



**HAL**  
open science

# Étude du vieillissement de peintures anciennes par imagerie par spectrométrie de masse 3D

Caroline Bouvier

► **To cite this version:**

Caroline Bouvier. Étude du vieillissement de peintures anciennes par imagerie par spectrométrie de masse 3D. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS008 . tel-03593167

**HAL Id: tel-03593167**

**<https://theses.hal.science/tel-03593167>**

Submitted on 1 Mar 2022

**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.

# Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

*Laboratoire : Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale*

*(LAMS UMR 8220)*

## **Étude du Vieillissement de Peintures Anciennes par Imagerie par Spectrométrie de Masse 3D**

Par **Caroline Bouvier**

Thèse de doctorat de **Chimie**

Dirigée par Alain Brunelle

Présentée et soutenue publiquement le 18/01/2022

Devant un jury composé de :

Marc Simon	Directeur de recherche	Président
Laurence Charles	Professeure des universités	Rapporteur
Olivier Laprévote	Professeur des universités	Rapporteur
Anouk Galtayries	Maître de conférences	Examinatrice
Caroline Tokarski	Professeure des universités	Examinatrice
Philippe Walter	Directeur de recherche	Examinateur
Alain Brunelle	Directeur de recherche	Directeur de thèse
Helen Glanville		Membre invitée



*A ma famille*

*A Mina*

*“...elements inhabit our culture. We should not really be surprised at this: they are the ingredients of every thing, after all...”*

*“...the elements leave great streaks of colour across the canvas of our civilization.”*

Hugh Aldersey-Williams  
*Periodic Tales: The Curious Lives of the Elements*

*Rêver la chimie en couleur, c'est le secret du chercheur.*

*Peter Pan (ou presque)*



## Remerciements

Les trois années qui ont abouti à ce manuscrit n'auraient pas été les mêmes sans la participation, le soutien et l'aide des personnes qui m'ont entourée ou avec qui j'ai travaillé. Je tenais donc à essayer d'exprimer ma gratitude en quelques paragraphes.

Pour commencer, je voudrais remercier grandement Alain Brunelle. Il m'a appris et apporté tellement de choses, toujours avec une bienveillance rare, à la fois scientifiquement et par son expérience sur le monde de la recherche. Un grand merci aussi pour les conseils, les anecdotes et pour bien des discussions très intéressantes.

Je remercie Laurence Charles et Olivier Laprévotte d'avoir accepté de rapporter ce travail, pour leurs observations précises sur le manuscrit, dont le nombre de pages ne leur aura pas facilité la tâche.

Je remercie Caroline Tokarski, Marc Simon et Anouk Galtayries d'avoir accepté d'examiner cette thèse, et également pour les échanges précieux sur les perspectives dans le monde académique.

Je remercie bien sûr Philippe Walter de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour toutes les occasions de travailler et de discuter sur des sujets et des objets enthousiasmants.

Je remercie enfin Helen Glanville, dont la présence à ma soutenance est une grande joie. Merci pour tant de conseils, tant d'informations sur les peintures et sur Poussin, et pour la grande bienveillance.

Je remercie Angela Cerasuolo et Ana Mozo pour les dialogues et réflexions sur les résultats, j'ai beaucoup appris, et beaucoup plus encore à apprendre.

Je remercie Didier Léonard et Gilles Patriarche pour leur implication dans le suivi de ce travail au travers des comités de suivi de thèse. Merci pour leurs encouragements et pour leurs conseils.

Je remercie Sebastiaan Van Nuffel, de m'avoir permis de prendre mes marques sur l'instrument, et plus tard, pour l'oreille attentive et les échanges enrichissants. Merci enfin de m'avoir permis d'entrevoir Maastricht, pour y présenter mes travaux en chair et en os. J'en profite pour remercier Ron Heeren de m'avoir accordé de son temps, pour ses remarques et ses conseils sur l'avenir et la recherche.

Je voudrais ensuite du mieux que je pourrais remercier toutes les autres personnes que j'ai rencontrées, ou avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant ma thèse, et qui ont fait de cette expérience un cheminement très formateur et un souvenir précieux.

Dans un premier temps je n'oublie pas mes tous premiers mois de thèse à Gif, accueillie à l'ICSN, où j'ai eu le plaisir de rencontrer David Touboul, Vincent Guérineau et Nicolas Elie. Les pauses café sous les branches m'auront manqué dans les barres de Jussieu.

Ensuite je tiens à remercier Hélène, Agathe, Pierre, Valentina et Clara, pour leur accueil au LAMS. Vous m'avez appris une multitude de choses, puis parfois même guidée après votre départ. Je n'oublie pas non plus Roger-Charles, mon homologue d'un temps, qui a été un camarade de bureau bien patient. Je remercie aussi Raquel, qui m'aura donné l'occasion de voir qu'il est possible de travailler dans la bonne humeur sur des échantillons récalcitrants.

Merci à Elisabetta Neri, de m'avoir permis de travailler sur un sujet tellement intéressant et sur des objets fascinants, et également pour les discussions devant le TOF-SIMS. Je remercie Boris Laurent pour la même raison et car je peux désormais dire que j'ai bombardé des échantillons de météorites.

Je voudrais remercier ensuite toutes les personnes qui ont fait du LAMS un lieu où j'ai eu hâte d'arriver le matin et sans qui je n'aurais indéniablement pas passé ces deux dernières drôles d'années aussi réconfortée. Laurence, Maguy et Emeline, pour leur aide et leur écoute, et pour tous les moments de travail et de convivialité stimulants. Suzie, pour m'avoir aiguillée sur bien des choses avec bienveillance. Merci aussi à Sophie, Muriel, Agnès, Rémi, Marcela, Philippe Martinez, Thiéry, ainsi qu'Emmanuelle, Arnaud et Frédérique.

Je remercie Chloé, Océane et Sarah d'avoir subi mes bavardages incessants sur les humeurs de la machine en continuant malgré tout d'avancer sur leurs projets de stage. Merci également à Maïwenn pour tous les bons moments passés au fil de ton stage.

Merci beaucoup à Romain et Yongjie d'avoir accepté de partager un bureau avec moi l'année où je pense avoir été plus bavarde que jamais auparavant, et d'en avoir fait un lieu de travail très agréable.

Je dois enfin beaucoup à Christelle, Clarisse, Lucie et Alexia qui m'ont tellement aidée à la fois par leur bienveillance, leur écoute, leur gentillesse, leur bonne humeur et leur enthousiasme au quotidien. Je souhaite à Qiang, Côme, Floriane, Pauline et Gauthier d'avoir la chance d'évoluer dans une ambiance semblable pour les années qui viennent.

Merci infiniment à ceux qui ont pris de leur temps pour relire les articles, le manuscrit et écouter les répétitions.

Je tiens à remercier les personnes travaillant chez IONTOF avec qui j'ai eu le plaisir d'interagir et auprès de qui j'ai eu la chance de m'instruire. Je tiens aussi à donner son instant de lumière à mon meilleur ami de ces trois dernières années, le TOF-SIMS, sans qui tout cela n'aurait pas été possible. Lui qui m'a écouté sans ciller durant de profondes divagations, et dont tous les adorables petits bruits vont affreusement me manquer. Je n'oublie pas non plus le logiciel SurfaceLab, et je redoute le moment où je n'aurais plus la possibilité d'y explorer des spectres et des images. Mettant de côté l'aspect sensible, je tiens à dire ici que cette technique est un gros coup de cœur scientifique, et je ne peux qu'encourager chacun à s'y intéresser pour essayer d'enquêter dans la matière en jouant au puzzle avec ce captivant tableau périodique.

Je dois enfin remercier sans pouvoir les nommer tous ceux qui, par le hasard d'un conseil, d'une discussion ou d'un cours, m'ont permis de poursuivre sur la voie de la chimie. Je n'ai pour l'instant rien trouvé qui ait plus de sens à mes yeux. Merci de m'avoir aidé à avoir le droit d'utiliser mon temps pour chercher à comprendre le monde qui me contient et qui m'entoure. Je pense notamment à Monsieur Urbain, dont les cours étaient un rafraîchissement coloré dans un quotidien d'équations austères.

Et bien sûr enfin, je remercie par-dessus tout mes parents curieux qui m'ont transmis le goût de la science, qui m'ont soutenue et aidée pendant la thèse, bien sûr, et depuis toujours. Merci aussi à mes deux adorables frères. Je n'aurais très certainement jamais autant développé mon esprit critique sans les deux vôtres. Merci à Papy, à Mamie, et à Grand-Père, qui m'ont soutenu dans mon travail depuis aussi loin que je me souviens. Je voudrais aussi remercier Mina, parce que je sais que tu m'as soutenue, d'où que ce soit.

*PS : Je ne remercie pas le virus-dont-on-ne-doit-pas-prononcer-le-nom, qui malgré des efforts acharnés, n'aura pas réussi à faire pâlir les souvenirs de mes années passées au LAMS. Bien sûr, ils auraient été plus nombreux, plus insoucians, mais ils n'ont pas été moins mémorables. J'ai simplement appris à chérir ces moments avant de les avoir dépassés. C'est donc consciente de l'expérience incroyable que j'ai vécue grâce à vous tous ces trois dernières années que je vous dis merci.*

## Liste des abréviations

AA : Acides aminé

AFM : Atomic Force Microscope

AG : Acide gras

BA+DE: Burst Alignment + Delayed Extraction

CAS : Chemical Abstracts Service

DESI : Desorption Electrospray Ionization

Dot-ELISA : dot Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay

DRX : Diffractométrie de Rayons X

FTIR-ATR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy - Attenuated Total Reflectance

FWHM : Full Width at Half Maximum

GCIB : Gaz Cluster Ion Beam

GC-MS : Gas Chromatography Mass Spectrometry

HCBU : High Current BUnched mode

LMIG : Liquid Metal Ion Gun

MALDI : Matrix Assisted Laser Desorption Ionization

MC : Maximum Count

MEB : Microscopie Electronique à Balayage (SEM en anglais)

    BSE : Back Scattered Electrons

    EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

MNHN : Muséum National d'Histoire Naturelle

PDMS : Polyiméthylsiloxane

ROI : Region Of Interest

SWIR : Short Wave Infra-Red

TOF-SIMS : Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry

XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy

XRF : X-ray Fluorescence



# Sommaire

<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>1</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>3</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>12</b>
<b>I. Etat de l'art</b> .....	<b>15</b>
I.1. Analyser des peintures anciennes et des objets du patrimoine.....	15
I.1.1. Enjeux et informations recherchées.....	15
I.1.2. Nécessité de l'appui de l'histoire de l'art et des matériaux .....	15
I.1.3. Caractéristiques et contraintes propres aux échantillons .....	16
I.1.3.a. Préparation et manipulation d'une coupe stratigraphique .....	16
I.1.3.b. Caractéristiques propres aux échantillons de peintures anciennes.....	17
I.1.3.c. Interactions pigment / liant / environnement : quelques exemples .....	19
I.1.4. Techniques analytiques appliquées aux peintures anciennes .....	20
I.1.4.a. Spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR) .....	20
I.1.4.b. Spectroscopie / microscopie Raman.....	20
I.1.4.c. Imagerie hyperspectrale en proche infrarouge (SWIR).....	20
I.1.4.d. Microscopie Electronique à Balayage.....	20
I.1.4.e. (Micro-)Diffraction des Rayons X : $\mu$ DRX.....	20
I.1.4.f. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF).....	21
I.1.4.g. Spectrométries de masse .....	21
I.1.5. Comparaison entre quelques techniques d'imageries par spectrométrie de masse selon leurs caractéristiques.....	21
I.2. L'imagerie par spectrométrie de masse TOF-SIMS .....	22
I.2.1. Principes généraux de l'analyse TOF-SIMS .....	22
I.2.1.a. Les ions primaires.....	23
I.2.1.b. Modes de focalisation des ions primaires.....	24
I.2.1.c. L'analyseur TOF.....	25
I.2.1.d. Potentiels de surface pour les échantillons non conducteurs .....	27
I.2.1.e. Étalonnage du spectre de masse .....	27
I.2.2. Instrument.....	27

I.2.3	Imagerie TOF-SIMS .....	29
I.2.3.a.	Généralités .....	29
I.2.3.b.	Effets de matrice.....	30
I.2.3.c.	Fiabilité de l'imagerie TOF-SIMS .....	30
I.2.3.d.	Image ionique et Région d'intérêts (Regions Of Interest – ROI).....	30
I.2.4	Nouveaux développements.....	31
I.2.5	Autres applications que les objets du patrimoine .....	32
I.3.	L'imagerie par spectrométrie de masse TOF-SIMS : application à l'analyse d'échantillons issus du patrimoine .....	32
I.3.1	Objets archéologiques.....	33
I.3.2	Peintures .....	33
I.3.3	Préparation des échantillons .....	34
I.3.4	Imager les liants.....	34
I.3.4.a.	Les lipides.....	35
I.3.4.b.	Les protéines.....	36
I.4.	Conclusion.....	37
	<b>Références .....</b>	<b>38</b>

## **II. Base de données de spectres de masse de matériaux susceptibles d'être présents dans les objets du patrimoine, en particulier les peintures : références de pigments, liants et vernis<sup>49</sup>**

II.1.	Introduction .....	49
II.2.	Structure d'une peinture .....	50
II.3.	Matériaux de références analysés : pigments et colorants .....	51
II.3.1	Chronologie indicative .....	51
II.3.2	Les terres.....	52
II.3.2.a.	Les ocres.....	52
II.3.2.b.	Les terres vertes .....	53
II.3.2.c.	Les terres bleues .....	54
II.3.2.d.	Les terres blanches et blancs à base de calcium.....	54
II.3.2.e.	Les terres noires : charbons et hydrocarbures .....	55
II.3.3	Minéraux rouges, oranges et jaunes .....	55
II.3.3.a.	Les pigments à l'arsenic .....	56
II.3.3.b.	Le cinabre et le vermillon .....	57

II.3.3.c.	Les jaunes de plomb, d'étain et d'antimoine.....	58
II.3.3.d.	Les oxydes de plomb rouges et jaunes.....	59
II.3.4	Minéraux bleus et verts.....	60
II.3.4.a.	Les minéraux bleus et verts à base de Cuivre – Sels de Cuivre .....	60
II.3.4.b.	Pigments bleu-vert et violets synthétiques – Egypte ancienne et Chine. ....	62
II.3.4.c.	Lapis Lazuli et bleu outremer.....	63
II.3.4.d.	Les bleus et verts à base de cobalt .....	64
II.3.5	Les pigments blancs.....	65
II.3.5.a.	Le blanc de plomb .....	65
II.3.5.b.	Quelques substituts au blanc de plomb .....	66
II.3.6	Colorants organiques .....	67
II.3.6.a.	Les colorants organiques rouges, oranges et jaunes.....	67
II.3.6.b.	Les colorants organiques bleus .....	68
II.3.7	Préparation des références de pigments en poudre.....	69
II.4.	Matériaux de références analysés : liants, médiums et vernis.....	70
II.4.1	Les huiles .....	70
II.4.1.a.	Préparation des références d'huiles.....	70
II.4.1.b.	Les huiles siccatives et les références analysées.....	72
II.4.1.c.	Différences de composition chimique entre les huiles.....	73
II.4.2	Colles.....	73
II.4.2.a.	Détection des colles par imagerie TOF-SIMS .....	73
II.4.2.b.	Préparation des références de colles .....	73
II.4.3	Œufs.....	74
II.4.3.a.	L'œuf en peinture .....	74
II.4.3.b.	Différence de composition chimique entre le jaune et le blanc d'œuf....	74
II.4.3.c.	Préparation des références d'œufs.....	80
II.4.3.d.	Echantillon pour l'analyse de la structure interne d'un œuf congelé.....	81
II.4.3.e.	Possibilité de polluant dans les œufs analysés .....	82
II.4.4	Un liant particulier : le mélange d'œuf et d'huile .....	83
II.4.4.a.	La « tempera grassa ».....	83
II.4.4.b.	Structure microscopique d'une émulsion d'œuf et d'huile.....	84
II.4.4.c.	Préparation des mélanges d'huile de lin et d'œuf.....	85

II.4.5	Résine et vernis.....	85
II.4.5.a.	Composition et description des résines étudiées.....	85
II.4.5.b.	Préparation des références de résines.....	86
II.4.6	Cires.....	86
II.5.	Spectres de références / pics caractéristiques des références analysées.....	87
II.5.1	Conditions d'analyse .....	87
II.5.2	Les terres.....	88
II.5.2.a.	Les ocres.....	88
II.5.2.b.	Les terres vertes .....	89
II.5.2.c.	Les terres blanches .....	93
II.5.2.d.	Les terres noires et pigments noirs.....	95
II.5.3	Pigments minéraux rouges oranges et jaunes .....	96
II.5.3.a.	Les pigments à l'arsenic.....	96
II.5.3.b.	Le cinabre et le vermillon .....	96
II.5.3.c.	Les jaunes de plomb, d'étain et d'antimoine.....	97
II.5.4	Pigments minéraux bleus et verts .....	98
II.5.4.a.	Pigments à base de cuivre .....	98
II.5.4.b.	Lapis Lazuli et bleu Outremer .....	100
II.5.5	Pigments minéraux blancs .....	101
II.5.6	Les oxydes et carbonates de plomb .....	102
II.5.6.a.	Les blancs de plomb.....	103
II.5.6.b.	Les oxydes de plomb colorés.....	105
II.5.7	Colorants organiques .....	106
II.5.7.a.	Les colorants organiques rouges, oranges et jaunes.....	106
II.5.7.b.	Bleus organiques .....	108
II.5.8	Huiles.....	108
II.5.9	Œufs.....	109
II.5.9.a.	Analyse générale de références de blanc et de jaune d'œuf.....	109
II.5.9.b.	Analyse de la structure interne d'un œuf congelé.....	110
II.5.10	Colles .....	116
II.5.11	Résines .....	116
II.6.	Conclusion et perspectives .....	117

II.6.1	Base de données de référence de pigments .....	117
II.6.2	Base de données de références de liants .....	117
	<b>Références .....</b>	<b>118</b>
<b>III.</b>	<b>Mise en œuvre optimisée de l'imagerie TOF-SIMS pour approfondir la connaissance de la technique des peintres : exemple sur les <i>Bacchantales d'Enfants</i> de Nicolas Poussin .....</b>	<b>129</b>
III.1.	Introduction et démarche analytique .....	129
III.2.	Les <i>Bacchantales d'Enfants</i> de Nicolas Poussin.....	131
III.2.1	Présentation des deux tableaux .....	131
III.2.2	Coupes stratigraphiques étudiées .....	132
III.3.	Préparation de l'échantillon pour obtenir une surface plane et propre .....	133
III.3.1	Découpe de la surface avec un microtome.....	134
III.3.2	Polissage avec un papier abrasif .....	134
III.3.3	Polissage avec le canon à Argon, limites et apports .....	135
III.3.3.a.	Nettoyage avec le canon à Argon .....	135
III.3.3.b.	Préparation de la surface avec le canon à Argon (avant analyse).....	135
III.3.4	Comparaison de la qualité des données selon la méthode de préparation	138
III.4.	Biais d'extractions sur les échantillons inhomogènes : nécessité d'un paramétrage local pour l'analyse d'échantillons du patrimoine.....	141
III.4.1	Inhomogénéité de la surface de l'échantillon : non planéité de la surface selon les couches et rugosité induite .....	142
III.4.1.a.	Rugosité liée à la nature des coupes stratigraphiques .....	142
III.4.1.b.	Rugosité induite par l'action du canon à Argon .....	142
III.4.2	Inhomogénéité de la surface de l'échantillon : conductivité de la surface selon les couches.....	148
III.4.2.a.	Situation pour les échantillons isolants.....	148
III.4.2.b.	Situation pour les échantillons inhomogènes isolants .....	150
III.5.	Applicabilité de l'imagerie à double faisceau avec la GCIB pour les coupes stratigraphiques de peinture.....	154
III.5.1	Une approche détériorée par les biais d'extractions .....	154
III.5.2	L'imagerie en double faisceau pour les coupes stratigraphiques de peinture : avantages notables .....	155
III.5.2.a.	Identification chimique de particules micrométriques de pigments ....	155
III.5.2.b.	Imagerie en double faisceau sur une petite zone .....	158

III.5.2.c. Différence de pulvérisation entre les liants : aide à l'identification des mélanges les liants.....	159
III.5.2.d. Apport pour l'analyse des références .....	159
III.5.2.e. Conclusion sur l'applicabilité de l'imagerie TOF-SIMS en double faisceau	159
III.6. Conclusion : données optimisées pour dialoguer avec l'histoire de l'art.....	160
<b>Annexe A .....</b>	<b>162</b>
<b>Annexe B .....</b>	<b>163</b>
<b>Références .....</b>	<b>164</b>
<b>IV. L'imagerie TOF-SIMS 3D comme outil pour étudier et observer la nature et la structure des huiles siccatives.....</b>	<b>167</b>
IV.1. Introduction .....	167
IV.2. L'imagerie TOF-SIMS appliquée au séchage des huiles siccatives .....	167
IV.2.1 Généralités sur la structure et le séchage des huiles siccatives.....	167
IV.2.2 L'action du plomb sur le séchage des huiles siccatives.....	168
IV.2.3 Applicabilité et apports de l'analyse TOF-SIMS.....	169
IV.2.3.a. Les rapports d'intensités des différents acides gras et leurs limites ....	169
IV.2.3.b. Autres données spectrales pour distinguer les insaturations .....	175
IV.3. Différences spectrales en fonction de la nature de l'huile, du temps et du plomb	177
IV.3.1 Lien avec la théorie du mécanisme de séchage et l'action du plomb .....	177
IV.3.1.a. Etude des premiers temps du séchage .....	178
IV.3.1.b. Etude de l'effet du plomb .....	181
IV.3.2 Inhomogénéités de la composition à l'extrême surface des films d'huile en cours de séchage.....	185
IV.4. Applicabilité et apport de l'imagerie TOF-SIMS (3D).....	188
IV.4.1 Imagerie 3D de films d'huiles en cours de séchage : démonstration de l'absence de biais analytique.....	188
IV.4.2 Visualisation de la composition en surface et proche surface au cours du séchage	191
IV.4.2.a. Précision sur la distribution du plomb au fil du séchage par analyse en double faisceau.....	191
IV.4.2.b. Influence du temps sur les rapports P/S et O/S .....	192
IV.4.2.c. Influence du plomb sur les rapports P/S et O/S.....	192

IV.4.3	Distinction entre œuf et huile siccatrice : imagerie de la tempera grasse au sein des couches ? .....	193
IV.5.	Conclusion.....	193
	<b>Références .....</b>	<b>194</b>
<b>V.</b>	<b>Approfondir la connaissance de la technique des peintres grâce à une mise en œuvre optimisée de l'imagerie TOF-SIMS .....</b>	<b>199</b>
V.1.	Introduction .....	199
V.2.	Illustration de l'importance du dialogue avec l'histoire de l'art : exemple sur les <i>Bacchantes d'Enfants</i> de Nicolas Poussin.....	200
V.2.1	Contexte et questions analytiques .....	200
V.2.1.a.	La technique de Nicolas Poussin .....	200
V.2.1.b.	Les <i>Bacchantes d'Enfants</i> de Nicolas Poussin.....	200
V.2.2	Interprétation des résultats .....	200
V.2.2.a.	Couches pigmentées.....	201
V.2.2.b.	Toile et couche(s) de préparation.....	204
V.2.2.c.	Fine couche supérieure organique.....	207
V.2.3	Conclusion de l'étude des <i>Bacchantes d'Enfants</i> de Nicolas Poussin....	209
V.3.	Etude des liants de <i>La Transfiguration</i> de Giovanni Bellini.....	211
V.3.1	Contexte et questions analytiques .....	211
V.3.1.a.	Présentation de l'œuvre.....	211
V.3.1.b.	L'utilisation des liants par Giovanni Bellini.....	211
V.3.2	Interprétation des résultats .....	213
V.3.2.a.	Couches de préparation et de fonds, « imprimatura ».....	213
V.3.2.b.	Couches pigmentées et « tempera grassa ».....	215
V.3.2.c.	Couches de surface.....	219
V.3.3	Conclusion de l'étude de <i>La Transfiguration</i> de Giovanni Bellini.....	221
V.4.	Etude de <i>Ecce Homo</i> de Titien .....	224
V.4.1	Contexte et questions analytiques .....	224
V.4.1.a.	Présentation de l'œuvre.....	224
V.4.1.b.	Accéder à la technique de Titien.....	225
V.4.1.c.	Analyses effectuées, nouveaux développements instrumentaux .....	226
V.4.2	Interprétation des résultats .....	226
V.4.2.a.	Support et couche brune d'apprêt .....	226

V.4.2.b.	Stratigraphie initiale sous la carnation et la goutte de sang (TIAL2) ...	227
V.4.2.c.	Stratigraphie initiale sous le manteau (TIAL4).....	227
V.4.2.d.	Caractérisation de la couche organique intermédiaire.....	229
V.4.2.e.	Stratigraphie finale pour la goutte de sang (TIAL2).....	230
V.4.2.f.	Stratigraphie finale pour le manteau (TIAL4).....	232
V.4.2.g.	Apport du M6 et M6 Hybrid SIMS (Orbitrap) .....	233
V.4.3	Conclusion de l'étude de l'Ecce Homo de Titien .....	236
V.5.	Etude de la <i>Madone du Divin Amour</i> de Raphaël .....	238
V.5.1	Contexte et questions analytiques .....	238
V.5.2	Interprétation des résultats .....	239
V.5.2.a.	Couches de préparation et fonds .....	239
V.5.2.b.	Couche fine noire, une possible trace du dessin .....	240
V.5.2.c.	Stratigraphie de surface.....	241
V.5.2.d.	Cartographie des composés au plomb .....	242
V.5.2.e.	Réflexion sur le degré de polymérisation de l'huile .....	242
V.5.3	Conclusion de l'étude de la <i>Madone du Divine Amour</i> de Raphaël .....	243
V.6.	Conclusion générale sur l'analyse par imagerie TOF-SIMS de coupes stratigraphiques de peintures anciennes .....	245
	<b>Références .....</b>	<b>247</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>251</b>
	<b>Liste des figures .....</b>	<b>i</b>
	<b>Liste des tables.....</b>	<b>xi</b>
	<b>Communications orales.....</b>	<b>II</b>

# **Introduction**

## Introduction générale

L'imagerie par spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) est une technique qui permet de former des ions secondaires en surface d'un échantillon et d'en mesurer leur rapport masse sur charge, tout en gardant l'information spatiale en collectant ces ions sur des pixels successifs. On obtient des cartographies des espèces chimiques sur la surface d'intérêt. Il est également possible d'analyser l'échantillon en profondeur, ce qui permet de reconstruire des cartographies tridimensionnelles.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer la capacité de l'imagerie TOF-SIMS (2D et 3D) à devenir un outil de premier plan dans l'étude de coupes stratigraphiques de peintures anciennes. Cette technique d'imagerie est en effet particulièrement adaptée pour analyser des échantillons hétérogènes, organiques et inorganiques, et d'échelle submillimétrique. Elle a donc été appliquée sur des microéchantillons de peintures anciennes, qui doivent également être préservés au maximum et dont les composés ont interagi des siècles durant dans des environnements variables. En analysant en parallèle des matériaux de références pour construire une base de données, on cherche à étudier la technique des peintres, les ingrédients utilisés et leur état de conservation. Cette étape facilite et accélère l'interprétation des données sur les échantillons anciens.

Un effort d'adaptation de la démarche analytique et des conditions d'analyse a été fait pour prendre en compte l'influence de l'hétérogénéité de la surface des échantillons multicouches anciens sur la qualité des données. En particulier, les apports et les limites de l'imagerie TOF-SIMS 3D ont été évalués.

# **Chapitre I**

## **Etat de l'art**



# **I. Etat de l'art**

## **I.1. Analyser des peintures anciennes et des objets du patrimoine**

### **I.1.1 Enjeux et informations recherchées**

Certains objets et savoir-faire possèdent une importance culturelle dans nos sociétés, c'est-à-dire qu'ils sont hérités d'un passé commun, et voués à être transmis et conservés pour les générations futures. Il peut s'agir par exemple de fresques, de peintures ou encore de bijoux, mais aussi de statues, de ruines et d'objets associés à la vie quotidienne tels que des poteries, des outils, des remèdes et des cosmétiques. Tous ces objets témoignent du savoir-faire et des connaissances techniques des sociétés du passé. Les conservateurs et restaurateurs, par exemple, endossent ce rôle de transmission du patrimoine culturel par leur expertise et leur action. Compte tenu de la variété des questions qui peuvent se poser à propos des objets constitués de structures et de matériaux différents, la combinaison de plusieurs disciplines est une approche bénéfique. Mieux comprendre l'histoire de productions matérielles issues du passé peut notamment se faire en s'appuyant sur la physique et la chimie de leur matériaux constitutifs. Même si les informations microscopiques étaient inaccessibles autrefois, le lien entre le traitement spécifique de matériaux et l'aspect et les propriétés des objets fabriqués fait partie des connaissances techniques et du savoir-faire. Dans le cas des tableaux anciens, l'identification chimique des pigments organiques et inorganiques, parallèlement à celle des liants qui les contiennent, apporte des informations précieuses sur la technique du peintre, sur la nature et l'origine des ingrédients et leur vieillissement, voire leur état de dégradation. Ces renseignements pourront alors se joindre aux connaissances et à l'expertise des restaurateurs et conservateurs.

Une peinture est construite par application successive de couches de divers mélanges de pigments dans un ou plusieurs liants, comme l'huile, l'œuf ou des colles animales. Ces couches sont épaisses de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres. Des particules de matériaux colorés dispersées ainsi dans des matrices plus ou moins transparentes vont créer des milieux dans lesquels la lumière va être diffusée, réfléchi ou absorbée de multiples façons. La superposition de ces milieux – ou couches – va alors jouer un rôle dans les effets optiques donnant le rendu final voulu par l'artiste. Le lien entre le travail de la peinture et ces phénomènes optiques faisait partie des connaissances des peintres, c'est pourquoi la composition des couches peut apporter des informations sur la manière de travailler et les intentions de l'artiste, en particulier quand l'apparence ou la couleur de la peinture est aujourd'hui modifiée. Pouvoir accéder à la structure interne de ces couches, de façon individuelle, apporte un point de vue au sein de la peinture telle qu'elle a été conçue et exécutée. Plus de détails sur la structure d'une peinture et le rôle de chaque couche se trouve en Figure 6 du Chapitre II.

### **I.1.2 Nécessité de l'appui de l'histoire de l'art et des matériaux**

Les pigments sont par exemple des minéraux naturels ou des matériaux de synthèse. Certains étant très rares et prisés au fil des époques, par leur qualité de marchandise précieuse,

leur usage et leur production s'inscrivent dans l'évolution des sociétés au cours des siècles. L'histoire des pigments est donc richement documentée et étudiée, que ce soit au travers de l'histoire de l'art ou l'histoire des matériaux et du commerce [1]–[6].

Les liants des peintures maintiennent ensemble les matières colorantes et additifs lors du séchage du film de peinture. Ce sont des matières organiques, comme les huiles siccatives, l'œuf, les cires, les résines ou les colles animales à base de collagène. La composition chimique des liants peut être qualifiée d'évolutive, puisque c'est la partie qui va sécher, et peut être très variable selon la recette de préparation utilisée par le peintre. Connaître et comprendre ces recettes, notamment selon la période et le lieu d'origine de la peinture, est une donnée essentielle dans l'interprétation de l'information chimique. C'est pourquoi il est très important de s'appuyer sur des textes d'époque détaillant les techniques et recettes anciennes [7]. De plus, l'interprétation de la présence d'un ingrédient dans une couche de la stratigraphie doit s'appuyer sur les techniques connues et/ou appropriées à l'époque du peintre en question, ainsi que sur l'histoire du tableau, en particulier pour les couches de surfaces plus probablement sujettes à des modifications ultérieures au cours des siècles. L'étude chimique d'objets issus du patrimoine requiert donc l'interaction entre plusieurs disciplines.

### **I.1.3 Caractéristiques et contraintes propres aux échantillons**

Une peinture ancienne est un objet unique et d'une valeur immatérielle. Les démarches analytiques doivent être conçues de manière à minimiser l'impact sur l'objet. Quand la technique d'analyse nécessite un échantillon, un compromis possible prend la forme d'une coupe stratigraphique, microéchantillon de quelque 100 micromètre prélevé au scalpel dans des régions généralement déjà altérées, comme les craquelures ou les trous, ou en bordure de la toile. Une coupe stratigraphique présente l'intérêt d'exposer simultanément toutes les couches de la peinture, de la plus profonde jusqu'au vernis, chacune accessible en surface de l'échantillon, avec les particules micrométriques de pigments piégées dans les liants séchés. Une telle coupe stratigraphique est unique, au même titre que l'œuvre dont elle est issue, et doit être conservée intacte autant que possible.

#### *I.1.3.a. Préparation et manipulation d'une coupe stratigraphique*

Les coupes stratigraphiques (Figure 1) sont fragiles et généralement de taille submillimétrique. Elles sont enrobées dans une résine polymère, afin d'assurer leur manipulation sans endommagement, pollution ou perte de matière. Le bloc de résine est poli par le côté jusqu'à atteindre la surface de l'échantillon, qui affleure alors.

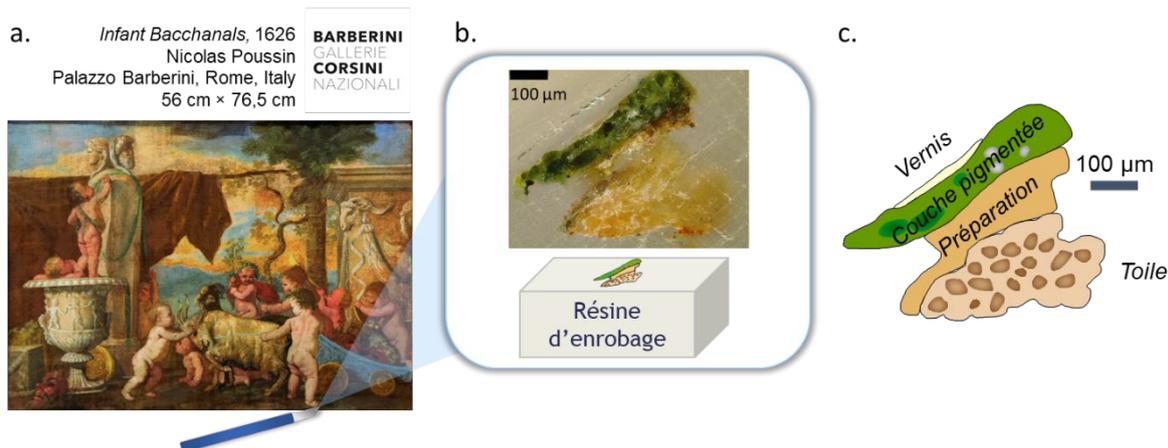


Figure 1 : a. Peinture *Bacchanales d'enfant*. Nicolas Poussin, vers 1626, Galerie Nationale d'Art Ancien, Palazzo Barberini, Rome, Italie (56 cm × 76 cm) (photo Alain Brunelle, avec la permission du Museo Nazionale d'Arte Antica). Schématisation d'un scalpel au point de prélèvement de la coupe stratigraphique. b. Image vue du dessus au microscope optique de la coupe stratigraphique enrobée dans de la résine, barre d'échelle = 100 μm, et schéma de l'échantillon dans le bloc de résine d'enrobage. c. Vue schématique du dessus de la coupe stratigraphique avec chaque couche annotée.

