintures de chevalet : une approche rigoureuse de l'étude des comportements rhéologiques et mécaniques des liants, et de leur évolution au cours du séchage, a été développée. Par analogie avec les critères définis pour l'analyse des peintures industrielles, ces comportements peuvent être utilisés comme indices pour la reconstitution des recettes.

La complexité et la diversité des réponses obtenues, qui rendent parfois l'interprétation des résultats difficile, s'expliquent par la nature des matériaux étudiés : l'exemple des peintures est d'ailleurs souvent cité pour illustrer la richesse et la complexité de la physico-chimie dite de la 'matière molle' [de Gennes et Badoz, 1999]. Les concepts développés depuis une vingtaine d'années, notamment concernant la dynamique des fluides contenant des polymères en solution ou la reptation des macromolécules dans la matière polymérique a permis de comprendre certains comportements rhéologiques de systèmes 'modèles' (la très grande viscosité des polymères fondus par exemple) [de Gennes, 1979]. Dans notre cas, des questions subsistent quant à la nature et l'organisation des préparations : nature exacte des mélanges huile / résine par exemple, ou organisation des chaînes de savons de plomb dans l'huile. La compréhension des comportements de ces systèmes passe tout d'abord par une meilleure compréhension de leur organisation...

Concernant les recettes de peinture, la bibliographie et les recettes anciennes sont assez explicites, exception faite de la proportion de liant qui est une donnée nécessaire à la modélisation par fluorescence des rayons X. Le développement méthodologique de la combinaison des méthodes PIXE et BS a permis l'estimation de cette proportion sur des prélèvements d'œuvres de Léonard de Vinci et de ses contemporains (chapitre IV). La proportion de liant correspond globalement au taux de prise d'huile : une valeur supérieure altérerait les propriétés mécaniques de la peinture. Le taux de prise d'huile est élevé pour le blanc de plomb, et plus faible pour les terres et le vermillon : la part de liant de la couche est donc plus faible pour les couches colorées. Cette étude, pour l'instant limitée aux couches constituées essentiellement de blanc de plomb et suffisamment épaisses, est encore en cours. Par une amélioration des conditions expérimentales (faisceau plus petit, et analyse par faisceau d'ions en transmission de sections minces d'échantillons) il est possible d'obtenir de

la même façon la proportion de liant et les concentrations absolues pour des couches plus fines (éventuellement de glacis).

Enfin des indications précieuses concernant la réalisation des ombres des carnations chez Léonard de Vinci ont été apportées par l'utilisation de la fluorescence X.

Par l'utilisation du logiciel de traitement PyMca, développé par V.A. Solé à l'ESRF, une analyse quantitative et multicouche est possible (chapitre V). En considérant l'atténuation des rayons X par absorption, il est possible de calculer la composition et/ou l'épaisseur des couches à partir d'une modélisation de la stratigraphie de l'œuvre. Le modèle que l'on considère être le plus probable, basé sur les différentes études de recettes, donne de réelles indications sur la nature des couches, les concentrations pigmentaires et l'épaisseur des vernis et glacis. Cette technique, non destructive et pouvant être réalisée *in-situ*, s'est révélée être un outil de choix pour l'étude des œuvres de Léonard de Vinci. Par la détermination des épaisseurs des couches organiques et en particulier des glacis, elle permet de mieux comprendre la réalisation des effets d'ombre du *sfumato* (chapitre VI).

Deux spécificités ont ainsi été mises en évidence, pour les œuvres les plus tardives de Léonard de Vinci : la présence de glacis et l'augmentation très progressive de leur épaisseur dans les zones d'ombres, parallèlement à la diminution de l'épaisseur des couches de peinture au blanc de plomb.

Une troisième caractéristique ressort des recherches actuelles réalisées au C2RMF : la présence d'un modelé sous jacent révélé notamment par réflectographie infrarouge. Celui-ci joue considérablement dans l'élaboration des ombres mais n'est pas facilement visible dans les analyses par fluorescence X.

Ces observations techniques, loin d'amoindrir l'admiration ressentie devant de telles œuvres, nous font au contraire prendre conscience de la dextérité de Léonard de Vinci, du perfectionnement et de la maturation de sa technique !.. En effet, ces caractéristiques ne se retrouvent pas dans ses premières œuvres, ce qui indique une recherche constante pour améliorer sa technique et parvenir à créer son effet de *sfumato*. Les artistes de son atelier, s'ils tentent de reproduire ses effets, n'utilisent pas la même technique : parmi les œuvres analysées, seules celles de Raphael indiquent une certaine similarité des procédés employés.

Des questions subsistent encore, sur l'évolution et la datation des œuvres notamment. Une étude similaire concernant les œuvres de Léonard de Vinci exposées dans d'autres musées que le Louvre, permettraient sans doute de lever certains doutes.

D'autre part, l'utilisation du manganèse est encore incomprise. Il n'est présent, en proportion importante, que dans les deux œuvres les plus tardives, les plus abouties, les plus travaillées de Léonard et dont le *sfumato* est le plus insaisissable. Cet ajout doit donc avoir été voulu par Léonard : dans quel but ? Et quelle est l'origine de ce manganèse ? Nous n'avons pu proposer que de simples hypothèses. Une recherche systématique du manganèse sur les autres œuvres de Léonard mais surtout sur des œuvres contemporaines, permettrait d'en confirmer l'usage spécifique de Léonard.

D'autres développements analytiques, à venir, permettraient d'aller plus loin dans cette étude des œuvres. La possibilité de cartographier la répartition du fer, du manganèse, du plomb..., dans les œuvres donnerait de nouveaux arguments pour suivre l'évolution de la technique de l'artiste.

Au-delà de l'apport pour la connaissance des techniques, les informations apportées par la fluorescence X concernant l'épaisseur des couches de vernis et de glacis peuvent être utiles au restaurateur. Ces analyses, effectuées régulièrement au cours de la restauration, pourraient permettre un suivi du degré d'avancement d'une opération d'allègement de vernis ; pour le restaurateur, afin de l'aider à évaluer le chemin parcouru dans des cas particulièrement complexes, mais aussi pour rassurer conservateur et grand public. De tels développements analytiques, entre autres, ont permis d'obtenir l'approbation de la communauté de spécialistes de Léonard de Vinci, rassemblés dans le cadre d'une journée d'étude sur '*Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant*', concernant la prochaine restauration de ce tableau.

De manière générale, les outils analytiques mis au point l'ont été pour répondre aux questions et aux lacunes mises en évidence par l'étude bibliographique, et sont donc adaptés à l'étude des matériaux et des œuvres de Léonard de Vinci. Ces méthodes pourront cependant être utilisées par la suite pour d'autres types de peinture. En rhéologie par exemple, l'étude de la peinture du XIXe siècle, avec l'usage des *megilps*, a été amorcée. Nous pouvons d'autre part envisager dans l'avenir l'analyse quantitative d'autres peintures par fluorescence X. Cette méthode permet aisément la détermination des épaisseurs de vernis et une étude plus approfondie est possible dans la mesure où des hypothèses concernant la stratigraphie des couches peuvent être posées.

Références

Livres anciens:

Les ouvrages antérieurs au XIXe siècle sont indiqués dans le texte par le nom de l'auteur et la date de l'édition originale (et non celle du fac-similé ou de la traduction consulté). En raison de différences de traduction du *Traité de la peinture*, de Léonard de Vinci, il est indiqué par [Léonard de Vinci, nom de l'édition].

Armenini G.B., *On the true precepts of the art of painting*, XVIe siècle, Edited and translated by Edward J. Olszewsky, 292 p, 1977.

Buonanni F., *Traité des vernis*, Paris, Laurent d'Houry, 208 p, 1723 (disponible sur <http://books.google.fr/>)

Cennino d'Andrea Cennini, *Il Libro dell'Arte, Trattato della Pittura*, début du XVe siècle, (édition de Felice le Monnier, 1839, disponible sur <http://books.google.fr/>); *Le Livre de l'art ou Traité de la Peinture, mis en lumière pour la première fois avec des notes par le chevalier G. Tambroni*, traduit en français par V. Mottez, Paris, L. Rouart et J. Watelin, 188 p, 1982

Eastlake Sir Charles, *Methods and Materials of painting of the great schools and masters*, originally published in 1847, New York, 1024 p, reprint 1960

Léonard de Vinci (édition Berger-Levrault, 1987), *Traité de la peinture*, textes traduits et présentés par André Chastel, éditions Berger-Levrault, 365 p, 1987

Léonard de Vinci (édition Raphaël Trichet du Fresne, 1651), *Trattato della pittura, nuovamente dato in luce col la vita d'ell'istesso autore, scritta de Rafaele du Trichet du Fresne*, Paris, 1651 ; réédition Bologne, 1786, reprint, Paris, Jean de Bonnot, 1977

Léonard de Vinci (édition Roland Fréart de Chambray, 1890), *Leonardo da Vinci. Traité de la Peinture, donné au public et traduit d'italien en françois par Roland Fréart, Sieur de Chambray*, Paris, 128 p, 1651

Lomazzo, *Idea del tempo della pittura*, 1590, traduit et commenté par Robert Klein, Firenze, nella sede dell'istituto palazzo Strozzi, 792 p, 1974

Mander K. van, *Le livre des peintres*, Harlem, 1604, Les Belles lettres, Paris, 206 p, 2001.

Mérimée J.-F.-L., *De la peinture à l'huile ou des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean van Eyck jusqu'à nos jours*, Paris, Huzard, 321 p, 1830

Merrifield M.P., *Original treatises on the arts of painting*, originally published in 1849, New York, Dover Publications, 918 p, 1967

Serlio S., *Il Secondo libro di prospettiva*, 416 p, 1551 (disponible sur <http://books.google.fr/>)

Théodore Turquet de Mayerne, *Pictoria Sculptoria et quae subalternarum artium*, 1620, *Le Manuscrit de Turquet de Mayenne présenté par M. Faidutti et C. Versini*, 166 p, 1970

Théophile, *Diversarum Artium Schedula*, XIIe siècle ; *Essai sur Divers Arts*, traduit en français par Charles de l'Escalopier, Paris, Brockhaus et Avenarius, 199 p, 1843 (disponible sur <http://books.google.fr/>)

Vasari G., *Le Vite de' piu eccellenti pittori, scultori e architettori*, Florence, 1568, traduction française d'André Chastel, *Les vies des meilleurs peintres sculpteurs*, Paris, Berger-Levrault, Livre 3, 428 p, 1989.

Références générales

Asbeck W. K., Laiderman D. D., Van Loo M., 'A high shear method of rating brushability of paints', *Journal of Colloid Science* 7, 3: 306-315, 1952

Beck L., Viguerie L. de, Walter P., Pichon L., Gutiérrez P.C., Salomon J., Menu M., 'New approaches for investigating paintings by ion beam techniques', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, à paraître, 2009

Beck L.; Gutierrez P.C., Salomon J., Walter P., Menu M., 'Caractérisation of white pigments and paint layers by simultaneous PIXE and BS', *Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications (May 25-29 2007)*, Puebla, Mexico, 2007

Beckhoff B., Kolbe M., Hahn O., Karydas A.G., Zarkadas C., Sokaras D., Mantler M., 'Reference-free x-ray fluorescence analysis of an ancient Chinese ceramic', *X-Ray Spectrometry* 37: 462-465, 2008

Bellot-Gurlet L., Pagès-Camagna S., Coupry C., 'Raman spectroscopy in art and archaeology', *Journal of Raman Spectroscopy* 37, 10: 962-965, 2006

Berg J.D.J. van den, *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints*, thèse, Université d'Amsterdam, 291 p, 2002

Berg K. J. van den, Boon J. J., Pastorova I., and Spetter L. F. M., 'Mass spectrometric methodology for the analysis of highly oxidised diterpenoid acids in Old Master paintings', *Journal of Mass Spectrometry* 35: 512-533, 2000

Berger G.A., Russell W.H., 'An evaluation of the preparation of canvas painting using stress measurements', *Studies in conservation* 33: 187-204, 1988

Bevington P.R., *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science*, Mc Graw Hill, New York, 1969

Bohlen A. von, Roehrs S., Salomon J., 'Spatially resolved element analysis of historical violin varnishes by use of μ PIXE', *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387:781-790, 2007

Bonizzoni L., Galli A., Poldi G., Milazzo M., 'In-situ non invasive EDXRF analysis to reconstruct stratigraphy and thickness of Renaissance pictorial multilayers', *X-Ray Spectrometry* 36: 55-61, 2007

Bouchard C., Guerrier B., Allain C., Laschitsch A., Saby A.C., Jahannsmann D., 'Drying of glassy polymer varnishes: a quartz resonator study', *Journal of Applied Polymer Science*, 69: 2235-2246, 1998

Brachert T., 'A distinctive aspect in the painting technique of the 'Ginevra de'Benci' and of Leonardo's Early works', *Studies in the History of Art* p84-104, 1969-1970