Figure 1), et des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB, images BSE et analyse EDS), ont été faites par les laboratoires des musées où les œuvres sont conservées ou par Emmebi diagnostica artistica s.r.l. (Rome) pour imager et identifier les pigments avant d'être prêtées pour réaliser les analyses dans le cadre de cette thèse. En conséquence, la surface est dans ce cas couverte d'une fine couche de métal, pour la rendre conductrice pour l'analyse par MEB, qui doit être retirée dans le cas d'analyse de surface, comme l'imagerie TOF-SIMS. Connaître l'historique des analyses et des préparations réalisées sur l'échantillon est donc souhaitable dans les efforts pour retirer les composés indésirables en surface. Les contaminants riches en silicium par exemple, auxquels l'analyse par TOF-SIMS est très sensible, peuvent provenir de plusieurs sources, comme l'huile des pompes à vide ou la pâte polymère utilisée pour fixer les blocs de résine dans les boîtes de stockage des échantillons.

Pour préparer une coupe stratigraphique en assurant que sa surface soit plane et propre, l'usage d'un microtome ou ultramicrotome s'est révélé être particulièrement adapté et efficace [8]. Des sections de quelques microns jusqu'à 10 – 20 μm d'épaisseur peuvent être faites avec un microtome, ou d'environ 100 nm avec un ultramicrotome. Il est ensuite généralement plus facile de réaliser l'analyse sur la surface du bloc restant, car les sections sont très fragiles. Les interférences analytiques liées à la présence de résine d'enrobage, en particulier son infiltration dans les zones poreuses de l'échantillon, ont mené à des innovations dans la procédure d'enrobage ces dernières années [9]. Les considérations sur la préparation de la surface pour les analyses réalisées dans le cadre de cette thèse sont détaillées dans le Chapitre III.

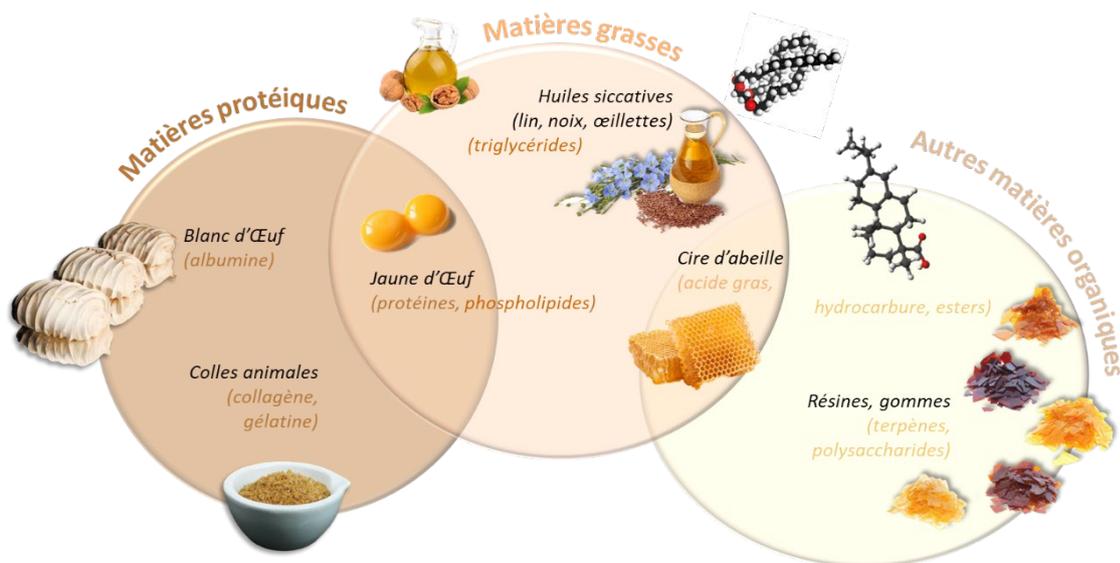
### 1.1.3.b. Caractéristiques propres aux échantillons de peintures anciennes

Comme expliqué en partie I.1.1, une peinture est un mélange multicouche de matières organiques et inorganiques. Dans le cadre de cette thèse, des tableaux réalisés entre le 15<sup>ème</sup> et

17<sup>ème</sup> siècles ont été étudiés. L'un des défis rencontrés lors de l'analyse des matériaux des peintures anciennes vient du fait qu'ils sont susceptibles d'avoir interagi entre eux et avec les environnements dans lesquels ils ont évolué puis été conservés, et cela pendant plusieurs centaines d'années. L'histoire détaillée de l'objet est parfois difficile à reconstituer, en particulier en ce qui concerne les éventuelles altérations, modifications ou restaurations ultérieures au travail du peintre. La vie d'une œuvre d'art englobe en effet la période du début de sa création à son entrée dans une collection ou dans son premier lieu de conservation, puis la période à partir de cette date jusqu'à nos jours.

Les particules de pigments peuvent induire des réactions chimiques dans le liant environnant [10]–[12]. Les pigments eux-mêmes sont souvent identifiables par microscopie optique en lumière polarisée [4], notamment, ou par analyses élémentaires. D'autre part, la question de l'identification des liants après séchage, vieillissement et potentielles interactions est l'un des principaux enjeux de l'analyse des peintures anciennes.

Les liants peuvent être grossièrement classés selon leur composition : ceux contenant des protéines et ceux contenant des matières grasses (Figure 2). Les huiles sont différenciables des colles avec les techniques d'analyse chimique capables de détecter à la fois les protéines et les acides gras, mais le jaune d'œuf, l'un des liant de peinture commun en histoire de l'art, contient les deux. Il faut ajouter à cela les cas où plusieurs liants sont mélangés. Avant la deuxième moitié du 20<sup>ème</sup> siècle, l'idée prédominante est qu'en peinture Italienne, l'usage de l'œuf a été remplacé au cours du 15<sup>ème</sup> siècle par l'huile siccative, en partie par l'influence d'Antonello de Messine (1430 – 1479). Il aurait rapporté avec lui les secrets de la technique Flamande permettant des effets de transparence remarquables. Cette idée est en grande partie basée sur des sources du 16<sup>ème</sup> siècle, comme *Vies des meilleurs peintres, sculpteurs et architectes* de Giorgio Vasari (1550), aux sujet desquelles il faut garder en tête les éventuels biais de traduction et ambiguïtés de terminologie, ainsi que la conception des auteurs à travers le prisme de ce qu'ils connaissaient [13]. Les études chimiques récentes tendent en effet à montrer que la frontière entre l'usage de l'œuf et celui de l'huile est plus progressive et perméable qu'initialement présumé, avec un usage mixte d'œuf encore persistant après le 15<sup>ème</sup> siècle. L'œuf et l'huile étaient utilisés séparément dans des couches successives, ou mélangés dans la même, en particulier sous la forme d'une émulsion dans l'hypothèse de la technique appelée « *tempera grassa* » [14]–[16].



En combinant la variabilité des recettes au cours de l'histoire de l'art et selon le lieu géographique, la possibilité de mélanges, les processus de séchages et les différentes interactions avec les pigments et le milieu extérieur, les techniques analytiques se heurtent à de nombreuses inconnues concernant le lien entre matière organique qui peut être détectée aujourd'hui et celle préparée par le peintre. Les efforts pour préciser ce lien ont mené à des développements méthodologiques au cours des dernières décennies, comme des tests de coloration ou chimiques pour identifier l'origine des protéines [16]–[24], et de nombreuses études sur le séchage des films de peintures et les marqueurs chimiques pertinents issus des matières organiques susceptibles d'être retrouvées dans les peintures anciennes [25]–[29].

### *1.1.3.c. Interactions pigment / liant / environnement : quelques exemples*

Un vaste éventail de liants et pigments a été utilisé au cours de l'histoire de l'art, et une multitude de combinaisons liants/pigments peut être rencontrée. Le blanc de plomb est l'un des pigments les plus communément utilisés au cours de l'histoire de l'art et l'oxyde de plomb (litharge) est un additif ajouté aux huiles pour accélérer le séchage ou améliorer les propriétés du film sec [4], [30]. Parmi les réactions qui peuvent survenir entre le liant et un pigment, la saponification des triglycérides par le plomb est donc un sujet particulièrement étudié, car à la fois lié à la préparation initiale de l'huile et à un phénomène de dégradation observé fréquemment sur les peintures [10], [31]–[34]. Des études récentes s'attachent à faire le lien entre la formation de savons impliquant plusieurs éléments présents dans les pigments, comme le plomb, le cuivre et l'étain [35].

L'interaction des pigments au cuivre, et notamment le Vert-de-gris (acétate de cuivre), avec les liants gras ou protéiques a aussi fait l'objet de nombreuses recherches, car cela peut mener à des modifications de la couleur des couches de glacis en surface, changeant complètement la lecture de l'œuvre concernée [4], [36].

Le noircissement du Vermillon, sulfure de mercure rouge, et la décoloration des laques rouges impliquent des modifications radicales dans les ombres des vêtements rouges notamment, comme observé sur des œuvres de Giovanni Bellini par exemple [36], [37].

#### **I.1.4 Techniques analytiques appliquées aux peintures anciennes**

Les techniques analytiques appliquées aux échantillons de peintures anciennes sont celles qui peuvent fournir des informations sur la composition organique et/ou inorganique et qui peuvent s'adapter à la difficulté d'accès et aux spécificités de l'échantillon. Depuis quelques décennies, de plus en plus de techniques sont utilisées pour l'analyse d'échantillons de peintures anciennes, comme le montre une littérature fournie. Les paragraphes suivants présentent brièvement certaines des techniques les plus fréquemment utilisées, et une comparaison de leurs caractéristiques se trouve en Table 1, associés à une sélection de références de la littérature.

##### *I.1.4.a. Spectroscopie infrarouge (FTIR-ATR)*

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une spectroscopie vibrationnelle basée sur l'absorption par la matière d'un rayonnement dont la fréquence correspond à une vibration moléculaire. Celle-ci étant fonction de la force de liaison et de la masse des atomes impliqués, la fréquence de la bande observée sur le spectre est spécifique de la liaison et de son environnement. Cette technique apporte donc des informations structurales sur les molécules et les minéraux.

##### *I.1.4.b. Spectroscopie / microscopie Raman*

La spectroscopie et la micro-spectroscopie Raman se basent sur la diffusion Raman. Le matériau soumis à un rayonnement laser va le diffuser, dont certains photons vont subir une diffusion inélastique, et l'énergie des photons Raman est liée aux états vibrationnels du matériau. Comme la spectroscopie infrarouge, c'est une technique vibrationnelle non-invasive et non-destructive. Une complémentarité existe entre ces deux techniques car les états vibrationnels impliqués diffèrent selon les symétries de liaisons.

##### *I.1.4.c. Imagerie hyperspectrale en proche infrarouge (SWIR)*

Cette technique permet d'imager la surface d'une œuvre avec pour chaque pixel une information spectrale complète.

##### *I.1.4.d. Microscopie Electronique à Balayage*

La microscopie électronique possède plusieurs modes de fonctionnement ; notamment l'imagerie en électrons secondaires, en électrons rétrodiffusés et l'imagerie chimique par spectrométrie de rayons X (EDS). Cette technique est très adaptée à l'étude de pigments et atteint des résolutions spatiales de l'ordre du nanomètre.

##### *I.1.4.e. (Micro-)Diffraction des Rayons X : $\mu$ DRX*

Cette technique d'analyse donne accès à la structure et à l'identification des phases des matériaux ayant une structure organisée dans l'espace (cristalline ou semi-cristalline).

#### I.1.4.f. Spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF)

Cette technique, qui peut être portable, permet de réaliser des cartographies de la fluorescence des rayons X, et donc de caractériser la composition inorganique sur toutes la surface d'une œuvre.

#### I.1.4.g. Spectrométries de masse

La spectrométrie de masse dans l'analyse d'objets du patrimoine est richement documentée. C'est l'une des techniques la plus adaptée à l'analyse des liants organiques, car elle regroupe de nombreuses méthodes fournissant une analyse moléculaire, et dans certains cas une analyse structurale. Dans ce domaine la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) se démarque. Elle ne permet cependant pas d'imagerie et ne donne pas accès à l'analyse des pigments. Une comparaison des différentes imageries par spectrométrie de masse se trouve en I.1.5.

Table 1 : Comparaison des techniques présentées dans le paragraphe I.1.4 et bibliographie associée

Technique	Caractéristiques						Exemple d'application sur des objets du patrimoine
	Imagerie		Information		Invasive	Destructive	
	Locale	Globale	Organique	Inorganique			
FTIR	×		×	×	×		[38], [39]
Raman	×		×	×	×		[40] [41], [42]
SWIR	×	×	×	×			[43]
MEB	×			×	×		[44]
μDRX		×		×			[45]
XRF	×	×		×			[46]
GC-MS			×	×	×	×	[28], [29]
TOF-SIMS	×		×	×	×		[47]–[50]

### I.1.5 Comparaison entre quelques techniques d'imageries par spectrométrie de masse selon leurs caractéristiques

Table 2 : Comparaison des techniques d'imageries par spectrométrie de masse sur quelques caractéristiques

Technique	Résolution spatiale (μm)	Préparation échantillon	Destruction échantillon ?	Gamme de masse (Da)	Analyse de protéines	Analyse d'inorganiques
TOF-SIMS	0,4 – 1	Surface plane et propre	Négligeable, échelle nm	< 1000	Fragments d'AA* uniquement	Oui
MALDI-TOF	≈ 10	Dépôt de matrice	Fixé par la matrice	≈ 10 000	Oui	Non
LA-ICP-MS	5 - 200	Surface plane et propre	Ablation laser	-	Indirectement	Oui, quantification
Nano-SIMS	0,05 – 0,15	Surface plane et conductrice	Négligeable	-	Indirectement	Oui
DESI	≈ 100	Minime, P <sub>atm</sub>	Négligeable	≈ 5000	Oui	Non

\*AA = Acide Aminé

## I.2. L'imagerie par spectrométrie de masse TOF-SIMS

L'analyse par imagerie par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS, « Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry ») est une technique permettant de détecter et d'identifier, en conservant l'information spatiale, les composés en surface d'un échantillon. L'épaisseur en surface examinée est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, ou moins. La matière est pulvérisée, puis ionisée, puis chaque ion formé est séparé des autres en temps selon son rapport masse sur charge ( $m/z$ ).

Le couple d'informations chimiques et spatiales rend la spectrométrie de masse applicable à de nombreuses interrogations sur des échantillons de natures variées (minéraux, organiques, biologiques), sans qu'aucune connaissance de l'échantillon ne soit *a priori* nécessaire. La technique SIMS (« Secondary Ion Mass Spectrometry »), a été le premier développement vers l'imagerie de surface dans les années soixante [51]. En constante évolution depuis plusieurs décennies, elle permet d'atteindre actuellement une résolution spatiale inférieure au micromètre et se démarque par la simplicité de la préparation des échantillons. La plus grande contrainte est d'obtenir une surface propre et plate, surtout pour les échantillons de structure complexe, hétérogènes, petits, durs ou précieux. Une méthode d'inclusion en résine puis de coupe par ultra microtomie a été développée dans ce but [8]. Sur le plan pratique, l'échantillon doit également être de dimensions adaptées à la chambre d'analyse de l'instrument.

Les premiers résultats obtenus en SIMS étaient limités aux petits fragments de molécules ou aux composés inorganiques à cause du fort endommagement dû à l'impact des ions primaires. On peut définir l'endommagement de la surface par la section efficace de disparition  $\sigma$  qui représente la surface endommagée par un seul ion primaire, obtenue grâce à la variation de l'intensité des ions secondaires en fonction de la dose primaire. L'observation d'ions (quasi-) moléculaires par Benninghoven en 1973 sous faible dose d'ions primaires ( $< 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>) encouragea l'analyse de composés organiques [52].

Depuis, de nombreux développements ont fait de l'imagerie TOF-SIMS une technique appliquée à des domaines variés, dont l'analyse des objets du patrimoine.

### I.2.1 Principes généraux de l'analyse TOF-SIMS

La technique SIMS repose sur l'émission d'espèces chargées, appelés « ions secondaires », depuis la surface de l'échantillon bombardée par un faisceau de particules de haute énergie capable de rompre toute liaison chimique. Pratiquement, c'est un faisceau constitué d'impulsions d'« ions primaires », ayant une énergie cinétique de quelques dizaines de kiloélectronvolts, focalisé sur la surface, avec un diamètre variant de 0,4 à 2  $\mu\text{m}$ . Par séparation en masse et détection des ions secondaires, l'imagerie TOF-SIMS permet d'enregistrer la composition chimique d'une surface, en enregistrant des cartes de densité ionique.

L'impact des ions primaires induit des cascades de collisions quand l'énergie est transférée aux atomes de l'échantillon. Ces collisions en chaînes fragmentent la matière et des particules ou des fragments sont émis depuis les couches les plus superficielles quand l'énergie cinétique dépasse l'énergie de la liaison de surface. Ce phénomène de désorption-ionisation est l'émission des ions secondaires, qui sont caractéristiques de la surface. Les ions moléculaires cependant

peuvent être émis seulement à une certaine distance du point d'impact, où l'énergie reçue est plus faible. Puisque les espèces formées sont envoyées vers l'analyseur en masse par l'application d'une tension électrique, seuls les ions peuvent être analysés et détectés. Or les particules ou fragments émis sont très majoritairement neutres et moins de 0.01% de la matière pulvérisée est ionisée, d'autant plus que peu de matière est pulvérisée au total. Malgré de nombreuses applications, le processus d'ionisation/désorption reste assez mal compris. Selon la densité d'énergie apportée par les ions primaires, la pulvérisation de la matière peut s'expliquer par différents modèles, comme résumé par Q. Vanbellingen dans sa thèse de doctorat [53].

#### *1.2.1.a. Les ions primaires*

Les premiers ions utilisés dans les sources étaient issus de gaz inertes ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ). Ils sont relativement faciles à produire mais pas à focaliser sur une petite surface tout en gardant un courant suffisant. Le développement des sources à métal liquide ( $\text{Ga}^+$ ) dans les années soixante-dix a permis de surmonter cette difficulté, puisque le diamètre du faisceau peut être inférieur à 100 nm [54]. De hautes résolutions pour l'imagerie ont pu être atteintes grâce à cela.

La faiblesse du rendement en ions secondaires limitait en conditions statiques l'obtention d'information sur les molécules jusqu'à la fin des années quatre-vingt-dix. Pour améliorer ce rendement, des sources d'ions ont été développées en se basant sur le phénomène d'amélioration non linéaire de l'émission d'ions secondaires et de neutres (pulvérisation) lors des impacts polyatomiques, observé pour la première fois par Rol *et al.* en 1960 et Andersen et Bay en 1974 [55], [56]. Le rendement en ions secondaires obtenu avec un agrégat de  $n$  atomes est en effet supérieur à celui obtenu après  $n$  impacts d'atomes individuels à vitesse égale. Une petite surface bombardée par plusieurs atomes simultanément se voit transmettre une plus grande densité d'énergie tandis que l'endommagement en profondeur est limité. Les agrégats polyatomiques pénètrent peu au-delà de la surface et déposent leur énergie proche de celle-ci. Dans un agrégat de  $n$  atomes d'énergie totale  $E$ , chaque atome a une énergie  $E/n$  qui peut être de l'ordre de quelques eV quand  $n$  est de l'ordre du millier.

Les émissions d'ions secondaires et de neutres ont été étudiées pour des projectiles d'énergie variant de quelques keV à plusieurs dizaines de MeV, notamment par Le Beyec et collaborateurs dans les années quatre-vingt-dix sur divers ions poly atomiques d'or et de carbone (dont  $\text{C}_{60}^+$ ) [57]. Le nombre d'atomes dans l'agrégat apparaît comme le paramètre clé de l'amélioration [58]. L'implémentation de ces sources mena à l'essor de l'imagerie moléculaire en SIMS depuis les années 2000.

L'ajout sur le TOF-SIMS du canon ionique à métal liquide (LMIG) d'or donnant des ions  $\text{Au}_3^+$  permet d'augmenter fortement le rendement d'ions moléculaires mais avec des limitations (analyse longues, résolutions limitées) [59], [60], suivi par la source LMIG donnant des ions  $\text{Bi}_n^{q+}$  ( $n=1-7$ ,  $q=1-2$ ) [61]. Ces dernières appliquées à l'imagerie biologique permettent de bonnes résolutions spatiales et de bonnes performances en termes de rendement, de gamme de masse accessible, de résolution latérale utile (qui représente la taille minimale d'un pixel permettant un signal d'intensité excédant 3 fois le bruit) et d'endommagement. Le rendement d'ions secondaires est lié au nombre  $n$  et à la vitesse d'impact.

La température de fusion et l'énergie d'ionisation du bismuth sont inférieures à celles de l'or ce qui facilite l'émission des ions primaires. Les performances de  $\text{Bi}_3^+$  face à  $\text{Au}_3^+$  sont similaires mais le courant de faisceau atteint avec  $\text{Bi}_3^+$  est plus élevé grâce au meilleur processus de regroupement et un diamètre plus petit.  $\text{Bi}_5^{2+}$  donne une très bonne sensibilité pour l'imagerie (résolution latérale utile  $< 1 \mu\text{m}$ ), par exemple en cartographie moléculaire dans des tissus, mais le faible courant de faisceau impose des acquisitions longues. Actuellement, les ions  $\text{Bi}_3^+$  sont les plus utilisés en imagerie haute résolution d'échantillons organiques et biologiques. Cela s'explique par leur forte sensibilité due au bon rendement en ions secondaires couplé à une résolution spatiale de l'ordre de  $400 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$  grâce à une focalisation étroite du faisceau, ainsi que des contrastes plus élevés en imagerie. L'endommagement en profondeur induit lors de l'impact des ions  $\text{Bi}_3^+$  est notable mais n'excède pas  $10 \text{ nm}$ . Dans ces conditions, l'imagerie TOF-SIMS est de plus en plus employée dans l'analyse d'échantillons complexes (biologiques, issus du patrimoine). Cependant à cause de l'endommagement, l'obtention d'ions moléculaires au-delà de  $1000 \text{ Da}$  est très limitée, ce qui empêche l'analyse de protéines entières en particulier (voir partie I.1.3.b pour la composition des liants de peintures ancienne).

Les sources de gros agrégats poly atomiques comme les ions  $\text{C}_{60}^+$  [62] ou  $\text{Ar}_n^+$  ( $n=100-10\,000$ ) [63] sont intéressantes pour l'imagerie biologique, car elles engendrent une ionisation douce, c'est-à-dire avec une faible énergie transférée par les ions primaires. Elles permettent une amélioration des rendements de pulvérisation et d'émission d'ions secondaires intacts (moléculaires, voire pour des peptides ou des petites protéines). Cependant, par rapport aux agrégats métalliques, il est plus difficile de les focaliser au niveau adéquat pour faire de l'imagerie en haute résolution tout en gardant un courant ionique raisonnable. Elles sont ainsi davantage destinées à pulvériser efficacement les toutes premières couches de la surface sans trop endommager la matière sous-jacente (pénétration de quelques Ångströms seulement). Cela les rend attractives dans le cadre de la pulvérisation douce de matière organique, surtout les agrégats d'Argon qui permettent donc la meilleure résolution en profondeur. L'usage en SIMS de telles sources s'applique notamment à l'analyse en profondeur et l'imagerie 3D par profilage en double faisceau dans des matériaux purement organiques [64], [65].

Tingting Fu, lors de sa thèse soutenue en 2017 [66], a cherché à expliquer la production des ions secondaires sous bombardement d'agrégats d'Ar et de Bi selon différentes conditions, par le biais de la distribution de l'énergie interne des ions émis lors de la pulvérisation d'ions « sondes » connus (sels de benzylpyridinium, qualifiés de « thermomètres chimiques »). Les conditions d'impact influencent l'émission, ainsi que la taille des agrégats, autrement dit la vitesse des atomes individuels. Plus les agrégats sont gros et les atomes constitutifs portent individuellement une faible énergie cinétique, moins les ions secondaires sont fragmentés et moins la surface est endommagée par l'énergie interne transférée [67].

#### *I.2.1.b. Modes de focalisation des ions primaires*

Il existe deux modes de focalisation des ions primaires.

Le plus fréquemment utilisé est le mode **High Current Bunched** « HCBU » : il permet une résolution en masse de plusieurs milliers ( $M/\Delta M$  jusqu'à  $8000$ , FWHM) grâce à un « buncher » qui regroupe les ions primaires en impulsions très courtes ( $< 1 \text{ ns}$ ) sur le plan de la surface de

l'échantillon. Cela donne également un fort courant primaire et donc un temps d'analyse relativement court. Le plus gros diamètre résultant limite cependant la résolution spatiale en imagerie à environ 3  $\mu\text{m}$ . Dans le cas où la taille du pixel est supérieure au diamètre du faisceau d'ions primaires, la résolution spatiale, ou résolution latérale, est définie par cette taille de pixel. Il est admis de fixer une taille de pixel égale au diamètre du faisceau d'ions primaires et de dire indifféremment que cela correspond à la résolution spatiale. Ce sera toujours le cas par la suite du texte. Si la taille du pixel est inférieure au diamètre du faisceau d'ions primaires, alors il y a sur-échantillonnage, et la résolution spatiale reste limitée par le diamètre du faisceau.

Le mode **Burst Alignement** « BA » permet une haute résolution spatiale car le diamètre du faisceau est d'environ 400 nm, mais les impulsions sont “longues” (de 10 ns à 100 ns). La résolution en masse est donc unitaire et l'analyse longue (car le courant est environ cinq fois plus faible qu'en mode HCBU). Pour avoir à la fois de bonnes résolutions en masse et spatiale, indispensables pour réduire l'ambiguïté sur l'attribution des pics du spectre de masse, on préférera le mode BA couplé avec l'extraction retardée (DE) à l'enchaînement HCBU / BA, laborieux et générateur d'erreur. La résolution en masse du mode BA+DE atteint alors plusieurs milliers en conservant une résolution spatiale qui peut descendre à 400 nm. Ce mode est particulièrement intéressant dans le cadre de l'analyse d'échantillons précieux et très petits. Plus de détails sur ces modes peuvent être trouvés dans la littérature [61], [68].

### 1.2.1.c. L'analyseur TOF

Dans le cas de la technique TOF-SIMS, les ions secondaires sont extraits et accélérés par un champ électrostatique uniforme créé par une tension entre la surface de l'échantillon (à la masse) et l'extracteur (au potentiel).

On notera  $t_a = f\left(\sqrt{\frac{m}{z}}, \text{paramètres de l'extracteur}\right)$  le temps nécessaire pour accélérer une particule de charge  $q = ze$  et de masse  $m$  dans ce champ électrique. Le temps de vol des ions secondaires est alors une fonction linéaire de la racine carrée du rapport masse/charge  $m/z$ .

Après cette extraction vers l'analyseur, les paquets d'ions secondaires traversent une région libre de champ électrique de longueur  $L$ . Ils ont chacun un rapport  $m/z$  propre mais arrivent avec la même énergie cinétique, ce qui signifie qu'ils la traversent avec des vitesses  $v_0$  constantes différentes,  $v_0 = (2zeU/m)^{1/2}$ . Cette différence de vitesse dans la région libre de champ engendre donc leur séparation en fonction de  $m/z$ . Le « temps de vol » dans la zone libre de champ sera  $t_L = L/v_0$ . A l'issue de cette zone, ils atteignent le détecteur à différents temps  $t = t_a + t_L$  après l'émission. Le rapport  $m/z$  est déduit de la mesure précise de ce temps de parcours entre l'émission et la détection.

On définit la résolution en masse (ou en temps)  $R$  comme le rapport  $m/\Delta m$  (aussi égal à la moitié de la résolution en temps :  $t/2\Delta t$ ). Elle est très sensible aux phénomènes faisant arriver les ions de même masse à des temps légèrement différents, comme la durée des impulsions du faisceau primaire qui induit un décalage temporel plus ou moins grand lors de la désorption des ions secondaires, le processus d'émission qui forge la distribution d'énergie cinétique initiale chez les ions émis, la topographie de surface ou l'inhomogénéité du potentiel en surface. Sur le spectre de masse, cela se traduit par un élargissement des pics.

L'ajout d'un réflecteur électrostatique, ou « Réflectron », permet de corriger la distribution initiale en énergie cinétique, donc améliore  $R$  [69]. Positionné après la première zone libre de champ, cette région contient un champ électrostatique uniforme qui réfléchit les ions vers le détecteur. Parmi la population des ions secondaires de même  $m/z$ , les plus rapides iront plus loin que les plus lents, selon des chemins respectivement plus longs et plus courts, conduisant au regroupement en temps de cette population au niveau du détecteur après avoir parcouru une seconde région libre de champ. Différents développements de réflecteurs permettent d'améliorer encore plus  $R$ , comme les réflecteurs à deux étages [70].

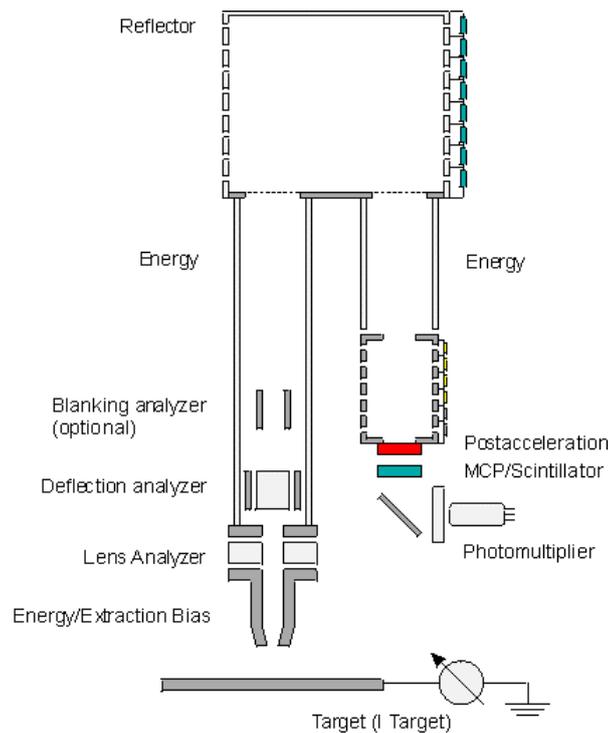


Figure 3 : Schéma de l'analyseur par temps de vol de l'instrument TOF-SIMS IV (documentation ION-TOF)

Une autre solution pour améliorer  $R$  est la méthode d'extraction retardée après l'utilisation du mode BA, donc le mode BA+DE. Son impact sur les résolutions a été caractérisé en détail et elle est devenue une méthode de routine en TOF-SIMS [68]. Il s'agit de regrouper en temps les populations des ions de même  $m/z$  mais étant produits à des temps différents, en particulier à cause d'une longue durée de l'impulsion des ions primaires. La différence de temps d'émission des ions secondaires lorsque l'on utilise le mode BA, liée aux longues impulsions, est compensée. Pour réduire cette distribution temporelle, l'extraction se fait après un certain délai de façon à ce que les ions émis ne soient soumis à aucun champ électrique juste après leur émission. Les ions volent d'abord avec seulement leur énergie cinétique initiale (quelques eV au maximum), puis, lorsque l'extraction est appliquée, les premiers ions émis ont parcouru un espace qui fait qu'ils seront moins accélérés que les dernier ions émis. Le résultat sera un regroupement en temps de tous les ions secondaires de même  $m/z$  au niveau du détecteur. Des inconvénients de cette méthode sont une perte d'environ 50% de la sensibilité et des ions secondaires les plus légers ( $m/z < 20$ ), cependant compensés par l'atténuation des effets topographiques, ce qui fait que finalement la résolution en masse est même parfois meilleure qu'en mode HCBU, atteignant voire excédant  $M/\Delta M=8000$ , selon l'instrument. Les calculs et

l'expérience montrent que la valeur de ce retard à l'extraction doit être égal à la durée de l'impulsion d'ions primaires pour avoir la meilleure résolution en masse [68].

#### *1.2.1.d. Potentiels de surface pour les échantillons non conducteurs*

Si l'échantillon n'est pas conducteur, son potentiel en surface n'est pas à la masse même si c'est ce qui est imposé au support. Il est donc nécessaire de mesurer le potentiel effectif avant chaque analyse pour modifier les paramètres de l'extraction en conséquence. Il a été observé qu'une absence de correction de potentiel empêche une détection correcte dans des échantillons enrobés en résine, et la nécessité d'une procédure de préparation plus adaptée à la sensibilité croissante de la technique a été soulignée [71]. Le réglage de l'analyseur pour assurer la meilleure extraction, transmission et résolution des ions secondaires a été étudié par Seyer *et al* sur des échantillons de végétaux [72], et une étude détaillée des implications de ce phénomène sur les coupes stratigraphiques de peinture se trouve en Chapitre III et a été l'objet d'une publication dans le cadre de cette thèse.

#### *1.2.1.e. Étalonnage du spectre de masse*

Si la distribution initiale en énergie cinétique des ions secondaires est étroite, la relation entre le temps de vol et la racine carrée de  $m/z$  est toujours linéaire sur toute la gamme de masse. C'est le cas du mode HCBU avec extraction continue. Dans ce cas l'étalonnage en masse se fait toujours avec des ions « internes » à l'échantillon comme  $H_2^+$ ,  $H_3^+$ ,  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $C_3H_2^+$  et  $C_2H_5^+$  en mode positif et  $C^-$ ,  $CH^-$ ,  $CH_2^-$ ,  $C_2^-$ ,  $C_3^-$ ,  $C_4^-$ ,  $C_2H^-$  et  $C_4H^-$  en mode négatif. Cet étalonnage peut ensuite être affiné en ajoutant des ions internes connus de masse plus grande.

Dans le cas du mode BA+DE, la relation de linéarité est perdue car le déficit d'énergie des ions secondaires émis dépend de leur ratio  $m/z$ . Il faut donc d'abord étalonner comme précédemment pour la gamme de masse inférieure à  $m/z$  100 car la déviation est faible. Cependant, pour les ions plus lourds, la déviation est notable (de l'ordre de 0,1 Da) et il faut utiliser des ions lourds donnant des pics intenses, par exemple des ions issus d'oxydes de plomb ou de calcium, fréquemment présents dans les coupes stratigraphiques de peinture.

Si les spectres sont amenés à être comparés avec ceux d'autres échantillons, il est nécessaire d'étalonner les spectres avec les mêmes ions, présents avec certitude dans tous les échantillons.

### **1.2.2 Instrument**

La **source d'ions primaires (LMIG)** produit un faisceau focalisé d'ions  $Bi_n^{q+}$  ( $n=1-7$ ,  $q=1-2$ ) avec des énergies cinétiques de  $25 \times q$  keV. Un filament chauffe le réservoir de métal (alliage Bi/Mn), puis une tension de l'ordre de 10 kV extrait des ions depuis le cône de Taylor formé. Le faisceau d'ions ainsi émis subit un tri en masse, est haché en pulsations et le faisceau est centré dans la source. Le mode de focalisation, décrit en partie 1.2.1.b, est BA(+DE) ou HCBU. Elle est schématisée en Figure 4.

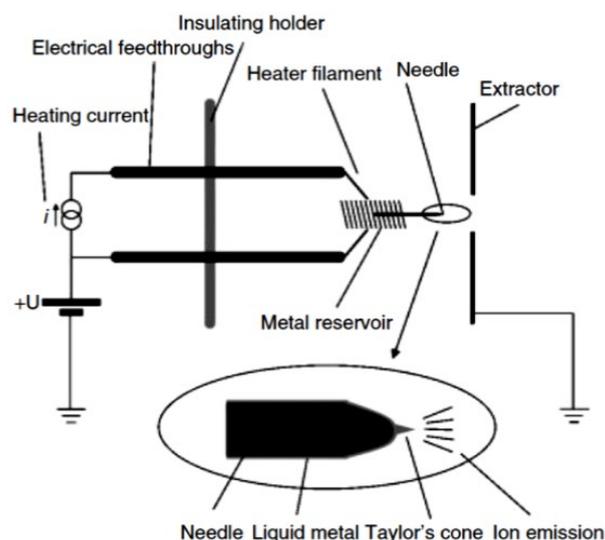


Figure 4 : Schéma de la source LMIG [61]

La **source d'agrégats d'Argon (GCIB)** émet des agrégats massifs  $Ar_n^+$  ( $n=500-10000$ ) avec des énergies cinétiques variant de 5 keV à 20 keV. Des agrégats neutres gazeux sont générés par expansion adiabatique d'un gaz dans le vide. Des gros agrégats peuvent ainsi se former par condensation et nucléation avant d'entrer dans la chambre d'ionisation (par impacts électroniques). Les espèces chargées peuvent ensuite être extraites, accélérées et focalisées vers la cible. Le gaz d'agrégats généré par la source contient des agrégats de tailles variables (qq. 100 – qq. 1000). Une sélection de taille est nécessaire après ionisation pour les analyses, sachant que la distribution restera quand même relativement large après cette étape.

L'**analyseur** par temps de vol est avec un réflecteur simple. La trajectoire effective des ions secondaires est d'environ deux mètres.

Le système de détection est composé d'une **galette de micro-canaux, un scintillateur et d'un photomultiplicateur**. Pour améliorer la sensibilité, autrement dit le rendement de conversion ion/électron du détecteur, les ions qui arrivent avec une énergie de 2 keV sont post-accelérés par une tension de 10 kV juste avant l'entrée du détecteur [73]. En effet la sensibilité dépend de la masse et de la vitesse.

Un **canon à électron** est utilisé, dans le cas d'échantillons isolants ou faiblement conducteurs. Les charges déposées par les ions primaires s'accumulent sur l'aire analysée, menant à un potentiel de surface de l'échantillon qui perturbe l'émission des ions secondaires, modifie leur énergie et donc leur temps de vol. Le canon à électrons de faible énergie (moins de 20 eV) appliqué entre chaque cycle d'analyse compense ces charges. Ces électrons peuvent toutefois endommager l'échantillon si l'acquisition est trop longue ou si l'échantillon est particulièrement sensible.

### I.2.3 Imagerie TOF-SIMS

#### I.2.3.a. Généralités

L'imagerie en mode « microsonde » consiste à focaliser le faisceau d'ions pour balayer une aire divisée par un nombre de pixels. Le spectre de masse en chaque pixel est corrélé avec la position de ce pixel, ce qui permet de reconstruire l'information spatiale à partir des spectres de masse totaux après l'acquisition. On forme ainsi des cartes de densité ionique qu'on appelle images ioniques.

Dans le cas d'échantillons complexes, l'imagerie peut permettre de déchiffrer les spectres de masse en utilisant les colocalisations de fragments, car généralement cela implique qu'ils proviennent de la « même » molécule.

La technique TOF-SIMS dans sa configuration actuelle est bien adaptée à l'analyse de surface d'échantillons biologiques. C'est l'imagerie qui offre l'une des meilleures résolutions spatiales. La cartographie de petites molécules biologiques en surface de tissus de bois ou animal (lipides, marqueurs biologiques) ou de protéines forme une littérature fournie. L'imagerie de végétaux et de microorganismes permet par exemple d'accéder précisément (résolution spatiale d'environ 400 nm) à la distribution spatiale des métabolites, d'extractibles minéraux et lipophiles dans des bois durables comme le mélèze ou le *Dicorynia guianensis* [74], [75]. Dans ce dernier cas, la localisation particulière des composés aide à la compréhension de la durabilité de ces bois. Il est aussi possible d'étudier des pathologies à l'aide de la distribution spatiale de marqueurs, ou encore l'absorption de médicaments par un organe [76], [77].

L'imagerie en 3D par TOF-SIMS peut se faire en introduisant l'échantillon entier dans l'appareil. Au lieu de réaliser des coupes successives mécaniquement et d'analyser en 2D chacune de ces sections, une source d'agrégats pulvérise la matière couche par couche, et une seconde source (ou la même, ce qui simplifie l'appareillage mais diminue la sensibilité et la résolution) réalise l'analyse de la surface intacte nouvellement exposée entre chaque pulvérisation. En général, l'imagerie TOF-SIMS 3D se fait avec une source d'agrégats  $\text{Bi}_3^+$  pour l'analyse et  $\text{Ar}_n^+$  pour pulvériser, en mode « Dual Beam ». Cela permet de coupler les avantages des deux sources : le faisceau d'agrégats de la source LMIG est focalisé à quelques centaines de nanomètres et est efficace pour l'analyse d'ions organiques, et la pulvérisation par les agrégats massifs d'argon est efficace et douce. Par reconstruction des données (empilement des différentes images ioniques et réalignement) on peut former des images en 3D à l'aide du logiciel Surface Lab.

L'imagerie TOF-SIMS en Dual Beam a été évaluée en milieu organique sur des sections de cerveau de rats, pour augmenter la sensibilité en accédant à la matière intacte sous-jacente puis en sommant les intensités. Sur un échantillon de tissu de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la sensibilité peut être multipliée par plus de 300 pour un analyte [64]. Une limitation de cette technique, vient de l'évolution de la composition selon la profondeur, notamment lorsqu'il y a des effets de migration de lipides. Deux approches de la technique double faisceau existent : soit le balayage se fait de pixel en pixel, soit la surface est scannée en une fois. La pulvérisation permet ensuite d'enlever toute surface endommagée et d'analyser à nouveau.

La détection et localisation d'un métabolite d'intérêt pharmaceutique dans une vésicule de feuille (*Macaranga vedeliana*) affirme la capacité de l'imagerie par TOF-SIMS 3D pour la localisation précise dans l'espace de molécules dans des échantillons complexes, ainsi que sa flexibilité face aux différentes préparations d'échantillon (maintien en congélation) [65]. C'est une alternative très intéressante aux méthodes de localisation basée sur des marqueurs chimiques.

#### *1.2.3.b. Effets de matrice*

Les émissions des ions secondaires dépendent beaucoup des composés environnant l'espèce désorbée. Cet environnement peut, de façon relativement imprédictible, amplifier ou inhiber l'émission, ce qui biaise la mesure quantitative. Cet effet impose de travailler uniquement en quantification relative.

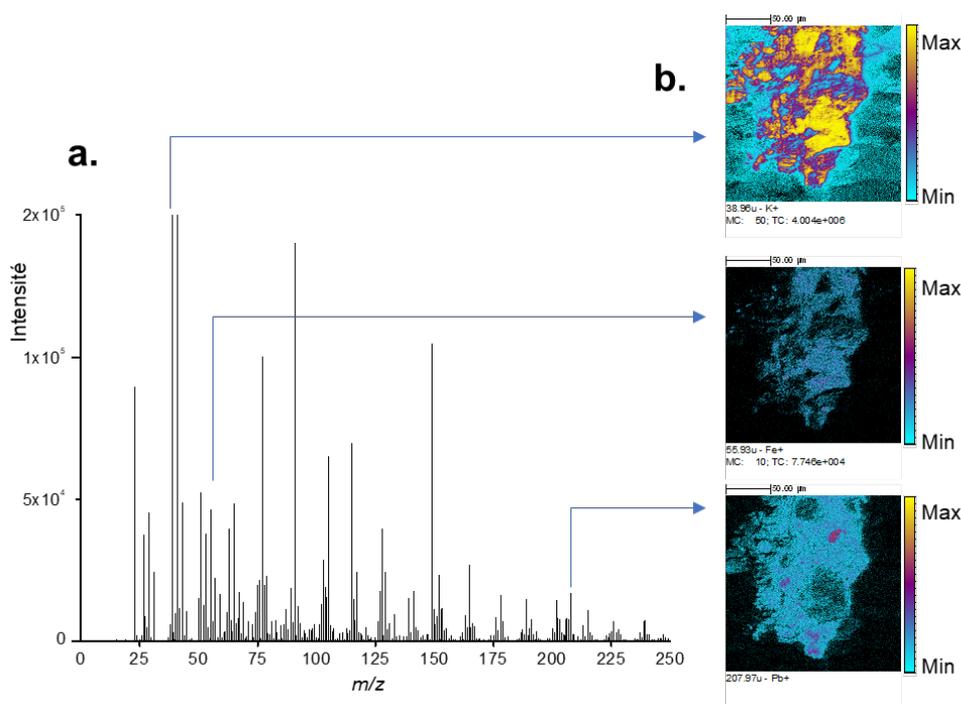
Le cholestérol par exemple semble induire un tel effet sur les ions issus des lipides [78]. Bien que l'analyse des lipides par TOF-SIMS soit donc sujette à l'effet de matrice, dans le cas des lipides d'intérêt pour les échantillons patrimoniaux, cela n'empêche pas forcément de comparer des émissions relatives. L'un des indicateurs utilisés pour identifier les liants contenant des acides gras est en effet le rapport des ions palmitate ( $m/z$  255.1,  $C_{16}H_{31}O_2^-$ ) et stéarate ( $m/z$  283.1,  $C_{18}H_{35}O_2^-$ ). Ces ions ont une structure moléculaire très similaire, donc leur rendement d'émission d'ions secondaires est supposé similaire, permettant de comparer les intensités relatives de leurs pics [34]. Cependant, il a été montré que dans le cas de mélanges de liants, ou en présence de certains pigments et à cause du vieillissement des films de peintures, la valeur du ratio peut être modifiée [14], [79], en GC-MS, et à plus forte mesure en TOF-SIMS si l'on considère les effets de matrices locaux. Il faut donc rester prudent quant à l'usage de ces ratios.

#### *1.2.3.c. Fiabilité de l'imagerie TOF-SIMS*

La technique TOF-SIMS est établie comme reproductible en termes d'intensité des pics et de spectre en général. L'imagerie TOF-SIMS possède elle aussi une bonne répétabilité pour toutes sortes d'échantillons, en particulier les échantillons biologiques. C'est-à-dire que la qualité de l'image ionique est répétable, autrement dit que la différence entre les images enregistrées successivement sur des coupes adjacentes, ou sur différentes zones histologiquement comparables de la même coupe, n'est pas significative, comme cela a été démontré sur des coupes de cerveau de rat ( $p$ -value du  $t$ -test  $< 0.05$ ). La préparation de l'échantillon est apparue comme le maillon limitant [80].

#### *1.2.3.d. Image ionique et Région d'intérêts (Regions Of Interest – ROI)*

Les images ioniques sont directement reconstruites dans le logiciel SurfaceLab, de façon dynamique depuis la version 7. En choisissant la gamme de  $m/z$  d'intérêt, une cartographie de la surface en nuance de couleurs est formée d'après l'intensité détectée dans cette gamme dans chaque pixel (Figure 5). L'échelle varie du nombre minimal au nombre de coups maximal (MC) pour cette gamme. La co-localisation de différents ions peut également aider à l'identification d'une molécule, modérant l'absence de possibilité d'analyse structurale.



**Figure 5 :** (a) Spectre de masse total (somme des spectres de chaque pixel) et (b) images ioniques associées à des  $m/z$  précis (ici 38,96 pour  $K^+$  ; 55,93 pour  $Fe^+$  ; 207,97 pour  $Pb^+$ ). Min et Max représentent le nombre d'ions détectés respectivement au pixel le moins et le plus intense.

L'opération inverse est également très utile. Lors du traitement des données, il est possible de définir sur SurfaceLab une région d'intérêt (ROI) sur l'image pour reconstruire le spectre de masse associé à cette zone uniquement. C'est un outil très utile qui permet de sélectionner l'information spectrale de façon locale, ou de faire apparaître des signaux noyés dans l'intensité détectée sur la surface entière. Ces ROIs peuvent se définir par contours dessinés à la souris d'après une image optique ou sur une image ionique spécifique significative, par zone géométrique ou par seuil d'intensité d'un ion donné. Il faut normaliser par rapport à l'aire de chaque ROI si l'on souhaite comparer les intensités des pics entre les différentes ROIs, pour obtenir une quantification relative interne.

#### 1.2.4 Nouveaux développements

Pour répondre à la nécessité d'une identification moléculaire non équivoque en TOF-SIMS, de nouveaux instruments permettant de faire de l'imagerie TOF-SIMS tandem ont été développés. L'un des développements permet d'analyser une partie de la population d'un ion secondaire sélectionné par MS/MS ainsi qu'en parallèle tous les ions non déviés par MS simple, avec des performances comparables à un TOF-SIMS conventionnel, mais donnant des images plus nettes. Ce type de méthode couplant la spectrométrie MS/MS avec l'imagerie a été appliqué à des échantillons de bois pour cartographier *in situ* des métabolites, ce qui a permis d'analyser et d'imager en parallèle des produits de biosynthèse [81]. L'identification et la localisation obtenues ainsi sont de grande confiance.

Le constructeur IONTOF a développé récemment une nouvelle génération d'instrument, appelée M6-SIMS, présentant des innovations à l'intérêt certain dans l'analyse d'échantillons patrimoniaux. En particulier, la source Nanoprobe 50 permet de descendre jusqu'à 50 nm de

résolution spatiale, avec un analyseur atteignant une résolution en masse au-delà de 30 000, et un analyseur TOF MS/MS incorporé qui permet d'élucider les structures moléculaires, avec une résolution d'environ 3500 sur la sélection de l'ion précurseur. De plus, la possibilité d'augmenter le « field of depth » permet de s'affranchir des problèmes de détection sur des échantillons de topographie importante. Enfin, il est possible de remplacer l'analyseur tandem par un analyseur Orbitrap, ce qui permet d'atteindre une résolution en masse de 200 000 avec une précision en masse d'environ 1 ppm [77].

### **I.2.5 Autres applications que les objets du patrimoine**

L'imagerie TOF-SIMS étant adaptée à l'analyse d'échantillons complexes organiques et/ou inorganiques, ses applications s'étendent bien au-delà de l'analyse des objets du patrimoine. C'est une technique de choix dans l'étude d'échantillons biologiques d'organes malades [77], [82], [83], de végétaux [65], [72], en particulier l'étude d'extractibles et métabolites présent dans le bois [74], [81]. La possibilité de détecter des ions inorganiques et organiques en parallèle rend cette technique adaptée pour l'analyse de biominéraux, os ou fossiles [84], [85], de traces illicites dans les empreintes digitales [86] ou encore les billets de banque [87].

### **I.3. L'imagerie par spectrométrie de masse TOF-SIMS : application à l'analyse d'échantillons issus du patrimoine**

Comme décrit précédemment, les échantillons patrimoniaux sont des systèmes complexes et hétérogènes, transformés par divers phénomènes environnementaux ou humains pendant parfois des siècles. Les performances actuelles de la technique TOF-SIMS peuvent combiner une haute résolution en masse avec une haute résolution spatiale grâce à l'extraction retardée, directement sur la surface d'intérêt. Son application à ce type d'échantillons, en particulier aux coupes stratigraphiques, est donc particulièrement adaptée. En effet, cette technique d'imagerie chimique combine l'imagerie à l'échelle microscopique à la spectroscopie, ce qui permet l'étude des localisations et de la composition dans des mélanges complexes hétérogènes organiques et minéraux. Elle est donc appelée à devenir une technique de choix pour cartographier simultanément les liants et les pigments des peintures anciennes, ainsi que leurs éventuels produits d'interaction et dégradations entre ces derniers. Un autre avantage dans ce cas est la capacité d'analyser directement la surface de solides isolants, et de cartographier des ions moléculaires sur des échantillons très petits avec une résolution spatiale inférieure au 1  $\mu\text{m}$ . Cela permet d'atteindre l'échelle des structures internes des couches de peinture, car les plus fines couches ont une épaisseur de seulement quelques micromètres, et les particules de pigment peuvent varier de quelques centaines de nanomètres à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ . Enfin, le fait que la technique ne soit pas dramatiquement destructive – elle explore juste les premières couches – permet de faire des analyses complémentaires sur la même surface, ou du moins le même échantillon. Il faut veiller à ne pas appliquer une dose trop élevée d'ions primaires à la surface, afin de s'assurer que les impacts ne concernent que des zones intactes du matériau analysé. Pour cela les doses sont généralement choisies en dessous de la « limite SIMS statique », dont une valeur approchée est entre  $10^{12}$  et  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Une première vague de preuves de concepts et d'applications de la technique SIMS sur divers types d'objets anciens a eu lieu au début des années 2000, comme rapporté en 2006 par

Adriaens *et al* [88]. Cela a mis en lumière l'apport de la technique dans les problématiques liées aux échantillons du patrimoine. Le fait que l'imagerie TOF-SIMS soit devenu une méthode appropriée dans ce domaine a ensuite été démontré lorsque les nouveaux développements, comme l'imagerie haute résolution ont permis d'acquérir des données de plus en plus informatives.

### I.3.1 Objets archéologiques

L'imagerie TOF-SIMS a permis de confirmer par identification d'acide urique l'usage d'urine de serpent comme pigment blanc sur les sites d'art rituel Dogon au Mali [89]. L'identification d'acide urique plutôt que de sels d'urates permet de supposer un traitement du pigment ou une dégradation environnementale par l'eau. L'analyse de micro-échantillons de surface de statuettes rituelles a aussi été faite, identifiant et localisant des minéraux, des protéines s'avérant traduire l'usage de sang, de l'amidon et des lipides [8], [48]. Seuls des fragments d'acides aminés sont détectables par un instrument TOF-SIMS standard, mais s'ils sont colocalisés, on peut en déduire la présence de protéine.

### I.3.2 Peintures

L'imagerie TOF-SIMS est adaptée à l'analyse des échantillons de peintures, petits, précieux et complexes. La résolution permet d'analyser la surface en détail à l'échelle du micron, la destruction est infime et l'information chimique et spatiale obtenue concerne à la fois les composés minéraux (majorité des pigments, charges et additifs) et organiques (liants et médium, certains pigments et colorants, vernis). Des particules décolorées de smalt dans l'huile siccative ont pu être imagées du cœur à leur surface, permettant une meilleure compréhension des interactions chimiques menant à l'altération de ce pigment bleu [90]. La technique a été appliquée à la caractérisation des pigments verts utilisés dans le *Retable d'Issenheim (1516, Grünewald)*, établissant la présence possible d'atacamite (sel de cuivre) qui semble s'être partiellement transformée en carboxylates de cuivre [91]. Dans une autre étude, en accédant à la composition au sein d'une couche de peinture dégradée de quelques 10  $\mu\text{m}$  tout en acquérant des informations moléculaires sur les produits de dégradation, une nouvelle hypothèse de mécanisme d'altération du Vermillion a pu être proposée par Keune en 2005 [37].

Comme le montre le travail sur l'œuvre *Éliézer et Rébecca*, peint vers 1664 par Nicolas Poussin (1594-1665), l'imagerie TOF-SIMS sur un seul échantillon, combinée à un traitement poussé et minutieux des données, peut répondre à diverses questions concernant la composition, l'altération, les impuretés, la dispersion, les interactions, le séchage, l'origine des ingrédients et matières premières, la technique du peintre, *etc.* [49]. Les images ioniques de toute la surface, les spectres de masse extraits depuis des ROIs ainsi que les profils en surface (selon une ligne sur la surface pour suivre les couches), apportent tous des informations sur les compositions de grains, sur les couches et sur les interactions entre les composés. Ces procédures permettent de tirer un grand nombre d'informations de l'ensemble complexe de données que constitue un échantillon de peinture. La colocalisation des oxydes de plomb avec des acides gras et des distributions particulières de certains ions (en surface des couches ou en profondeur) ont par exemple permis d'avancer dans la compréhension de la formation des savons de plomb, également observés lors d'analyses du *Portrait de Nicolaes van Bambeeck* peint en 1641 par

Rembrandt (1606-1669) et de *La Descente de croix* peinte en 1435 par Rogier van der Weyden (1400-1464), et qui est une question actuelle importante en science de la conservation [34], [47], [92]. La bonne qualité des données spectrales est nécessaire pour identifier les différents composés et étudier les évolutions au sein d'une couche de peinture de quelques 1  $\mu\text{m}$  à quelques 10  $\mu\text{m}$ . C'est pourquoi la possibilité de combiner une haute résolution en masse avec une haute résolution spatiale grâce au mode extraction retardée (BA+DE) a conduit à une avancée significative. Des grains pigments issus de deux terres ont pu être différenciés par le biais de leurs compositions chimiques [49]. L'analyse simultanée de la nature et de la distribution des liants et des pigments, de leurs interactions, la localisation et l'identification des produits de dégradation mènent donc à de nouvelles hypothèses de mécanisme. L'imagerie TOF-SIMS de haute résolution spatiale est donc un outil de choix pour avoir des informations précises sur les techniques des artistes. Par exemple, Rembrandt aurait astucieusement utilisé des lambeaux de tissus teints comme matière première colorante dans son *Portrait de Nicolaes van Bambeeck (1641)* [47].

Cependant, comme la résolution en masse obtenue sur un instrument TOF-SIMS conventionnel est de quelques milliers, il faut par ailleurs analyser des échantillons de références adaptées de liants et de pigments dans des conditions expérimentales identiques pour aider à l'attribution des pics. Tout cela aide à comprendre la nature de l'objet, à mieux le préserver.

Le couplage avec d'autres techniques reste cependant souhaitable pour confirmer/étayer les résultats. Les images MEB et la microscopie optique mises en parallèles sont d'une grande aide pour interpréter les données en TOF-SIMS et définir les ROI et les zones à profiler. En extrayant par exemple le spectre de masse d'une ROI associé à une couche et en comparant avec des références, on peut déterminer le type de liant utilisé pour cette couche, estimer l'origine de la colle ou de l'huile en utilisant des rapports d'intensités de pics [49], [92]. Cela remplace les méthodes destructives comme la GC/MS, et ces ratios sont obtenus d'une façon résolue spatialement, avec l'identification parallèle des pigments. Cela compense partiellement les incertitudes sur la valeur du ratio, discutées en I.2.3.b, et peut finalement donner accès à des informations détaillées sur l'influence d'un pigment sur un liant donné.

### **I.3.3 Préparation des échantillons**

La préparation de l'échantillon est bien éprouvée pour l'analyse par imagerie TOF-SIMS des coupes stratigraphiques. C'est une étape critique pour la qualité des données, notamment car il faut une surface propre et plane. Ce type d'échantillon reste le mieux adapté pour l'analyse de peintures car il conserve la stratigraphie, comme discuté en partie I.1.3.a.

### **I.3.4 Imager les liants**

L'avantage majeur de l'imagerie TOF-SIMS dans le contexte de l'analyse de peintures anciennes est la possibilité d'imager les molécules organiques à l'échelle micrométrique, c'est-à-dire au sein même des couches de peintures, et cela en parallèle avec l'identification des pigments. En s'appuyant sur la classification de la Figure 2, la possibilité de cartographier simultanément des lipides et des protéines (par les fragments d'acides aminés) informe grandement sur le liant de chaque couche.

### I.3.4.a. Les lipides

Les lipides sont des molécules qui sont facilement détectées dans les deux polarités en analyse TOF-SIMS. On peut ainsi distinguer la localisation des différents acides gras, triglycérides ou di- et mono- glycérides. Les triglycérides sont généralement fragmentés en acides gras ou mono et diglycérides lors de l'impact des ions primaires. Le mode négatif donne la distribution totale en acides monocarboxyliques sous forme libre ou en fragments de glycérides, et le mode positif informe sur le fait qu'ils sont libres ou liés à un ester. Des séries de pics contenant des écarts de 12 u (C), 14 u (CH<sub>2</sub>), 26 u (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) et 28 u (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) sont typiquement observées pour des composés possédant de longues chaînes carbonées.

Table 3 : Ions majoritaires détectés en présence de liant gras dans les deux polarités (M : ion moléculaire)

	Polarité négative	Polarité positive
Acides gras	[M - H] <sup>-</sup>	[M + H] <sup>+</sup> , ion acylium [M - OH] <sup>+</sup>
Di -,Tri-glycérides	-	Surtout détectés en fragments : [M-H <sub>2</sub> O + H] <sup>+</sup> , [M + Na] <sup>+</sup>

Des études sur divers échantillons biologiques ont permis d'attribuer les spectres de masse de beaucoup de lipides. La cartographie *in situ* à l'échelle du micromètre dans des foies malades par TOF-SIMS a notamment permis de faire une étude des différences de localisations de différents lipides ainsi que des évolutions de composition lipidique en fonction du stade de la maladie grâce à des ratios d'intensité de pics [82]. La résolution du TOF-SIMS limite cependant les attributions des pics, en particulier en haute masse.

Dans le contexte du patrimoine, la littérature sur l'analyse de médiums à base d'huile par TOF-SIMS commence à être assez importante sur les vingt dernières années, et elle est enrichie par la mise en commun des différents ions référencés en TOF-SIMS pour les acides gras des huiles ou des lipides en général [93]–[96].

Les huiles végétales utilisées en peinture sont riches en acides gras saturés monocarboxyliques, en particulier en acide palmitique (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) et stéarique (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>). Ces deux acides gras sont par ailleurs les seuls qui restent détectables tels quels après vieillissement de l'huile, et leur ratio est fréquemment utilisé comme marqueur de la nature de l'huile [97]. Une peinture à l'huile sèche par polymérisation par oxydation des chaînes par des radicaux libres initiée sur les chaînes des acides gras insaturés [25], [98], la structure est alors semblable à un réseau ionomérique où des chaînes d'acides gras sont liées par des fonctions ester ou carboxylate métallique. Ces ions métalliques proviennent en général des charges et des pigments.

En TOF-SIMS, il est possible non seulement de les localiser, mais aussi de caractériser localement les différents produits formés au cours du séchage de l'huile. On peut différencier, en polarité positive, si l'acide gras est libre ou lié, et quelle liaison est concernée (ester ou métal), alors que la majorité des techniques analytiques font une moyenne de tous ces signaux. En 2005, Keune *et al.* ont publié un travail sur une telle analyse des constituants issus des huiles au sein de coupes stratigraphiques [34]. Leurs conclusions sont reportées dans la Table 4 suivant.

Table 4 : Conclusions sur le type d'ions détectés localement dans des couches d'huile avec du plomb [34]

Type d'acide gras	Ion détecté		Proportion
<b>Acide gras libre</b>	Ion moléculaire protoné	<b>(M+H)<sup>+</sup></b>	≈ 55 %
	Ion acylium	<b>(M-OH)<sup>+</sup></b>	≈ 45 %
<b>Acide gras lié à un ester</b>	Ion acylium	<b>(M-OH)<sup>+</sup></b>	≈ 100 %
<b>Acide gras lié à un métal</b>	Ion moléculaire carboxylate métallique	<b>(M+m)<sup>+</sup></b>	Forte
	Ion moléculaire protoné	<b>(M+H)<sup>+</sup></b>	Faible

Par analyse des profils on obtient des informations sur les modifications moléculaires au cours du séchage d'un film de peinture. En particulier, une différence de composition entre la surface et le reste de la couche sous-jacente a été observée. La localisation des acides gras libres est en surface pour les huiles fraîches, mais dans les couches juste en profondeur sous la surface dans les huiles vieilles, avec les produits de dégradations des triglycérides. La position des savons métalliques semble suivre une logique différente, ce qui peut provenir d'un processus de séchage hétérogène ou de différences de cinétique [34]. Une migration de triglycérides entre les couches a été observée dans les systèmes multicouches, comme les coupes stratigraphiques de peintures, ainsi qu'un appauvrissement relatif en acides gras dans les couches supérieures [49], [99].

L'analyse des acides gras par TOF-SIMS passe surtout par l'étude des ions négatifs, formés majoritairement par rupture de la liaison ester des esters de glycérol. Même si de légères variations existent, on considère que l'ionisation des différents acides gras mono-carboxyliques (palmitique et stéarique notamment) est comparable, ce qui autorise à étudier leurs proportions relatives, comme discuté plus haut, pour aider à identifier la nature des liants de chaque couche individuelle. Pour autant, il ne faut pas oublier les modifications d'ionisations liées à la différence d'environnement chimique. L'ionisation des acides gras libres est en effet plus efficace [34].

#### *1.3.4.b. Les protéines*

Détecter et identifier les protéines est important dans l'étude de nombreux échantillons du patrimoine, comme les peintures, les fossiles ou encore les restes de momies [85], [100]. L'analyse de protéines par imagerie TOF-SIMS se heurte au fait que seuls des fragments d'acides aminés peuvent être détectés dans les conditions d'analyse standard de l'instrument. Ainsi, s'il est assez aisé d'identifier la présence de protéines sur une image ou dans un spectre est possible grâce à des marqueurs communs à toutes les protéines ( $\text{CNO}^-$  ou  $\text{CNH}_4^+$  par exemple), remonter à l'identification de la protéine initiale requiert une analyse approfondie des fragments formés, en particulier à l'aide d'analyses multivariées [101]. La capacité de l'imagerie TOF-SIMS pour identifier les colles et l'œuf a été montré par comparaison avec la technique Dot-ELISA [18]. On peut notamment citer les fragments des acides aminés hydroxyproline et leucine, respectivement à  $m/z$  86,06 et 86,10, qui sont distinctifs des différentes colles animales [49]. Les interactions internes à l'échantillon et les effets de dégradations imposent toutefois une grande prudence concernant les conclusions s'appuyant

sur la présence ou absence de certains fragments [102]. Une réflexion plus détaillée à ce sujet se trouve en Chapitre II.

#### **I.4. Conclusion**

L'analyse chimique de peinture anciennes, en particulier par l'imagerie TOF-SIMS est une discipline en essor depuis quelques décennies. Cette partie présente le contexte et les objectifs de l'analyse de tels échantillons, ses particularités et les techniques analytiques adaptées aux questions posées.

L'imagerie TOF-SIMS se démarque par sa capacité d'imager simultanément la composition inorganique et organique sur une surface, donnant accès à une riche information sur la composition de la peinture. Elle peut répondre à un certain nombre de questions, notamment en ce qui concerne les huiles et les pigments. Sa principale limite actuelle est un taux élevé de fragmentation des ions secondaires qui entrave la détection de grosses molécules comme les protéines. Par ailleurs, la préparation des échantillons et la complexité des interactions chimiques au sein de l'échantillon, additionné des effets de matrices lors de la création des ions secondaires, demandent une réflexion à la fois sur les paramètres de l'analyse et sur la composition attendue.

Le développement de la mise en œuvre de l'imagerie par spectrométrie de masse TOF-SIMS pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques présents dans des prélèvements effectués sur des peintures anciennes a été l'objectif principal de cette thèse, comme développé dans les prochains chapitres.

## Références

- [1] I. Reiche, « Mineral pigments: The colourful palette of nature », in *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy*, vol. 20, 2019, p. 283-322. doi: 10.1180/EMU-notes.20.7.
- [2] R. Siddall, « Mineral pigments in archaeology: Their analysis and the range of available materials », *Minerals*, vol. 8, n° 5, p. 1-35, 2018, doi: 10.3390/min8050201.
- [3] E. Robert L. Feller, Éd., *Artists' Pigments A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 1. Archetype Publications, London, 1986.
- [4] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, et R. Siddall, *Pigment Compendium A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. 2008.
- [5] H. Aldersey-Williams, *Periodic Tales: The Curious Lives of the Elements*. Penguin Books Limited, 2011. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=5RJYrlZgfjoC>
- [6] J. R. Barnett, S. Miller, et E. Pearce, « Colour and art: A brief history of pigments », *Opt. Laser Technol.*, vol. 38, n° 4-6, p. 445-453, 2006, doi: 10.1016/j.optlastec.2005.06.005.
- [7] C. Cennini et G. Tambroni, *Traité de la peinture*. Renouard, 1858. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=ObFDAAAACAAJ>
- [8] V. Mazel, P. Richardin, D. Touboul, A. Brunelle, P. Walter, et O. Laprèvote, « Chemical imaging techniques for the analysis of complex mixtures: New application to the characterization of ritual matters on African wooden statuettes », *Anal. Chim. Acta*, vol. 570, n° 1, p. 34-40, 2006, doi: 10.1016/j.aca.2006.03.111.
- [9] E. Pouyet, A. Lluveras-Tenorio, A. Nevin, D. Saviello, F. Sette, et M. Cotte, « Preparation of thin-sections of painting fragments: Classical and innovative strategies », *Anal. Chim. Acta*, vol. 822, p. 51-59, 2014, doi: 10.1016/j.aca.2014.03.025.
- [10] C. Higgitt, M. Spring, et D. Saunders, « Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films containing Red Lead or Lead-tin Yellow », *Natl. Gall. Tech. Bull.*, vol. 24, p. 75-95, 2003, [En ligne]. Disponible sur: [https://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/higgitt\\_spring\\_saunders2003](https://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/higgitt_spring_saunders2003)
- [11] M. Cotte *et al.*, « Kinetics of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums », *Talanta*, vol. 70, n° 5, p. 1136-1142, 2006, doi: 10.1016/j.talanta.2006.03.007.
- [12] N. Salvadó, S. Butí, J. Nicholson, H. Emerich, A. Labrador, et T. Pradell, « Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR », *Talanta*, vol. 79, n° 2, p. 419-428, 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2009.04.005.
- [13] F. Ames-Lewis, *Sources and Documents for the Use of the Oil Medium in Fifteenth-Century Italian Painting*, vol. 18. Brepols Publishers, 2007. doi: doi:10.1484/M.MAC-EB.3.777.
- [14] K. deGhetaldi, « From Egg To Oil: The Early Development of Oil Painting During the Quattrocento », University of Delaware, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <http://udspace.udel.edu/handle/19716/23610>

- [15] R. White et J. Mills, « Analyses of Paint Media », in *National Gallery Technical Bulletin*, 1977.
- [16] E. Martin, « Some Improvements in Techniques of Analysis of Paint Media », *Stud. Conserv.*, vol. 22, n° 2, p. 63-67, mai 1977, doi: 10.2307/1505703.
- [17] H. Y. Lee, N. Atlasevich, C. Granzotto, J. Schultz, J. Loike, et J. Arslanoglu, « Development and application of an ELISA method for the analysis of protein-based binding media of artworks », *Anal. Methods*, vol. 7, n° 1, p. 187-196, 2015, doi: 10.1039/c4ay01919a.
- [18] A. Atrei *et al.*, « Characterization of organic binders in a 13th century painted wooden panel: Comparison of ToF-SIMS and Dot-ELISA results », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 430, p. 63-68, 2018, doi: 10.1016/j.ijms.2018.04.006.
- [19] M. Gambino *et al.*, « A simple and reliable methodology to detect egg white in art samples », *J. Biosci.*, vol. 38, n° 2, p. 397-408, 2013, doi: 10.1007/s12038-013-9321-z.
- [20] L. S. Dolci *et al.*, « Ultrasensitive chemiluminescent immunochemical identification and localization of protein components in painting cross-sections by microscope low-light imaging », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 392, n° 1-2, p. 29-35, 2008, doi: 10.1007/s00216-008-2023-y.
- [21] S. Kuckova, I. C. A. Sandu, M. Crhova, R. Hynek, I. Fogas, et S. Schafer, « Protein identification and localization using mass spectrometry and staining tests in cross-sections of polychrome samples », *J. Cult. Herit.*, vol. 14, n° 1, p. 31-37, 2013, doi: 10.1016/j.culher.2012.03.004.
- [22] L. Cartechini *et al.*, « Immunodetection of proteins in ancient paint media », *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, n° 6, p. 867-876, 2010, doi: 10.1021/ar900279d.
- [23] J. Arslanoglu et J. Schultz, « Immunology and Art : Using Antibody-based Techniques to Identify Proteins and Gums in Binding Media and Adhesives Author ( s ): Julie Arslanoglu and Julia Schultz Source : The Metropolitan Museum of Art Bulletin , SUMMER 2009 , New Series , Vol . 67 , No », vol. 67, n° 1, 2009.
- [24] I. C. A. Sandu, S. Schäfer, D. Magrini, S. Bracci, et C. A. Roque, « Cross-section and staining-based techniques for investigating organic materials in painted and polychrome works of art: A review », *Microsc. Microanal.*, vol. 18, n° 4, p. 860-875, 2012, doi: 10.1017/S1431927612000554.
- [25] J. D. J. Van Den Berg, « Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints », University of Amsterdam, 2002. [En ligne]. Disponible sur: <https://amolf.nl/publications/analytical-chemical-studies-on-traditional-linseed-oil-paints-molart-6>
- [26] C. D. Calvano, I. D. Van Der Werf, F. Palmisano, et L. Sabbatini, « Fingerprinting of egg and oil binders in painted artworks by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry analysis of lipid oxidation by-products », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 400, n° 7, p. 2229-2240, 2011, doi: 10.1007/s00216-011-4919-1.
- [27] S. Kuckova, R. Hynek, et M. Kodicek, « MALDI-MS Applied to the Analysis of Protein Paint Binders », in *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, M. P. Colombini et F. Modugno, Éd. John Wiley & Sons, 2009, p. 165-187. doi: 10.1002/9780470741917.ch6.