Braza J. P., 'Glacis, effets et techniques', conférence présentée dans le cadre des 7e entretiens Physique-Industrie, Paris, Octobre 2003

Brissaud I.; Lagarde G.; Midy P., 'Study of multilayers by PIXE technique – application to paintings', *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 117: 179-185, 1996

Bull D., 'Two portraits by Leonardo: Ginevra de Benci and the lady with an ermine', *Artibus et historiae* t 13, n°25: 67-83, 1992

Bullett T. R., 'Rheology in painting', *Rheologica Acta* 4: 258-260, 1965

Carlyle L., *Molart Fellowship Report: Historical reconstructions of artists's oil paint: an investigation of oil processing methods and the use of medium-modifiers*, Ottawa: Canadian Conservation Institute, 2000

Carlyle L., *The artist's assistant, oil painting instructions manuals and handbooks in Britain 1800-1900, with reference to selected eighteenth century sources*, Archetype publications, 2001

Carr D. W. et Mark L., *Looking at paintings, a guide to technical terms*, Malibu, J. Paul Getty Museum in association with British Museum Press, 1992

Cavicchioli A., Faria D.L.A. de, 'Impedance analysis of varnish modified crystal quartz resonators coupled with FT-IR and FT-Raman : Assessment of the environmental impact on artistic materials in conservation sites', *Sensors and Actuators*, B115: 656-665, 2006

Champetier G., Rabaté H., *Chimie des peintures, vernis et pigments* tome II, Paris, Dunod, 411 p, 1956

Champetier G., Rabaté H., *Physique des peintures, vernis et pigments* tome II, Paris, Dunod, 393 p, 1962

Charmet J.C., *Mécanique du solide et des matériaux*, polycopié de cours de première année ESPCI, 2003

Chastel A., *Art et humanisme à Florence au temps de Laurent le Magnifique*, Paris, Presses Universitaires de France, 1959

Chauveau S., *Léonard de Vinci*, Gallimard, Paris, 2008

Clark K., *Léonard de Vinci*, Cambridge, 1939 et 1952, édition française, Paris, 1967

Collinart S., Menu M., *La couleur dans la peinture et l'émaillage de l'Égypte ancienne*, Ravello, Edipuglia, 1998

Coremans P., Gettens R.J., Thissen J., 'La technique des primitifs flamands, étude scientifique des matériaux de la structure et de la technique picturale', *Studies in conservation* 1: 1-29, 1952

Cotte M., Checroun E., Susini J., Dumas P., Tchoreloff P., Besnard M., Walter P., Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums, *Talanta* 70, 5: 1136-1142, 2006

Cotte M., *Développement de la microscopie infrarouge avec rayonnement synchrotron pour l'étude de pratiques pharmaceutiques anciennes*, thèse de doctorat de l'université Paris VI, 233 p, 2004

Cotte M., Susini J., Solé V.A., Taniguchi Y., Chillida J., Checroun E., Walter P., 'Applications of synchrotron-based micro-imaging techniques to the chemical analysis of ancient paintings', *Journal of analytical atomic spectrometry* 23: 820 – 828, 2008

Couarraze G., Grossiord J.L., *Initiation à la rhéologie*, Paris, Lavoisier, 2000

Courty J.M., Kierlik E., 'Le médium flamand', *Pour la science* 294, avril 2002

Croll S. G., Kisha L. W., ‘Observations of sagging in architectural paints’, *Progress in Organic Coatings*, 20 (1): 27-52, 1992

Daniel J.C., Pichot C., ‘Les peintures en phase aqueuse’, dans *Les latex synthétiques*, Paris, Lavoisier, 2006

Delieuvin V., ‘La Sainte Anne, un chef-d’œuvre inconnu. Histoire d’une énigme’, conférence dans le cadre de la journée débat Autour de la *Sainte Anne* de Léonard de Vinci : l’actualité de la recherche, 17 juin 2009

Doelen G.A. van der, Berg K.J. van den, Boon J.J., Shibayama N., la Rie E.R. De, Genuit W.J.L., ‘Analysis of fresh triterpenoid resins and aged triterpenoid varnishes by HPLC-APCI-MS(/MS)’, *Journal of Chromatography A* 809: 21-37, 1998

Doelen G.A. van der, *Molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes*, thèse, Université d’Amsterdam, 178 p, 1999

Doerner M., *The materials of the artist and their use in painting with notes on the techniques of the old masters*, translated by Eugen Neuhaus, Hartcourt, race and company, revised edition, 1949

Dran J. C., Salomon J., Calligaro T., Walter Ph., ‘Ion beam analysis of art works : 14 years of use in the Louvre’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219-220: 7-15, 2004

Dunkerton J., Foister S., Gordon D., Penny N., *Durer to Veronese, Sixteenth-Century Painting in the National Gallery*, Londres, 1999

Dunkerton J., Foister S., Gordon D., Penny N., *Giotto to Durer, Early Renaissance Painting in The National Gallery*, Londres, 1991

Ebel H., ‘X-ray Tube Spectra’, *X-Ray Spectrometry* 28 : 255–266, 1999

Elias M., Cotte P., ‘Multispectral camera and radiative transfer equation used to depict Leonardo’s sfumato in Mona Lisa’, *Applied Optics*, 47 (16), 2008

Elias M., Simonot L., Thoury M., Frigerio J.M., ‘Bi-directional reflectance of a varnished painting. Part 2: Comparison between the effects of the refractive indices of the surface states and of the absorption of the varnish – experiments and simulations’, *Optics Communications* 231: 25–33, 2004

Emile-Male G., *Raccolta Vinciana*, Fascicolo XIX, Milano, 1962

Erhardt D., Tumosa C.S., Mecklenburg M.F., ‘Long-term chemical and physical processes in oil paint films’, *Studies in conservation* 50: 143-150, 2005

Eveno M., *La Vierge, l’Enfant Jésus et Sainte Anne – Etude de la palette*, Compte rendu d’étude C2RMF, non publié, 2008

Fischer E. K., ‘Rheological properties of commercial paints’, *Journal of Colloid Science* 5, (3): 271-281, 1950

Fontanille M. et Gnanou Y., *Chimie et physico-chimie des polymères*, Paris, Dunod, 2002

Franck J., ‘Léonard, Image et Mathématique de l’insaisissable’, catalogue de l’exposition *La passion Léonard, Comprendre et Créer* au réfectoire des Cordeliers, Paris, Ars Latina, p56-61, 2007

- Gacoin E., Chateauinois A., Fretigny C.**, ‘Measurements of the viscoelastic moduli of an acrylate polymer in bulk and film form using a contact method’, *Polymer* 45: 3789–3796, 2004
- Gacoin E., Fretigny C., Chateauinois A., Perriot A., Barthelb E.**, ‘Measurement of the mechanical properties of thin films mechanically confined within contacts’, *Tribology Letters* 21, 3, 2006
- Gennes P.G. de, Badoz J.**, *Les objets fragiles*, Pocket, 261 p, 1999
- Gennes P.G. de**, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Ithaca, New York, Cornell University Press, 324 p, 1979
- Gettens R. J., Stout G.L.**, *Painting materials, a short encyclopedia*, Dover Publications, New York, 1996.
- Goulinat J.-G.**, ‘RF 598 - Léonard de Vinci: L'Annonciation’, Rapport de restauration, juin 1952, non publié
- Grassi N., Migliori A., Mando P.A., Calvo del Castillo H.**, ‘Identification of lapis-lazuli pigments in paint layers by PIGE measurements’, *Nuclear. Instruments. and Methods in Physics Research B* 219–220: 48–52, 2004
- Grassi N., Migliori A., Mando P.A., Calvo del Castillo H.**, ‘Identification of lapis-lazuli pigments in paint layers by PIGE measurements’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219–220: 48–52, 2004
- Grulke E.A.**, ‘Solubility Parameter Values’ dans *Polymer Handbook*, John Wiley and Sons, New York, 1999
- Gutiérrez P. C., Beck L.**, ‘Study of damage induced by ion beam in white pigments’, *Proceedings of the XI International Conference on PIXE and its Analytical Applications, Puebla, Mexico, May 25-29, 2007*, 2007
- Habert J., Loire S., Scailliérez C., Thiébaud D.**, *Catalogue des peintures italiennes du musée du Louvre*, Gallimard / Musée du Louvre Editions, 2007
- Hammersley A. P., Riekel C.**, ‘MFIT: Multiple spectra fitting program’, *Synchrotron Radiation News* 2: 24–26, 1989
- Han X.Y., Zhuo S.J., Shen R.X., Wang P.L., Ji A.**, ‘Comparison of the quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration specimens in x-ray fluorescence spectrometry’, *Journal of Quantitative Spectroscopy Radiative Transfer* 97: p68-74, 2006
- Hansen C.M.**, ‘50 Years with solubility parameters – past and future’, *Progress in Organic Coatings* 51: 77-84, 2004
- Haswell R., Zeile U., and Mensch K.**, ‘An examination of Van Gogh’s painting grounds using analytical electron microscopy’, *EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany* Volume 2: Materials Science, 2008
- Hedley G.**, ‘Relative humidity and stress/strain response of canvas paintings: uniaxial measurements of naturally aged samples’, *Studies in conservation* 33: 145, 1988
- Helme J.-P., Rodde M.**, texte adapté d’une présentation effectuée dans le cadre du Congrès international sur l’apport de la chimie aux œuvres d’art: « Art et chimie: la couleur », 16-18 Septembre 1998, Paris, Ecole du Louvre, 1998

- Higgit C., White R.**, ‘Analyses of paint media : new studies of italian paintings of the 15th and 16th centuries’, *National Gallery Technical Bulletin* 26: 88-104, 2005
- Hocquet F.-P., Garnir H.-P, Marchal A., Clar M., Oger C., Strivay D.**, ‘A remote controlled XRF system for field analysis of cultural heritage objects’, *X-Ray Spectrometry* 37: 304–308, 2008
- Hours M.**, ‘Etude analytique des tableaux de Léonard de Vinci au Laboratoire du musée du Louvre’, *Leonardo. Saggi e ricerche*, Rome, p13-25, 1954
- Hours-Médian M.**, *A la découverte de la peinture par les méthodes physiques*, Arts et Métiers graphiques, Paris, 1957
- Hunault M.**, *Propriétés des huiles chauffées en présence d’oxyde de plomb : étude par infra rouge et diffraction X*, Compte rendu de stage au C2RMF, Juillet 2008
- Huser F.**, ‘Radioscopie d’une œuvre ; Dessiner, c’est connaître’, *le Nouvel Observateur* Hors-série Janvier-Février, p19-23, 2008
- Jenkins R.**, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Wiley-Intersciences, London, 2ème édition, 207p., 1999
- Kauer F.**, *Introduction à l’étude de la rhéologie*, Paris, Dunod, 1960
- Keith L., Roy A.**, ‘Giampietrino, Boltraffio, and the influence of Leonardo’ *National Gallery Technical Bulletin* 17: 5-19, 1996
- Kermouche G., Loubet J.L., Bergheau J.M.**, ‘Extraction of stress-strain curves of elastic-viscoplastic solids using conical/ pyramidal indentation testing with application to polymers’, *Mechanics of Materials* 40: 272-283, 2008
- Keune K., Boon J. J.**, ‘Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry of a Paint Cross Section Taken from an Early Netherlandish Painting by Rogier van der Weyden’, *Analytical Chemistry* 76, 5: 1374–1385, 2004
- Keune K.**, *Binding medium, pigments and metal soaps characterised and localised in paint cross-sections*, thèse, Université d’Amsterdam, 217 p, 2005
- Kirby J., White R.**, ‘Methods and materials of Northern European painting’, *National Gallery Technical Bulletin* 18 : 34-52,1997
- Kockaert L., Verrier M.**, ‘Application des colorations à l’identification des liants de Van Eyck’, *Bulletin de l’IRPA* 17 : 122-128, 1979
- Kramers H. A.**, ‘On the theory of X-ray absorption and of the continuous X-ray spectrum’, *Philosophy Magazine Series 6* 46, 275: 836-871, 1923
- Laclotte M.**, *Dictionnaire des termes techniques. L’atelier du peintre et l’art de la peinture*, préface d’André Chastel, Librairie Larousse, Canada, 407 p, 1990
- Lagarde G.; Midy P.; Brissaud I.**, ‘Depth locating of elements profiles by the PIXE technique’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 132: 521-527, 1997
- Langlais X. de**, *La technique de la peinture à l’huile*, Flammarion, Paris, 1959
- Laurie A.P.**, *Materials of the painter’s craft*, T.N. Foulis, 1910
- Lazzari M., Chiantore O.**, ‘Drying and oxidative degradation of linseed oil’, *Polymer Degradation and Stability* 65: 303-313, 1999