- [28] M. P. Colombini, F. Modugno, et G. Giorgi, « Organic Materials in Art and Archaeology », *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. p. 1-36, août 21, 2009. doi: <https://doi.org/10.1002/9780470741917.ch1>.
- [29] I. Bonaduce, M. Cito, et M. P. Colombini, « The development of a gas chromatographic-mass spectrometric analytical procedure for the determination of lipids, proteins and resins in the same paint micro-sample avoiding interferences from inorganic media », *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, n° 32, p. 5931-5939, 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2009.06.033.
- [30] M. Hochmann, *Colorito, La technique des peintres vénitiens à la Renaissance*. 2015.
- [31] M. Cotte *et al.*, « Lead soaps in paintings: Friends or foes? », *Stud. Conserv.*, vol. 62, n° 1, p. 2-23, janv. 2017, doi: 10.1080/00393630.2016.1232529.
- [32] F. Casadio *et al.*, Éd., *Metal Soaps in Art*, Cultural H. Springer, 2019.
- [33] M. Cotte, E. Checroun, J. Susini, et P. Walter, « Micro-analytical study of interactions between oil and lead compounds in paintings », *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 89, n° 4, p. 841-848, 2007, doi: 10.1007/s00339-007-4213-4.
- [34] K. Keune, E. S. B. Ferreira, et J. J. Boon, « Characterization and localization of the oil-binding medium in paint cross-sections using imaging secondary ion mass spectrometry », *Trienn. Meet. (14th), Hague, 12-16 Sept. 2005 Prepr.*, n° September, p. 796-802, 2005, [En ligne]. Disponible sur: <http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=238594>
- [35] Y. C. K. Chen-Wiegart *et al.*, « Elemental and Molecular Segregation in Oil Paintings due to Lead Soap Degradation », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11525-1.
- [36] J. Dunkerton *et al.*, *National Gallery Technical Bulletin : Giovanni Bellini's painting technique.*, 39<sup>e</sup> éd. National Gallery Company Ltd, 2018.
- [37] K. Keune et J. J. Boon, « Analytical imaging studies clarifying the process of the darkening of vermilion in paintings », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 15, p. 4742-4750, 2005, doi: 10.1021/ac048158f.
- [38] M. Cotte *et al.*, « Combination of FTIR and x-rays synchrotron-based micro-imaging techniques for the study of ancient paintings: a practical point of view », *e-Preservation Sci.*, vol. 6, p. 1-9, 2009.
- [39] J. van der Weerd, A. van Loon, et J. J. Boon, « FTIR studies of the effects of pigments on the aging of oil », *Stud. Conserv.*, vol. 50, n° 1, p. 3-22, 2005, doi: 10.1179/sic.2005.50.1.3.
- [40] L. Robinet, M. Spring, et S. Pagès-Camagna, « Vibrational spectroscopy correlated with elemental analysis for the investigation of smalt pigment and its alteration in paintings », *Anal. Methods*, vol. 5, n° 18, p. 4628-4638, 2013, doi: 10.1039/c3ay40906f.
- [41] M. L. Amadori *et al.*, « Invasive and non-invasive analyses for knowledge and conservation of Roman wall paintings of the Villa of the Papyri in Herculaneum », *Microchem. J.*, vol. 118, p. 183-192, 2014, doi: 10.1016/j.microc.2014.08.016.
- [42] V. Otero *et al.*, « Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 45, n° 11-12, p. 1197-1206,

- 2014, doi: 10.1002/jrs.4520.
- [43] M. Alfeld et L. de Viguerie, « Recent developments in spectroscopic imaging techniques for historical paintings - A review », *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 136, p. 81-105, 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.08.003.
- [44] A. Burnstock et C. Jones, « Scanning electron microscopy techniques for imaging materials from paintings. », *Radiat. Art Archeometry*, p. 202-231, 2000, doi: 10.1016/b978-044450487-6/50056-0.
- [45] A. Fanost *et al.*, « Revisiting the identification of commercial and historical green earth pigments », *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 584, n° September 2019, p. 124035, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124035.
- [46] L. De Viguerie, P. Walter, E. Laval, B. Mottin, et V. A. Solé, « Revealing the sfumato technique of leonardo da vinci by X-ray fluorescence spectroscopy », *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, n° 35, p. 6125-6128, 2010, doi: 10.1002/anie.201001116.
- [47] J. Sanyova, S. Cersoy, P. Richardin, O. Laprévotte, P. Walter, et A. Brunelle, « Unexpected materials in a Rembrandt painting characterized by high spatial resolution cluster-TOF-SIMS imaging », *Anal. Chem.*, vol. 83, n° 3, p. 753-760, 2011, doi: 10.1021/ac1017748.
- [48] V. Mazel *et al.*, « Identification of ritual blood in African artifacts using TOF-SIMS and synchrotron radiation microspectroscopies », *Anal. Chem.*, vol. 79, n° 24, p. 9253-9260, 2007, doi: 10.1021/ac070993k.
- [49] M. Noun *et al.*, « High mass and spatial resolution mass spectrometry imaging of Nicolas Poussin painting cross section by cluster TOF-SIMS », *J. Mass Spectrom.*, vol. 51, n° 12, p. 1196-1210, 2016, doi: 10.1002/jms.3885.
- [50] C. Bouvier, H. Glanville, L. de Viguerie, C. Merucci, P. Walter, et A. Brunelle, « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Imaging of Cross Sections from the Bacchanals Paintings of Nicolas Poussin », *Anal. Chem.*, vol. 93, n° 10, p. 4463-4471, mars 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.0c04471.
- [51] R. Castaing et G. Slodzian, « Microanalyse par émission ionique secondaire. Journal of Microscopy », *J. Microsc.*, vol. 1, p. 395-410, 1962.
- [52] A. Benninghoven, « Surface investigation of solids by the statical method of secondary ion mass spectroscopy (SIMS) », *Surf. Sci.*, vol. 35, p. 427-457, 1973, doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90232-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90232-X).
- [53] Q. P. Vanbellingen, « Imagerie de substances naturelles par spectrométrie de masse », Université Paris Saclay, 2015. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2015SACLS172>
- [54] P. Sudraud, J. Van De Walle, C. Colliex, et R. Castaing, « Contribution of field effects to the achievement of higher brightness ion sources », *Surf. Sci.*, vol. 70, n° 1, p. 392-402, 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90421-1.
- [55] H. H. Andersen et H. L. Bay, « Nonlinear effects in heavy-ion sputtering », *J. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 2, p. 953-954, févr. 1974, doi: 10.1063/1.1663348.
- [56] P. K. Rol, J. M. Fluit, et J. Kistemaker, « Sputtering of copper by bombardment with ions of 5-25 keV », *Physica*, vol. 26, n° 11, p. 1000-1008, 1960, doi: 10.1016/0031-

8914(60)90050-1.

- [57] M. Benguerba *et al.*, « Impact of slow gold clusters on various solids: nonlinear effects in secondary ion emission », *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 62, n° 1, p. 8-22, 1991, doi: 10.1016/0168-583X(91)95922-Z.
- [58] A. Brunelle et S. Della-Negra, « Trends to a semi-empirical model for cluster induced metal sputtering », *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 222, n° 1-2, p. 68-74, 2004, doi: 10.1016/j.nimb.2004.01.218.
- [59] P. Sjövall, J. Lausmaa, et B. Johansson, « Mass spectrometric imaging of lipids in brain tissue », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 15, p. 4271-4278, 2004, doi: 10.1021/ac049389p.
- [60] D. Touboul *et al.*, « Tissue Molecular Ion Imaging by Gold Cluster Ion Bombardment », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 6, p. 1550-1559, 2004, doi: 10.1021/ac035243z.
- [61] A. Brunelle, D. Touboul, et O. Laprèvote, « Biological tissue imaging with time-of-flight secondary ion mass spectrometry and cluster ion sources », *J. Mass Spectrom.*, vol. 40, n° 8, p. 985-999, 2005, doi: 10.1002/jms.902.
- [62] D. Weibel, S. Wong, N. Lockyer, P. Blenkinsopp, R. Hill, et J. C. Vickerman, « A C60 primary ion beam system for time of flight secondary ion mass spectrometry: Its development and secondary ion yield characteristics », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 7, p. 1754-1764, 2003, doi: 10.1021/ac026338o.
- [63] S. Ninomiya *et al.*, « A fragment-free ionization technique for organic mass spectrometry with large Ar cluster ions », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 4, p. 1588-1590, 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.05.004.
- [64] C. Bich *et al.*, « Argon cluster ion source evaluation on lipid standards and rat brain tissue samples », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 16, p. 7745-7752, 2013, doi: 10.1021/ac4009513.
- [65] T. Péresse *et al.*, « Dual Beam Depth Profiling and Imaging with Argon and Bismuth Clusters of Prenylated Stilbenes on Glandular Trichomes of *Macaranga vedeliana* », *Anal. Chem.*, vol. 89, n° 17, p. 9247-9252, 2017, doi: 10.1021/acs.analchem.7b02020.
- [66] T. Fu, « 3D and High Sensitivity Micrometric Mass Spectrometry Imaging », Université Paris-Sud, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2017SACLS218>
- [67] T. Fu, S. Della-Negra, D. Touboul, et A. Brunelle, « Internal Energy Distribution of Secondary Ions Under Argon and Bismuth Cluster Bombardments: “Soft” Versus “Hard” Desorption–Ionization Process », *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 30, n° 2, p. 321-328, 2019, doi: 10.1007/s13361-018-2090-z.
- [68] Q. P. Vanbellingen, N. Elie, M. J. Eller, S. Della-Negra, D. Touboul, et A. Brunelle, « Time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging of biological samples with delayed extraction for high mass and high spatial resolutions », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 29, n° 13, p. 1187-1195, 2015, doi: 10.1002/rcm.7210.
- [69] B. Mamyryn, V. Karataev, D. Shmikk, et V. Zagulin, « The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution », *Sov. Phys. JETP*, vol. 37, n° 1, p. 45, 1973.
- [70] A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, et Y. Le Beyec, « Time-of-flight mass spectrometry with a compact two-stage electrostatic mirror: Metastable-ion studies with

- high mass resolution and ion emission from thick insulators », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 5, n° 1, p. 40-43, 1991, doi: <https://doi.org/10.1002/rcm.1290050112>.
- [71] R. Van Ham, L. Van Vaeck, F. Adams, et A. Adriaens, « Feasibility of analyzing molecular pigments in paint layers using TOF S-SIMS », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 383, n° 6, p. 991-997, 2005, doi: 10.1007/s00216-005-0088-4.
- [72] A. Seyer, J. Einhorn, A. Brunelle, et O. Laprèvote, « Localization of flavonoids in seeds by cluster time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging », *Anal. Chem.*, vol. 82, n° 6, p. 2326-2333, 2010, doi: 10.1021/ac902528t.
- [73] A. Brunelle, P. Chaurand, S. Della-Negra, Y. Le Beyec, et E. Parilis, « Secondary electron emission yields from a CsI surface under impacts of large molecules at low velocities ( $5 \times 10^3$ - $7 \times 10^4$  ms<sup>-1</sup>) », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 11, n° 4, p. 353-362, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1097-0231(19970228)11:4<353::AID-RCM865>3.0.CO;2-4.
- [74] T. Fu, N. Elie, et A. Brunelle, « Radial distribution of wood extractives in European larch *Larix decidua* by TOF-SIMS imaging », *Phytochemistry*, vol. 150, p. 31-39, 2018, doi: 10.1016/j.phytochem.2018.02.017.
- [75] Q. P. Vanbellingen *et al.*, « Mapping *Dicorynia guianensis* Amsh. wood constituents by submicron resolution cluster-TOF-SIMS imaging », *J. Mass Spectrom.*, n° January, p. 412-423, 2016, doi: 10.1002/jms.3762.
- [76] M. K. Passarelli *et al.*, « Single-Cell Analysis: Visualizing Pharmaceutical and Metabolite Uptake in Cells with Label-Free 3D Mass Spectrometry Imaging », *Anal. Chem.*, vol. 87, n° 13, p. 6696-6702, 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b00842.
- [77] S. Van Nuffel *et al.*, « Multimodal Imaging Mass Spectrometry to Identify Markers of Pulmonary Arterial Hypertension in Human Lung Tissue Using MALDI-ToF, ToF-SIMS, and Hybrid SIMS », *Anal. Chem.*, vol. 92, n° 17, p. 12079-12087, sept. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c02815.
- [78] P. Sjövall, B. Johansson, et J. Lausmaa, « Localization of lipids in freeze-dried mouse brain sections by imaging TOF-SIMS », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 19, p. 6966-6974, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.02.126.
- [79] K. B. Kalinina, I. Bonaduce, M. P. Colombini, et I. S. Artemieva, « An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto », *J. Cult. Herit.*, vol. 13, n° 3, p. 259-274, 2012, doi: 10.1016/j.culher.2011.11.005.
- [80] C. Bich, D. Touboul, et A. Brunelle, « Study of experimental variability in TOF-SIMS mass spectrometry imaging of biological samples », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 337, p. 43-49, 2013, doi: 10.1016/j.ijms.2012.12.010.
- [81] T. Fu *et al.*, « Tandem Mass Spectrometry Imaging and in Situ Characterization of Bioactive Wood Metabolites in Amazonian Tree Species *Sextonia rubra* », *Anal. Chem.*, vol. 90, n° 12, p. 7535-7543, 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.8b01157.
- [82] D. Debois, M. P. Bralet, F. Le Naour, A. Brunelle, et O. Laprèvote, « In Situ lipidomic analysis of nonalcoholic fatty liver by cluster TOF-SIMS imaging », *Anal. Chem.*, vol. 81, n° 8, p. 2823-2831, 2009, doi: 10.1021/ac900045m.
- [83] S. Solé-Domènech *et al.*, « Localization of cholesterol, amyloid and glia in Alzheimer's

- disease transgenic mouse brain tissue using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) and immunofluorescence imaging », *Acta Neuropathol.*, vol. 125, n° 1, p. 145-157, 2013, doi: 10.1007/s00401-012-1046-9.
- [84] Y. Dauphin, A. Brunelle, K. Medjoubi, A. Somogyi, et J. P. Cuif, « The prismatic layer of pinna: A showcase of methodological problems and preconceived hypotheses », *Minerals*, vol. 8, n° 9, 2018, doi: 10.3390/min8090365.
- [85] S. Bertazzo, S. C. R. Maidment, C. Kallepitis, S. Fearn, M. M. Stevens, et H. N. Xie, « Fibres and cellular structures preserved in 75-million-year-old dinosaur specimens », *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 1-8, 2015, doi: 10.1038/ncomms8352.
- [86] S. Muramoto, T. P. Forbes, A. C. Van Asten, et G. Gillen, « Test sample for the spatially resolved quantification of illicit drugs on fingerprints using imaging mass spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 87, n° 10, p. 5444-5450, 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b01060.
- [87] A. Bejjani *et al.*, « Topography Measurements Using High Mass Resolution Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: Application to Banknotes », *Anal. Chem.*, vol. 91, n° 14, p. 8864-8872, 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.9b00114.
- [88] A. Adriaens et M. G. Dowsett, « Applications of SIMS to cultural heritage studies », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 19, p. 7096-7101, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.02.127.
- [89] V. Mazel *et al.*, « Animal urine as painting materials in African rock art revealed by cluster ToF-SIMS mass spectrometry imaging », *J. Mass Spectrom.*, vol. 45, n° 8, p. 944-950, 2010, doi: 10.1002/jms.1789.
- [90] J. J. Boon, K. Keune, J. Van Der Weerd, M. Geldof, et J. R. J. Van Asperen De Boer, « Imaging microspectroscopic, secondary ion mass spectrometric and electron microscopic studies on discoloured and partially discoloured smalt in cross-sections of 16th century paintings », *Chimia (Aarau)*, vol. 55, n° 11, p. 952-960, 2001.
- [91] P. Richardin, V. Mazel, P. Walter, O. Lapr evote, et A. Brunelle, « Identification of different copper green pigments in renaissance paintings by cluster-TOF-SIMS imaging analysis », *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 22, n° 10, p. 1729-1736, 2011, doi: 10.1007/s13361-011-0171-3.
- [92] K. Keune et J. J. Boon, « Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry of a Paint Cross Section Taken from an Early Netherlandish Painting by Rogier van der Weyden », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 5, p. 1374-1385, 2004, doi: 10.1021/ac035201a.
- [93] E. P. van Dam, K. J. van den Berg, A. N. Proa o Gaibor, et M. van Bommel, « Analysis of triglyceride degradation products in drying oils and oil paints using LC-ESI-MS », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 413, p. 33-42, 2017, doi: 10.1016/j.ijms.2016.09.004.
- [94] M. J. Taylor, K. Y. Zhang, D. J. Graham, et L. J. Gamble, « Fatty acid and lipid reference spectra », *Surf. Sci. Spectra*, vol. 25, n° 2, p. 025001, 2018, doi: 10.1116/1.5063595.
- [95] D. Gode et D. A. Volmer, « Lipid imaging by mass spectrometry-a review », *Analyst*, vol. 138, n° 5, p. 1289-1315, 2013, doi: 10.1039/c2an36337b.
- [96] V. Petit, *Lipides ou fragments de lipides d etect es en SIMS*. 2010.
- [97] M. R. Schilling et H. P. Khanjian, « ICOM Committee for Conservation », vol. 1, 1996.

- [98] T. M. Grehk, R. Berger, et U. Bexell, « Investigation of the drying process of linseed oil using FTIR and ToF-SIMS », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 100, n° 1, 2008, doi: 10.1088/1742-6596/100/1/012019.
- [99] Z. E. Voras, K. deGhetaldi, B. Baade, E. Gordon, G. Gates, et T. P. Beebe, « Comparison of oil and egg tempera paint systems using time-of-flight secondary ion mass spectrometry », *Stud. Conserv.*, vol. 61, n° 4, p. 222-235, 2016, doi: 10.1179/2047058414Y.0000000154.
- [100] S. Cersoy, P. Richardin, P. Walter, et A. Brunelle, « Cluster TOF-SIMS imaging of human skin remains: Analysis of a South-Andean mummy sample », *J. Mass Spectrom.*, vol. 47, n° 3, p. 338-346, 2012, doi: 10.1002/jms.2979.
- [101] F. Benetti, G. Perra, D. Damiani, A. Atrei, et N. Marchettini, « ToF-SIMS characterization of proteinaceous binders in the wall painting “madonna and Child enthroned with Saints” by Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy) », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 392, p. 111-117, 2015, doi: 10.1016/j.ijms.2015.09.018.
- [102] G. Gautier et M. P. Colombini, « GC-MS identification of proteins in wall painting samples: A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences », *Talanta*, vol. 73, n° 1, p. 95-102, 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2007.03.008.



# **Chapitre II**

**Base de données de spectres de masse de matériaux susceptibles d'être présents dans les objets du patrimoine, en particulier les peintures : références de pigments, liants et vernis**



## **II. Base de données de spectres de masse de matériaux susceptibles d'être présents dans les objets du patrimoine, en particulier les peintures : références de pigments, liants et vernis**

### **II.1. Introduction**

Ce chapitre aborde la construction d'une base de données de spectres de masse TOF-SIMS de références de matériaux susceptibles d'être présents dans les objets du patrimoine, en particulier les tableaux anciens.

L'imagerie TOF-SIMS permet de détecter tous les éléments, les matières minérales de composition connue que sont les pigments peuvent donc être identifiées, si leur spectre est assez distinctif. Il faut prendre en compte l'action chimique du temps et des composés réactifs environnants (liants, pigments, milieu extérieur), notamment dans le cas des matières organiques et liants qui vont sécher. Le travail présenté ici a permis d'évaluer en direct ce qui est différent entre les références et ce qui est détecté dans les coupes stratigraphiques de peintures anciennes, en d'autres termes, quelles sont les modifications spectrales liées au vieillissement. En effet, l'aller-retour et la comparaison entre les références de pigments et matières organiques listées dans ce chapitre, et les coupes stratigraphiques issues de tableaux anciens analysées parallèlement, a permis de sélectionner les marqueurs qui permettent de déduire avec le plus de certitude possible la présence il y a plusieurs siècles d'une matière organique donnée ou d'un grain de pigment précis dans l'échantillon. L'objectif recherché par ce travail est d'affiner les critères utilisables en imagerie TOF-SIMS et d'évaluer leur caractère discriminant et leur robustesse dans les conditions d'analyse.

Les matériaux de références doivent provenir de fournisseurs ou revendeurs adaptés – c'est-à-dire qui conçoivent ou vendent des produits pour artistes et restaurateurs en s'efforçant d'adapter ou suivre au mieux les recettes historiques – comme Kremer Pigmente GmbH, Masters Pigments, Laverdure ou encore Sennelier. Dans le cas des œufs, l'influence de l'environnement sur leur composition ne peut pas être corrigée car plus aucune poule n'évolue dans un milieu identique à celui d'il y a plusieurs siècles. Il reste toutefois essentiel de se procurer des produits certifiés « bio », pour approcher ce qu'aurait pu être sa composition, sachant que celle-ci varie aussi en fonction du régime alimentaire de la poule [1]. De plus, la mention « bio » assure qu'il n'y a pas eu addition de canthaxanthine ( $C_{40}H_{52}O_2$ ) dans l'alimentation de la poule, car ce colorant pour le jaune d'œuf serait probablement détecté lors de l'analyse TOF-SIMS.

La nature des échantillons de référence analysés est détaillée dans ce chapitre, ainsi que la méthode de préparation préalable à leur analyse. Les listes des ions secondaires émis de façon caractéristique recensés pour chaque ingrédient ont été intégrées dans la base de données du logiciel d'acquisition et de traitement de données SurfaceLab (ION-TOF). Cela aidera dans les futures analyses en indiquant sur un spectre les ions les plus caractéristiques pour identifier pigments et liants. Cela, combiné avec les réflexions sur la qualité des références et l'impact du vieillissement sur les ions caractéristiques émis par les liants et pigments anciens, apporte un

gain de temps non négligeable lors du dépouillement des données et permet une analyse rapide d'échantillons anciens par imagerie TOF-SIMS.

## II.2. Structure d'une peinture

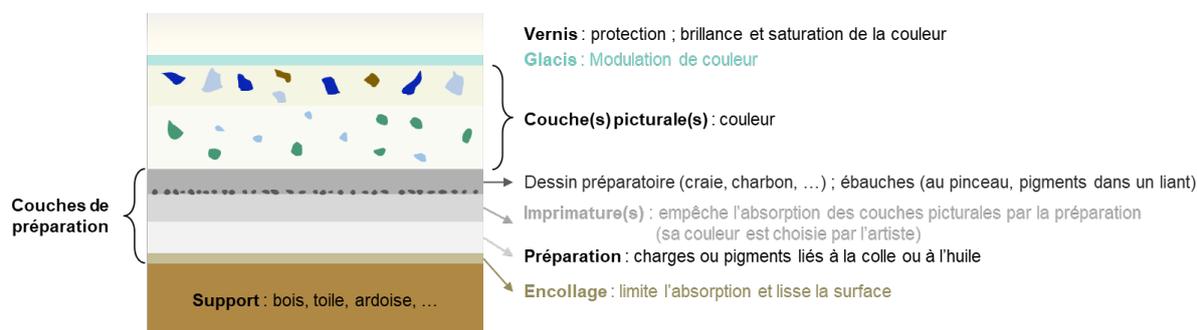


Figure 6 : Schéma vu en coupe transversale des couches retrouvées fréquemment dans une peinture

La structure d'une peinture dépend de la technique employée par le peintre. Le schéma général en Figure 6 montre les couches couramment distinguées dans les peintures anciennes, notamment à l'huile. Il ne s'agit pas d'une description unifiée ou exhaustive de la structure des peintures, mais plutôt d'un schéma commun et de la terminologie auxquels se rapporter pour les discussions des analyses des coupes stratigraphiques de peintures dans le Chapitre V.

La préparation du support, qui peut être une toile, un panneau de bois, ou encore une ardoise, est une partie importante du travail. Dans le cas d'une toile, la porosité entre les fibres sera réduite par l'application d'une colle parfois additionnée de terre ou de sulfate ou carbonate de calcium (encollage). Un enduit (couche de préparation) sera ensuite appliqué sur toute la surface pour assurer un support adhérent, lumineux (ou pas dans le cas de certaines peintures) et homogène. Sur les panneaux en bois, cet enduit, qu'on peut appeler *gesso* dans les peintures italiennes ou peintes en Italie, est composé d'un liant (colle animale) et d'un matériau blanc à base de sulfate de calcium (plâtre, gypse, anhydrite) rendant le tout opaque et réfléchissant. Au nord des Alpes, les panneaux en bois étaient plutôt préparés avec de la craie (carbonate de calcium). Dès le 16<sup>ème</sup> siècle, dans les peintures sur toile, la couche préparatoire consistait le plus souvent en un mélange de pigments dans un liant à l'huile, c'est-à-dire une préparation grasse. La préparation maigre est plus absorbante que son homologue à l'huile, ce qui peut avoir une influence bénéfique sur la conservation des couches à l'huile appliquées par-dessus. L'absorption d'une partie de l'huile peut atténuer le jaunissement ou l'écaillage de la peinture vieillie, à condition que la préparation ne soit pas trop épaisse [2]. L'éventuel dessin préparatoire peut être tracé sur cette préparation, au noir de carbone ou à l'encre métallurgique utilisée par exemple par Giovanni Bellini [3]. Une ébauche peut aussi être faite au-dessus, soit avec un lavis de pigments sombres pour établir les zones d'ombre et le modelé, soit à l'aide d'un mélange de couleur pâle (riche en blanc de plomb). Il peut aussi y avoir des couches d'imprimatures localisées (mot calqué sur l'italien *imprimatura*) en fonction de la couleur finale souhaitée.

Des pigments dispersés dans un liant sont ensuite appliqués en une ou plusieurs couches, dites picturales, plus ou moins opaques, pour donner la couleur et l'effet optique voulu grâce au chemin de la lumière incidente et réfléchi (si la préparation est claire) dans ces milieux

diffusants [4]. La teinte et la brillance peuvent ensuite être modifiées par de fines couches transparentes colorées par une petite quantité de pigment dispersée dans une grande quantité de liant, les glacis. Enfin, un vernis en surface de la succession de couches servira de protection et, par sa transparence, modifiera aussi la profondeur de l'image et la saturation des couleurs, comme un glacis, car la lumière effectuera un trajet plus long ou subira de multiples diffusions.

Les ingrédients communément trouvés dans ces couches entre le 14<sup>ème</sup> et le 17<sup>ème</sup> siècle sont ceux qui ont été considérés en priorité pour la base de données.

### **II.3. Matériaux de références analysés : pigments et colorants**

Un inventaire exhaustif des pigments existants n'est pas le but de cette base de données et serait entaché de lacunes, car la variété de pigments est immense comme le montrent les ouvrages compilant les connaissances à leur sujet [5]–[8]. Ce travail a donc concerné une sélection de pigments utilisés pendant la Renaissance et au 17<sup>ème</sup> siècle.

Puisqu'une base de données de pigments gagne à être utilisée en s'appuyant sur les périodes et contexte d'utilisation de ces derniers pour pouvoir apporter des conclusions historiquement pertinentes, la partie ci-dessous décrit brièvement les pigments analysés, à la fois par leur composition chimique et leur histoire d'utilisation, et selon les trois groupes suivants : les terres, les minéraux de couleur singulière et les colorants et biominéraux d'origines organiques. Les problématiques analytiques auxquels l'analyse TOF-SIMS peut apporter des informations ont été mentionnées.

#### **II.3.1 Chronologie indicative**

Les pigments utilisés au cours de l'histoire sont richement documentés dans la littérature, de minéralogie notamment grâce à la microscopie optique en lumière polarisée qui offre des informations essentielles à leur identification [5]. L'usage de pigments a aussi concerné des rites, les cosmétiques ou la médecine, car certains matériaux colorés ont des propriétés thérapeutiques, comme certains composés au plomb ou des ocres [9], [10]. Leur éventuelle toxicité – comme celle du cinabre, (HgS), ou de l'orpiment (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) – est caractérisée depuis longtemps et les précautions associées peuvent être trouvées dans le *Traité de la peinture* de Cennino Cennini [11]. Pour toutes ces raisons, la connaissance des pigments est aujourd'hui relativement étendue, bien qu'il existe des minéraux retrouvés dans des peintures mais peu étudiés en minéralogie, à l'image de l'atacamite [12], [13].

Aussi loin que les vestiges permettent de le retracer, toutes les sociétés humaines se sont d'une façon ou d'une autre exprimées sur des objets ou leur environnement à l'aide de matériaux colorés permanents, que ce soit dans un contexte ornemental, sacré ou rituel [9]. L'intérêt constant pour la science de la couleur s'explique aussi par la recherche de matériaux ayant les meilleures propriétés pour ces applications. Les premiers pigments qui ont été utilisés sont probablement les terres facilement accessibles, comme les ocres ferreuses, les oxydes de manganèse ou les craies. Cela évoque la palette fixée aux couleurs rouge, jaune, noire et blanche des plus vieux vestiges de pratiques artistiques [12]. Des minéraux aux couleurs vives attractives complèterent vraisemblablement peu à peu les palettes, comme les sulfures d'arsenic

ou de mercure pour les rouges, orange et jaunes vifs ; les sels de cuivre ou le pigment issu de la pierre Lapis Lazuli pour le bleu et vert.

Pour composer une peinture, les terres étaient par exemple pétries avec de l'eau pour former des bâtonnets (retrouvés en Italie ou à Lascaux) [9], et des propriétés particulières étaient recherchées par addition d'autres terres, de minéraux ou de liant [14]. Les minéraux bruts étaient broyés, et subissaient parfois des procédés d'extraction. Les pigments laqués sont de nature un peu différente, car c'est un colorant organique précipité sur des particules minérales. Le 18<sup>ème</sup> siècle marque l'émergence des peintures prêtes à l'emploi dans le commerce : les peintres arrêtent alors peu à peu de broyer leurs couleurs [2], [9].

La rareté, la toxicité ou la localisation géographique limitée de certains minéraux ont incité à rechercher des analogues et alternatives synthétiques. On retrace par exemple la fabrication de silicates bleus, verts et violets en Egypte depuis le III<sup>ème</sup> millénaire avant J.C. [9], [12]. Au cours des siècles, divers procédés de préparation de nouveaux matériaux ont été développés, mais l'origine dans le temps de ces derniers est difficile à déterminer. Le Moyen-Age fut le théâtre de beaucoup de ces développements [9].

Quand l'« alchimiste » commença à être qualifié de « chimiste » dans son sens contemporain, l'un des grands axes de recherche concernait la couleur. La découverte du bleu de Prusse au début du 18<sup>ème</sup> siècle par Diesbach est considéré comme la première occurrence de pigment synthétisé chimiquement [9]. Vint ensuite le développement rapide de la chimie entraîné par l'industrie compétitive de la teinture, donnant naissance à l'industrie chimique actuelle. La deuxième moitié du 20<sup>ème</sup> siècle vit ensuite de nouvelles familles de pigments aux propriétés innovantes apparaître, ainsi que la naissance de la peinture acrylique.

### II.3.2 Les terres

Le terme « terre » regroupe les ocres, les terres d'ombres, les terres vertes et blanches, ainsi que les matériaux noirs dérivés du charbon et d'hydrocarbures. Faciles d'accès, inoffensives et naturellement abondantes, les terres constituent une source évidente de matériau colorant depuis la préhistoire et dans la majorité des endroits du monde, expliquant leur statut de « premiers pigments ». La composition des terres est variable, avec des phases argiles, silicates ou aluminosilicates (micas, quartz) ou carbonates, et parfois des minéraux additionnels, comme des oxydes ou hydroxydes métalliques, qui modifient la couleur.

#### II.3.2.a. Les ocres

Les ocres (de « ὄχρα » qui signifie jaune en grec ancien) sont des terres riches en oxydes de fer, notamment hydratés, qui leur confèrent des nuances autour de celle de la rouille. Elles ont été prisées tout au long de l'histoire de l'art pour leur stabilité et la variété de couleur disponible, et sont encore aujourd'hui des pigments très utilisés, ainsi qu'en cosmétique. Les ocres sont aussi citées en médecine antique et au fil des époques et des cultures, l'usage d'ocres et de leurs couleurs a porté de nombreux symbolismes [12].

Ce sont des roches sédimentaires, de matrices argileuses, quartz, carbonates, micas et sulfates. Elles contiennent différents minéraux comme l'hématite, la goethite et les oxydes de manganèse ou les minéraux jaune du groupe jarosite ( $XFe_3(OH)_6(SO_4)_2$  ; X = K, Na, H<sub>3</sub>O). Ces

derniers sont peu décrits dans la littérature, malgré leur abondance naturelle. Les ocres riches en oxydes et hydroxydes de fer sont naturellement plus abondantes, la proportion de manganèse étant variable [5]. Pour passer de l'ocre à un pigment il faut éliminer les impuretés par lévigation, puis broyer et tamiser le dépôt obtenu. La couleur des ocres dépend des proportions entre tous ces minéraux, mais aussi de la granulométrie [12], [15], [16]. Elle peut être modifiée par chauffage, dans la gamme de nuances de jaune à rouge selon la température. On parle alors de terres « brûlées » au lieu de « naturelles ». Cela traduit la formation d'hématite  $Fe_2O_3$  à partir de goethite  $FeO(OH)$  [12], comme indiqué dans la Table 5.