- Livache A.**, *Vernis et Huiles Siccatives*, Librairie Polytechnique Baudry et Cie, 1896
- Malecki V.**, ‘Les recettes anciennes: sources bibliographiques originales’, *actes de la journée d'étude Les vernis de violon*, 2006
- Mando P.A., Fedi M.E., Grassi N., Migliori A.**, ‘Differential PIXE for investigating the layer structure of paintings’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 239: 71–76, 2005
- Mantler M.**, ‘X-ray fluorescence analysis of multiple-layer films’, *Analytical Chimica Acta* 188: 25, 1986
- Mantler M., Schreiner M.**, ‘X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology’, *X-Ray Spectrometry* 29: 3–17, 2000
- Mantouvalou I., Malzer W., Schaumann I., Lühl L., Dargel R., Vogt C., Kanngiesser B.** ‘Reconstruction of Thickness and Composition of Stratified Materials by Means of 3D Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy’, *Analytical Chemistry* 80: 819–826, 2008
- Marino B.**, *Paints quantified: image analytical studies of preparatory grounds used by Van Gogh*, thèse, Université d'Amsterdam, 302 p, 2006
- Maroger J.**, *A la recherche des secrets des grands peintres*, première édition en 1948, Dessain et Tolra, Paris, 208 p, 1986
- Masschelein-Kleiner L.**, *Liants, vernis et adhésifs anciens*, Institut royal du patrimoine artistique, cours de conservation, Bruxelles, 1978
- Maxwell J. A., Campbell J. L., Teesdale W. J.**, ‘The Guelph PIXE software package (part I) GUPIX’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 43, 2, 1: 218-230, 1989
- Mayer M.**, *SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik*, Garching, Germany, 1997
- Mazel V., Richardin P., Debois D., Touboul D., Cotte M., Brunelle A., Walter P., Laprèvote O.**, ‘Identification of Ritual Blood in African Artifacts Using TOF-SIMS and Synchrotron Radiation Microspectroscopies’, *Analytical chemistry* 79, 24: 9253-9260, 2007
- Mazzeo R., Joseph E., Prati S., Millemaggi A.**, ‘Attenuated Total Reflection-Fourier transform infrared microspectroscopic mapping for the characterisation of paint cross-sections’, *Analytical Chemistry Acta* 599 (1): 107-117, 2007
- Mecklenburg M.F., Fuster Lopez L.**, ‘Failure mechanisms in canvas supported paintings: Approaches for developing consolidation protocols’, *Proceedings de la conférence The Care of Painted Surface (CESMAR7), Milan, Novembre 2006*, Padoue, il prato, 49-58, 2007
- Mills J.S., White R.**, *The organic chemistry of museum objects*, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1999
- Mohen J.P., Menu M., Mottin B.**, *Au coeur de La Joconde : Léonard de Vinci décodé*, ouvrage réalisé avec le Centre de Recherches et de Restauration des Musées de France, Paris, Gallimard, Musée du Louvre, 121p, 2006
- Moioli P., Seccaroni C.**, ‘Analysis of Art Objects Using a Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer’, *X-Ray Spectrometry*, 29 : 48–52, 2000

- Moretto P., Beck L.**, 'Emission X induite par particules chargées (PIXE), *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation P3* : 2557.1-2557.8, 2003
- Mugnaini S., Bagnoli A., Bensi P., Droghini F., Scala A., Guasparri G.**, '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* 7, 3: 171-185, 2006
- Nakano K., Nakamura T.**, 'Preparation of calibrating standards for X-ray fluorescence spectrometry of trace metals in plastics', *X-ray Spectrometry* 32, 6: 452-457, 2003
- Nastasi M., Tesmer J.R.**, *Handbook of modern ion beam materials analysis*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1995
- Nicholl C.**, *Léonard de Vinci*, Arles, Actes Sud, 2006
- Nowik W.**, 'Acides aminés et acides gras sur un même chromatogramme. Un autre regard sur l'analyse des laints en peinture', *Studies in conservation*, 40 : 120-126, 1995
- Nullens H. et Van Espen P.**, *PRO/AXIL*, Canberra Elektronik, Vienna, 1984
- Nygaard K., Hamalainen K., Manninen S., Jalas P., Ruottinen J.P.** 'Quantitative thickness determination using X-ray fluorescence: application to multiple layers', *X-Ray Spectrometry* 33: 354-359, 2004
- Odlyha M.**, 'Investigation of the binding media of paintings by thermoanalytical and spectroscopic techniques', *Thermochimica Acta* 269/270: 705-727, 1995
- Overbeek A., Bückmann F., Martin E., Steenwinkel P., Annable T.**, 'New generation decorative paint technology', *Progress in Organic Coatings* 48: 125-139, 2003
- Pagès O., Ajjoun M., Tite T., Chafi A., Laurenti J.P., Townsend J.**, 'A percolation context evidenced by thermostimulated currents in oil-resin art media', *Applied Physics A* 79 : 369-372, 2004.
- Pauchard L., Lazarus V., Abou B., Sekimoto K., Aitken G., Lahanier C.**, 'Craquelures dans les couches picturales d'art', *Reflets de la Physique* 3, 2007 (Disponible sur <http://www.fast.u-psud.fr>)
- Perego F.**, *Dictionnaire des matériaux du peintre*, Belin, 895 p, 1990
- Pessanha S., Guilherme A., Manso M., de Carvalho M.L.**, 'X-ray fluorescence applications to art and cultural heritage: study of a Japanese print', *Spectroscopy Europe* 20 6: 9-11, 2008
- Petit G., Barquins M.**, *Matériaux caoutchouteux*, Presses Polytechniques et Universitaires romandes, 2008
- Plater M.J., Silva B. de, Gelbrich T., Hursthouse M.B., Higgitt C.L., Saunders D. R.**, 'The characterisation of lead fatty acid soaps in protrusions in aged traditional oil paint', *Polyhedron* 22: 3171-3179, 2003
- Polvorinos del Rio A., Castaing J., Aucouturier M.**, 'Metallic nano-particles in lustre glazed cermics from the 15th century in Seville studied by PIXE and RBS', *Nuclear Instruments and Methods in physics research B* 249: 596-600, 2006.

Populus P., *Utilisation du phénomène de réflexion totale pour l'analyse d'éléments en ultra-traces et la réalisation d'un dispositif de microanalyse par fluorescence X excitée par le rayonnement synchrotron*, thèse, Université Paris XI, Spécialité radiochimie, 212 p, 2000

Ravaud E., Benoit C., 'La Vierge aux rochers', rapport du laboratoire du C2RMF, non publié, 2002

Reeve P., Amigoni S., La rhéologie ; Un outil précieux pour la formulation cosmétique, *l'Actualité Chimique* 323-324, octobre-novembre 2008

Regert M., Guerra M.F., Reiche I., 'Physico-chimie des matériaux du patrimoine culturel Partie 1 et partie 2', *Techniques de l'ingénieur* P3780 et P3781, 2006

Rigade T., *Etude de la formulation des vernis de peinture de chevalet*, Rapport de stage de 1^{ère} année de master Chimie (UPMC), C2RMF, Mars-Juillet 2008

Rioux J.P., 'Pigments organiques, liants et vernis du XX^e siècle', *Technè* 2, 1995

Robinet L., Corbeil M.C., 'The characterization of metal soaps', *Studies in conservation* 48, 1: 23-40, 2003

Roche A., *Comportement mécanique des peintures sur toile*, Paris, Edition du CNRS, 2003

Salomon J., Dran J.C., Guillou T., Moignard B., Pichon L., Walter P., Mathis F., 'Present and future role of ion beam analysis in the study of cultural heritage materials : The example of the Aglae facility', *NIM-B Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* B266: 2273-2278, 2008

Salvado N., Buti S., Nicholson J., Emerich H., Labrador A., Pradell T., 'Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combines SR-XRD and SR-FTIR', *Talanta* 79: 419-428, 2009

Schaumann I., Malzer W., Mantouvalou I., Lühl L., Kanngießner B., Dargel R., Giese U., Vogt C., 'Preparation and characterization of polymer layer systems for validation of 3D Micro X-ray fluorescence spectroscopy', *Spectrochimica Acta B* 64: 334-340, 2009

Schilling M. R., 'The glass transition of materials used in conservation', *Studies in Conservation* 34: 110-116, 1989

Schilling M.R., Khanjian H.P., 'Gas chromatographic determination of the fatty acid and glycerol content of lipids, the effects of pigments and aging on the composition of oil paints, C.R. 11th Triennial Meeting, Edinburgh, sept 1996, ICOM, London, 220-227, 1996

Schoff C.K., 'Recent advances in the rheology of high solids coatings', *Progress in Organic Coatings* 4: 189 - 208, 1976

Simonot L., *Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide. Application à l'effet visuel des glacis et vernis* Spécialité optique et photonique, Paris, Université Pierre et Marie Curie, 2002

Smit Z., Janssens K., Proost K., Langus I., 'Confocal μ -XRF depth analysis of paint layers, Beam Interactions with Materials and Atoms', *Nuclear Instruments and Methods in physics research* B219-220: 35-40, 2004

Solé V.A., Papillon E., Cotte M., Walter P., Susini J. 'A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra', *Spectrochimica Acta B* 62: 63-68, 2007 (web site : <http://pymca.sourceforge.net/>)

- Strehlke C. B., Frosinini C.**, *The panel paintings of Masolino and Masaccio: the role of technique*, Milan : 5 continents, 267 p, 2002
- Strivay D.**, *Nouvelles applications des techniques d'analyse par faisceau d'ions*, thèse, Université de Liège, 2001
- Tertian R., Claisse F.**, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*, London, Heyden, 385 p.,1982
- Trocellier P., Trouslard P.**, 'Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie', *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation P3* : 2560.1-2560.23, 2002
- Tumosa C.S., Mecklenburg M.F.**, 'The influence of lead ions on the drying of oils', *Reviews in conservation* 6:39-47, 2005
- Viguerie L. de, Beck L., Salomon J., Pichon L., Walter P.**, 'Composition of Renaissance paint layers Simultaneous PIXE and Backscattering Spectrometry', *Analytical Chemistry*, 2009, DOI: 10.1021/ac901141v
- Viguerie L. de**, *Développement de l'analyse quantitative par fluorescence X : application à l'étude des peintures*, Rapport de stage de 2^{ème} année de master Sciences des matériaux et nano-objets (UPMC), C2RMF, Février-Juin 2006
- Viguerie L. de, Ducouret G., Cotte M., Lequeux F., Walter P.**, 'New insights on the glaze technique through reconstruction of old glaze medium formulations', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 331: 119–125, 2008.
- Viguerie L. de, Ducouret G., Moutard-Martin T., Lequeux F., Walter P.**, 'Historical evolution of the oil painting media: a rheological study', *Comptes rendus Physique*, 2009, DOI: 10.1016/j.crhy.2009.08.006
- Viguerie L. de, Duran A., Sole V.A., Bouquillon A., Castaing J., Walter P.**, 'Quantitative X-ray fluorescence analysis of an egyptian faience pendant and comparison with PIXE', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, DOI 10.1007/s00216-009-2974-7
- Viguerie L. de, Sole V.A., Walter P.**, 'Multilayers quantitative X-Ray fluorescence analysis applied to easel paintings', *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, DOI: 10.1007/s00216-009-2997-0
- Vittiglio G. et al**, 'A compact μ -XRF spectrometer for (in situ) analyses of cultural heritage and forensic materials', *Nuclear Instruments and Methods in physics* B213: 693–698, 2004
- Weber, G.; Martinot, L.; Strivay, D.; Garnir, H.P.; George, P.**, 'Application of PIXE and PIGE under variable ion beam incident angle to several fields of archaeometry', *X-Ray Spectrometry* 34: 297-300, 2005
- Weerd J. van der**, *Spatially Resolved Infrared and Visible Light Spectroscopic Studies on Paintings*, thèse, Université d'Amsterdam, 178 p, 2002
- Welcomme E.**, *Développement de techniques combinées de micro-analyse par rayonnement synchrotron pour l'étude des pigments à base de blanc de plomb*, thèse, Université Paris VI, Chimie, 17 décembre 2007
- Welcomme E., Philippe Walter P., Bleuet P., Hodeau J.-L., Dooryhée E., Martinetto P., Menu M.**, 'Classification of lead white pigments using synchrotron radiation micro X-ray diffraction', *Applied Physics A. Materials Science & Processing* 89, 4 : 825-832, 2007
- Zöllner F.**, *Léonard de Vinci, Tout l'œuvre peint et graphique*, Taschen, 2007