Du fait de leur abondance, leur accessibilité et leur commerce à travers les âges, ce sont des pigments très difficiles à tracer. Même si on peut évaluer la nature du milieu sédimentaire d'origine, la forme cristalline n'est pas toujours préservée, la couleur peut être modifiée par chauffage et l'analyse de traces demande d'avoir à disposition un échantillon d'ocre du lieu d'origine pour pouvoir comparer [12].

**Table 5 : Ocres jaunes et rouges et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Ocres jaunes	Goethite : $\alpha\text{-FeO(OH)}$ Jarosite	Ocre doré Italien (Kremer °40220) Terre de Sienne naturelle (Kremer n°40400)
↓ <b>Chauffage <math>T &gt; 250^\circ\text{C}</math></b>		
Ocres rouges	Hématite : $Fe_2O_3$	Terre de Sienne brûlée n°3 (Kremer n°40430) Rouge de Venise (Kremer n°40510)

Les ocres riches en manganèse (ou « *wads* » du vieil anglais signifiant terre noire) sont des ocres de nuance noir qui ont servi d'alternative aux pigments à base de carbone. Les premières occurrences datent du paléolithique, puis dans les vestiges d'art pariétal [12], et bien que les noirs de carbones prédominent après l'Age de Fer, les oxydes de manganèse restent présents en peinture, notamment dans les dessins préliminaires ou les glacis [17]. Les ocres riches en manganèse ont aussi un rôle siccatif sur l'huile [5], [18].

Ils sont composés d'oxydes et hydroxydes de manganèse ( $Mn_x^{(II, III, IV)}O_{2x}$  et  $Mn^{(III)}O(OH)$ ) associés à des oxydes de fer et divers minéraux comme des oxydes de baryum et de potassium, ainsi que du calcium, du sodium et du magnésium. Les occurrences de ces minéraux dans les terres riches en manganèse sont encore peu répertoriées, rendant l'analyse de leur origine difficile [5], [12].

**Table 6 : Ocre riche en manganèse et référence analysée pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Ocres riches en manganèse	Oxydes et hydroxydes de manganèse (+ Ba, Fe, K, Na, Ca, Mg)	Terre d'ombre brûlée, rougeâtre (Kremer n°40700)

### II.3.2.b. Les terres vertes

Les terres vertes ont des nuances entre gris-vert et bleu, dépendantes de la présence de deux minéraux de composition proche : la céladonite et la glauconite (Table 7). Ce sont des sources naturelles de vert pur, largement utilisées dans le monde entier [12]. D'après les données du fabricant Kremer Pigmente, les nuances des terres vertes après broyage sont issues des silicates de fer II.

La variabilité de la composition chimique les rend difficiles à identifier, notamment à l'époque où les méthodes de reconnaissance n'avaient pas l'appui analytique moderne. Néanmoins, les minéralogistes médiévaux étaient capables de distinguer les terres vertes des minéraux verts à base de cuivre. Différencier les terres vertes entre elles reste une des problématiques de l'analyse des pigments, car peu de techniques en sont aujourd'hui capables [19], [20]. Ces minéraux sont formés dans différents environnements : la céladonite est issue de la transformation de roches basaltiques alors que la glauconite provient d'argiles marines et grès. La richesse en fer, mais aussi en chrome hydraté et nickel, varie localement selon le minerai. Peu commercialisées, les terres vertes étaient utilisées localement et leur nom est souvent associé à leur origine géographique. L'identification d'un pigment de terre verte informe donc sur la géologie de la région d'extraction.

**Table 7 : Terres vertes et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Terres vertes	Glauconite : $(\text{K,Na})(\text{Fe}^{\text{III}},\text{Al},\text{Mg})_2$ $[(\text{Si},\text{Al},\text{Fe}^{\text{III}})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Terre d'ombre, verdâtre (Kremer n°40612) Terre verte de Bohême (Kremer n°40810) Muscovite minérale Glauconite (Villers-sur-mer, MNHN) Glauconite (Saint-Laurent-du-Var, MNHN)
	et/ou céladonite : $\text{K}(\text{Mg,Fe})(\text{Fe,Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Glauconite (Belgique, # 12101 Gal. Min. S.) Céladonite avec quartz (# 13407 Gal. Min. S.) Céladonite (Brentonico Monte Baldo, MNHN)

MNHN = Muséum National d'Histoire Naturelle ; Gal. Min. S. = Galerie de Minéralogie de Sorbonne Université

### II.3.2.c. Les terres bleues

Les terres bleues ont surtout trouvé usage sur le continent nord-américain, où la palette semble avoir été majoritairement composée de rouge, noir, bleu et vert pendant 2000 ans, et issue de l'environnement minéral local [12]. La vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$  est un phosphate de fer hydraté se formant dans les tourbières. Elle a été utilisée dans le Pacifique, mais en Europe et Asie la vivianite est très peu répertoriée en peinture [5].

### II.3.2.d. Les terres blanches et blancs à base de calcium

Cette vaste catégorie de pigments utilisés tout au long des époques, regroupe de nombreux pigments naturels : d'une part ceux directement issus de roche sédimentaire argileuse riche en calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), de filon de calcite, de calcaire ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ), de marbre (calcaire métamorphisés), ou de kaolin (riche en kaolinite  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), de roche sédimentaire formée par les enveloppes de diatomées (diatomite ou « Kieselguhr »  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ou bien la huntite  $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$  et la dolomite  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  d'origine non fossile, et de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ; et d'autre part les pigments issus de minéraux créés par des êtres vivants comme les coquilles de crustacés, d'oiseaux ou l'exosquelette des coraux. La coquille d'œuf en particulier, aisément accessible dans un atelier de peinture, est fréquemment mentionnée dans les préparations [5]. La Table 8 indique la composition indicative d'une coquille d'œuf de poule, sachant qu'elle dépend de l'origine, l'âge et le régime de l'oiseau.

Ces matériaux sont fréquemment présents en peinture, comme pigment blanc, comme substrat pour les laques organiques (II.3.6), et surtout comme matière blanche pour les couches de préparation (Figure 6). Ils sont généralement désignés par la terminologie « blancs à base de

calcium », sans plus de distinction, bien qu'ils soient identifiables par microscopie optique, en particulier en présence de microfossiles dans la diatomite ou la craie qui informent sur leur provenance [5], [12].

**Table 8 : Contenance indicative dans une coquille d'œuf (en %) [21]**

$\text{CaCO}_3$	$\text{MgCO}_3$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Protéines	Colorants ( <i>caroténoïdes</i> )
94 %	1 %	1 %	4 %	Variable

**Table 9 : Blancs à base de calcium et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Blancs à base de calcium	Carbonate de calcium : $\text{CaCO}_3$	Blanc de coquille d'œuf (Kremer n°11410) Bianco San Giovanni (Kremer n°11415)
	Sulfates de calcium : gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , anhydrite $\text{CaSO}_4$	Anhydrite (Kremer n°58320) Gypse d'Albâtre (Kremer n°58340)
	Dolomites et terres de diatomées : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomite (Kremer n°58740) Sucre dolomite (Kremer n°11290)

### II.3.2.e. Les terres noires : charbons et hydrocarbures

Les pigments noirs issus de charbons, asphaltes et bitumes, sont plus rarement identifiés que les noirs de manganèse, probablement car ils ne sont pas ou très peu détectés par les techniques analytiques usuelles, et leur présence est souvent déduite de l'absence de fer et de manganèse associée à la couleur noire [5], [12], [22]. Cependant, dans les usages, les pigments noirs à base de carbone (suies, charbons) sont des candidats évidents dans toute société depuis la domestication du feu, et les oxydes de manganèse font figure d'exception. Il suffit en effet de calciner des végétaux, des os ou de l'ivoire, ou de récupérer la suie sur les lampes. Les noirs d'os et d'ivoire sont toutefois plus facilement identifiés par leur contenance en phosphate de calcium.

Prouver la présence de bitume dans une peinture n'est pas aisé, car c'est un matériau hydrocarboné de composition peu caractéristique. Or, c'est une problématique importante pour certaines œuvres, en particulier du 19<sup>ème</sup> siècle, car l'usage de bitume va de pair avec une dégradation significative de la surface de la peinture. Le portrait de *Luigi Cherubini et la Muse de la poésie lyrique*, peint par Jean-Auguste-Dominique Ingres en 1842 et aujourd'hui conservé au Louvre, en est un exemple. Une étude incluant l'imagerie TOF-SIMS d'un autre exemple de ce type de dégradation est en cours. Des références supplémentaires, préparées par Raquel Marques dans le cadre de son travail de thèse pour approcher la recette de la peinture dégradée, ont également été analysées.

**Table 10 : Terres noires et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Terres noires	Carbone amorphe, hydrocarbures, phosphates de calcium	Noir de pêche (Kremer n°12010) Noir d'os (Kremer n°47100) Bitume (Kremer n°47600)

### II.3.3 Minéraux rouges, oranges et jaunes

Les minéraux constituent une source majeure de couleur. Ils sont généralement composés d'une matrice d'oxydes (argiles, quartz, etc...) et de plusieurs phases associées. Leur couleur

provient des impuretés qui modifient leurs propriétés optiques. Les pigments issus de minéraux aux couleurs chaudes se distinguent des ocres par leur aspect plus vif.

### II.3.3.a. Les pigments à l'arsenic

Deux célèbres pigments jaune et rouge sont des sulfures d'arsenic : l'orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) prisé pour son jaune-doré vif et le réalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) pour son rouge vif. Ils ont été utilisés jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle [9]. Ces deux composés ont des structures chimiques très proches et sont abondants dans les régions volcaniques et géothermiques. Ils étaient considérés comme des articles de luxe en Egypte ancienne: ils servaient d'offrandes et entraient dans la composition de cosmétiques, et de même, malgré leur grande toxicité, on retrouve ces deux composés dans des textes de médecines assyriens [8].

Table 11 : Pigments à l'arsenic et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Pigments à l'arsenic	Orpiment $\text{As}_2\text{S}_3$ Réalgar $\text{As}_4\text{S}_4$	Orpiment (Kremer n°10700) Réalgar (Kremer n°10800)

#### II.3.3.a.i. L'orpiment

L'orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) est un minéral jaune intense qui existe à la fois sous sa forme naturelle et sous une forme synthétique appelée « jaune royal » ou « orpin artificiel ». Dans la nature, l'orpiment se trouve dans des zones de dépôts volcaniques, ou de minéralisation de l'or, contribuant à son association avec ce métal [8], [12]. D'après les écrits du grec Théophraste (4<sup>ème</sup> siècle avant J.C.), le minéral était appelé « *arsenikon* », mot dérivant de « *zar* » qui signifie or en Perse, puis Pline (1<sup>er</sup> siècle) le qualifie de peinture d'or, « *auri pigmentum* », l'étymologie latine du mot actuel [8]. Tout cela montre qu'il était perçu comme contenant de l'or, et toujours d'après Pline, ce pigment traduisait la richesse [12]. Sa rareté a rapidement conduit à l'élaboration d'un analogue synthétique qui représente donc une grande partie des occurrences dans les peintures.

Son usage recoupe tous les contextes au moins depuis le 31<sup>ème</sup> siècle avant J.C. en Egypte, notamment sur le Livre des Morts ou pour symboliser l'or dans l'art funéraire. Il a été identifié en Ethiopie, à Thèbes, en Macédoine et tout le long de la route de la Soie en Asie, et il est fréquemment identifié dans les manuscrits médiévaux européens. Son origine géographique est donc floue, une hypothèse étant les régions de mines d'or du désert d'Arabie, comme sous-produit minier commercialisé depuis le Moyen Orient [12]. D'après la documentation du fournisseur Kremer Pigmente, il était aussi issu de divers endroits autour du monde, principalement en Hongrie, Macédoine et à travers toute l'Asie, mais dans de faibles quantités. Aujourd'hui, des gisements existent en Europe, au Pérou, en Chine, au Japon et à l'Ouest des Etats-Unis.

L'orpiment présente une forte toxicité, connue depuis les premiers temps de son utilisation, est difficile à broyer à la granulométrie désirée et est chimiquement instable. En environnement riche en oxygène, il se forme par exemple de « l'arsenic blanc »  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Sa couleur jaune brillant et son fort pouvoir couvrant explique son attractivité malgré ces nombreuses contraintes. Cependant, Cennini rapporte qu'il ne peut pas être utilisé pour la fresque car il noircit [11], [12], [23].

### II.3.3.a.ii. *Le réalgar*

Ce minéral rouge orangé intense, de composition et d'histoire proches de l'orpiment, existe aussi sous sa forme naturelle rare et sous une forme synthétique. Le réalgar a pour formule chimique  $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ , se trouve dans les mêmes zones géologiques que l'orpiment, et est apprécié pour sa couleur. Le nom du pigment dérive d'ailleurs de « poudre de mine » en arabe « *rahj al ghar* » [8]. Son occurrence est encore plus difficile à investiguer car il est instable à la lumière, se transformant en pararéalgars jaunes ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) qui peut être confondu avec l'orpiment si les techniques analytiques utilisées ne différencient pas les phases cristallines. On retrouve donc du réalgar rouge dans les contextes où l'obscurité l'a préservé comme dans les tombes Égyptiennes ou de Thèbes ou sur le Livre de Morts [12].

### II.3.3.b. *Le cinabre et le vermillon*

Le cinabre est un minéral rouge de formule chimique  $\text{HgS}$ . On le trouve naturellement sous forme de gros cristaux écarlates, très attractifs pour l'œil, dans des zones géologiques singulières de minéralisation hydrothermale [12]. Rares, ils sont utilisés comme pigment de valeur après broyage. Le rouge obtenu est vif et opaque, d'une brillance supérieure à la meilleure des ocres rouges. Il est présent sur les palettes jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle, et son usage remonte jusqu'au néolithique autour du globe [9], [12]. Le gisement d'Almadén (étymologiquement « la mine ») fermé définitivement en 2000, fut la principale source du minéral au 4<sup>ème</sup> siècle avant J.C. dans cette partie du monde. Il a été retrouvé par exemple dans les fresques à Pompéi où il est bien conservé par les cendres, symbolisant la richesse car c'était l'un des matériaux les plus prestigieux, ainsi qu'à Persépolis et Pasargades sur des bâtiments datant du 6<sup>ème</sup> siècle avant J.C. Cette présence répandue dans le pourtour méditerranéen antique indique un commerce de ce pigment, qui a perduré comme le montrent les enluminures rouges des manuscrits européens des 10-11<sup>èmes</sup> siècles. Similairement le cinabre est localement abondant dans certaines régions de Chine, probables sources des occurrences identifiées en Asie de l'Est, depuis le néolithique [12].

Le pigment ancien peut aussi bien être d'origine synthétique, on parle alors de « *vermillon* ». Le procédé de synthèse consiste à chauffer du mercure et du soufre, ce qui forme un produit identique au minéral naturel, rendant leur distinction difficile autrement que par la présence d'impuretés naturelles ou la signature isotopique [7], [24]. Cette synthèse n'a probablement pas été motivée uniquement par la recherche d'un analogue plus accessible que le cinabre naturel, le mercure natif étant presque aussi rare, donc le vermillon était aussi un pigment prestigieux objet d'un commerce d'importance mondiale [12]. En revanche, la combinaison du soufre (minéral jaune vif) et du mercure (métal brillant liquide dont la masse approche celle de l'or) a une place importante en alchimie en Europe comme en Asie. On peut concevoir pourquoi il a été supposé que l'or en serait le produit. Par ailleurs, le cinabre est mentionné dans des écrits en rapport avec le concept de pierre philosophale [7]. Les tentatives infructueuses associées ont toutefois probablement pour la première fois mis en lumière le concept de la conservation de la matière et la réversibilité des réactions chimiques : le vermillon est formé en chauffant du mercure et du soufre, et le vermillon chauffé redonne ces mêmes éléments [25]. Retracer l'origine de cette synthèse est donc difficile, d'autant que les traces documentées à ce sujet utilisent des termes ambigus. Une hypothèse place son origine en Chine,

2000 ans avant que les Romains ne l'appliquent. L'alchimiste perse du 8<sup>ème</sup> siècle Jabir ibn Hayyan semble avoir apporté cette connaissance en Europe, mais elle pourrait avoir été rapportée au 12<sup>ème</sup> siècle par voie commerciale [7], [12], [25]. Il est toutefois certain que ce procédé était déjà utilisé à l'époque de Rembrandt.

En plus de sa qualité ornementale et de son rôle en alchimie, le cinabre a été utilisé dans les cosmétiques et la médecine, malgré sa toxicité, notamment par les civilisations Romaines, Punique et Egyptiennes [12]. Ses propriétés thérapeutiques sont citées par Pline l'ancien, qui interpelait néanmoins sur sa nature de poison. Il fut quand même utilisé dans divers remèdes jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle.

Bien que le pigment soit peu réactif avec les autres composés, en particulier le blanc de plomb, le cinabre a tendance à noircir dans certaines conditions encore mal cernées. Ce phénomène est pourtant connu depuis l'Antiquité [7] et, en peinture, est responsable d'une dégradation par perte des couleurs rouges. Il a été étudié, notamment par imagerie TOF-SIMS, dont une étude récemment publiée des interactions entre le cinabre et le blanc de plomb dans un environnement riche en chlore par imagerie haute résolution [3], [26], [27]. Le pigment est fréquemment retrouvé en mélange avec d'autres pigments rouges, probablement à cause de son coût et son comportement instable [7]. Identifier le cinabre dans les œuvres d'art peut reposer sur la détection de mercure, mais par analyse TOF-SIMS, il semble que ce pigment ne soit pas toujours détecté [26], [28], [29]. La partie II.5.3.b montre pourtant que l'analyse du pigment en poudre seul donne un spectre de masse riche en ions caractéristiques, et est accompagnée d'une discussion sur les raisons expliquant cette mauvaise détection dans les matériaux anciens.

Table 12 : Pigments cinabre et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Cinabre	Cinabre : HgS	Cinabre (Kremer n°10624) Vermillon de Chine

### II.3.3.c. Les jaunes de plomb, d'étain et d'antimoine

#### II.3.3.c.i. Jaunes de plomb et d'étain (type I et type II)

Le jaune de plomb et d'étain de type I, de formule chimique  $Pb_2SnO_4$ , est un pigment de nuance jaune clair très utilisé dans la peinture à l'huile depuis le Moyen Âge jusqu'à l'aube du 19<sup>ème</sup> siècle. Son usage a été interdit aujourd'hui à cause de sa teneur en plomb. Le jaune de plomb et d'étain de type II, de nature très proche du précédent et de formule chimique  $Pb(Sn,Si)O_3$  est produit en présence de quartz, ce qui forme un composé transparent, qui une fois broyé finement, donne une nuance de jaune plus intense que le type I. Sa transparence en fait un pigment approprié pour les glacis jaunes. Il a probablement été fabriqué depuis très longtemps car c'est un sous-produit des procédés de fabrication des verres de plomb [30].

#### II.3.3.c.ii. Jaune de Naples

Le jaune de Naples contient de l'antimoniate de plomb  $Pb_3(SbO_4)_2$ . C'est un pigment de teinte rougeâtre apparaissant sur les palettes de la Renaissance, bien qu'il ait peut-être été utilisé à Babylone au 16<sup>ème</sup> siècle avant J.C. [9]. Il est formé par chauffage d'un composé au plomb (oxyde ou nitrate) avec un composé à l'antimoine (oxyde, sulfite ou antimoniate de potassium)

[31]. Ce jaune rencontra un enthousiasme particulier à Rome au 17<sup>ème</sup> siècle, où les peintres comme Claude Lorrain puis Nicolas Poussin le mêlaient à des mélanges de terres et de noir d'os pour obtenir des nuances vertes imitant mieux celles de la nature que les verts au cuivre (voir partie II.3.4.a), de couleurs instables et moins subtiles [32]. Les particules sont de l'ordre de quelques microns. Pour pouvoir comparer les spectres de masse de référence avec des spectres issus d'une région d'intérêt dessinée sur quelques fines particules dans un échantillon ancien, il faut assez de statistique, donc un rendement d'ions secondaires suffisant. Une discussion sur les meilleures conditions pour identifier ce type de fines particules en imagerie TOF-SIMS se trouve en partie 5 du Chapitre III.

Table 13 : Jaune de Pb, Sn, Sb et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Jaunes de plomb, étain et antimoine	<b>Pb<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub></b>	Jaune de Pb/Sn I (Kremer n°10100)
	<b>Pb(Sn,Si)O<sub>3</sub></b>	Jaune de Pb/Sn II (Kremer n°10120)
	<b>Pb<sub>3</sub>(SbO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>	Jaune de Naples rougeâtre (Kremer n°43130)

### II.3.3.c.iii. Les jaunes de Bristol

Etant donné que les pigments au plomb présentait une toxicité, ils ont été peu à peu interdits au cours des deux derniers siècles. Des pigments alternatifs sans plomb de couleur jaune pour les remplacer ont été produits. Par exemple, des pigments modernes à base de Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et BiVO<sub>4</sub> appelés jaunes de Bristol sont des jaunes de bismuth modifiés, de propriétés semblables au jaune de Naples. Ces pigments ne sont utilisés que depuis le 20<sup>ème</sup> siècle.

Table 14 : Jaunes de Bristol et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Jaunes de Bristol	<b>Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et BiVO<sub>4</sub></b>	Jaune de Bristol clair (Kremer n°43101)
		Jaune de Bristol médium (Kremer n°43111)
		Jaune de Bristol rougeâtre (Kremer n°43131)

### II.3.3.d. Les oxydes de plomb rouges et jaunes

#### II.3.3.d.i. Le rouge de plomb (minium)

Le minium, ou rouge de plomb, est un oxyde de plomb de formule chimique Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui existe naturellement mais a été synthétisé très tôt en chauffant du blanc de plomb. Sa couleur approche celle du cinabre, il servait donc d'alternative moins chère. Pour ajouter à la confusion, « minium » était utilisé à la fois pour désigner le rouge de plomb et le cinabre. Utilisé également depuis les Grecs anciens comme protection antirouille pour métaux, ce fut son utilisation majoritaire au 20<sup>ème</sup> siècle jusqu'à son interdiction dans les années 1990 [9].

#### II.3.3.d.ii. La litharge

La litharge et le massicot, sont deux polymorphes du monoxyde de plomb de formule PbO, d'apparence respectives rouge et jaune orangée. Ils sont formés par chauffage de plomb ou de blanc de plomb, dans des conditions différentes du minium. Le minium peut aussi se fabriquer par chauffage de monoxyde de plomb [9].

Parfois utilisée comme pigment, son rôle est toutefois largement associé à la préparation des huiles. La litharge est en effet un composé, qui une fois mélangé à une huile siccative, va accélérer la polymérisation du film d'huile (le temps de séchage passant d'une centaine de jours

à quelques jours), tout en modifiant ses propriétés rhéologiques. Une large littérature en expansion est accessible sur la compréhension de la chimie et des propriétés des mélange huile / litharge [33]–[35].

**Table 15 : Rouge et jaune de plomb et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Oxydes de plomb rouge et jaune	Minium $Pb_3O_4$ Litharge $PbO$	Minium (Kremer n°42500) Litharge / Massicot (Kremer n°43010)

### II.3.4 Minéraux bleus et verts

Hormis la terre bleue vivianite évoquée en partie II.3.2.c, qui n'est abondante que localement, les bleus sont rares géologiquement, rendant les matières bleu ou vert vif attractives à l'œil dans le paysage. Les minéraux bleus naturels étaient prisés et associés à la richesse à travers les âges, et en leur qualité de marchandise de luxe, ils s'inscrivent dans l'histoire géopolitique. Leur présence dans une région lointaine de leur origine peut permettre de retracer des liens commerciaux. Des procédés innovants ont parallèlement été développés au cours du temps afin de synthétiser des analogues moins onéreux.

Ils traversent toutes les périodes et contextes : depuis les terres bleues utilisées dans l'art rupestre sud-américain ou du pacifique, en passant par les pigments bleu-vert contenant du cuivre (comme l'azurite et la malachite), par le bleu et vert Egyptien synthétisés depuis 5000 ans, ou le Bleu Han en Chine, par les pigments au cobalt comme le smalt ou le bleu de cobalt synthétique, jusqu'à la célèbre pierre bleue lapis-lazuli et son homologue moderne de synthèse, le bleu outremer. Selon le pigment, la valeur symbolique varie : la présence de lapis lazuli est notamment associée à la royauté ou au divin, contrairement à l'azurite, pourtant rare aussi. Distinguer les pigments bleus est donc important pour l'étude d'objets du patrimoine, ce que l'imagerie TOF-SIMS permet.

En plus des pigments minéraux et de leurs analogues synthétiques, des colorants organiques étaient utilisés, comme l'indigo (voir partie II.3.6.b.ii).

#### II.3.4.a. Les minéraux bleus et verts à base de Cuivre – Sels de Cuivre

Deux pigments minéraux bleu-vert célèbres sont l'azurite et la malachite. Ces deux carbonates de cuivre hydratés sont disponibles naturellement. Ils ont été utilisés dans de nombreux contextes au cours des époques. Ce sont deux matériaux relativement précieux.

##### II.3.4.a.i. L'azurite et la malachite

L'azurite, de couleur bleue à bleu-vert turquoise est un carbonate de cuivre de formule  $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$  naturellement présent en particulier en Europe et en Afrique du Nord. Il existe un analogue synthétique, « vert de gris bleu » ou « verditer », depuis le début de l'époque médiévale, en tout cas au moins depuis le 17<sup>ème</sup> siècle, qui est distinguable par lumière polarisée car il possède des particules de tailles différentes [7], [12]. La malachite, de couleur vert turquoise est géologiquement associée à l'azurite et de propriétés proches, bien que plus abondante que celle-ci. C'est un carbonate de cuivre basique de formule  $Cu_2CO_3(OH)_2$ . La caractérisation par spectroscopies de ces deux pigments est très documentée et la malachite se distingue de l'azurite en lumière polarisée. A la fois pour l'azurite et la malachite, l'étape de

broyage pour obtenir le pigment est cruciale pour ne pas perdre la couleur vive avec un broyage trop fin [12].

Ces deux minéraux se forment après érosion de gisement de cuivre. La malachite broyée forme des particules plutôt grosses, souvent associées avec des particules d'azurite, de chrysocolle ou cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). C'est l'un des plus anciens pigments vert vif connus, et le plus important jusqu'au 18<sup>ème</sup> siècle [36]. Son usage traverse toutes les périodes, avec une importance marquée en art funéraire et cosmétiques égyptiens, notamment comme fard à paupière [9], et en Asie, où il est utilisé en parallèle avec l'azurite et l'atacamite depuis plus d'un millénaire [12]. En peinture, il est fréquent de rencontrer la malachite en mélange avec d'autres pigments, bien que ce pigment soit moins clairement mentionné que l'azurite. En effet, le terme « *chrysocolle* » renvoie à la malachite dans certains écrits médiévaux ou plus anciens, ce qui crée une ambiguïté avec le silicate d'hydroxyde de cuivre chrysocolle  $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . L'analogue chimique de la malachite, appelé parfois « vert de gris vert » a été synthétisé depuis le début de l'époque médiévale, bien qu'il soit moins utilisé et décrit que son équivalent bleu. C'est un carbonate de cuivre basique synthétique, à ne pas confondre avec les pigments à base d'acétates de cuivre, auxquels se réfère communément le terme « vert-de-gris » [7], [36], [37].

La malachite est un pigment stable à la lumière en conditions normales, mais a tendance à jaunir dans l'huile, ce qui la rend plus adaptée à la tempera [36]. L'azurite cependant a tendance à se transformer en malachite et en atacamite, une observation courante notamment sur les fresques [38], [39]. Cela complique l'identification de ce dernier pigment, surtout qu'ils sont fréquemment utilisés en mélange. Pareillement à la malachite, l'azurite peut tourner au vert une fois mélangée à l'huile, mais ce n'est pas systématique. Ces deux pigments ont en tout cas un effet siccatif sur les huiles, dû à la présence de cuivre. Ils peuvent donc être ajoutés dans ce but quand un autre pigment peu siccatif est utilisé [7].

Des traitements inspirés de vieilles recettes européennes et chinoises, comme le processus « Michael Price », peuvent être appliqués à ces pigments [40], [41]. Il s'agit d'un enrobage avec des protéines, colles ou savons, afin d'inactiver la réactivité de la surface des particules [11], [42]. Cela modère notamment l'instabilité du pigment, permettant de conserver la couleur bleue. Des études attestent la présence de protéines dans des pigments historiques au cuivre [37], ce qui justifie d'utiliser des pigments de références traités ainsi. La nuance dépend de la taille de ces particules et de la pureté, les plus grosses étant les plus précieuses car de couleur plus profonde.

#### II.3.4.a.ii. Vert-de-gris

Le terme « vert-de-gris » englobe une famille de pigments synthétiques, sans compter les ambiguïtés de terminologies avec les analogues synthétiques de la malachite et l'azurite et le produit de corrosion métallique vert qu'on peut observer sur les objets en bronze, cuivre et zinc. Les pigments qui nous concernent dans ce paragraphe peuvent se définir comme des variantes d'acétate de cuivre de nuance verte à bleu-vert [7]. Une formule chimique peut s'écrire  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [43].

La synthèse de vert-de-gris est visiblement antérieure à l'Antiquité, car ce pigment est cité dans divers textes anciens. Il est formé par l'action de l'acide acétique sur le cuivre dans un récipient clos pour que le mélange fermente, donc il a particulièrement été produit dans des régions viticoles, en utilisant du vinaigre ou du marc de raisin [7]. Ce pigment a d'ailleurs l'odeur caractéristique du vinaigre lorsqu'il est mélangé à un liant.

Traditionnellement et dans les écrits anciens, les vert-de-gris sont considérés comme instables et des mises en gardes sont formulées pour leur utilisation, car ils réagissent avec le liant pour former des savons et divers sels de cuivre avec d'autres pigments, ce qui rend l'identification de vert-de-gris généralement ambiguë et pousse à essayer de mieux comprendre les phénomènes de dégradation impliquant les pigments au cuivre [7], [44]. Ces produits de dégradation induisent une teinte marron souvent observée dans le cas de glacis. Un exemple de ce phénomène est évoqué en Chapitre V.

#### II.3.4.a.iii. *Autres sels de cuivre*

Il existe de nombreux autres sels de cuivre formés par minéralisation des minerais ou synthétisés par corrosion des surfaces métalliques de cuivre ou de bronze, déjà au 10<sup>ème</sup> siècle, par exemple en présence de sel (NaCl) et de vinaigre. Ces versions synthétiques sont généralement qualifiées de « sels verts » dans les écrits anciens [12]. Ce sont principalement des composés polymorphes de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  comme l'atacamite, botallackite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , et paratacamite  $\text{Cu}_3(\text{Cu,Zn})(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ . Ces minéraux plus inhabituels sont régulièrement identifiés comme pigments dans différents contextes comme en peinture européenne médiévale et de la Renaissance, dans des grottes et des peintures murales comme le plafond d'un pavillon de la Cité Interdite en Chine, bien qu'ils soient parfois mélangés avec de la malachite dont ils sont des produits de dégradation [12], [13], [45]. L'atacamite en particulier a été identifié comme pigment dans des peintures rupestres du désert d'Atacama au Chili, d'où le minéral tient son nom [46].

Table 16 : Bleus et verts au cuivre et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Minéraux au cuivre bleus et verts	Azurite : $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Minium (Kremer n°42500)
	Malachite : $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Malachite naturel (Kremer n°10300) Malachite naturel extra fine (Kremer n°10310)
	Vert-de-gris : $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vert-de-gris synthétique (Kremer n°44450)
	Atacamite : $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Atacamite standard (Kremer n°103900)

#### II.3.4.b. *Pigments bleu-vert et violets synthétiques – Egypte ancienne et Chine*

Le Bleu Egyptien est un pigment synthétique bleu principalement retrouvé en Afrique du Nord, Europe et Moyen Orient. La stabilité de sa couleur est excellente, ce qui explique qu'il ait un aspect si remarquable encore aujourd'hui [9].

C'est l'analogue de la cuprorivaite naturelle ( $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$  ou  $\text{CaOCuO}(\text{SiO}_2)_4$ ), qui n'est pas reconnu comme pigment. La synthèse du bleu égyptien est réalisée par chauffage d'oxydes de Cu, voire de malachite, ou de bronze (950-1000°C) dans un récipient en argile en présence de sable siliceux (ou diatomite), de  $\text{CaCO}_3$  et de soude (ou potasse). Le verre obtenu est broyé et des étapes de lavages permettaient d'améliorer l'intensité en augmentant la pureté du matériau.

Les débuts de fabrication de ce pigment sont estimés vers 3000 avant J.C., et les preuves d'un commerce du pigment remontant à 1300 avant J.C. sont fournies par la présence de galettes dans une épave (Uluburun) [8], [9], [12].

De fait, la production s'est étendue géographiquement en Méditerranée, et il est possible que les occurrences dans les fresques Romaines proviennent de fabriques plus locales. Ce bleu a été utilisé à travers toute la peinture Romaine, puis durant la période médiévale jusqu'à 9<sup>ème</sup> siècle. Bien que son usage ait baissé, il reste encore synthétisé au 20<sup>ème</sup> [8], [12].

Des ajustements du protocole de fabrication du verre sont vraisemblablement à l'origine des pigments appelés « Vert Egyptien » (Ca,Cu)<sub>3</sub>(SiO<sub>3</sub>). En Chine, des pigments analogues, appelés Bleu Han et Violet Han, respectivement BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub> et BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ont été développés indépendamment selon des procédés proches [12].

Table 17 : Bleu-vert-violet de synthèse et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Pigments synthétiques bleu-vert et violet	Silicate de Ca et de Cu, « cuprorivaite » : <b>CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub></b>	Bleu égyptien (Kremer n°10060)
	<b>BaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub></b>	Bleu Han (Kremer n°10071-72)
	<b>BaCuSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub></b>	Violet Han (Kremer n°10074-75)

#### II.3.4.c. Lapis Lazuli et bleu outremer

Le lapis-lazuli est une fameuse pierre bleu sombre semi-précieuse et rare se trouvant sous forme d'inclusions dans les marbres de type calcite et dolomite. Le minéral majoritaire est l'aluminosilicate de soufre lazurite (Na<sub>6</sub>Ca<sub>2</sub>(AlSiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>,S,S<sub>2</sub>,S<sub>3</sub>,Cl,OH)<sub>2</sub>), associé à de nombreux autres minéraux, ce qui complique son extraction. Ces minéraux, par exemple la sodalite bleue Na<sub>4</sub>(Al<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>)Cl ou la pyrite jaune FeS<sub>2</sub>, se retrouvent sous forme d'impuretés dans le pigment, ce qui donne accès à des informations sur son origine géologique [12]. Il existe une forme synthétique de ce minéral depuis le 19<sup>ème</sup> siècle et on parle de pigment « outremer » aussi bien pour les formes naturelle et synthétique [5]. Beaucoup de confusion entoure les termes « lazurite » et « outremer », car ils font référence aux applications décoratives de la pierre, qui semblent avoir été le premier usage en Asie, mais aussi au pigment extrait [7], [12].