Liste des figures

Figure 1 : Frise indicative des différentes techniques de peinture.	19
Figure 2 : Evolution des types de vernis entre le XVe et le XVIIIe siècle, d'après la base de données de la Cité de la Musique [Malecki, 2006].	23
Figure 3 : Stratigraphie des couches picturales : cas des ombres des carnations.	24
Figure 4 : Détails de carnations à la loupe binoculaire: ' <i>Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant</i> ', glacis sombres : à gauche : œil de la Vierge, à droite : nez de Sainte Anne.	27
Figure 5 : Ombre entre l'annulaire et le majeur de la main droite, de Cléopâtre dans ' <i>le Suicide de Cléopâtre</i> ' de Giampietrino.	27
Figure 6 : Frise indicative de la vie de Léonard de Vinci, œuvres analysées et lieu d'habitation.	31
Figure 7 : Tableaux de Léonard de Vinci ou de son atelier, à la même échelle (1 pour 13). Œuvres conservées au musée du Louvre et analysées dans le cadre de cette étude.	34
Figure 8: Panneau de 'l'Annonciation', exposé à Paris, au Louvre (16 x 60 cm ²).	35
Figure 9: Détail du visage de a) 'Dame de la Cour de Milan, dite à tort, la Belle Ferronnière' et b) 'La Joconde'.	41
Figure 10 : ' <i>Saint Jérôme</i> ', Rome, Pinacothèque du Vatican, vers 1482 (103 x 75 cm ²). œuvre inachevée qui laisse apparaître le travail d'esquisse en sous-couches.	41
Figure 11 : Tableaux d'artistes proches ou simplement contemporains de Léonard, à la même échelle (1 cm pour 7,5).	49
Figure 12 : Extrait du manuscrit de Théodore Turquet de Mayerne « <i>Pictoria Sculptura et quae subalternum artium</i> », 1620.	54
Figure 13 : Représentation de triglycérides à partir des acides gras oléique (en haut) C18 :1, linoléique (milieu) C18 :2, et linoléique (bas) C18 :3.	61
Figure 14 : Structure moléculaire a) de l'isoprène ; b) et c) des monoterpènes majoritaires de l'essence de térébenthine : a) α - pinène et b) β -pinène.	64
Figure 15 : structure moléculaire a) du cis-1,4-poly- β -myrcene, fraction polymérique du mastic, b) d'un des triterpènes identifiés dans le mastic (masticadienoic acid) [Doelen, 1999]	65
Figure 16 : aspect de l'huile seule (a), au cours du chauffage avec litharge (b), après chauffage (c).	68
Figure 17 : huile cuite à la litharge (20 % de plomb) (a)sans eau ou (b) avec eau.	69

Figure 18 : Photographie de vernis essence- mastic avec différentes proportions de mastic: de la gauche vers la droite: 57, 45, 33, 21 %.....	70
Figure 19 : Suivi de l'évolution en poids de deux échantillons de vernis contenant environ 63 % de résine mastic. (a) vernis à l'essence (m = 53 mg) (b) vernis à l'huile (m = 84 mg). Le vernis est coulé sur une lame de verre et laissé à sécher à température ambiante, protégé de la poussière.	71
Figure 20 : Spectres FT-IR d'un vernis composé d'essence et de résine mastic (30 %).....	74
Figure 21 : Spectres FT-IR d'un vernis composé d'huile et de résine mastic.....	74
Figure 22 : Spectres FT-IR d'huiles de lin cuites à la litharge, deux heures à 150°C (20 scans, 8 cm ⁻¹). Evolution en fonction de la teneur en plomb.	76
Figure 23 : Détermination du taux de saponification par la méthode des ajouts dosés, à partir d'une huile de lin chauffée pendant 2h en présence de 20 % de litharge (19 % de Pb)...	77
Figure 24 : Taux de saponification des huiles cuites de lin chauffées pendant 2h en présence de différentes proportions de litharge. Les barres d'erreur sont expérimentales (trois mesures sont effectuées pour chaque préparation).	77
Figure 25 : Diagrammes de diffractions obtenus pour a) l'huile de lin cuite en présence de PbO 20 %, à différents temps, b) l'huile de lin cuite en présence de PbO 20 %, avec et sans eau.....	78
Figure 26 : Evolution de la contrainte (τ) en fonction du gradient de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Principaux comportements rhéologiques d'après [Couarraze et Grossiord, 2000] :.....	86
Figure 27 : Sollicitation d'un matériau viscoélastique par une contrainte périodique. τ est la contrainte de cisaillement, en Pa ; γ est la déformation, en % et ϕ le déphasage entre la déformation et la contrainte.....	88
Figure 28 : irrégularités d'un film de peinture.....	90
Figure 29 : Exemple de profil rhéologique d'une peinture décorative	91
Figure 30 : Rhéomètre à contrainte imposée, géométrie cône-plan.	93
Figure 31 : Balayage en cisaillement des différents systèmes.....	97
Figure 32 : Evolution de la viscosité à 500 s ⁻¹ d'huiles de lin cuites en présence de PbO avec (▲) et sans ajout d'eau (■), en fonction de : a) la teneur en plomb, b) le taux de saponification.....	99
Figure 33 : Profil rhéologique d'une huile de noix cuite en présence d'eau et de litharge (20 %)	99

Figure 34 : Evolution de la viscosité (à $10s^{-1}$) des vernis à l'huile (■) et à l'essence (■), avec une teneur croissante en résine mastic.....	101
Figure 35 : Représentation des différents systèmes huile / essence / résine étudiés.	103
Figure 36 : Détail de portraits (a) 'la Joconde', Leonard de Vinci, 1500. (b) 'Portrait de vieillard' (1800-1822), d'après Rubens, (1577-1640).....	105
Figure 37. : Détail de drapés chez (a) Marco d'Oggiono et (b) Jan Lievens (1607-1674) : les traces de pinceau y ont été entourées pour faciliter leur repérage.....	105
Figure 38 : (a) et (b) sont respectivement un médium flamand et un 'megilp' préparé selon la recette de Templeton.	108
Figure 39 : Propriétés viscoélastiques d'un 'megilp' (recette de Templeton). Test en dynamique, gradient de fréquence.....	109
Figure 40 : Profil rhéologique du même 'megilp'. Mesures en écoulement.	109
Figure 41 : Propriétés viscoélastiques des systèmes peinture/ megilp. Les tirets indiquent l'évolution de G'' , les lignes indiquent celle de G'	110
Figure 42 : Détail de la joue de Mona Lisa, lumière directe, C2RMF.....	115
Figure 43 : Courbes de traction (contrainte - déformation) pour a) un matériau fragile, b) un matériau ductile.	118
Figure 44 : Evolution schématique des modules viscoélastiques d'un polymère amorphe en fonction de la fréquence ω de sollicitation [Fontanille et Gnanou, 2002].....	119
Figure 45 : Courbes de traction de peinture à base de six pigments différents et d'huile de lin pressée à froid.....	121
Figure 46 : Courbes de traction de peinture à base d'ocre jaune ou de terre d'ombre et d'huile de lin pressée à froid au bout de 1 et 12 ans.	121
Figure 47 : Courbes de traction de peinture à base de terre d'ombre brûlée avec ou sans manganèse et d'huile de lin pressée à froid.....	121
Figure 48 : Schéma de principe du montage utilisé.....	123
Figure 49 : Aspects des contacts film-lentille pour.....	125
Figure 50 : Réponse de la force tangentielle en fonction du déplacement (représentation de Lissajous).....	126
Figure 51 : Suivi du module élastique G' dans le cas d'un vernis à l'essence de composition: mastic (1 part) + essence (1 part).....	128
Figure 52 : Propriétés viscoélastiques de trois préparations : HM11 : vernis mastic à l'essence + huile en proportions équivalentes, Mh2 : mastic (1) + huile (2), Dh2 : dammar (1) + huile (2).....	128

Figure 53 : Modules visco-élastiques de différents films de liants, déposés le même jour avec un applicateur (entrefer 30 μm).....	129
Figure 54 : Schéma des différentes techniques les plus utilisées pour l'analyse des peintures.	138
Figure 55 : Observations par microscopie optique sous lumière naturelle (b), UV (a) et par microscopie électronique, BSE (c).	144
Figure 56 : Couche de préparation, MEB, 'Jeune Femme tenant un chien'.	145
Figure 57 : Observations MEB des couches de blanc de plomb provenant :	146
Figure 58 : schéma de principe d'une rétrodiffusion élastique. L'angle de diffusion θ est choisi généralement dans la gamme 150-170° par rapport à la direction du faisceau	152
Figure 59 : Rapport des sections efficaces non Rutherford σ_R sur les sections efficaces Rutherford σ dans le cas : a) du carbone, b) de l'oxygène [Nastasi, 1995].....	153
Figure 60 : Spectre de particules rétrodiffusées obtenu sur une fine couche d'or déposée sur un substrat de SiO ₂ . La largeur ΔE de la marche de l'or est liée à l'épaisseur de la couche	154
Figure 61 : Combinaison PIXE / BS : procédure de traitement	157
Figure 62 : Spectres BS du pigment blanc ZnO, avec et sans huile.	159
Figure 63 : Coupes de peinture provenant d'un tableau 'modèle' des carnations de la Renaissance. Le gesso n'est pas visible sur le prélèvement A.	160
Figure 64 : Profils de concentrations obtenus par PIXE / BS sur les échantillons modèles, par pas de 5 μm	162
Figure 65 : Coupes de peinture analysées par PIXE / BS	163
Figure 66 : Profils des teneurs en liant et pigment et des concentrations, pas de 20 μm pour les coupes (1) et (2) et 5 μm pour les coupes (3) et (4). Les différentes couches sont délimitées approximativement à titre indicatif.	166
Figure 67 : Image MEB-BSE de la coupe (4) provenant du <i>Salvator Mundi</i>	167
Figure 68 : Photographie en microscopie optique après analyse par PIXE/BS de la coupe 1 ('Vierge de la Famille Casio')......	169
Figure 69 : a) Schéma de principe de la fluorescence X en compétition avec l'effet Auger. b) Notation des raies	175
Figure 70 : Evolution du rendement de fluorescence en fonction du numéro atomique Z.	177
Figure 71 : Schéma de principe de la spectrométrie de fluorescence X.....	178
Figure 72 : montage expérimental utilisé	187

Figure 73 :Fluorescence X portable; a) devant la ' <i>Petite Sainte Famille</i> ' de Raphael, détail du montage ; et b) vue d'ensemble au Louvre devant la ' <i>Dame de la cour de Milan</i> dite <i>Belle Ferronnière</i> ', de Léonard de Vinci.	187
Figure 74 :Schéma des différentes étapes qui interviennent sur l'intensité des raies détectées	188
Figure 75 :Allure du tube suivant différentes modifications des paramètres : alpha electron 39°, alpha X-Ray 6° (a), alpha electron 45°, alpha X-Ray 45° (b).....	192
Figure 76 :Modélisation des filtres sur le trajet du faisceau	193
Figure 77 : Aire des raies K, L et M de fluorescence X en fonction de leur énergie.	194
Figure 78 :Erreurs relatives obtenues pour différentes épaisseurs d'anode (raies K).	194
Figure 79 : Erreurs relatives obtenues pour les raies K, L et M des standards analysés, après calibration de notre système.	194
Figure 80 :Allure du spectre du tube après ajustement.	195
Figure 81 : Pendentif égyptien dont la partie jaune a été analysée par PIXE et fluorescence X.	201
Figure 82 : Fenêtre de PyMca, partie basse énergie du spectre réalisé sur la partie jaune du pendentif égyptien (t = 120s).	201
Figure 83 : Spectres de fluorescence X pour des épaisseurs croissantes de polymères (0 µm, 8 µm, 20 µm and 40 µm) appliquées sur une plaque épaisse de plomb (150s, flux He : 1.5 L.min ⁻¹).	207
Figure 84 : Evolution de la fraction transmise (Ln I/I ₀) des raies L _α et M du plomb (respectivement autour de 2,3 and 10,5 keV) en fonction de l'épaisseur de polymère. .	207
Figure 85 : Comparaison des épaisseurs estimées et des épaisseurs théoriques des films de polymères déposés sur une plaque épaisse de plomb.	210
Figure 86 : Observation MEB-BSE d'une coupe prélevée sur la zone 4 du panneau test (comportant la plus grande épaisseur de glaci).	212
Figure 87 : ' <i>Sainte Famille avec Sainte Elisabeth, Saint Joachim, et le petit Saint Jean</i> ', Marco d'Oggiono (a), détail des points analysés (b).	213
Figure 88 : Modèle simple considéré pour le traitement des spectres de fluorescence X chez Marco d'Oggiono.	213
Figure 89 : a) transmission de 3 cm d'air (d = 0,0012 g.cm ⁻³), en bleu et 250 µm d'aluminium, en rose, simulation réalisée par PyMca, b) spectres de fluorescence X obtenus avec et sans filtre d'aluminium, sur la carnation de l'Enfant dans ' <i>Sainte Anne</i> ,	

<i>la Vierge et l'Enfant</i> , avec, pour chacun, la déconvolution des éléments effectuée par PyMca.....	223
Figure 90 : Visages dans 'Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant' a) Photographie par fluorescence UV b) Emissiographie c) Photographie en lumière directe. En haut : visage de la Vierge ; au milieu : visage de Sainte Anne et en bas : visage de l'Enfant.	224
Figure 91 : a) points analysés sur le visage de l'Enfant par fluorescence X. b) superposition des spectres de fluorescence de la zone lumineuse (point 1), spectre bleu, vers la zone sombre (point 16), spectre orange.	226
Figure 92 : Evolution des aires des pics de fluorescence X du cuivre (en bleu), du mercure (en rouge), du fer (en marron), du calcium (en violet) et du plomb (raie L en gris, raie M en noir).	226
Figure 93 : Aire du massif des raies M du plomb en fonction de l'épaisseur de vernis.....	233
Figure 94 : Spectre de fluorescence X, en noir, d'un point sur le visage de l'Enfant ; en bleu, simulation du spectre de 30 μm d'un vernis contenant 10 % de plomb ; en rose, simulation du spectre d'une couche de peinture au blanc de plomb (60 μm) sous un vernis sans plomb de 30 μm	234
Figure 95 : Représentation de la stratigraphie des couches pour le visage de Jésus, suivant différentes modélisations du glacis : (a) glacis contenant 8% de plomb, (b) glacis contenant 5 % de plomb et (c) glacis ne contenant pas de plomb.	235
Figure 96 : Stratigraphie obtenue par modélisation des couches sur (a) le visage de l'Enfant, (b) le visage de la Vierge, et (c) le visage de Sainte Anne.	237
Figure 97 : Evolution de la quantité de vermillon (en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour les points analysés.	239
Figure 98 : Evolution des éléments le long de la ligne analysée sur le visage de la Joconde (a) spectres de fluorescence X, (b) évolution du fer et du manganèse, suivant la distance. Une échelle de couleur est indiquée, correspondant à la ligne analysée.	241
Figure 99 : Stratigraphie estimée le long du visage de la Joconde.....	241
Figure 100 : Résultats obtenus par traitement des spectres de fluorescence X sur le visage de Saint Jean-Baptiste : (a) ligne horizontale (composition du glacis : Pb = 2 % (fixé), Fe 1,0 - 1,3 %, Mn = 1,1 – 1,3 %, K = 1 %, Ca \approx 0,8 %), (b) ligne verticale (composition du glacis présentée dans le Tableau 27).	247
Figure 101 : Stratigraphie estimée le long du visage de Bacchus.	251
Figure 102 : Evolution du plomb (Pb), du fer (Fe), du mercure (Hg) et du cuivre (Cu) le long de la joue de la Vierge dans la 'Vierge aux Rochers'. Une échelle de couleur correspondant à la zone analysée est indiquée.	252

Figure 103 : Evolution du plomb et du fer le long du visage de la dame de la cour de Milan. Une échelle de couleur est indiquée correspondant à la ligne analysée.	255
Figure 104 : Stratigraphie obtenue sur le visage d'une dame de la cour de Milan suivant différentes modélisations: (a) avec glaciis, (b) avec une couche de terre de Sienne.	255
Figure 105: Analyse du visage de la Vierge du panneau de l'Annonciation, probablement de Lorenzo di Credi (fin des années 1470).....	257
Figure 106 : A droite : détail du visage de la Vierge et points analysés ; à gauche : Spectres de fluorescence X obtenus sur le visage de la Vierge, pour les points 1 et 2 respectivement dans des zones claire et sombre de la joue.	257
Figure 107 : radiographies des visages de (a) la dame de la cour de Milan, (b) Saint Jean- Baptiste	262
Figure 108 : Superposition des profils de gris le long des lignes analysées indiquées en rouge sur la Figure 107 et des épaisseurs de blanc de plomb calculées par fluorescence X sur : (a) la 'Dame de la cour de Milan', (b) le 'Saint Jean-Baptiste'	262
Figure 109 : Emissiographie des visages de (a) la dame de la cour de Milan, (b) la Vierge aux rochers	263
Figure 110 : Radiographie du visage de Mona Lisa, C2RMF.....	264
Figure 111 : Stratigraphie du visage de la Vierge sur la ' <i>Petite Sainte Famille</i> ', attribuée à Raphaël	267

Liste des tableaux

Tableau 1: Principaux liants et techniques picturales associées.....	19
Tableau 2 : Couleurs et pigments associés par les Primitifs Flamands, d'après [Simonot, 2002].....	29
Tableau 3 : Repères chronologiques de la vie et des oeuvres de Léonard de Vinci, proposés d'après [Chauveau, 2008 ; Habert, 2007 ; Zöllner, 2007].....	31
Tableau 4 : Œuvres de Léonard de Vinci ou de son atelier, conservées au musée du Louvre et analysées dans le cadre de cette étude.....	33
Tableau 5 : Palette de couleurs de ' <i>Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant</i> ', [Eveno, 2008].....	46
Tableau 6 : Recettes de glacis.....	57
Tableau 7 : Composition en acides gras des trois huiles utilisées couramment en peinture [Van den Berg, 2002].	62
Tableau 8 : Principales caractéristiques des trois huiles principalement utilisées en peinture [Gettens, 1996].	62
Tableau 9 : Equations linéaires de comportement.....	85
Tableau 10 : Taux de cisaillement associés aux différents évènements d'une peinture [Overbeek, 2003 ; Couarraze et Grossiord, 2000].....	89
Tableau 11 : Les différentes géométries et leurs conditions d'utilisation [Reeve et Amigoni, 2008].....	94
Tableau 12 : Comportement rhéologique des principaux systèmes étudiés.....	97
Tableau 13 : Avantages et limites d'un faisceau de protons de 3 MeV pour l'analyse des peintures.....	156
Tableau 14 : Résultats obtenues sur les coupes 'modèles'. Comparaison entre les valeurs attendues (données par la restauratrice : 78 % de pigment (PbSO_4 , 3PbO), 22 % de liant) et celles mesurées pour les couches de blanc de plomb seul.....	161
Tableau 15: Résultats obtenus sur les couches de peinture au blanc de plomb : concentration massique pigment et liant.	164
Tableau 16 : Résultats obtenus sur des cibles épaisses de concentration nominale 100 %....	196
Tableau 17 : Résultats obtenus sur des standards multi élémentaires. Flux = $2,7 \cdot 10^8$ photons. \cdot s ⁻¹	197
Tableau 18 : Résultats obtenus sur un verre standard ('BGIRA3') par analyse PIXE et fluorescence X.....	200

Tableau 19 : Résultats obtenus sur un verre standard à l'étain (St Gobain) par analyse PIXE et fluorescence X.	200
Tableau 20 : Moyenne des résultats et écarts type expérimentaux obtenus sur les trois mesures réalisées sur la partie jaune du pendentif, par PIXE et par fluorescence X.....	202
Tableau 21 : Principales sources d'erreur statistiques et systématiques en fluorescence des rayons X d'après [Jenkins, 1999].	204
Tableau 22: Résultats obtenus sur le panneau 'test'. Les épaisseurs indiquées sont en μm . .	211
Tableau 23 : Résultats obtenus sur le panneau de Marco d'Oggiono. méthode des paramètres fondamentaux (flux : $2.4 \cdot 10^8 \text{ photon.s}^{-1}$, temps : 600sec).	214
Tableau 24 : Paramètres utilisés pour la simulation des spectres du visage de l'Enfant.....	228
Tableau 25 : Composition globale en fer et manganèse des glacis sur la joue de La Joconde.	241
Tableau 26 : Paramètres utilisés pour la simulation des spectres des zones avec glacis du visage de Saint Jean-Baptiste, le long de la ligne verticale analysée.	245
Tableau 27: Composition globale en fer et manganèse des glacis dans le cas de la ligne verticale analysée sur la joue droite de Saint Jean-Baptiste.	247
Tableau 28 : Récapitulatif des résultats obtenus sur l'ensemble des visages de Léonard de Vinci analysés, ainsi q'un visage peint par Raphaël	259

Annexes

Annexe 1 : Les pigments

Principaux pigments aux XV-XVIe siècles

Couleur	Pigment	Formule
Blanc	Blanc de plomb	Mélange Hydrocérusite / Cérusite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 / PbCO_3$
	Gypse	$CaSO_4, 2(H_2O)$
	Craie	$CaCO_3$
Rouge	Vermillon	HgS
	Hématite	Fe_2O_3
	Laque rouge	¹
Brun	Terres de Sienne	Voir composition détaillée ci-dessous
	Terres d'Ombre	
Noir	Noir de carbone	C
	Noir d'os	C et $Ca_5(PO_4)_3$
Vert	Vert-de-gris	Acétate ou acétate basique de cuivre $Cu(C_2H_3O_2)_2, 2Cu(OH)_2$
Jaune	Jaune de plomb et d'étain	Pb_2SnO_4
Bleu	Azurite	$2CuCO_3, Cu(OH)_2$
	Lapis-lazuli	$3Na_2O, 3Al_2O_3, 6SiO_2, 2Na_2S$

¹ Les laques sont des matières colorantes organiques, extraites de plantes ou d'animaux, précipité dans un substrat inorganique (souvent aluminium hydraté, calcium,...). La laque de garance est certainement la matière la plus utilisée aux XV-XVIe siècles. Celle de kermès (provenant de la cochenille) également utilisée et identifiée dans quelques peintures.

Compositions des terres d'après ^a[Perego, 1990], ^b[Gettens, 1966].

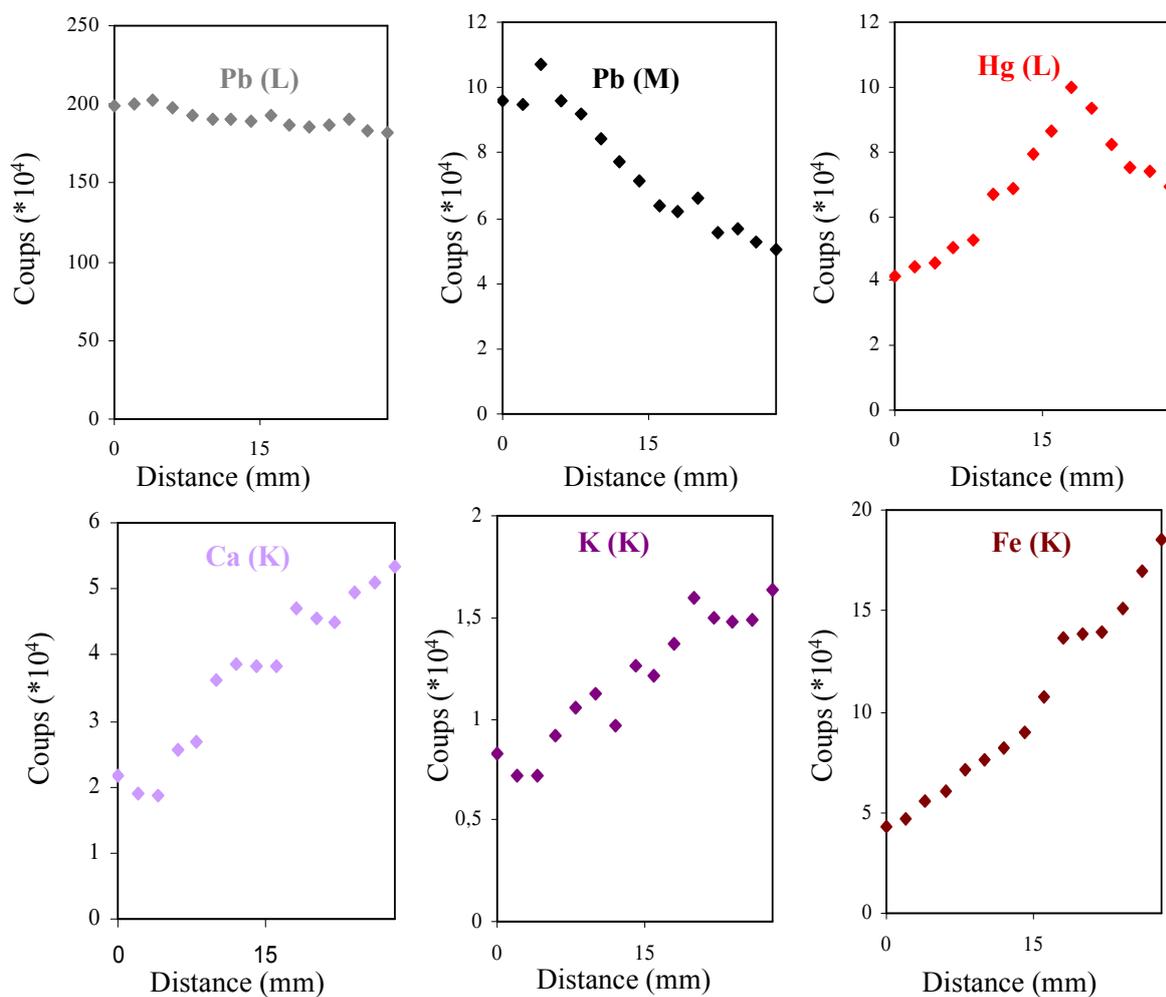
	Ombre de Chypre ^a	Ombre ^a	Ombre naturelle ^a	Ombre brûlée ^a	Sienna ^a	Sienna brûlée ^a
Eau	12,7	14				
Fe₂O₃	36,5	48	40	32,3	40 - 50	45 - 65
MnO₂	12,3	20	22	28	< 1,5	
Alumine	2,7	3	3	2,6	8 - 30	
CaCO₃	5,6	/				
silice	29,6	13				