Pendant l'Antiquité, la seule source répertoriée de lapis-lazuli était la mine de Sar-e-Sang en Afghanistan actuel. De nombreuses occurrences ont été identifiées en Grèce à l'âge de Bronze, puis à proximité des mines en Afghanistan et le long de la Route de la Soie jusqu'en Chine et en Inde [7], [12]. Le marchand vénitien Marco Polo (13<sup>ème</sup> siècle) mentionne son passage dans les mines lors de son voyage en Chine et décrit l'extraction d'un pigment bleu. Son arrivée en Europe au Moyen-Age se fit d'ailleurs par le biais du commerce passant par Venise, autour du 10<sup>ème</sup> siècle. C'était en effet le port principal pour les marchandises importées de l'Est. Cela peut expliquer la surreprésentation de l'outremer comme pigment bleu en peinture italienne face à l'azurite, au contraire majoritairement utilisée en Europe du Nord. Ces deux pigments bleus sont les plus utilisés au Moyen-Age et à la Renaissance [7], [9]. Les plus anciennes identifications de lapis-lazuli en Europe concernent des enluminures (9<sup>ème</sup> – 12<sup>ème</sup> siècles) [12].

D'après les caractéristiques du fournisseur Kremer Pigmente, le pigment outremer analysé dans ce travail est fait à base de Lapis Lazuli provenant du Chili. Ce dernier possède une nuance plus rouge que la pierre issue d'Afghanistan et est plus riche en chlore [47]. Le pigment est préparé à partir de la pierre par broyage, tamisage et lavages, selon une technique vieille du 6<sup>ème</sup> siècle. A cette étape, la poudre obtenue est bleu-gris et possède des particules bleues irrégulières, contenant des quantités variables d'impuretés cristallines, majoritairement incolores. Du pigment de ce niveau de qualité a été identifié dans des manuscrits Byzantins de la seconde moitié du premier millénaire [7]. La méthode de production du pigment a été optimisée au fil des siècles, comme celle décrite par Cennino Cennini au 15<sup>ème</sup> siècle [11]. Plutôt que d'utiliser la poudre bleu-grise telle quelle, elle subit des étapes d'extractions supplémentaires utilisant de la cire, des huiles et des résines et un bain de cendre de bois. Cela permet d'extraire la lazurite de la matrice calcite et de piéger les impuretés. La qualité obtenue décroît avec le nombre d'extraction consécutives effectuées : le meilleur pigment, appelé « Fra Angelico Blue » est le premier extrait, car les particules sont plus grosses donc plus sombres [7], [48], tandis que le dernier extrait appelé « cendre d'outremer » est riche en particules incolores. Bien que moins onéreux, ce pigment pale et transparent reste prisé pour effectuer des glacis, car mélangé seul à l'huile la peinture apparaît transparente. Dans le cas d'une peinture a tempera, la couleur bleue est conservée [7]. De façon générale, la rareté de la matière première et la complexité de la préparation ont fait que l'outremer a longtemps été plus cher que l'or [9]. Au début du 19<sup>ème</sup> siècle le gouvernement français est à l'origine d'un concours pour synthétiser un analogue abordable. Jean-Baptiste Guimet développe en 1828 l'« outremer français » chimiquement identique au pigment naturel, bien que ce dernier soit relativement reconnaissable de la version synthétique par microscopie optique, grâce à la forme distinctive des particules [7], [9].

La cartographie par imagerie TOF-SIMS d'une couche contenant un pigment outremer peut donc informer sur l'origine synthétique ou naturelle, et, dans ce dernier cas, sur la qualité *via* la composition chimique des impuretés, voire sur l'origine géographique [47]. C'est toutefois un pigment qui est peu sujet à des dégradations, malgré sa fréquente association avec le blanc de plomb et le nombre de fonctions chimiques présentes dans la lazurite. En particulier, la formation de sulfure de plomb n'a jamais été observée. Il existe cependant une possible décoloration liée aux acides libres dans les huiles, un phénomène décrit comme « *ultramarine disease* » [7].

**Table 18 : Lapis Lazuli / outremer et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Outremer	Lazurite :	Lapis-lazuli du Chili (Kremer n°1056038)
	$[Na_6Ca_2(AlSiO_4)_6]$	Lapis clair (Kremer n°10562)
	$(SO_4, S, S_2, S_3, Cl, OH)_2$	Bleu outremer extra foncé (Kremer n°45000)

#### II.3.4.d. Les bleus et verts à base de cobalt

##### II.3.4.d.i. Le Smalt

Le smalt est le plus ancien des pigments synthétiques au cobalt. La composition chimique de ce pigment bleu est un silicate de cobalt et de potassium. C'est un verre broyé dont la couleur vient des oxydes de cobalt. Il apparaît sur les palettes du 16<sup>ème</sup> au 18<sup>ème</sup> siècles comme

alternative plus accessible au lapis et à l'azurite, à la fois en prix et en quantité [7]. Il est fabriqué par chauffage de quartz, en présence de carbonate de potassium et de chlorure de cobalt. Il est difficile de savoir s'il a été produit avant cette époque, car l'usage d'oxyde de cobalt pour colorer le verre semble probablement connu depuis longtemps [7], [9]. Ce pigment possède un fort pouvoir siccatif. L'un de ses désavantages est sa tendance à tenir et tourner au gris dans les peintures à l'huile avec le temps, et l'interaction entre le pigment et les fonctions chimiques présentent dans le film d'huile polymérisé est au cœur de plusieurs travaux en spectrométrie de masse, y compris en TOF-SIMS [49], [50]. Des traces de nickel et d'arsenic sont parfois observées dans le smalt [7]. Une colocalisation des ions cobalt, nickel et arsenic sur une surface peut donc servir d'indicateur de sa présence.

#### II.3.4.d.ii. Le bleu et le vert de cobalt

A l'aube du 19<sup>ème</sup> siècle, Thénard développe le bleu de Cobalt en chauffant un mélange de sels de cobalt et d'alumine, s'inspirant des bleus utilisés en porcelaine, issus des travaux de Leithner en 1775. Ce pigment bleu intense tendant vers celui de l'azurite a pour but de remplacer le bleu outremer trop coûteux, précédant la synthèse de ce dernier. Il a été apprécié car il est compatible avec tous les liants, possède des propriétés siccatives et est stable [9], [51]. Le Vert de Cobalt a été développé par le chimiste Suédois Rinmann en 1780, par chauffage d'un mélange d'oxydes de cobalt et de zinc avec un carbonate alcalin [9].

**Table 19 : Bleu et vert de cobalt et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Bleu et vert de cobalt	$\text{CoOKSi}$ $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ $\text{Co}_2\text{O}_4\text{Ti}$ $(\text{Co,Ni,Zn})_2(\text{Ti,Al})\text{O}_4$	Smalt standard (Kremer n°10000) Bleu de Cobalt foncé (Kremer n°45700) Vert de Cobalt (Kremer n°44100) Vert de Cobalt bleuâtre A (Kremer n°44151)

#### II.3.5 Les pigments blancs

Les pigments blancs à base de calcium, comme les craies et le gypse, ont déjà été décrits avec les terres (II.3.2.d) car leur composition est similaire avec ces dernières. Les paragraphes suivants concernent un pigment quasiment invariablement retrouvé dans les peintures jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle, le blanc de plomb, et ceux qui l'ont remplacé respectivement au 19<sup>ème</sup> puis 20<sup>ème</sup> siècle.

##### II.3.5.a. *Le blanc de plomb*

Le blanc de plomb est probablement le plus commun des pigments minéraux blancs dans l'histoire. C'est un carbonate de plomb basique synthétique ( $2\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ), d'un blanc particulièrement apprécié pour son ton chaud, qualifié parfois de « meilleur blanc ». La cérusite, carbonate de plomb de formule  $\text{PbCO}_3$  présent dans la nature, est aussi détecté dans le blanc de plomb, plus probablement comme une phase formée lors du procédé de fabrication qu'un ajout volontaire [7]. Le terme « céruse », à ne pas confondre, désigne plutôt le carbonate basique, qui existe lui aussi naturellement sous le nom d'hydrocérusite, bien que son usage comme pigment naturel soit improbable. C'est en effet un minéral rare et sa synthèse est décrite aussi loin que remonte son usage. Le blanc de plomb est généralement un mélange de cérusite et d'hydrocérusite, et le ratio entre les deux dépend du procédé de fabrication du pigment [52]. Il est donc intéressant de différencier ces deux carbonates.

Le blanc de plomb est synthétisé par empilement de lamelles de plomb enroulées dans des pots poreux au-dessus de deux compartiments contenant du vinaigre et une matière en fermentation (fumier, marc de raisin, ... apportant la chaleur nécessaire pour catalyser et qui sert de source de CO<sub>2</sub>). Après quelques jours de fermentation, la température augmentée permet aux vapeurs d'acide acétique de réagir avec la surface du métal pour former de l'acétate de plomb qui, sous l'action du CO<sub>2</sub> et du dioxygène de l'air, se transforme en carbonate de plomb basique. Le pigment est peu à peu récupéré en grattant la surface du plomb restant qui continue à se transformer [7], [53], [54]. Ce procédé, avec quelques améliorations, est resté globalement le même au fil des siècles, bien qu'il soit souvent désigné par l'appellation « Dutch process ». On retrace l'origine de sa fabrication simultanément en Grèce Antique et en Chine [7], [9]. Il est ensuite resté le pigment blanc le plus utilisé jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle. Il servait aussi de cosmétique, en particulier comme fond de teint depuis l'Antiquité, bien que sa toxicité soit connue. C'est à partir du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle que son usage a été peu à peu proscrit pour cette raison.

En plus de sa couleur, ce pigment a été très apprécié pour ses propriétés siccatives. L'interaction du blanc de plomb avec huile, en particulier la formation de savons, implique une peinture qui sèche vite et un film résistant [9], bien que les savons de plomb soient eux-mêmes au cœur d'une problématique de dégradation des films picturaux comme mentionné en partie I.1.3.c. Une autre problématique souvent évoquée au sujet de ce pigment concerne la présence de chlorures de plomb, ou de chlore en général, dont l'origine pourrait être l'eau de mer ajouté à l'huile de certaines recettes ou le fumier [7], [47], [55], [56].

Inclure dans la base de données à la fois différents blancs de plomb et de la cérusite pure a donc semblé être important pour évaluer ce que l'analyse TOF-SIMS peut apporter à ces questions (Table 20).

**Table 20 : Blancs de plomb et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Blanc de plomb	<b>2Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub> (?)</b>	Blanc de Kremser (Kremer n°46000)
	<b>2Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub></b>	Flake white (10µ) <i>Masters Pigments</i> (901010)
	<b>PbCO<sub>3</sub></b>	Cérusite <i>Masters Pigments</i> (901010)
	<b>PbCO<sub>3</sub></b>	Cérusite (40µ) <i>Masters Pigments</i> (901010)
	<b>2Pb(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub></b>	Blanc d'Argent (Sennelier PW n°108)

### *II.3.5.b. Quelques substituts au blanc de plomb*

Des pigments blancs ont été développés à partir du moment où le blanc de plomb commençait à être interdit. Toutefois, certains artistes ou artisans recherchaient déjà des alternatives bien avant que la toxicité du plomb soit commercialement reconnue. Le blanc de zinc (ZnO) a été produit pour la première fois par au 19<sup>ème</sup> par Winsor & Newton (1834) en collaboration avec Michael Faraday, et fut ensuite très utilisé [9]. Le blanc de titane (TiO<sub>2</sub>) est un pigment très blanc opaque donc très apprécié. C'est l'analogue du minéral rutile. Il présente une toxicité bien moindre que les pigments blancs à base de plomb. Il commença à être produit au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Une autre alternative est le blanc d'os, fabriqué à partir de cendres broyées d'os ou de coquilles calcinées, ou le sulfate de baryum à partir du 19<sup>ème</sup> siècle également.

**Table 21 : Blancs sans plomb et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	Minéraux colorants majoritaires	Références analysées
Blanc sans plomb	ZnO	Blanc de Zinc (Kremer n°46300)
	TiO <sub>2</sub>	Blanc de Titane (Kremer n°46200)
	BaSO <sub>4</sub>	Sulfate de Baryum synthétique (Kremer n°58700)

### II.3.6 Colorants organiques

L'extraction et le développement de colorants organiques sont associés à la teinture de textiles mais également à la fabrication des pigments laqués, et cela depuis plusieurs siècles. Par exemple, les Egyptiens procédaient déjà à la fixation de colorants végétaux solubles sur de l'argile pour former un pigment insoluble, avant que l'usage devienne de les fixer sur de la craie ou de l'alun [9]. Ce substrat inorganique sur lequel le colorant est précipité est qualifié de mordant.

La détection et l'identification des colorants se positionne à part dans l'étude des matières colorées, car il faut s'intéresser à la matière organique. Pour conclure qu'un colorant est présent on peut se baser sur la couleur observée, la détection du mordant inorganique et la forme de ses particules, mais c'est indirect et cela ne permet pas d'identifier la nature du colorant. L'imagerie TOF-SIMS, en cartographiant simultanément les molécules colorantes et le mordant inorganique, apparaît comme un outil de choix pour les analyser. Des travaux réalisés ont montré que l'ionisation de certaines molécules colorantes est modifiée par l'interaction qu'elles entretiennent avec les particules de mordants [57]. Une discussion plus détaillée à ce sujet se trouve en partie II.5.7.

#### II.3.6.a. Les colorants organiques rouges, oranges et jaunes

##### II.3.6.a.i. Laque de garance

Ce pigment est une laque de couleur rubis, appelé aussi rose de garance. La molécule organique colorante est fixée sur un substrat minéral (de l'alun, de la potasse ou encore de la craie). Le colorant organique immobilisé dans ce cas est extrait de racines de garance. Cette plante possède deux espèces dominantes sur le pourtour méditerranéen : *Rubia tinctorum L.* et *Rubia peregrina L.* (dite sauvage) [58].

D'après le fournisseur Kremer Pigmente, la recette utilisée pour produire leur laque de garance est issue de « *Die Farbstoffe* » de P. Schützenberger (1873). Les racines de garance sont broyées et lavées, puis bouillies dans une solution d'alun (KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O). Le mélange est ensuite filtré, additionné de carbonate de sodium et bouilli à nouveau. Après refroidissement, la mixture est pompée sous haute pression dans des filtres et le pigment est récupéré sur les filtres séchés [59].

Les molécules colorantes ont été isolées en 1835 par les chimistes Robiquet et Colin : il s'agit de l'alizarine C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> et de la purpurine C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. L'alizarine a ensuite été synthétisée en 1868 (Graebe et Libermann), permettant de produire la laque d'alizarine (ou carmin d'alizarine) dont les propriétés surpassent celles de son homologue d'origine naturelle qui a tendance à ternir rapidement [9]. Après quelques décennies, les artistes ont totalement remplacé l'usage de laque de garance par la laque d'alizarine, et la production de garance s'effondra.

### II.3.6.a.ii. La laque de cochenille : le « carmin »

Le pigment laqué appelé carmin est fabriqué à partir de molécules colorantes extraites de petits insectes à carapace, les cochenilles. Il a été utilisé depuis l'Antiquité comme pigment et pour teindre les textiles. Il faut différencier plusieurs types d'insectes : le Kermès (*Kermes vermilio*) trouvé en Europe et en Asie, et la cochenille dite du Mexique (*Dactylopius coccus*) présent en Amériques du Sud et Centrale. Les molécules colorantes extraites des carapaces de ces insectes diffèrent selon l'origine géographique de l'insecte, avec une différence entre les échantillons de laques entre avant et après la découverte de l'Amérique [58]. L'acide carminique (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>) et l'acide kermésique (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>), ainsi que les acides laccaïques sont les colorants majoritaires. La cochenille du Mexique, importée massivement par les Espagnols, semble avoir supplanté l'usage du kermès à partir du 16<sup>ème</sup> siècle. Ces diverses origines et la terminologie voisine impose de clarifier les matériaux considérés dans le cadre de la construction de cette base de données (Table 22).

Table 22 : Les différents insectes utilisés dans la fabrication de laques [6]

	Laque de cochenille	Laque de kermès		Kerria lacca
Usage (Europe)	Après 16 <sup>ème</sup>	Antiquité – déclin après 16 <sup>ème</sup>		Depuis 13 <sup>ème</sup>
Noms usuels	Carmin	Cramoisi / Crimson		Lac dye, shellac
Colour Index	NR 4 no. 75470	NR 3 no. 75460		NR 25
Type d'insecte	<i>Dactylopius coccus</i>	<i>Kermes vermilio</i>	<i>Porphyrophorus polonicus</i>	<i>Laccifer lacca</i>
Origine	Amérique Centrale Amérique du Sud	Europe Proche Orient	Europe de l'Est	Asie du Sud
Acide carminique	•		•	
Acide kermésique		•	•	
Acides laccaïques				•

### II.3.6.b. Les colorants organiques bleus

#### II.3.6.b.i. Bleu de Prusse

Ce pigment bleu foncé, de formule chimique Fe<sup>III</sup><sub>4</sub>[Fe<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, semble avoir été préparé par hasard par le chimiste allemand Diesbach au début du 18<sup>ème</sup> siècle, alors que ce dernier tentait de synthétiser la laque de cochenille à partir d'une potasse contenant à son insu du sang bovin. Le fer complexé par des cyanures provoqua la réaction menant à un précipité bleu. Son existence est rapidement adoptée tout en Europe, où de nombreuses fabriques voient le jour, notamment à Paris [8].

#### II.3.6.b.ii. Indigo

L'indigo est un pigment organique bleu foncé fabriqué à partir d'un colorant végétal. Les plantes concernées sont de l'espèce *Indigofera* (abondante autour du globe, notamment sous les tropiques en Asie et en Amérique) ou dans certains climats plus tempérés *Isatis tinctoria*, c'est-à-dire la guède (appelée aussi pastel des teinturiers). Il a été la source majeure de teinture bleue jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle. Son usage a longtemps été très important en Asie, même si des traces de son utilisation existent en Europe, Afrique et Amérique. Dans la Rome antique, l'indigo était un article de luxe importé d'Asie qui servait non seulement de pigment, mais aussi de remède

et de cosmétique [8]. Le colorant est extrait des feuilles. Il s'agit de l'indigotine ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ). Une synthèse de cette molécule a été développée à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle par von Baeyer et Drewsen. L'alternative synthétique a alors rapidement remplacé la version naturelle.

Une variante de l'indigo est le bleu Maya, où la molécule colorante est précipitée sur une matrice argile. Ce pigment est de couleur turquoise intense et opaque, et fut très utilisé par les civilisations précolombiennes – dont les Mayas [12].

Table 23 : Colorants organiques et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS

	Molécules colorantes	Références analysées
Colorants rouges, oranges, jaunes	$C_{22}H_{20}O_{13}$	Carmin Naccarat (Kremer n°42100) = NR 4 75740
	$C_{14}H_8O_4$ et $C_{14}H_8O_5$	Laque de Garance (Kremer n°372142)
	(A) $C_{26}H_{19}NO_2$ et (D) $C_{16}H_{10}O_7$	Lac Dye (Kremer n°36020) = NR 25
	$C_8H_{14}$ , $C_6N_2H_{12}$ , $C_6N_2O_2H_4$	Irgazine Orange (Kremer n°23178)
	$C_{20}H_{12}N_2O_2$	Rose Quindo (Kremer n°23402)
	$C_8H_{14}$ , $C_6N_2H_{12}$ , $C_6N_2O_2H_4$	Irgazine Rubis (Kremer n°23182)
	$C_{22}H_{20}O_{13}$	Acide carminique (sigma)
	$C_{14}H_8O_5$	Purpurine (sigma)
	$C_{14}H_8O_4$	Alizarine (sigma)
Colorants bleus	$C_{28}H_{14}N_2O_4$	Indigo (36000) Indigo (sigma)

### II.3.7 Préparation des références de pigments en poudre

Les pigments analysés se présentent sous forme d'une poudre finement broyée (quelques dizaines de microns). Pour travailler sous vide – la pression au sein de l'instrument est l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  hPa – et avoir une surface plane, le protocole présenté en Figure 7 a été utilisé. La poudre était déposée sur un bout de scotch double face conducteur (3M) collé sur un morceau d'inox de dimensions adaptées pour être directement placés sur le porte échantillon. La spatule était nettoyée à l'isopropanol après chaque utilisation pour éviter les contaminations croisées entre les références, et la presse était recouverte d'un morceau de papier aluminium neuf à chaque fois pour assurer un contact avec une surface propre lors de l'écrasement de la poudre. Dans certains cas la poudre ne collait pas au scotch et l'échantillon était préparé sous forme de pastilles de surface plane avec une presse (Specac Mini Pellet Press).

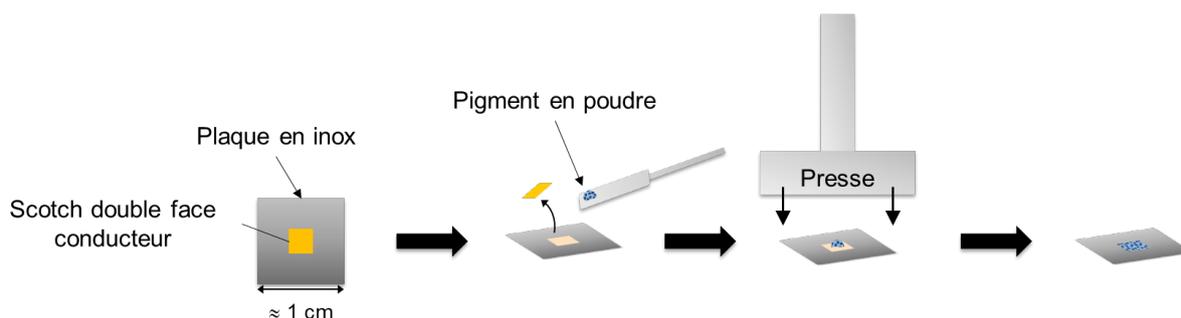


Figure 7 : Schéma décrivant la préparation des échantillons de pigments en poudre pour l'analyse par TOF-SIMS

Certains pigments sont des matériaux demandant des précautions de manipulation et une gestion adaptée du papier aluminium contaminé, en particulier ceux contenant du plomb, du mercure et de l'arsenic. Les échantillons obtenus ont été référencés à l'aide de leur référence fournisseur et conservés dans des boîtes fermées.

## II.4. Matériaux de références analysés : liants, médiums et vernis

Comme développé en partie I.1.3.b. les matières organiques utilisées en peinture peuvent être classées selon leur contenance en protéines, hydrocarbures et graisses. Depuis au moins l'Antiquité, les pigments étaient mélangés avec de la cire, de l'œuf, ou des résines avant usage. L'arrivée de l'huile qui donne des peintures au séchage lent et qui restent malléables contrairement aux mélanges à l'œuf, généra une transformation de la technique européenne vers le 15<sup>ème</sup> siècle. En plus de ces informations chronologiques, les analyses de liant par TOF-SIMS publiées dans la littérature sont autant de données sur lesquelles s'appuyer pour affiner le choix et l'interprétation des spectres de références, et c'est pourquoi il est intéressant de centraliser les travaux réalisés sur les matériaux organiques [60].

Les références à inclure dans la base de données ont été choisies pour rassembler un maximum de ces matériaux, en prenant en compte la variabilité des recettes en fonction de l'époque et de la zone géographique, en s'orientant vers des fournisseurs adaptés à la représentation de compositions anciennes, et en considérant les évolutions chimiques connues lors du séchage pour sélectionner des marqueurs signalant sans ambiguïté l'utilisation d'un matériau donné il y a plusieurs siècles.

### II.4.1 Les huiles

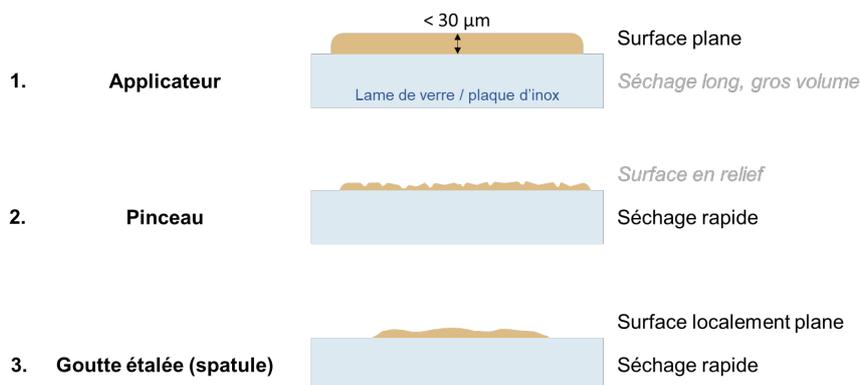
#### II.4.1.a. Préparation des références d'huiles

Les huiles utilisées en peinture sont des huiles végétales ayant des propriétés siccatives, c'est-à-dire qu'elles sèchent au contact de l'air. Les huiles analysées sont majoritairement composées de triglycérides, un glycérol estérifié par trois acides gras, et leur séchage est en fait une réaction de polymérisation oxydative de ces triglycérides par les insaturations présentes sur les chaînes carbonées. Cette réaction transforme le liquide visqueux en un film rigide qui peut piéger les particules de pigment. La réaction se faisant au contact de l'air, la surface d'un film d'huile ne garde plus de marque quand elle est touchée après quelques semaines, mais la polymérisation du film entier est lente et se poursuit pendant plusieurs mois.

Le temps de séchage est une notion importante pour les échantillons d'huiles, car la composition évolue beaucoup au cours des premières semaines au contact de l'air, puis des premiers mois. Il est impossible d'analyser un film d'huile avant que ce dernier soit assez rigide, car la surface bougera lors de l'application de la tension d'extraction, ce qui est peu souhaitable pour l'instrument et empêche toute mesure de temps de vol. En fonction de la surface de l'échantillon, entre une à trois semaines étaient nécessaires pour des huiles pures, alors qu'une cinquantaine d'heures pouvait suffire pour des huiles additionnées d'un siccatif au plomb (PbO).

Pour préparer des films d'huiles compatibles avec des analyses par imagerie TOF-SIMS, il faut de plus s'assurer de leur planéité et minimiser les sources de contaminations. Un pinceau ou un applicateur permettent de former des films d'épaisseur donnée, mais l'utilisation d'un pinceau va créer un relief qui, à l'échelle du micron, n'est pas négligeable, et l'applicateur impose une épaisseur minimale de 30 microns, ce qui augmente le temps de séchage de l'échantillon puis rend difficile la mise sous vide de l'échantillon. Déposer une goutte ensuite étalée à l'aide d'une spatule propre en inox, sur une lame de verre par exemple, donne un

échantillon plus fin et de surface lisse, bien que moins plan qu'un film fait à l'applicateur. Il reste possible d'analyser des zones dans des conditions adéquates pour la mesure du temps de vol des ions émis. Le dépôt de goutte à la spatule en inox a donc été généralement préféré (Figure 8). La surface finale du film permet de pouvoir répéter des analyses du même film au fil du temps, et toujours sur une surface intacte. C'est important si l'on cherche à suivre la composition en fonction du temps, car le séchage de l'huile commence par la surface, donc une zone déjà analysée aura une cinétique de séchage modifiée.



**Figure 8 : Schéma en coupe des différents aspects de la surface selon le mode d'application de l'huile**

Dans ce travail, les films étudiés ont été analysés à plusieurs âges, couvrant la gamme de 2 semaines à plus de 24 mois. Cela a permis d'évaluer les capacités de l'imagerie TOF-SIMS, notamment en double faisceau, pour étudier la composition et la structure d'une huile siccative pendant les premiers temps de son séchage. L'analyse de films artificiellement vieilliss, ou d'âge réel avancé, et la caractérisation des huiles sèches est un sujet de recherche qui fait aujourd'hui l'objet d'une littérature fournie. Dans cette thèse les huiles sont identifiées par la détection des fragments de glycérides et des proportions relatives d'acides gras saturés restant après vieillissement. L'apport du TOF-SIMS est cependant une perspective intéressante pour l'analyse de films vieilliss, car cela permettrait d'accéder à des informations sur la composition et la structure interne qui pourrait aider à comparer l'effet de différents traitements de vieillissement, ou d'interactions [61], [62].

Une question supplémentaire se pose concernant les échantillons contenant des matières grasses. Comme décrit dans la littérature, une diffusion relative des différents lipides vers la surface, fonction de leur température de fusion, peut se faire lors de la mise sous vide dans l'instrument à température ambiante [63], [64]. Cela pourrait signifier que, dans un échantillon, des composés migrent à la surface par rapport à d'autres dans la chambre d'analyse sans que cela ne soit lié à la composition où la structure initiale. L'analyse de coupes stratigraphiques, de composition invariable en profondeur, serait peu impactée. En revanche, l'analyse de films d'huiles pourrait l'être lors du séchage car la composition en profondeur est évolutive. En particulier, la proportion relative des acides gras saturés par rapport aux insaturés en fonction de la profondeur permet de suivre l'évolution de la polymérisation de l'huile. Celle-ci s'amorce en surface et consomme les insaturés, laissant une proportion relative de saturés plus importante.

Table 24 : Liste des acides gras majoritaires dans les huiles siccatives, nombre d'insaturation et température de fusion

Acide gras	Insaturation	Température de fusion (°C)
Palmitique (C16:0)	0	62,9
Stéarique (C18:0)	0	69,3
Oléique (C18:1)	1	13,4
Linoléique (C18:2)	2	-5
Linoléique (C18:3)	3	-11

Or, parmi les acides gras majoritaires dans les triglycérides des huiles siccatives, les acides palmitiques et stéariques ont des températures de fusion de l'ordre de 60-70°C, tandis que les acides insaturés changent de phase sous 15 degrés (Table 24).

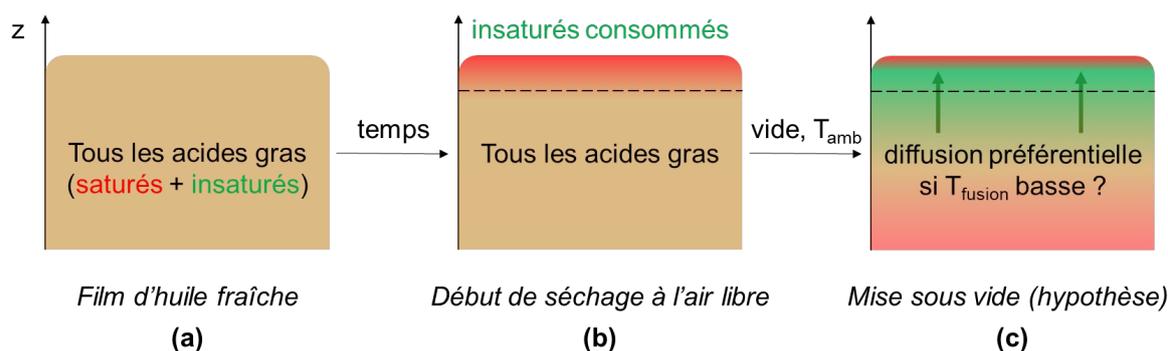


Figure 9 : Schéma en coupe d'une surface d'huile fraîche (a) ; en début de séchage (b) ; et après mise sous vide si une migration différentielle se produisait (c). Une proportion importante d'acides gras saturés est indiquée en rouge, celle des acides gras insaturés en vert, et la composition initiale de l'huile (avant séchage) en marron clair.

On peut donc craindre une migration différentielle des acides gras (insaturés) vers la surface par l'action du vide (Figure 9). Cela modifierait le gradient de composition donc il est important d'évaluer si cette diffusion a lieu, avant d'utiliser les profils pour étudier le séchage. Une expérience, détaillée en Chapitre IV, a montré que la variation en composition à la surface d'un film d'huile est liée au séchage et non à une diffusion préférentielle de certains acides gras.

#### II.4.1.b. Les huiles siccatives et les références analysées

Table 25 : Présentation des huiles de noix, de lin et d'œillettes [2]

	Production ancienne	Couleur	Siccativité
Huile de noix	Noix sèches broyées puis pressées	Jaune pale	++
Huile de lin	Graines de lin sèches pressées	Jaune foncé, tendance à jaunir	+++
Huile d'œillette	Graines d'œillette pressées	Blanche	+

Les huiles siccatives majoritairement utilisées en peinture à l'huile sont les huiles de lin, de noix et d'œillettes (pavot noir), dont quelques caractéristiques sont listées en Table 25. Les procédés actuels d'extraction et de cuisson des huiles, y compris celles achetées chez les fournisseurs de matériel pour artiste, sont différents de ce qui existait dans le passé [2], c'est pourquoi des exemples dans la littérature montrent que des efforts ont été faits pour reproduire les procédés de fabrication anciens dans certains travaux [65].

Les huiles analysées dans ce travail sont détaillées dans la Table 26 ci-dessous, avec les traitements (cuisson, ajout de plomb) qui ont pu leur être appliqués. Après préparation des échantillons de références (voir partie II.4.1.a), certains ont été analysés de façon systématique

au cours des deux premiers mois de séchage, puis régulièrement jusqu'à l'âge de 24 mois, pour obtenir des données liées à la modification chimique des premiers moments du séchage en fonction de la présence d'oxyde de plomb et de la cuisson. Des références d'huiles mélangées avec de l'œuf, et divers pigments ont également été analysées. L'influence du plomb sur les spectres de masse a particulièrement été étudiée.

**Table 26 : Procédés d'extraction, traitements et fournisseurs des différents types d'huiles analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

Production / traitement		Fournisseur
Huile de noix	Pression à froid, filtrée	<i>Kremer Pigmente GmbH (n°73550)</i>
Huile de noix	Première pression à froid ... cuite 2h à 150°C <sup>a</sup> ... cuite 2h à 150°C avec PbO <sup>a, b</sup>	<i>Laverdure</i>
Huile de lin	Pression à froid	<i>Kremer Pigmente GmbH (n°73054)</i>
Huile de lin	Première pression à froid ... cuite 2h à 150°C <sup>a</sup> ... cuite 2h à 150°C avec PbO <sup>a, b</sup>	<i>Laverdure (cat. A)</i>
Huile d'œillettes	Première pression à froid	<i>Huilerie Paul Lacroix 86700 Couhé</i>

<sup>a</sup> plusieurs huiles préparées au LAMS entre 2008 et 2017

<sup>b</sup> des huiles cuites avec des pourcentages en masse de PbO de 1%, 5% et 20% ont été analysées

#### II.4.1.c. Différences de composition chimique entre les huiles

Les huiles partagent une composition similaire : des triglycérides formés par estérification du glycérol par les acides gras listés en Table 24 (palmitique, stéarique, oléique, linoléique, linoléinique). Comme la proportion relative de ces derniers dans les triglycérides va dépendre de la nature de l'huile, puis de son état (séchage, dégradation), l'analyse de références d'âge jeune par imagerie TOF-SIMS donne un aperçu de l'apport des données spectrales pour remonter à cette proportion. Les rapports d'intensité entre les acides palmitique (P) C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> et stéarique (S) C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> d'une part, et oléique (O) C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> et stéarique d'autre part, seront particulièrement discutés.

### II.4.2 Colles

#### II.4.2.a. Détection des colles par imagerie TOF-SIMS

Les colles sont des matières riches en protéines, d'origine animale ou végétale, qui possèdent des propriétés adhésives après séchage. Il existe des matières premières et recettes variées, mais en peinture ce sont surtout les colles animales à base de gélatine et de caséine qui vont être rencontrées [2]. Or les protéines intactes ne sont pas observables en TOF-SIMS et on n'a accès qu'aux fragments des acides aminés constitutifs pour remonter à une hypothèse de protéine [66]–[68]. Grâce à des rapports d'intensités entre certains fragments spécifiques (comme ceux à  $m/z$  86,06 et  $m/z$  86,10, respectivement C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO<sup>+</sup> fragment d'hydroxyproline et C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sup>+</sup> de leucine ou isoleucine) on peut parfois émettre une hypothèse sur l'espèce animale dont la peau a été utilisée [47].