Annexe 2

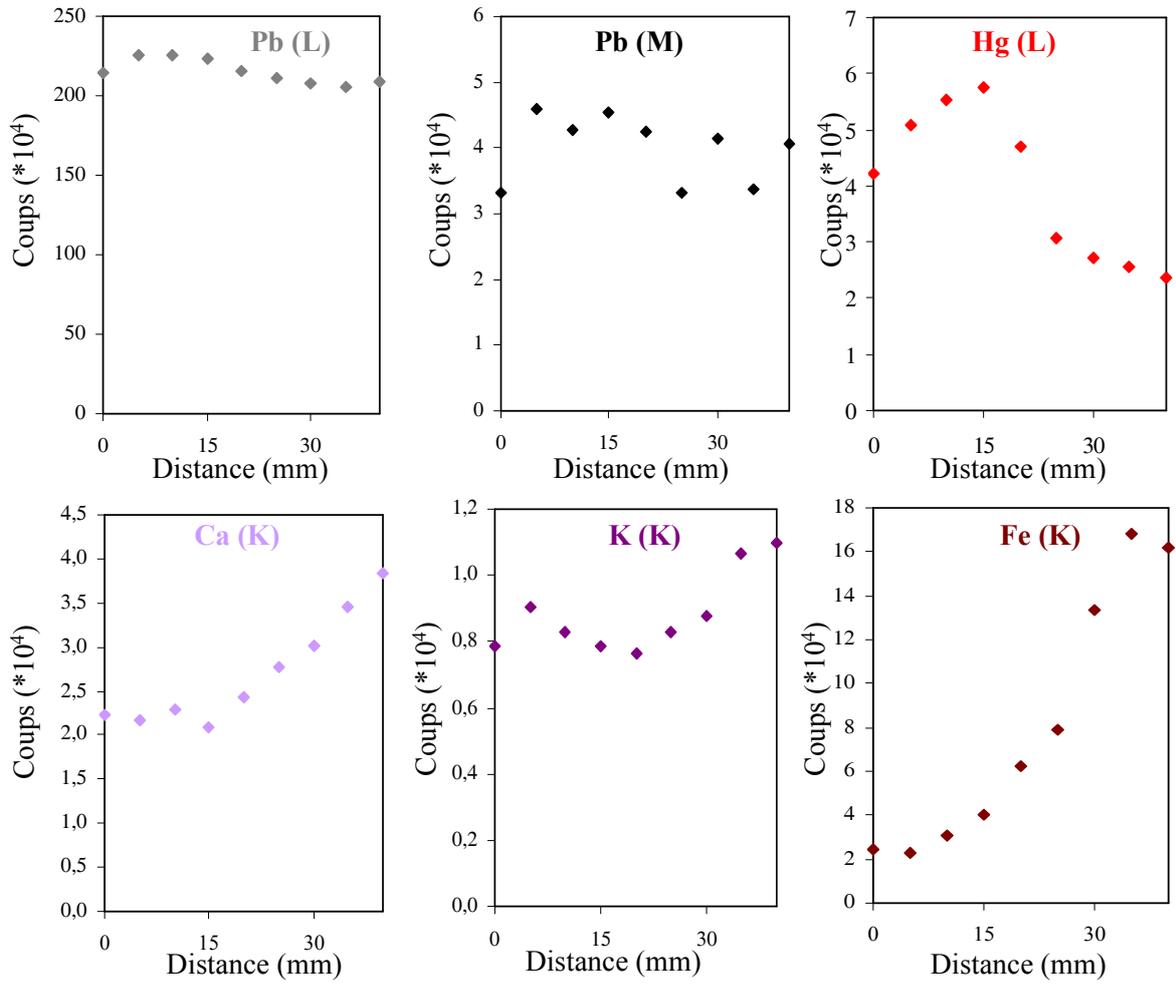
Evolution des aires des raies de fluorescence X des différents éléments

Toutes les aires ont été normalisées pour un même temps (600s). Des variations de flux peuvent être enregistrées entre deux séries d'expériences : le flux estimé (à l'aide de PyMca) est noté dans chaque cas. On rappelle que tous les éléments n'ont pas la même réponse en fluorescence X : les comparaisons entre éléments sont à faire avec précaution.