#### II.4.2.b. Préparation des références de colles

Les colles analysées dans ce travail sont issues du fabricant Kremer Pigmente. Les échantillons ont été préparés en s'appuyant sur les indications des recettes traditionnelles

communes, la documentation du fournisseur et des informations données à l'oral [2], [11]. La proportion de solide à tremper dans l'eau est environ 5 – 10 mg par 100 µL d'eau. Les colles ont trempé environ 4 heures à température ambiante avant que les mélanges ne soient chauffés au bain-marie (45°C) pendant 30 minutes. Une petite quantité de chaque colle a ensuite été appliquée à chaud sur une plaque en inox pour pouvoir être analysée. Le temps de séchage avant l'analyse a été de 3 jours. La Table 27 décrit les masses utilisées lors de la préparation. Des spectres de référence et ions caractéristiques additionnels issus d'anciens travaux impliquant le laboratoire ont également été ajoutés à la base de donnée [47], [68].

**Table 27 : Références de colles analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

Colle	Réf. Kremer	Masse pesée	Volume H <sub>2</sub> O
Colle d'esturgeon	63110	15 mg	100 µl
Gélatine	63045	9 mg	100 µl
Gomme arabique	63330	10 mg	100 µl
Colle de cartilages	63020	22 mg	100 µl
Albumine	63250	8 mg	100 µl
Colle de parchemin	63035	7 mg	100 µl
Colle d'os	63000	280 mg	500 µl

Lors de la mise sous vide des dépôts effectués, certains ont subi un craquèlement, probablement lié à des restes d'eau dans le mélange.

## II.4.3 Œufs

### II.4.3.a. L'œuf en peinture

L'utilisation d'œuf en peinture couvre plusieurs rôles. Le jaune d'œuf est un liant commun, utilisé dans la technique *a tempera*, majoritaire de l'Antiquité au Moyen-Âge. À partir du 15<sup>ème</sup> siècle, la peinture à base d'huile en plein essor qui permet des effets remarquables de transparence s'est graduellement mêlée à la technique de la *tempera* à l'œuf, jusqu'à la remplacer. L'œuf a donc pu être utilisé seul ou en mélange avec l'huile, en particulier en émulsion dans le cas d'une technique débattue appelée « *tempera grassa* », discutée en partie II.4.4. L'analyse de la *Transfiguration du Christ* de Giovanni Bellini, détaillée en Chapitre V, illustre cette technique mixte et ce que l'imagerie TOF-SIMS peut apporter comme éclairage sur la question.

Ce n'est pas seulement le jaune d'œuf qui peut être utilisé comme liant, mais l'œuf entier battu, en particulier avec de la sève de figue, comme reporté par Cennino Cennini (chapitre 90) et plus récemment en Angleterre au 18<sup>ème</sup> siècle [11], [69]. Enfin, le blanc d'œuf peut jouer un rôle de vernis temporaire protecteur, lié à sa capacité à piéger l'oxygène retardant le séchage de la surface de la peinture [70]. L'analyse de l'*Ecce Homo* de Titien, également détaillée en Chapitre V, fait apparaître une couche de quelques microns qui pourrait être un résidu de ce type vernis.

### II.4.3.b. Différence de composition chimique entre le jaune et le blanc d'œuf

La distinction entre les colles, le jaune et le blanc d'œuf, est donc un défi analytique pour mieux identifier les matériaux organiques dans les œuvres peintes. C'est pourquoi l'analyse par spectrométrie de masse des acides aminés retrouvés dans les couches picturales contenant de

l'œuf représente une littérature importante, qui s'appuie en particulier sur la chromatographie (en phase liquide ou gazeuse) [71]–[77] et la technique MALDI-TOF [78]–[82], avec plus récemment des travaux en TOF-SIMS [18], [29], [67], [83]. Il apparaît que les fragments d'acides aminés détectés en TOF-SIMS les plus spécifiques des protéines d'œuf (jaune et blanc), après vieillissement, sont ceux de la leucine, parfois de la tyrosine [29], [83].

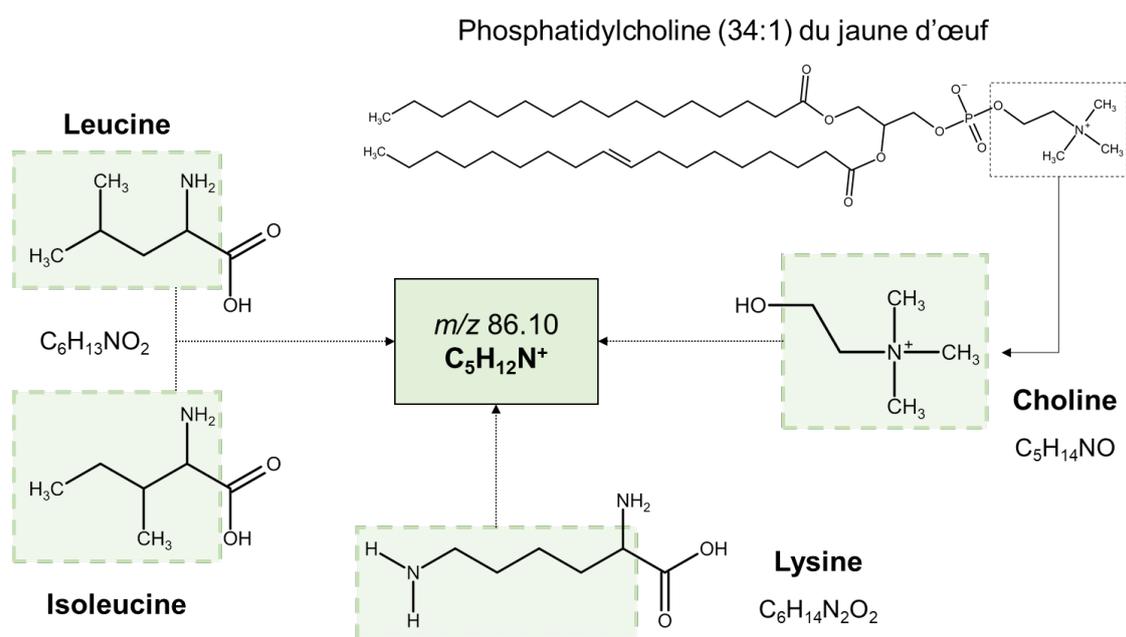


Figure 10 : Origines possibles de l'ion à  $m/z$  86.10 ( $C_5H_{12}N^+$ ), les encadrés verts indiquent la position du fragment dans les acides aminés leucine et isoleucine, l'acide aminé lysine, et la phosphatidylcholine du jaune d'œuf.

Le blanc d'œuf est une solution aqueuse de protéines, de structures spécifiques et organisées en plusieurs couches (certaines étant agencées en fibres). Le jaune d'œuf contient des triglycérides, du cholestérol et des phospholipides en plus des protéines, contrairement au blanc (bien qu'il y en ait sous forme de traces). Ces molécules sont bien détectées en TOF-SIMS, mais elles se dégradent au fil des siècles et ne produisent plus nécessairement les ions caractéristiques de la molécule entière [18]. Il faut ici signaler que le fragment à  $m/z$  86.10 ( $C_5H_{12}N^+$ ) d'isoleucine ou de leucine mentionné ci-dessus, en plus d'être également un fragment de l'acide aminé lysine ( $C_6H_{14}N_2O_2$ ), est le fragment choline issu de la phosphatidylcholine du jaune d'œuf (Figure 10).

La Table 28 recense les différents acides aminés et certains fragments qui ont été utilisés dans la littérature pour identifier le jaune et/ou le blanc d'œuf des colles [28], [29], [67], [84]. Il existe sept acides aminés qui seraient moins sujets à l'oxydation et aux dégradations au fil du temps d'après les études en GC-MS [83]. Ils sont listés dans la colonne intitulée « Stables ». Comme soulignés dès les premiers travaux sur l'analyse des fragments d'acides aminés en TOF-SIMS, les conclusions qui s'appuient sur l'attribution d'un pic à un acide aminé précis, ou sur les intensités relatives entre les pics, peuvent être influencées par l'environnement de la protéine (comme les pigments) même après application de méthodes d'analyses multivariées [18, p. 425], [85]. Cela encourage à chercher d'autres critères à ajouter à l'étude des fragments d'acides aminés.

Table 28 : Fragments d'acides aminés cités dans la littérature pour identifier le jaune et/ou le blanc d'œuf

Acides aminés constitutifs des protéines de l'œuf et fragments		Jaune	Stables	%Jaune <sup>1</sup>	Blanc	
• acide aminé ou fragment cité dans la littérature ; × acide aminé ou fragment cité comme absent						
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	<b>Glycine</b>	<b>Gly</b>	•	<i>Gly</i>	15%	•
$\text{H}_2\text{NCH}_2^+$	$m/z$ 30,03		•			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	<b>Alanine</b>	<b>Ala</b>	•	<i>Ala</i>	23%	•
$\text{H}_2\text{NCHCH}_3^+$	$m/z$ 44,05		•			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	<b>Sérine</b>	<b>Ser</b>	•			•
$\text{HNCHC}_3\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$	<b>Proline</b>	<b>Pro</b>	•	<i>Pro</i>	11%	••
$\text{HNCHC}_3\text{H}_4^+$	$m/z$ 68,05		•			•
$\text{HNCHC}_3\text{H}_6^+$	$m/z$ 70,07		•			••
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CO}_2\text{H}$	<b>Valine</b>	<b>Val</b>	•	<i>Val</i>	17%	•
$\text{H}_2\text{NCHCHCH}_3\text{CH}_3^+$	$m/z$ 72,08		•			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CHOHCH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	<b>Thréonine</b>	<b>Thr</b>	•			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{SH})\text{CO}_2\text{H}$	<b>Cystéine</b>	<b>Cys</b>	•			•
$\text{HNCHC}_3\text{H}_6\text{OCO}_2\text{H}$	<b>Hydroxyproline</b>	<b>OH-Pro</b>	×	<i>OH-Pro</i>	0%	•
$\text{HNCHC}_3\text{H}_6\text{O}^+$	$m/z$ 86,06		×			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\text{CO}_2\text{H}$	<b>Leucine</b>	<b>Leu</b>	•	<i>Leu</i>	12%	•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	<b>Isoleucine</b>	<b>Ile</b>	•	<i>Ile</i>	22%	•
$^+\text{NC}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	$m/z$ 86,10		•			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	<b>Asparagine</b>	<b>Asn</b>				
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CO}_2\text{H}$	<b>Acide aspartique</b>	<b>Asp</b>	•			•
(fragment cyclique) $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}^+$	$m/z$ 70,03	Asn, Asp	•			•
$\text{HNCHC}_3\text{H}_6^+$	$m/z$ 70,07	Asn	•			••
$\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}^+$	$m/z$ 84,04	Asn				
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$	$m/z$ 84,08	Asn				
$\text{H}_2\text{NCHCH}_2\text{CONH}_2^+$	$m/z$ 87,06	Asn				
$\text{H}_2\text{NCHCH}_2\text{CO}_2\text{H}^+$	$m/z$ 88,04	Asn, Asp				
(fragment cyclique) $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2^+$	$m/z$ 98,02	Asn				
$\text{H}_2\text{NCH}[(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2]\text{CO}_2\text{H}$	<b>Glutamine</b>	<b>Gln</b>				
$\text{H}_2\text{NCH}[(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}]\text{CO}_2\text{H}$	<b>Acide glutamique</b>	<b>Glu</b>	•			•
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$	$m/z$ 84,08	Gln				
$\text{H}_2\text{NCHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}^+$	$m/z$ 102,05	Glu				
$\text{H}_2\text{NCH}[(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3]\text{CO}_2\text{H}$	<b>Lysine</b>	<b>Lys</b>	•			•
$\text{HNCHC}_3\text{H}_4^+$	$m/z$ 68,05					
$\text{HNCHC}_4\text{H}_8^+$	$m/z$ 84,08					
$\text{H}_2\text{NCH}[(\text{CH}_2)_2\text{SCH}_3]\text{CO}_2\text{H}$	<b>Méthionine</b>	<b>Met</b>	•			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)\text{CO}_2\text{H}$	<b>Histidine</b>	<b>His</b>				
(fragment cyclique) $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2^+$	$m/z$ 81,04					
(fragment cyclique) $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2^+$	$m/z$ 82,05					
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$	<b>Phénylalanine</b>	<b>Phe</b>	•			•
$\text{H}_2\text{NCHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5^+$	$m/z$ 120,08					
$\text{H}_2\text{NCH}[(\text{CH}_2)_3\text{NHCNHNH}_2]\text{CO}_2\text{H}$	<b>Arginine</b>	<b>Arg</b>	•			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	<b>Tyrosine</b>	<b>Tyr</b>	×			•
$\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{N})\text{CO}_2\text{H}$	<b>Tryptophane</b>	<b>Trp</b>				

<sup>1</sup>Pourcentages molaires d'après Schilling et al. (1998) dans [83]

Le jaune d'œuf a une composition complexe et hétérogène. Les qualités nutritives du jaune d'œuf, avec une grande proportion d'acides gras insaturés par rapport aux saturés, mais aussi une richesse en minéraux, en protéines et en vitamines, sont également ce qui permet de le différencier des autres matières grasses par analyse TOF-SIMS. En effet, en plus du rapport P/S, qui vaut entre 2,5 et 3,2 pour le jaune d'œuf, le rapport entre l'acide oléique mono-insaturé (O)  $C_{18}H_{34}O_2$  et l'acide stéarique saturé renforce la distinction avec l'huile, car l'acide oléique est l'acide gras majoritaire du jaune d'œuf [86]. Le jaune d'œuf contient également des acides gras à 14 carbones, de l'acide arachidonique ( $C_{20:4}$ ,  $C_{20}H_{32}O_2$ ) et de l'acide docosahexaénoïque ( $C_{22:6}$ ,  $C_{22}H_{32}O_2$ ), ainsi que de l'acide eicosapentaénoïque ( $C_{20:5}$ ,  $C_{20}H_{30}O_2$ ). La composition en acides gras du jaune d'œuf dépend des apports en acides gras de l'alimentation des poules et de son âge, de même que la répartition relative de ces derniers dans les triglycérides et les phospholipides [21]. Cela suggère qu'il est possible de distinguer la distribution des triglycérides et des phospholipides par imagerie TOF-SIMS.

**Table 29 : Répartition des acides gras majoritaire dans l'huile de lin, l'huile de noix, le jaune d'œuf et ses phospholipides**

Acide gras	m/z	Acides gras (produits frais) (%)			
		Huile de lin <sup>a</sup>	Huile de noix <sup>a</sup>	Total <sup>b</sup>	Jaune d'œuf Phospholipides <sup>c</sup>
Palmitique (C16:0)	255	4 – 10	3 – 8	30 - 33	32
Stéarique (C18:0)	283	2 – 8	1 – 2	10 – 11	16
Oléique (C18:1)	281	10 – 24	11 – 18	35 – 47	26
Linoléique (C18:2)	279	12 - 19	69 – 77	9 – 11	13
Linoléique (C18:3)	277	48 – 60	3 – 5	< 1%	

<sup>a</sup> *Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints, Van Den Berg, 2002, p.10*

<sup>b</sup> *Walczak, J. et al. Determination of Omega Fatty Acid Profiles in Egg Yolk by HILIC-LC-MS and GC-MS. Food Anal. Methods 10, 1264–1272 (2017).*

<sup>c</sup> [21]

Les vitamines font partie des composants majeurs de l'œuf, en particulier du jaune, et de nombreux minéraux sont concentrés dans le jaune ou le blanc d'œuf. Enfin, le jaune d'œuf contient naturellement des caroténoïdes, qui agissent comme colorant mais ont aussi des propriétés antioxydantes, comme le  $\beta$ -carotène ( $C_{40}H_{56}$ ), la cryptoxanthine ( $C_{40}H_{56}O$ ), l'astaxanthine ( $C_{40}H_{52}O_4$ ), la lutéine ( $C_{40}H_{56}O_2$ ) et son isomère la zéaxanthine ( $C_{40}H_{56}O_2$ ). La Table 30 recense ces composés avec les protéines majeures et les lipides, en indiquant les répartitions approchées entre le jaune et le blanc d'œuf frais. Ce sont en effet des indices supplémentaires pour distinguer le jaune du blanc auxquels une analyse TOF-SIMS peut accéder simultanément, à condition que ces molécules soient intactes après vieillissement. On peut remarquer en particulier les répartitions relatives du soufre, du phosphore du potassium et du sodium. Les fragments caractéristiques associés aux composés permettant de différencier le jaune du blanc listés ici ont été cherchés dans les spectres des références d'œuf.

Il faut aussi noter que les membranes séparant le blanc d'œuf de la coquille sont de structure proche de la kératine ou du collagène, bien qu'il soit improbable que ces dernières se trouvent dans les peintures, car les recettes de tempera stipulent de retirer la membrane entre le blanc et le jaune [87], [88]. Cette dernière est également composée de protéines. La kératine se retrouve aussi sur la coquille de l'œuf, dont la composition a été décrite dans la partie II.3.2.d.

**Table 30 : Protéines, lipides, vitamines et minéraux présents dans le jaune et le blanc d'œuf frais [21], [89]**

	Jaune		Blanc	
	% œuf	% jaune	% œuf	% blanc
<b>Protéines</b>	≈ 50%	16%	≈ 50%	11%
Phosvitine		Granules		
<i>Ser, phosphoryles, hexose, hexosamine, acide sialique, Fe</i>				
Ovalbumine				54% <sup>a</sup>
<i>Pro, Ser + résidus phosphate, Asn+CH, sulfhydriles (R-SH)</i>				
Ovotransferrine		32% <sup>a</sup>		12% <sup>a</sup>
<i>Site de fixation métal : Cu, Zn ou Al (Fe)</i>				
Ovomucoïde				11% <sup>a</sup>
<i>Asn+ Oligosaccharides, Asn-X-Thr/Ser, riche en Cystine</i>				
Ovomucine				3,5% <sup>a</sup>
<i>Responsable de propriétés gélifiantes du blanc (viscosité)</i>				
Lysozyme				3,4% <sup>a</sup>
<i>Dans blanc, coquille, membrane jaune/blanc, ponts disulfures, complexes avec les granules</i>				
G2 et G3 Globulines				8% <sup>a</sup>
<i>Hexose, hexosamine, acide sialique, Trp</i>				
Ovoinhibitor, Ovoglycoprotéine, Ovomacroglobuline				3% <sup>a</sup>
<i>Ponts disulfures, Arg, Phe, Met, Sucre</i>				
Flavoprotéine				0,8% <sup>a</sup>
<i>Lié à riboflavine (B<sub>2</sub>) dans blanc, riche en Sélénium, hexoses, hexosamines, acide sialique, ponts disulfures, phosphoryles</i>				
Cystatine				0,05% <sup>a</sup>
<i>Disulfures, pas de glucides, phosphorylation sur sérine</i>				
Avidine				0,05% <sup>a</sup>
<i>Lié à biotine, riche en Trp (donc instable vs. oxydation)</i>				
<b>Lipoprotéines</b>	100%	65%	0%	0%
<b>Lipides</b>	100%	32-36%	< 1%	< 0,05%
Triglycérides		66% <sup>b</sup>		
Phospholipides		28-32% <sup>b</sup>		
Phosphatidylcholine (PC)		75% <sup>c</sup>		
Phosphatidylethanolamine (PE)		15% <sup>c</sup>		
Lysophosphatidylcholine		6% <sup>c</sup>		
Lysophosphatidylethanolamine		2% <sup>c</sup>		
Sphingomyéline		2-3% <sup>c</sup>		
Acide lysophosphatidique C <sub>21</sub> H <sub>41</sub> O <sub>7</sub> P				
Cholestérol		4-5%		
Acide arachidonique				
Acide docosaénoïque				
<b>Vitamines</b>	-		-	
(l) C <sub>20</sub> H <sub>28-30</sub> O <sub>1-2</sub> (rétinol, rétinol, trétinoïne) Vitamine A	100%		-	
(l) C <sub>27</sub> H <sub>44</sub> O (cholécalférol) Vitamine D <sub>3</sub>	100%		-	
(l) C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> (α-tocophérol) Vitamine E	100%		-	
(h) C <sub>72</sub> H <sub>100</sub> CoN <sub>18</sub> O <sub>17</sub> P (cobalamine) Vitamine B <sub>12</sub>	85%		15%	
C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (riboflavine) Vitamine B <sub>2</sub>	40-50%		50-60%	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (niacine) Vitamine B <sub>3</sub>	10-20%		80-90%	
(h) C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>5</sub> (acide pantothénique) Vitamine B <sub>5</sub>	90-95%		5-10%	
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (inositol) « Vitamine B <sub>7</sub> »	75%		25%	
(h) C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (biotine) Vitamine B <sub>8</sub>	75%		25%	
(h) C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub> (acide folique) Vitamine B <sub>9</sub>	96%		4%	

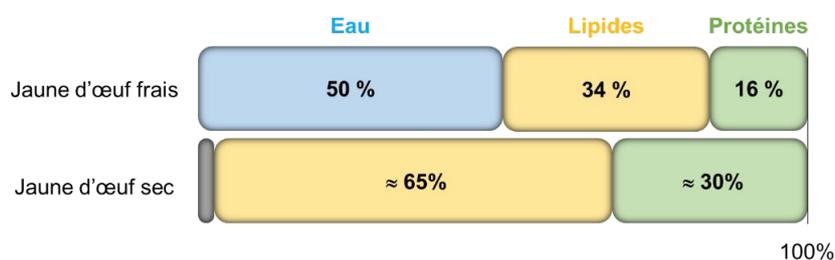
	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> (pyridoxine) Vitamine B <sub>6</sub>	95%		5%	
	(h) C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> OS <sup>+</sup> (thiamine) Vitamine B <sub>1</sub>	95%		5%	
	<b>Minéraux</b>		<b>1%</b>		<b>0,6%</b>
	Na	10%	0,08%	90%	0,16%
	Mg	20%	0,02%	80%	0,01%
	K	20%	0,1-0,4%	80%	0,15%
	Ca	92%	0,1-0,3%	8%	0,02%
	Mn	90%		10%	
	Fe	95%	< 0,01%	5%	< 0,0001%
	Cu	65%		35%	
	Zn	95%		traces	
	Se	60%		40%	
	P*	95%	0,5-0,9%	5%	0,03%
	S	30%	0,02%	70%	0,2%
	Cl	30%		70%	
	I	95%		5%	

\*60% du phosphore dans le jaune d'œuf est situé dans les phospholipides ; %<sup>a</sup> = % des protéines du blanc d'œuf ; %<sup>b</sup> = % des lipides de l'œuf ; %<sup>c</sup> = % des phospholipides de l'œuf ; (l) et (h) indiquent respectivement les vitamines liposolubles et hydrosolubles pour estimer dans quelle partie du jaune d'œuf elles pourront être détectées.

La façon dont sèche un jaune d'œuf implique une évaporation partielle de l'eau et une modification de la structure microscopique. Pour identifier l'œuf dans des peintures, ce sont généralement les protéines, les lipides et les phospholipides qui sont recherchés, mais il semble logique que certains autres composés restent eux aussi. Les protéines sont complexées avec les différents lipides (triacylglycérols, phospholipides, cholestérol, sphingomyéline) présents dans le jaune sous la forme structures appelées lipoprotéines. Leur diamètre varie de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, et elles sont le constituant majoritaire de granules en suspension dans le reste du jaune [89], [90]. Ces lipoprotéines se complexent avec la phosphoprotéine phosvitine, particulièrement riche en sérine et en phosphoryle (PO<sub>3</sub><sup>-</sup>), et responsable de la quasi-totalité de la contenance en phosphore des protéines du jaune d'œuf, notamment dans les granules. D'autres acides aminés sont bien représentés dans cette protéine, comme l'arginine, la lysine, l'acide aspartique et l'asparagine, et elle possède également une capacité à complexer les métaux, notamment le fer, le calcium, le magnésium, le manganèse et le cobalt [21]. On peut donc s'interroger si, lors du séchage en présence de particules de pigments, la phosvitine ne va pas préférentiellement s'arranger autour de celles-ci. En particulier, la précipitation de phosphate de calcium pourrait se produire.

Il est possible d'isoler ces granules en suspension dans le jaune d'œuf par centrifugation [89], [91]. C'est aussi dans ces granules que se concentrent les minéraux comme le fer et le calcium, des sucres et de l'acide sialique. Le reste du jaune contient également des lipoprotéines et des protéines (l'ovalbumine notamment), sans être particulièrement riche en phosphate, mais contiennent une proportion importante de sucre (hexoses), des résidus asparagine et des ponts disulfures [21]. Le jaune d'œuf est donc de structure inhomogène à une échelle accessible par l'imagerie TOF-SIMS, et il semble logique que ces inhomogénéités subsistent après séchage et mélange avec des pigments. Cela rejoint les réflexions de Dietemann *et al.* [92] sur la distribution des résidus d'œuf après le séchage de la structure colloïdale des films de peinture contenant à la fois de l'œuf et de l'huile, évoquées plus en détail en partie II.4.4. Pour

comparaison avec la Table 30, un film de jaune d'œuf sec a perdu son eau par évaporation et elle représente environ 50% du jaune d'œuf [18], [92]. La proportion de protéines et de lipides sont donc doublées dans le jaune sec (Figure 11).



**Figure 11 : Evolution de la proportion estimée de lipides et de protéines dans du jaune d'œuf avant et après séchage**

Une attention particulière a donc été portée à essayer de trouver des marqueurs supplémentaires aux œufs en TOF-SIMS, en plus du profil de fragments d'acides aminés et des traces de phospholipides.

#### II.4.3.c. Préparation des références d'œufs

Les œufs analysés ont été achetés au supermarché ou dans une ferme. Tous les œufs étaient tamponnés du code 0, indiquant qu'ils sont « bios ».

Comme il existe une variabilité entre les œufs, plusieurs ont servi de référence. Les différents couples de références de blanc et de jaune ont été faits en prélevant l'un, puis l'autre, dans le même œuf, directement à l'aide d'une pipette Pasteur en verre, par un petit trou découpé au scalpel dans la coquille en prenant soin que l'extérieur ne contamine pas l'intérieur (Figure 12). Le blanc d'œuf était prélevé d'abord, une partie conservée dans un pilulier en verre pour le mélange blanc/jaune. La membrane entre le jaune et le blanc était ensuite percée avec la pipette et le jaune était prélevé. Pour le mélange blanc/jaune, 10 mg de chaque étaient mélangés à l'aide d'une spatule en inox. Le pilulier et la spatule étaient nettoyés à l'éthanol et l'isopropanol juste avant. Les prélèvements étaient déposés sur des morceaux d'inox propres, de dimensions adaptées pour être directement placés sur le porte échantillon. Ce protocole réduit au maximum les contacts avec des contenants, car ceux-ci peuvent rester « pollués », mêmes après nettoyage (voir en partie II.4.3.e).

Comme attendu, le jaune d'œuf pur sèche déjà de façon inhomogène (Figure 12b), formant des structures arrondies. Le blanc d'œuf forme une pellicule très fine transparente qui, malheureusement, a tendance à se fracturer lors du séchage ou de la mise sous vide. Ces aspects imposent des précautions dans le choix de zones représentatives pour analyser les surfaces. Une procédure pour imager la structure d'un œuf intact est décrite dans le paragraphe suivant.

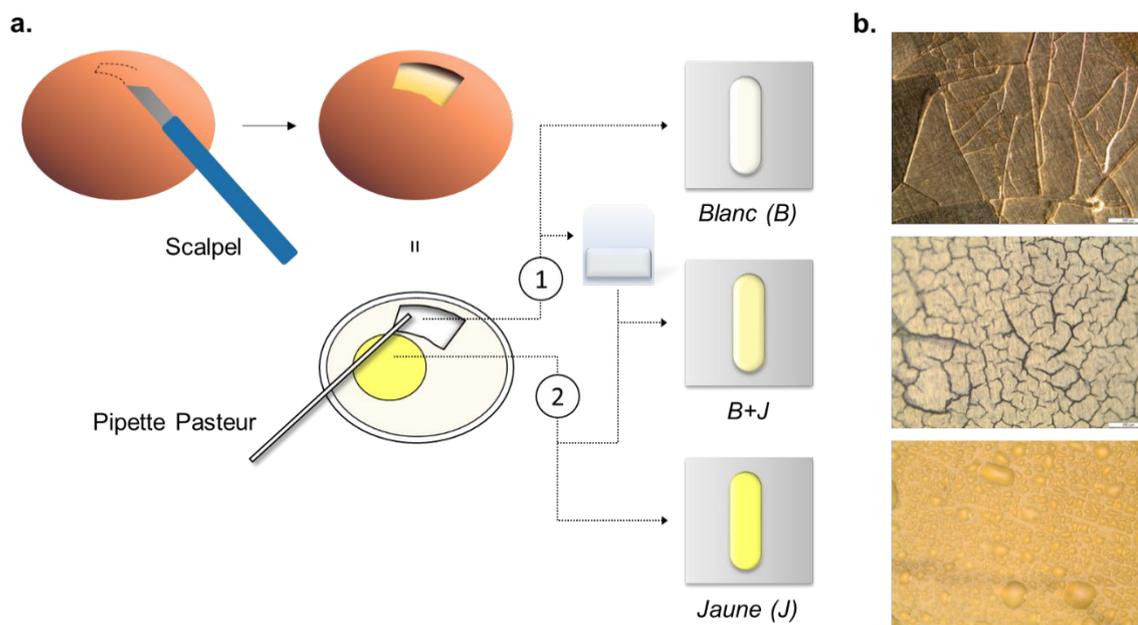


Figure 12 : (a) Schéma du protocole de prélèvement de blanc et jaune d'œuf pour les références ; (b) images au microscope optique des échantillons secs, après analyse sous vide (barres d'échelle 500  $\mu\text{m}$  pour B et 200  $\mu\text{m}$  pour B+J et J).

#### II.4.3.d. Échantillon pour l'analyse de la structure interne d'un œuf congelé

L'une des difficultés rencontrées lors de la recherche d'ions caractéristiques, notamment pour la distinction entre le jaune, le blanc et les colles, est la variabilité des conditions de surface des différents échantillons et le nombre important de fragments d'acides aminés communs. Afin de s'appuyer sur les intensités relatives avec plus de certitude, analyser d'un seul coup les films de jaune et de blanc d'œuf sur une surface unique serait bénéfique. Appliquer les deux côte-à-côte de la même façon que décrit ci-dessus est possible mais la marche entre les deux films est difficilement contrôlable et la frontière entre les deux serait artificielle.

Pour répondre aux interrogations soulevées lors de la recherche bibliographique sur la composition des œufs, un protocole permettant d'accéder à la composition d'un œuf cru, liquide et tel qu'il est « fermé » en imagerie TOF-SIMS a été imaginé. En effet, beaucoup de travaux s'intéressent aux propriétés nutritives des œufs, à ses propriétés émulsifiantes, sa rhéologie, aux protéines et aux lipides, et plus récemment aux granules contenus dans le jaune [91], mais il semble que les minéraux de l'œuf ne soient que très peu au cœur des interrogations. Or, l'analyse TOF-SIMS se démarque par sa capacité à imager simultanément l'organique et l'inorganique. En plus de l'analyse des intensités relatives de fragments d'acides aminés, connaître quels sont les minéraux des œufs, leur position dans la structure de l'œuf et leur devenir lors du séchage d'un film de peinture permettrait de rendre plus robuste l'identification de ce liant.

Un œuf « bio » non cassé a donc été congelé. Après environ 6 heures à  $-18^{\circ}\text{C}$ , toute la structure interne est figée. Un impact relativement fort sur une surface dure est nécessaire pour briser la coquille à ce stade. On obtient alors la structure d'un œuf figée telle qu'il était fermé. Il faut noter que le jaune est très dur, tandis que le blanc se ramollit très vite au contact d'objets à température ambiante, redevenant en quelques minutes gluant et collant. L'œuf a été découpé

en quartiers, eux-mêmes découpés en deux, à l'aide d'un couteau en inox. Ces huitièmes exposent sur leurs côtés longs les strates de l'œuf depuis le jaune jusqu'à la membrane entre le blanc et la coquille. Ils ont été divisés ainsi pour être de taille inférieure à une plaque silicium de 5 cm de diamètre, et l'un des huitièmes a été délicatement appliqué sur ce support et retiré sans glisser. La marque sur le silicium représente donc un tampon, ou empreinte, d'un œuf liquide fermé. Après décongélation puis séchage, l'échantillon est adapté pour être analysé par imagerie TOF-SIMS, grâce au mode « large area ». Puis, après étude de ces données, des petites zones représentatives de chaque partie de l'œuf ont été analysées avec les conditions d'analyses standard en mode HCBU, permettant une meilleure qualité spectrale et d'image que le mode « large area ». Ainsi, des références d'œuf associées à des localisations précises de sa structure ont été analysées, ce qui permet, en comparant avec la composition de l'œuf décrite en Table 30, une meilleure compréhension des différents ions caractéristiques de l'œuf et surtout, de leurs relations les uns par rapport aux autres, et de leurs distributions spatiales associées. Des spectres et images de références du blanc, de la membrane jaune/blanc, du jaune riche en lipide et du jaune riche en granules ont ainsi été obtenus. Ce protocole est représenté en Figure 13.

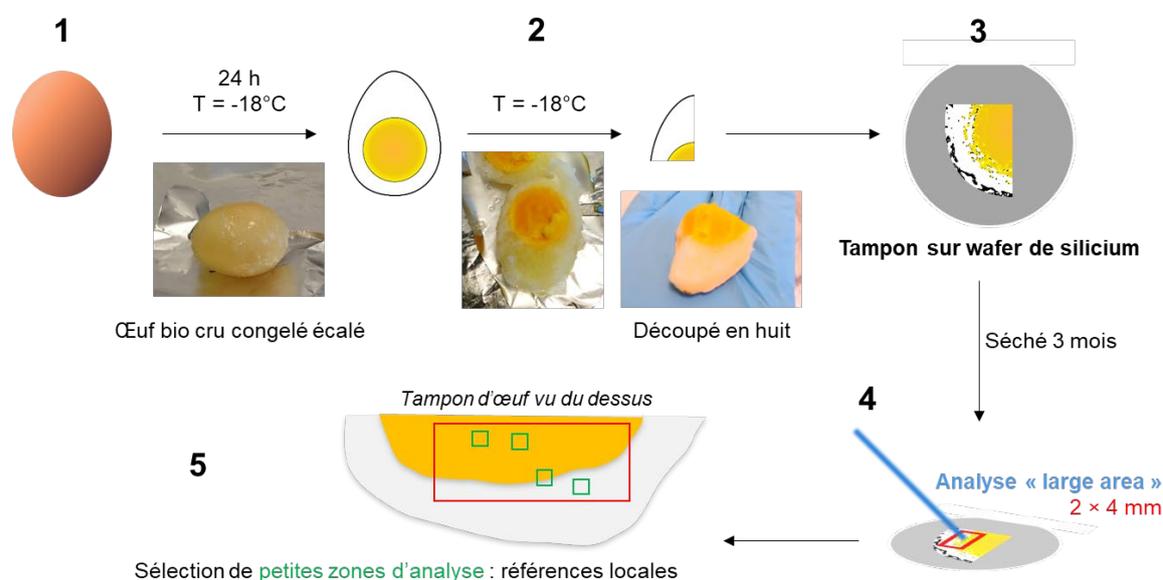


Figure 13 : Schéma représentant les cinq étapes du protocole pour analyser un œuf cru, liquide et tel qu'il est « fermé » en imagerie TOF-SIMS afin d'obtenir des spectres et images

#### II.4.3.e. Possibilité de polluant dans les œufs analysés

La composition des œufs est naturellement variable, il n'était donc pas étonnant de retrouver des différences entre les œufs analysés. Néanmoins la présence répétée d'ions attribuables à des benzosulfonates localisés uniquement dans le blanc d'œuf (et jamais détectés dans le jaune) a poussé à prendre les précautions citées ci-dessus (prélèvement directement au sein de la coquille). En effet, ce composé est un contaminant fréquemment détecté en spectrométrie de masse, qui peut notamment provenir des détergents utilisés, par exemple, lors du nettoyage de la verrerie. Cependant, la détection de ces ions dans un échantillon de peinture ancienne, précisément dans une couche suspectée de contenir du blanc d'œuf, a motivé une réflexion plus poussée quant à son origine, pour exclure ce pic comme marqueur de blanc d'œuf. Pour mieux comprendre la localisation de ce potentiel contaminant, la coquille, la membrane coquille/blanc,

le blanc et la boîte contenant l'œuf ont également été analysés. La coquille d'un œuf « bio » a été percée avec un scalpel. Un morceau de coquille a été placé face externe vers le haut sur un scotch double face collé sur une plaquette d'innox. Un morceau de la membrane a été détaché avec une pince en inox préalablement nettoyée et placé sur une plaquette en inox, face externe vers le haut.

Enfin, un petit morceau de la boîte (en cellulose moulée colorée en vert, code TOP61/2360) en contact sous la coquille de cet œuf a été arraché. Après observation au microscope il s'avère que l'agglomération de fibres risque de poser des problèmes lors de l'application de la tension d'extraction. Le morceau a donc été placé dans un pilulier propre avec quelques millilitres d'éthanol absolu. Après quelques minutes, la solution était trouble et une goutte a été déposée sur une plaque en inox. Une goutte d'éthanol pur a également été analysée.

**Table 31 : Conclusion sur la détection de l'ion  $m/z$  311,17 selon les régions de l'œuf, depuis l'extérieur jusqu'au blanc.**

	Jaune	Blanc	Membrane	Coquille	Boîte	Ethanol
Détection $m/z$ 311,17	×	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

La Table 31 montre que l'ion à  $m/z$  311,17 (suspecté d'être le fragment benzosulfonate  $C_{17}H_{27}SO_3^-$ ) est détecté partout depuis le blanc à la boîte d'œuf, mais pas dans le jaune. La présence de l'ion dans le spectre de masse de l'éthanol est intrigante. L'absence systématique de cet ion du jaune d'œuf permet d'exclure le protocole de préparation utilisé ici et décrit en Figure 12. Seul l'échantillon de la boîte a été placé dans un pilulier, donc si l'origine était des résidus du détergent utilisé au laboratoire pour nettoyer la verrerie, cela n'expliquerait pas les détections sur la coquille, la membrane et le blanc d'œuf. On peut supposer un mélange de plusieurs sources de pollution.

Une analyse d'un blanc d'œuf sur l'instrument Hybrid SIMS par le constructeur IONTOF à Münster pour identifier cet ion par Orbitrap MS/MS a été réalisée par leurs soins. L'œuf bio a été acheté en Allemagne. L'identification d'un alkylbenzène sulfonate est donc quasi certaine, ce qui exclut a priori ces ions de la référence d'un blanc d'œuf historique, à moins que la poule synthétise naturellement ce composé.

Une explication pourrait être le lavage des œufs, car la coquille est poreuse, ou le lavage des mangeoires et une bioaccumulation sélective dans le blanc d'œuf par les poules. Il a en effet été rapporté que des additifs alimentaires donnés aux poules pour améliorer les qualités nutritives des œufs peuvent s'accumuler dans le blanc, et qu'un apport en Vitamine E ( $\alpha$ -tocophérol) permet un meilleur taux de ponte [21]. Or, le spectre de référence de la vitamine E présente également ces ions en polarité négative.

#### II.4.4 Un liant particulier : le mélange d'œuf et d'huile

##### II.4.4.a. La « tempera grassa »

Il est commun d'associer la paternité du développement des huiles siccatives aux frères Van Eyck (15<sup>ème</sup> siècle), mais la propagation de la technique de la peinture à l'huile en Italie s'est faite graduellement. Les œuvres du 15<sup>ème</sup> siècle présentent souvent des techniques mixtes, identifiées par analyses chimiques. De l'œuf et de l'huile ont été caractérisés simultanément, soit dans des couches séparées, soit réellement mélangés dans la même couche [93], [94]. Le

terme « *tempera grassa* », qu'on peut traduire par tempera grasse, a été utilisé depuis une vingtaine d'années pour désigner précisément les émulsions d'œuf et d'huile dans les œuvres de cette époque [95], [96].

L'existence de cette technique est sujette à débat, à cause de l'insuffisance de sources historiques évoquant ces recettes, couplée aux difficultés analytiques rencontrées pour caractériser les peintures à l'œuf et à l'huile. L'obstacle majeur est la nécessité de prouver que la présence simultanée de l'œuf et de l'huile n'est pas le résultat d'une contamination (entre couches par exemple) pour pouvoir conclure que ces liants ont été utilisés en émulsion et pas successivement dans des couches distinctes [18]. Or, comme expliqué plus haut, les acides gras utilisés comme marqueurs sont présents à la fois dans le jaune d'œuf et dans l'huile siccative, et il est nécessaire de chercher des marqueurs distinctifs supplémentaires. La détection de protéines de l'œuf peut s'appuyer sur des méthodes séparatives couplées à la spectrométrie de masse, mais les couches de peintures complexes sont difficiles à isoler par prélèvement [97]. Un avantage de ces techniques, comme la GC-MS, est l'accès aux informations quantitatives qui permettent d'utiliser les rapports entre les acides gras pour conclure quant à la nature du liant, en identifiant par exemple l'ajout simultané d'huile et d'œuf [98]. Une discussion sur l'applicabilité de ces rapports en TOF-SIMS se trouve en Chapitre IV.

Cependant, identifier simultanément les deux liants n'indique pas dans quel sens l'émulsion a été réalisée. Est-ce l'huile qui a été ajoutée à l'œuf ou l'inverse ? Pour accéder à cette information, il faut une cartographie chimique des marqueurs moléculaires comme les imageries par microscopie infrarouge ou par MALDI-TOF [78]. L'imagerie TOF-SIMS, permet d'aller encore plus loin car sa résolution spatiale permet d'accéder aux structures micrométriques et elle donne accès à tous les composants organiques et minéraux issus de l'huile ou de l'œuf (voir la partie II.4.3.b), et à leur emplacement après séchage au sein de la structure en couches. L'imagerie TOF-SIMS est donc un outil intéressant dans l'effort pour étudier la « *tempera grassa* ».

#### II.4.4.b. *Structure microscopique d'une émulsion d'œuf et d'huile*

Quel que soit l'état initial du liant ou du mélange de liants, ils ont pu évoluer de nombreuses façons, par séchage, interaction ou dégradation. La façon dont leur localisation relative dans les couches actuelles se rapporte au film de peinture initial est une question qui mérite d'être examinée, notamment lorsque les conclusions sont en contradiction avec la manipulation traditionnelle des peintures. Une question principale est de savoir si les marqueurs permettant d'identifier un liant seul sont bien toujours colocalisés après mélange ? En effet, les émulsions œuf/huiles ne sont pas toujours stables (l'œuf dans l'huile étant un milieu instable qui ne peut pas être qualifié rigoureusement d'émulsion) et le processus de séchage d'un tel système implique des organisations moléculaires particulières, surtout en présence de grains de pigments dont la surface va influencer la stabilisation initiale du mélange, puis son état après séchage [92]. La complémentarité des informations fournies par l'imagerie TOF-SIMS, y compris en profondeur, permet de visualiser des structures complexes contenant des liants et de comprendre la composition hétérogène micrométrique de la peinture vieillie.

#### II.4.4.c. Préparation des mélanges d'huile de lin et d'œuf

Les liants pouvant être mélangés au sein d'une même couche de peinture, des références de mélange d'huile de lin et respectivement, de jaune, de blanc et d'œuf entier, ont été préparées en suivant un protocole similaire à celui décrit en Figure 12. L'huile de lin a été préférée car elle sèche plus vite que l'huile de noix ou d'œillets et, de plus, possède une gamme de rapports P/S distincte de celle du jaune d'œuf, ce qui permet d'évaluer l'évolution de ce critère dans un mélange de liant. Le jaune et le blanc ont été prélevés séparément à l'aide d'une pipette Pasteur et les mélanges ont été faits dans des piluliers de 25 mL préalablement lavés à l'éthanol et l'isopropanol. Un seul œuf a été utilisé pour faire tous les films.

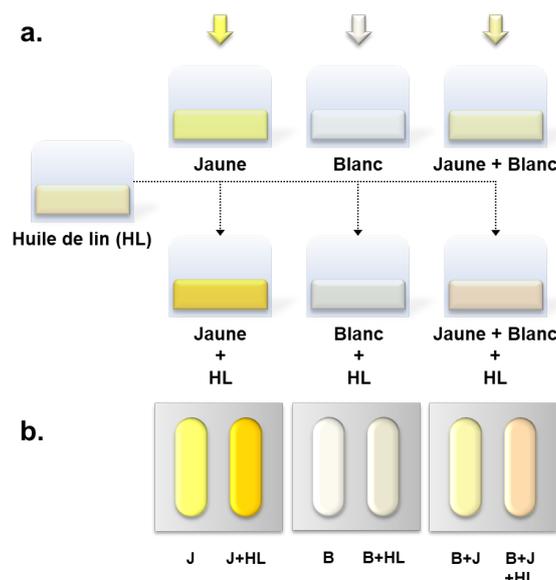


Figure 14 : (a) Schéma du protocole de mélange de blanc et jaune d'œuf avec l'huile de lin pour les références ; (b) Schémas des échantillons. Un seul œuf a servi pour tous les échantillons.

### II.4.5 Résine et vernis

#### II.4.5.a. Composition et description des résines étudiées

Le vernis forme la couche superficielle d'une peinture, la protégeant et finalisant son aspect. Mais il existe aussi des vernis à peindre utilisés dans les couches sous-jacentes comme diluant notamment [2]. Dans les deux cas, des ingrédients récurrents des vernis sont les résines naturelles, mélanges organiques complexes, principalement d'origine végétale, exsudats visqueux issus d'arbres, à l'exception de la gomme laque (issue de la cochenille), de l'ambre et du copal (résines fossiles).

La résine peut être mélangée à de l'huile ou de l'essence pour former un vernis. Parmi les résines les plus utilisées dans la confection de vernis, la gomme mastic se trouve sous forme de goutte sur un arbuste en Afrique et au Moyen-Orient. Elle est souvent appelée mastic de Chios. La gomme Dammar est une résine de pins. Ces deux résines donnent des vernis à la transparence recherchée. La sandaraque s'obtient en entaillant l'écorce d'arbres en Afrique du Nord et la colophane est le produit solide lors de l'extraction de l'essence de térébenthine.

Les résines sont majoritairement composées de dérivés terpéniques (assemblages d'isoprènes) et phénoliques comme l'acide oléanonique, l'acide moronique, et la

damaradiénone ou l'acide abiétique. Ces dérivés sont différemment exprimés selon l'origine de la résine [99]. Les résines analysées dans ce travail (Table 32) étaient soit issues du fournisseur Kremer Pigmente, soit préparées d'après des recettes anciennes en mélanges avec de l'huile de lin (« *megilp* ») par Raquel Marques dans le cadre de son travail de thèse.

**Table 32 : Résines et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS**

	<b>Composition</b>	<b>Références analysées</b>
Dammar	Dérivés terpéniques	Résine Dammar (Kremer n°60000)
Sandaraque		Résine Sandaraque (Kremer n° 60100)
Colophane		Colophane extra-claire (Kremer n°60300)
Mastic		Mastic (gomme naturelle) (Kremer n° 60050)
Megilp	Huile + résine Mastic	Préparé par Raquel Marques
Vernis mastic		Préparé par Raquel Marques

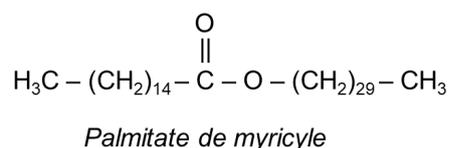
#### II.4.5.b. Préparation des références de résines

Pour les références de Kremer Pigmente, les résines se présentent sous forme de petites billes. Ces dernières ont été dissoutes dans de l'éthanol absolu dans des piluliers préalablement nettoyés, et une goutte de chaque solution obtenue a été déposée sur un wafer de silicium.

Un film de vernis du fournisseur Sennelier (Vernis satiné, N135153) a également été analysé directement, ainsi que des films de vernis préparés par Hélène Pasco lors de son travail de thèse (référencés Vmd2z) [100].

#### II.4.6 Cires

L'usage de cire d'abeille est typique de la peinture à l'encaustique depuis l'Antiquité, appliquée particulièrement sur le bois. Les portraits du Fayoum en sont l'exemple le plus ancien. Le liant est de la cire chaude, généralement de la cire d'abeille. Une préparation de la cire, dont le résultat est appelé « cire punique », consiste à faire bouillir la cire de façon répétée en présence d'eau de mer et de natron. La cire est utilisée comme un liant, mais aussi comme un traitement de surface appliqué sur les statues polychromes antiques, à la fois pour la brillance et pour protéger les couches pigmentées des agressions atmosphériques, les statues étant généralement présentées en extérieur. Dans le cadre de cette thèse, des échantillons issus de statues de 2<sup>ème</sup> ou 3<sup>ème</sup> siècle ont été étudiées afin d'essayer de caractériser les recettes employées, et une partie des résultats a été publiée [101].



**Figure 15 : Formule semi-développée du palmitate de myricyle, composant principale de la cire d'abeille**

La cire d'abeille est majoritairement composée d'hydrocarbures, et d'esters, le composant majoritaire étant le palmitate de myricyle C<sub>46</sub>H<sub>69</sub>O<sub>2</sub> (Figure 15). Des acides gras sont également présents dans les cires.

Table 33 : Cire d'abeille et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS

	Composition	Références analysées
Cire d'abeille	Hydrocarbures à	Cire d'Egypte
	longues chaînes, acides gras	Cire Pain
	Cire + savons	Cire saponifiée

## II.5. Spectres de références / pics caractéristiques des références analysées

L'imagerie TOF-SIMS donne accès à une grande richesse d'information sur les références analysées. La possibilité d'imager les différents grains d'un pigment en poudre en mode BA+DE en particulier rend possible une analyse détaillée des compositions. Des pistes de réflexions excédant le cadre de cette thèse ont été ouvertes par observation de ces données. Il ne peut être que bénéfique de continuer ou réaliser ce genre de travail dans n'importe quel contexte dans lequel l'imagerie TOF-SIMS peut être utilisée.

Pour permettre de retrouver les échantillons utilisés dans la création de la base de données chaque composé analysé est introduit par un bandeau comme ci-dessous, indiquant les informations suivantes : un code permettant de retrouver le spectre dans la base de données, la référence de produit du fournisseur et le code Colour Index International. Après intégration dans le logiciel SurfaceLab (IONTOF), la liste des pics nécessaires à l'identification d'un pigment est associée à ces informations.

Code base de données	Nom usuel	Code Colour Index – Couleur
Fournisseur et référence		Numéro CAS

### II.5.1 Conditions d'analyse

Avant chaque analyse, la surface était nettoyée par pulvérisation avec des agrégats d'Argon, sauf dans le cas des films d'huiles d'âge inférieur à deux semaines, dont la rigidité était insuffisante pour que leur surface reste immobile sous l'action du balayage par le faisceau d'agrégats d'Argon. Sauf mention contraire, ces derniers étaient des agrégats  $Ar_n^+$  avec n entre 1500 et 2000 émis avec une énergie de 20 keV, sur une surface nettoyée de  $500 \mu m \times 500 \mu m$  et la dose utilisée était de  $2 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Les analyses ont été faites en utilisant le mode HCBU, avec des ions primaires  $Bi_3^+$  d'énergie 25 keV. Sauf mention contraire, l'analyse était faite sur une surface de  $250 \mu m \times 250 \mu m$ , découpée en  $128 \times 128$  pixels, en modes positif puis négatif. La dose d'ions primaires pour les analyses était fixée à  $4,35 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. Une compensation du potentiel de surface était nécessaire car les pigments sont des matériaux majoritairement isolants. Si une marque apparaît après pulvérisation ou nettoyage, une nouvelle analyse doit être faite.

Pour les pigments ayant des grains supérieurs à quelques  $10 \mu m$ , des régions d'intérêts étaient dessinées pour extraire des spectres localisés de meilleure résolution, ou l'atténuation des effets topographiques permise par le mode BA+DE était utilisée.

## II.5.2 Les terres

### II.5.2.a. Les ocres

Ce paragraphe présente les résultats obtenus sur les ocres, leurs spectres de masse étant très similaires. La Terre de Sienne brûlée (Sienne Brûlée-K40430) et le rouge de Venise (Venise-K40510) contiennent de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , alors que l'ocre dorée (Ocre-K40220) et la Terre de Sienne naturelle (Sienne-K40400) contiennent l'oxyde de fer  $\text{FeO}(\text{OH})$ . La Terre de Sienne Brûlée est préparée par calcination de terre italienne de Sienne naturelle.

<b>Ocre-K40220</b>	Ocre dorée italien	PY 43.77492 – Jaune	
Fournisseur et référence	Kremer n°40220	Numéro CAS	64294-91-3
<b>Sienne-K40400</b>	Terre de Sienne naturelle	PY 43.77492 – Brun jaune	
Fournisseur et référence	Kremer n°40400	Numéro CAS	-
<b>Sienne Brûlée-K40430</b>	Terre de Sienne brûlée n°3	PY 101.77491 – Brun rouge	
Fournisseur et référence	Kremer n°40430	Numéro CAS	-
<b>Venise-K40510</b>	Rouge de Venise / Sinopia	PY 102.77491 – Brun rouge	
Fournisseur et référence	Kremer n°40510	Numéro CAS	-
<b>Ombre-K40700</b>	Terre d'ombre brûlée, rougeâtre	PBr 8.77727 – Brune	
Fournisseur et référence	Kremer n°40700	Numéro CAS	11129-60-5

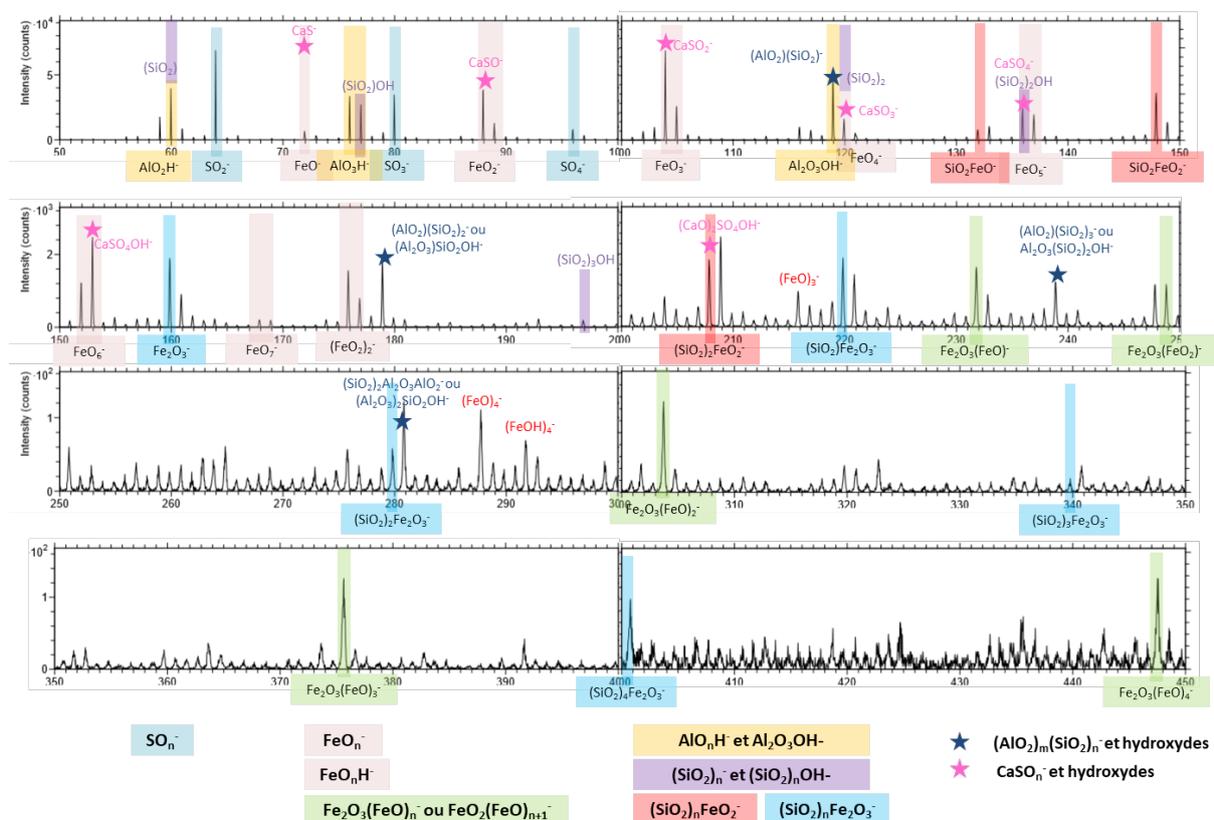


Figure 16 : Exemple de spectre de masse en polarité négative pour l'ocre dorée n°40220, avec les différentes séries d'ions détectés indiquées par les secteurs colorés.

Dans les deux polarités les ions majoritaires sont des agrégats d'oxydes de calcium et de fer, ainsi que des silicates, aluminosilicates et silicates d'oxydes de fer et/ou de manganèse (Figure 16).

Quelques différences peuvent toutefois être notées, détaillées dans la Table 36 en conclusion de cette partie. Par exemple, l'ion  $\text{FeO}_6^-$  ( $m/z$  151,9) est absent du spectre de la terre de Sienne naturelles et brûlées (Sienne-K40400 et Sienne Brûlée-K40430) et l'ion  $\text{Fe}_2\text{O}_3^-$  ( $m/z$  159,9) est détecté avec une intensité relativement plus faible uniquement pour la Terre de Sienne naturelle par rapport au spectre de l'ocre dorée (Ocre-K40220). La calcination de l'ocre jaune donne en effet de l'hématite, responsable de l'apparition de la couleur rouge. Il existe également un pic intense à  $m/z$  161,93 qui peut correspondre à l'ion  $\text{Al}_3\text{O}_5\text{H}^-$  uniquement dans le cas de la Terre de Sienne naturelle (Figure 17).

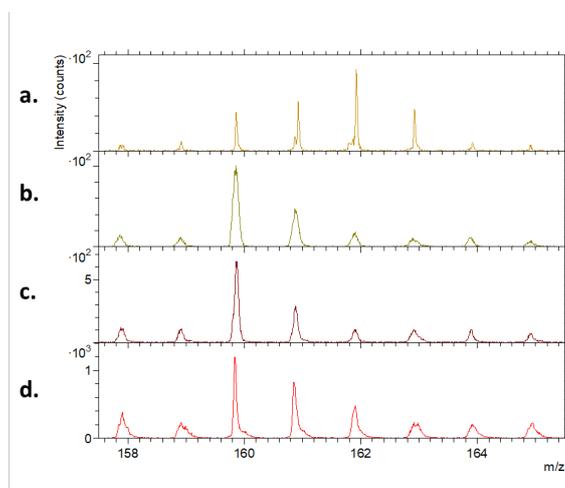


Figure 17 : Comparaison de la gamme  $m/z$  158 – 166 pour (a) Sienne-K40400, (b) Ocre-K40220, (c) Sienne Brûlée-K40430 et (d) Venise-K40510.

La terre d'ombre brûlée rougeâtre (Ombre-K4070) se distingue quant à elle car elle est riche en oxydes de manganèse ( $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}$ ) issue également de gisements de terre d'ombre d'Italie préservés par écoulement de roches volcanique, qui a ensuite été brûlée et purifiée. Ses spectres de masse sont cependant assez proches de ceux de la terre de Sienne naturelle.

#### II.5.2.b. Les terres vertes

<b>Ombre verdatre-K40612</b>	Terre d'ombre verdâtre	PBr 8.77727 – Vert	
Fournisseur et référence	Kremer n°40612	Numéro CAS	1309-37-1
<b>Bohême-K40810</b>	Terre verte de Bohême	PG 23.77009 – Vert	
Fournisseur et référence	Kremer n°40810	Numéro CAS	-

Les terres vertes analysées ont des spectres de masse similaires, dominés par des ions attribués aux aluminosilicates et oxydes de fer. La terre d'ombre verdâtre est plus riche en Mn, tandis que la terre verte de Bohême (de composition variable géographiquement) est ici plus riche en Ca et K. Les intensités relatives des ions aluminosilicates sont cependant légèrement différentes selon les cas. Par exemple, deux pics à  $m/z$  84,98 et 99,95 n'apparaissent que dans le spectre en polarité négative de la terre verte de Bohême.

Une étude sur un plus grand nombre de références de terres vertes, issues des références utilisées par Agathe Fanost dans son travail de thèse [87], ainsi que d'un morceau de muscovite minérale pure, a permis de discriminer les pics caractéristiques de la glauconite et de la céladonite.

**Table 34 : Echantillons de terres vertes naturelles, respectivement glauconite ou céladonite**

Minéral majoritaire	Provenance géographique	Référence	Code
Glauconite	Villers-sur-mer, France	MNHN	G 1
Céladonite	Brentonico (Monte Baldo), Italie	MNHN	C 2
Glauconite	Saint-Laurent-du-Var, France	MNHN	G 3
Céladonite (avec quartz)		# 13407 Gal. Min. S.	C 4
<i>Céladonite ?</i>	<i>Islande</i>	<i>MNHN</i>	<i>C 5</i>
Glauconite	Belgique	# 12101 Gal. Min. S.	G 6

Afin de vérifier que ces différences étaient significatives de la composition chimique du minéral majoritaire et pas liées à la zone analysée ou à une variabilité de composition propre à chaque terre, les analyses ont été répétées dans les deux polarités et les mêmes conditions sur 3 à 6 zones différentes sur plusieurs minéraux de références listés dans la Table 34. Au total, 25 spectres de terres vertes riches en glauconite et 19 spectres de terres vertes riches en céladonite ont été obtenus. En conclusion, les spectres sont systématiquement différents entre les deux minéraux, avec une grande similarité de spectres à la fois au sein des céladonites, au sein des glauconites et enfin au sein du même échantillon analysé sur différentes zones. Il n'y a pas de pics complètement caractéristiques absent / présent, mais des intensités relatives différentes marquées. On peut noter que la distinction est plus aisée en polarité négative.

**Table 35 : Comparaison des ion caractéristiques en TOF-SIMS de la glauconite et de la céladonite**

Ion(s)	Masse mesurée ( $m/z$ )		Masse théorique ( $m/z$ )	Déviation (ppm)		Ions caractéristiques de la glauconite
	Glauconite	Céladonite		Glauconite	Céladonite	
FeOH <sup>+</sup>	72,937	72,939	72,937	<10	27	
KONa <sup>+</sup>	77,929	77,934	77,948	-244	-180	
Si <sub>2</sub> Al <sup>+</sup> / KOSi <sup>+</sup>	82,940	82,937	82,935 / 82,935	60	24	
SiKAl <sup>+</sup> / K <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	93,921	93,919	93,922 / 93,922	-10	-31	
SiOFe <sup>+</sup>	99,910		99,906	40		•
SiAlFe <sup>+</sup> / KOFe <sup>+</sup>	110,894	110,892	110,893 / 110,893	9	-9	
Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	111,885		111,869	143		•
Fe <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	127,869		127,864	39		•
FeOSiO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	132,924		132,904	8		•
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	143,856		143,859	-20		•

La détection relative des ions Al<sup>+</sup> et Si<sup>+</sup> étant l'un des critères de reconnaissance entre la glauconite et la céladonite, le silicium étant plus facilement remplacé par de l'aluminium dans la céladonite [20]. Bien que l'analyse TOF-SIMS ne soit pas quantitative, les intensités des pics associés en polarité positive ont été comparées pour chaque zone des échantillons de la Table 34 pour voir si une distinction pouvait être faite, et le résultat est présenté en Figure 18. Le rapport des aires des pics associés aux ions Al<sup>+</sup> sur Si<sup>+</sup> est systématiquement différent entre la glauconite et la céladonite. Il vaut en moyenne 1,8 pour la glauconite, et 0,2 pour la céladonite.

Un autre critère de distinction de ces terres est le rapport des ions fer divalents et trivalents. Or il existe une méthode décrite dans la littérature qui permet de distinguer Fe(II) et Fe(III) en traçant la variation des intensités relatives des pics Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>+/-</sup> en fonction du nombre d'oxygènes. Le maximum de la gaussienne approchant le profil obtenu indique la charge partielle du cation

fer [102, p. 440]. La résolution en masse obtenue sur les échantillons, limitée à environ 3000 par la rugosité des échantillons, n'a cependant pas permis de séparer les pics de façon à pouvoir comparer leurs intensités. En répétant les analyses en utilisant le mode BA+DE, une meilleure résolution pourra être obtenue.

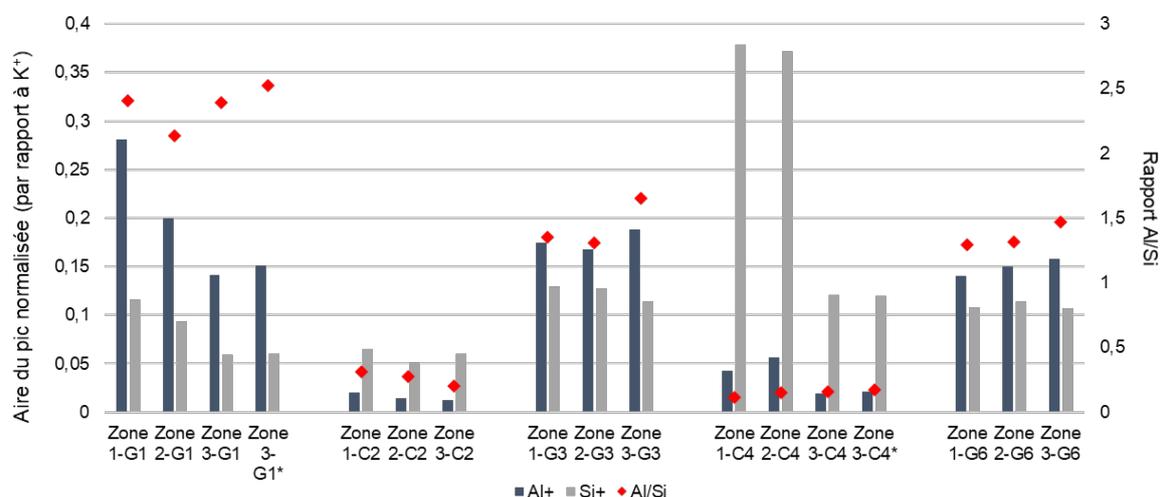


Figure 18 : Comparaison de l'intensité relative des ions  $Al^+$  et  $Si^+$  sur les spectres de masse en polarité positive pour chaque région analysée des terres vertes G1,C2, G3, C4 et C6. Aires normalisées par rapport à celle de l'ion  $K^+$ .

Pour conclure, un résumé des principales observations faites sur les ocres et terres vertes analysées se trouve dans la Table 36 ci-dessous.

Table 36 : Résumé des principales observations faites en mode négatif sur les différentes terres analysées, comparaisons

Référence	Sienna Brûlée K40430	Venise K40510	Ocre K40220	Sienna K40400	Bohême K40810	Ombre verdâtre K40612
Ions attribués à	≈ : similaire à ; ≠ : différent de					
Aluminates $Al_nO_mH_x^-$	≠ 40430	≠ 40430	≈ 40430	≈ 40430	≠ 40430	≠ 40430
	≠ 40510		≠ 40510	≠ 40510	≠ 40510	≠ 40510
	≈ 40220	≠ 40220		≈ 40220	≠ 40220	≠ 40220
	≈ 40400	≠ 40400	≈ 40400		≠ 40400	≠ 40400
	≠ 40810	≠ 40810	≠ 40810	≠ 40810		≈ 40810
	≠ 40612	≠ 40612	≠ 40612	≠ 40612	≈ 40612	
Silicates	Profil particulier				Plus nombreux	Plus nombreux
		≈ 40430	≈ 40430	≈ 40430	≠ 40430	≠ 40430
	≈ 40510		≈ 40510	≈ 40510	≠ 40510	≠ 40510
	≈ 40220	≈ 40220		≈ 40220	≠ 40220	≠ 40220
	≈ 40400	≈ 40400	≈ 40400		≠ 40400	≠ 40400
	≠ 40810	≠ 40810	≠ 40810	≠ 40810		≈ 40810
≠ 40612	≠ 40612	≠ 40612	≠ 40612	≈ 40612		
Alumino- silicates	Un peu différent des autres ocres				Plus nombreux	Plus nombreux
		≠ 40430	≈ 40430	≈ 40430	≠ 40430	≠ 40430
	≠ 40510		≠ 40510	≠ 40510	≠ 40510	≠ 40510
	≈ 40220	≠ 40220		≈ 40220	≠ 40220	≠ 40220
	≈ 40400	≠ 40400	≈ 40400		≠ 40400	≠ 40400
	≠ 40810	≠ 40810	≠ 40810	≠ 40810		≈ 40810
≠ 40612	≠ 40612	≠ 40612	≠ 40612	≈ 40612		
Silicates / Fe	Absents		≈ 40430	≈ 40430	≠ 40430	≠ 40430
	≠ 40510		≠ 40510	≠ 40510	≠ 40510	≠ 40510
	≈ 40220			≈ 40220	≠ 40220	≠ 40220
	≈ 40400		≈ 40400		≠ 40400	≈ 40400
	≠ 40810		≠ 40810	≠ 40810		≈ 40810
	≠ 40612		≠ 40612	≈ 40612	≈ 40612	
Aluminates / Fe	Absents		≈ 40430	≈ 40430	≈ 40430	≠ 40430
				Un peu différent des autres ocres		Proche de 40400

	≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40400 ≈ 40810 ≠ 40612		≠ 40510 ≈ 40400 ≈ 40810 ≠ 40612	≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40810 ≠ 40612	≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40400 ≠ 40612	≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40400 ≠ 40810 ≈ 40612
Oxydes de Fe	≠ 40510 ≈ 40220 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≠ 40430 ≠ 40220 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≈ 40430 ≠ 40510 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≠ 40430 ≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40810 ≈ 40612	≠ 40430 ≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40400 ≈ 40612	≠ 40430 ≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40400 ≈ 40810
Phosphates	Présents	Absents	Absents	Présents	Absents	Présents
Sulfates	Présents	Présents mais un peu différent	Présents mais un peu différent	Absents	Absents	Absents
		≠ 40430	≠ 40430	≠ 40430	≈ 40430	≈