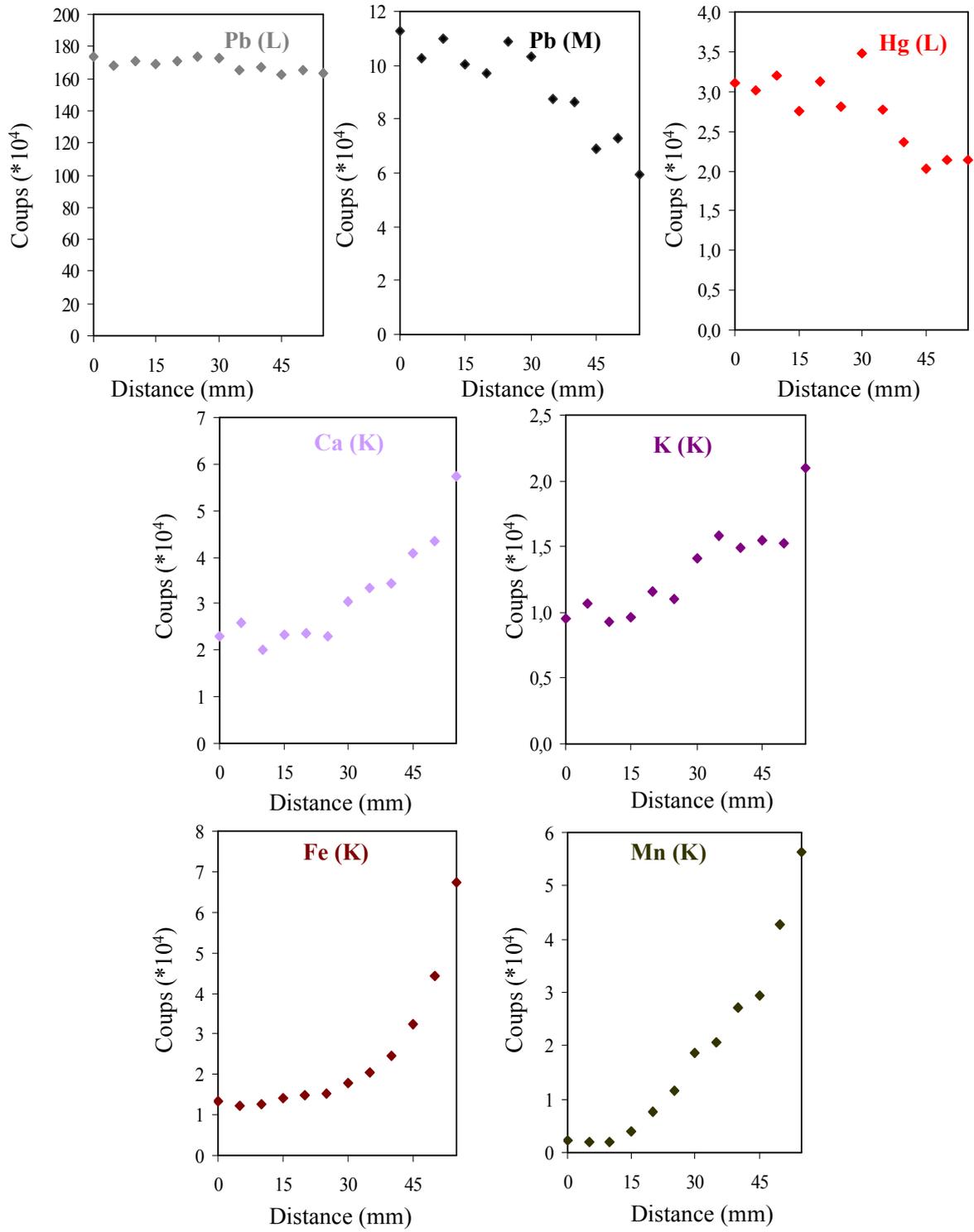
Bacchus



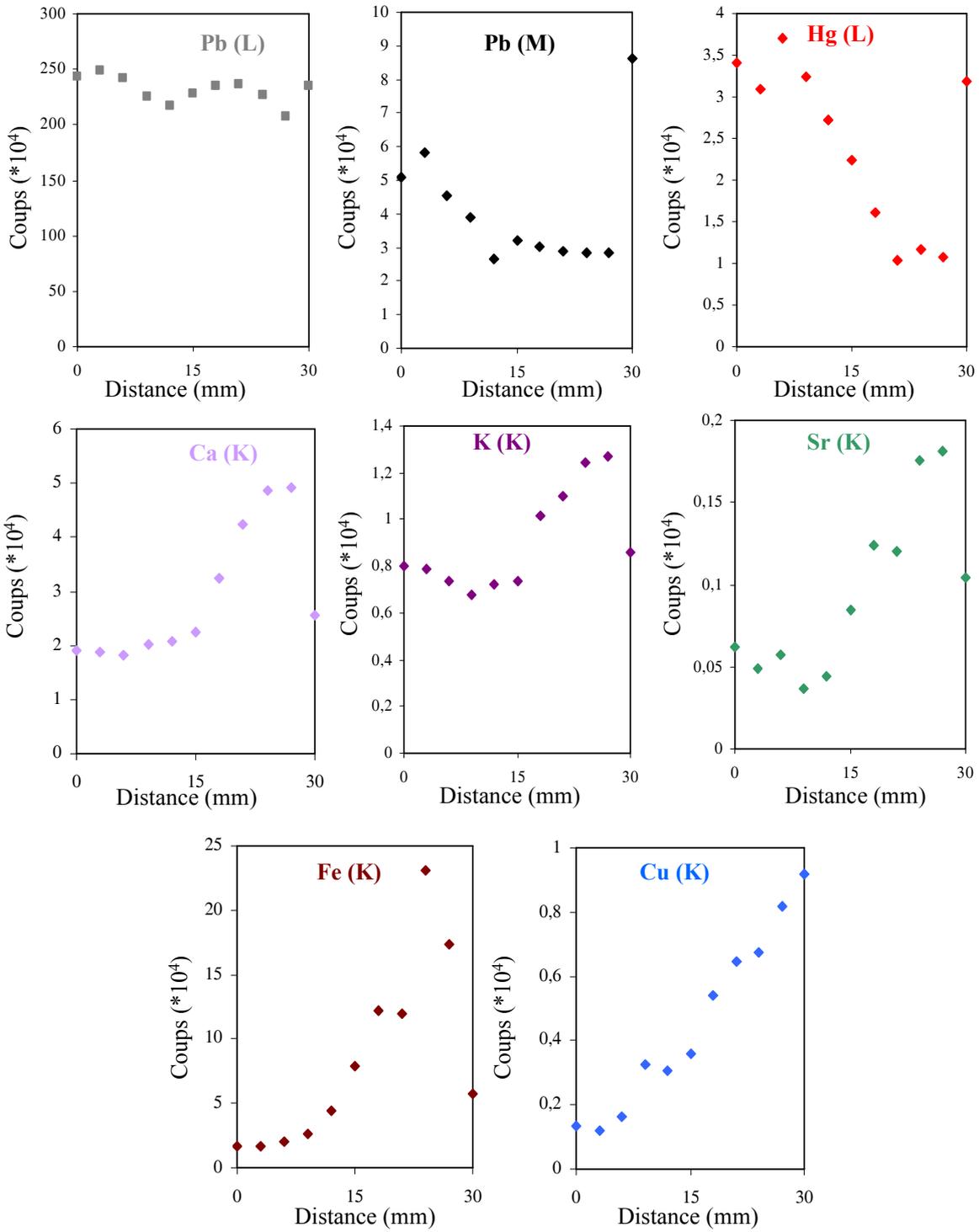
La Belle Ferronnière



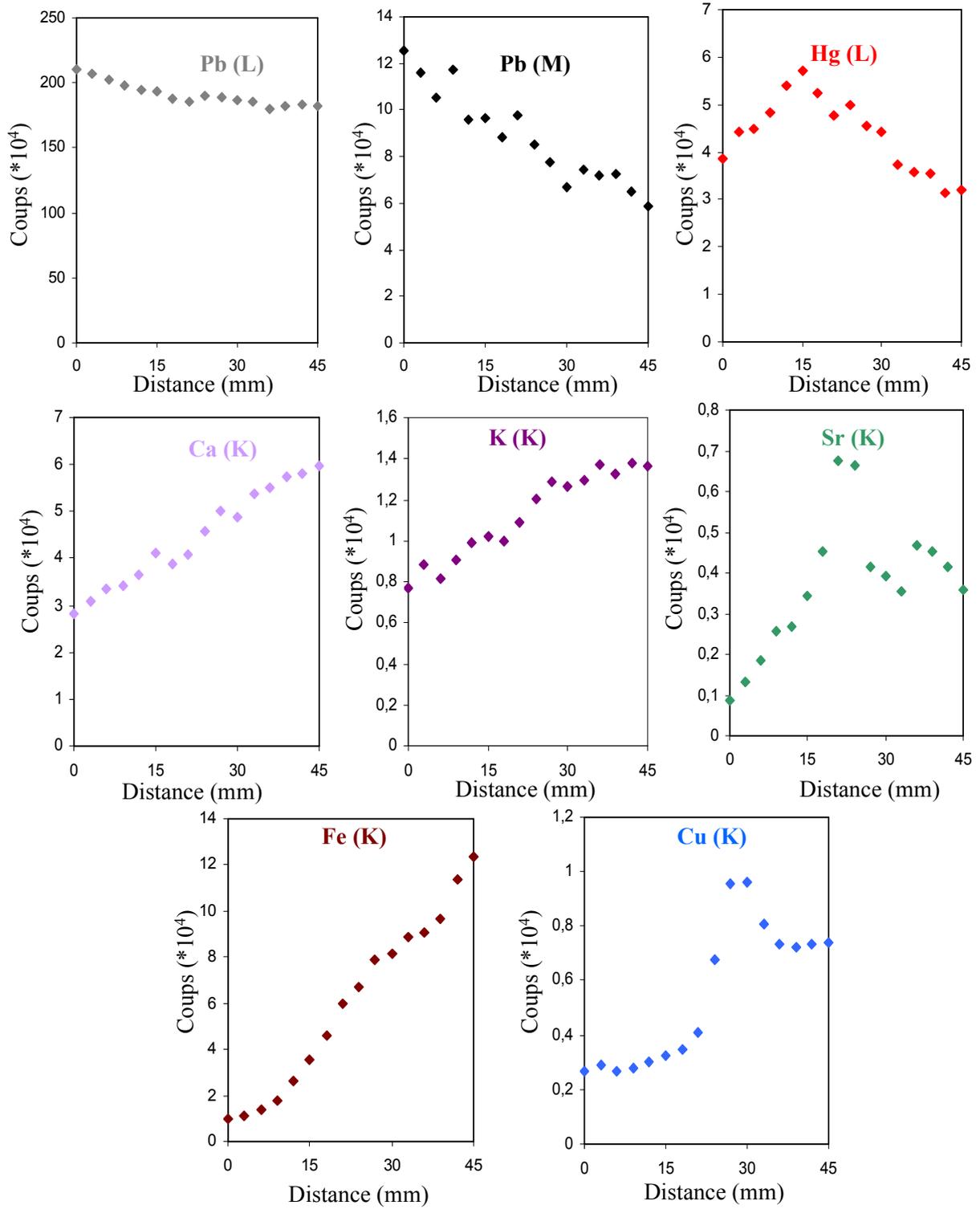
La Joconde



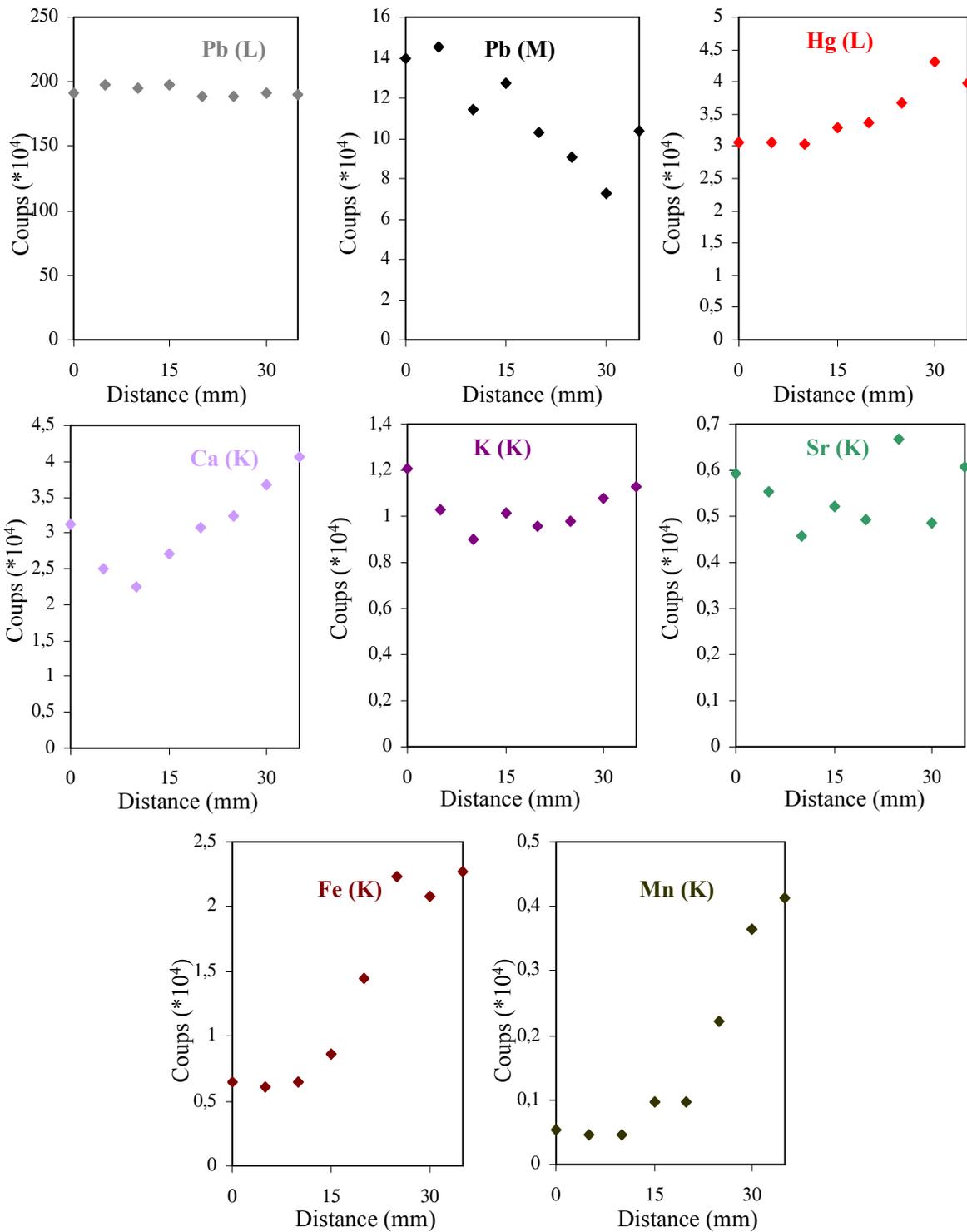
La Vierge aux Rochers



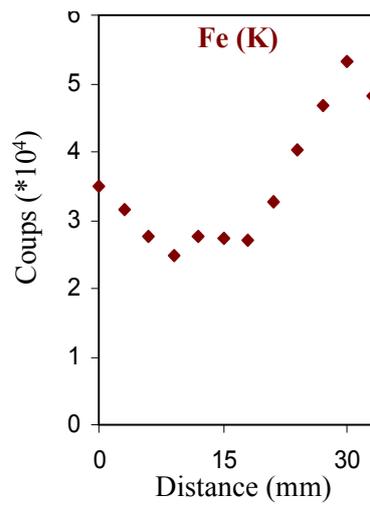
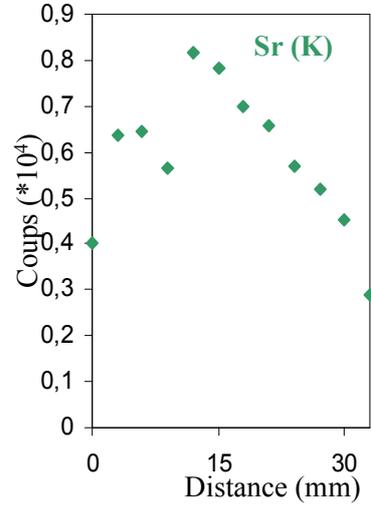
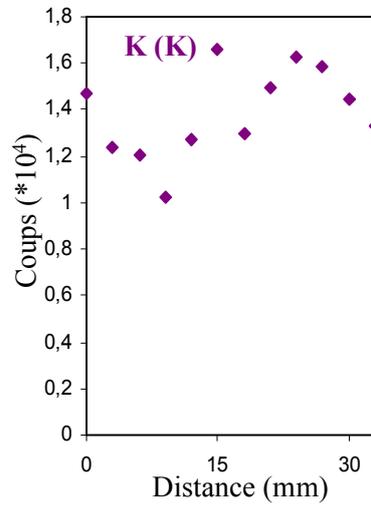
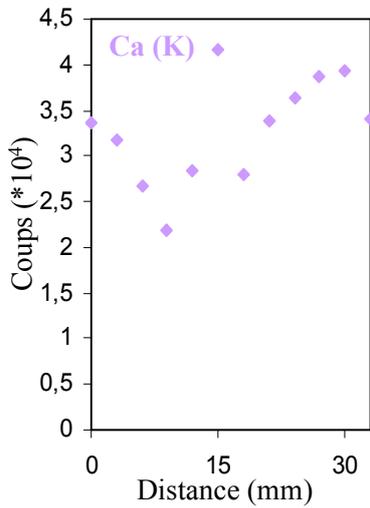
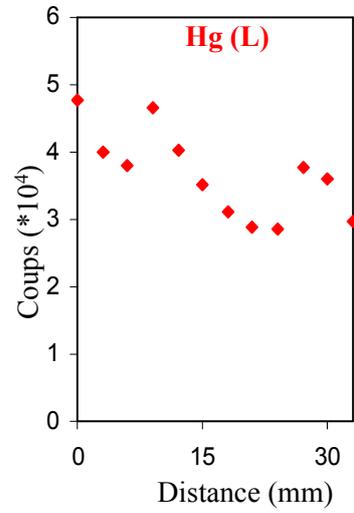
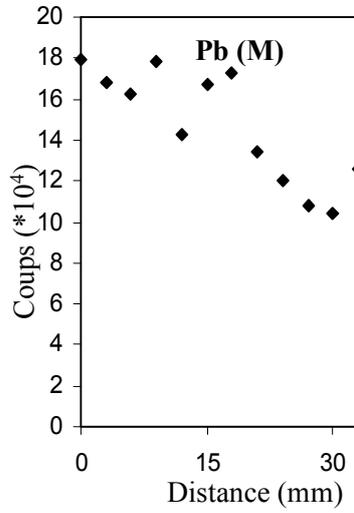
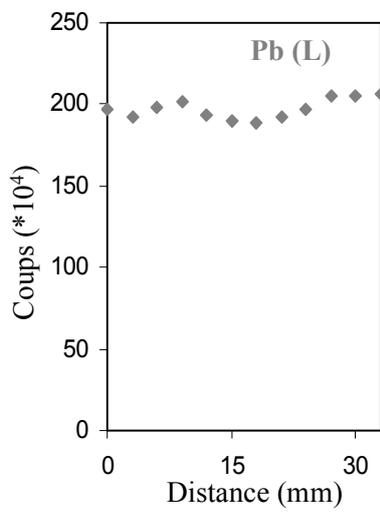
Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant
L'Enfant



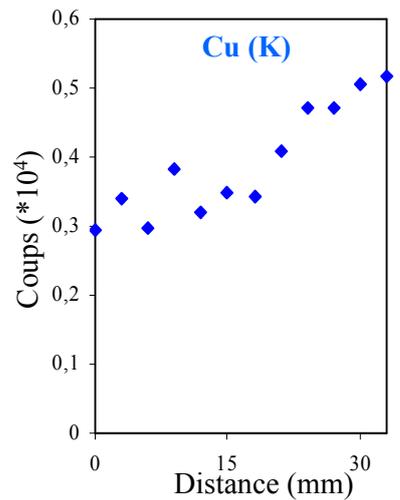
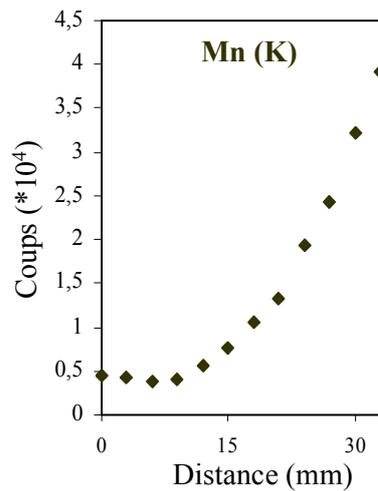
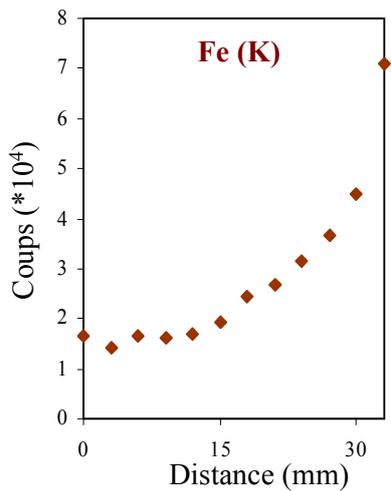
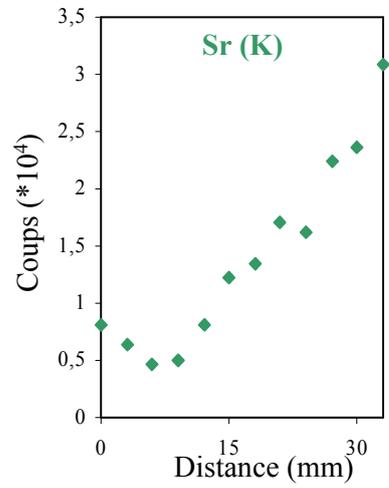
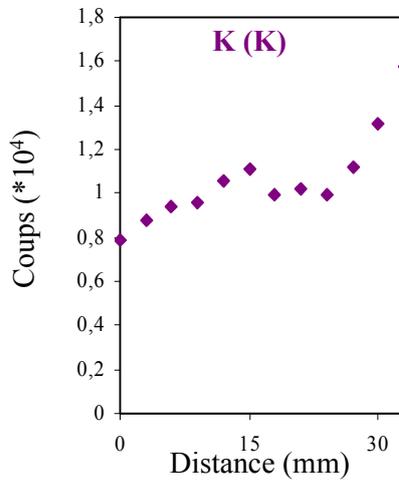
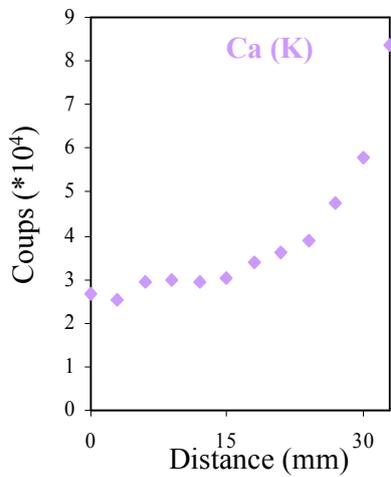
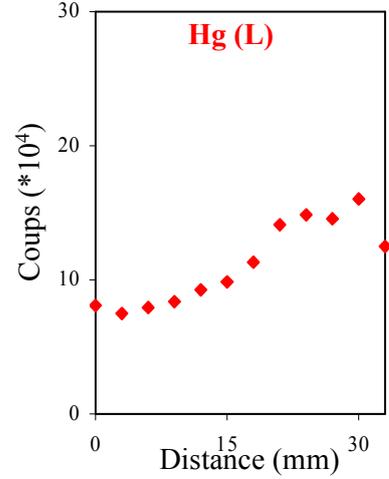
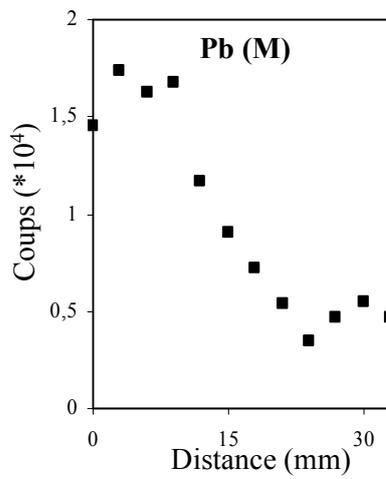
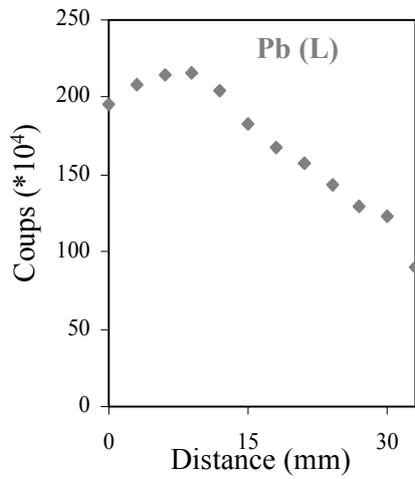
Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant la Vierge



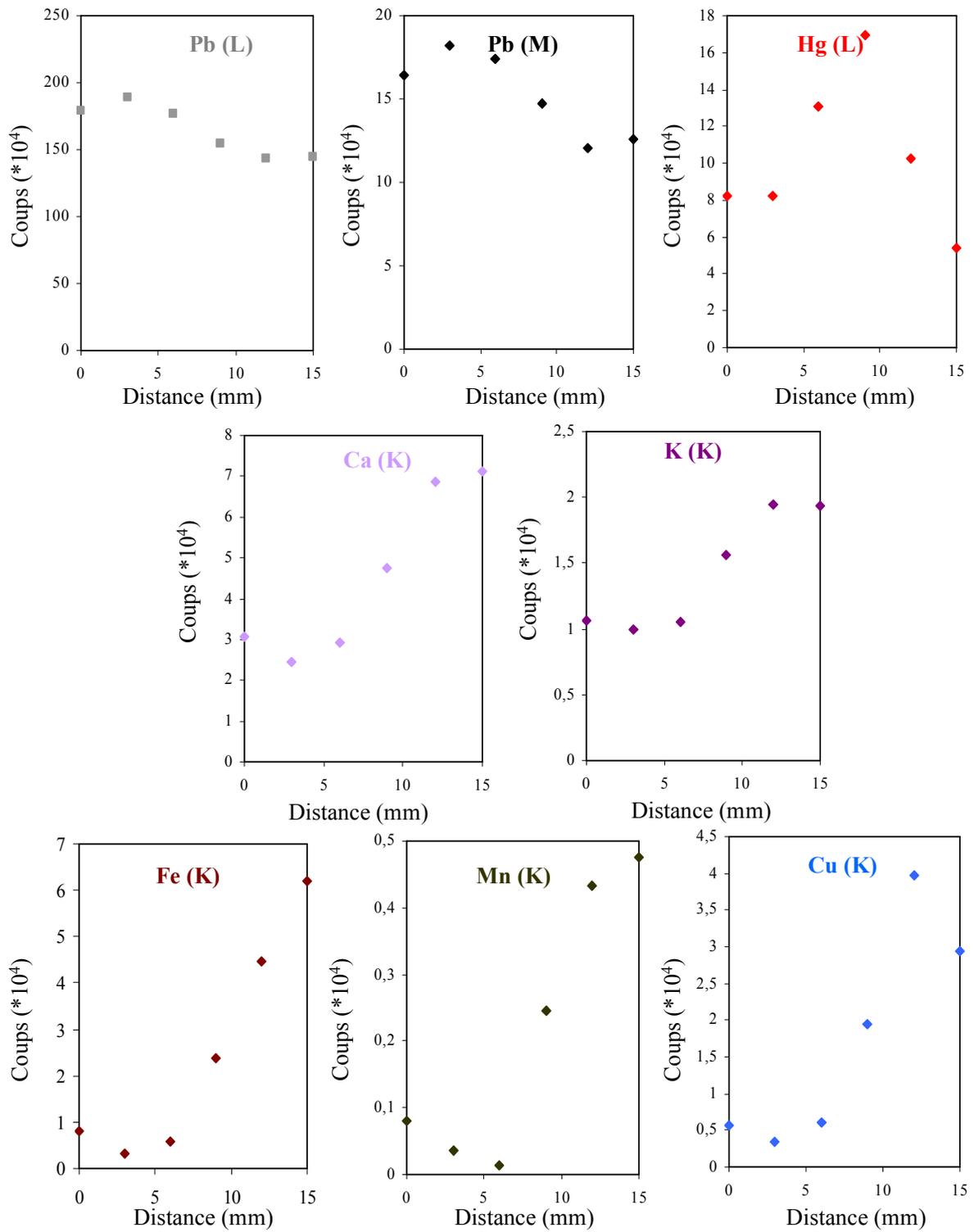
Sainte Anne, la Vierge et l'Enfant
Sainte Anne



Saint Jean-Baptiste



La petite Sainte Famille, de Raphaël



Liste des abréviations et acronymes

% : pourcentage massique (sauf indication contraire dans le texte)

A : aire

Abs : Absorbance

AGLAE : Accélérateur Grand Louvre pour l'Analyse Élémentaire

C2RMF : Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France

E : épaisseur

m : masse

UA : Unité arbitraire

UV : Ultraviolet

Sigle	Français	Anglais
<i>(R)BS</i>	Spectrométrie de rétrodiffusion (Rutherford)	<i>(Rutherford) Backscattering Spectroscopy</i>
<i>ATR</i>		<i>Attenuated Total Reflectance</i>
<i>BSE</i>	Electrons rétrodiffusés	<i>Backscattered Electron</i>
<i>DRX</i>	Diffraction des rayons X	
<i>DSC</i>	Calorimétrie différentielle	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
<i>FT-IR</i>	Spectroscopie Infra rouge par transformée de Fourier	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>
<i>GC-MS :</i>	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	<i>Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>
<i>HPLC</i>	Chromatographie en phase liquide à haute performance	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
<i>MEB-EDS</i>	Microscopie électronique à balayage couplée à une analyse X dispersive en énergie	
<i>NRA</i>	Analyse par réaction nucléaire	<i>Nuclear Reaction Analysis</i>
<i>PIGE</i>	Emission de rayonnement gamma induite par particules	<i>Particle Induced Gamma rays Emission</i>
<i>PIXE</i>	Emission de rayons X induite par particules	<i>Particle Induced X rays Emission</i>
<i>STIM</i>		<i>Scanning Transmission Ion Microscopy</i>
<i>TOF-SIMS</i>	Spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol	<i>Time-of-flight-secondary ion mass spectrometry</i>

Résumé

La technique du sfumato, de Léonard de Vinci, permet, par un jeu subtil des ombres et des lumières, de créer un effet vaporeux ‘sans lignes, ni contours, à la façon de la fumée’. Léonard de Vinci, pour la réalisation des ombres des carnations, superpose des glacis, fines couches de peintures translucides, composés d’un pigment sombre et très riches en liant organique.

Les livres de recettes et traités de peinture anciens constituent une première source d’informations sur cette technique. La reconstitution de certaines recettes de liants suivie par la caractérisation de leurs propriétés rhéologiques et mécaniques a permis de mieux comprendre la **formulation des glacis**. Les critères définis par l’industrie des peintures peuvent être utilisés comme autant d’indices pour retrouver les recettes des peintres des siècles passés.

L’analyse de prélèvements peut apporter certaines informations sur la **formulation des couches picturales** chez Leonard de Vinci et ses contemporains. La combinaison de deux méthodes d’analyse par faisceau d’ions (PIXE et BS) permet d’obtenir la proportion liant-pigment d’une couche de peinture, information jusqu’alors non accessible.

Enfin, des œuvres de Léonard de Vinci ont été analysées de façon quantitative par spectrométrie de fluorescence des rayons X. En considérant l’atténuation des rayons X par absorption, il est possible de calculer la **composition et l’épaisseur des couches** à partir d’une modélisation de la stratigraphie de l’œuvre.

Mots clés : peinture de la Renaissance, recettes, Léonard de Vinci, fluorescence des rayons X, analyse quantitative, analyse par faisceau d’ions.

Abstract

The *sfumato* technique of Leonardo da Vinci allows to achieve a smoky aspect, by shadows and light effects... For the creation of flesh tones, Leonardo da Vinci superimposes glazes, which are very thin translucent layers, with low pigment content and rich in organic medium.

Old treatises and books of recipes record information on this technique. Reconstructions of medium recipes, followed by the study of their rheological and mechanical properties, allow a better understanding of **glazes formulation**. Criteria defined for the paint industry can be used as clues to find the old masters recipes.

Painting cross sections analysis helps us to know the **painting layers formulation** y Leonard da Vinci and his contemporaries. Combination of two ion beam techniques (PIXE and BS) allows us to obtain the binder / pigment proportion, unknown information until now.

Several paintings of Leonardo da Vinci were analysed quantitatively by X-Ray fluorescence spectroscopy. The use of differential X-Ray attenuation can allow to model the various layers in order to know the **composition and thickness of each layer**.

Key words : Renaissance painting, recipes, Leonardo da Vinci, quantitative analysis, X-Ray fluorescence, Ion Beam Analysis

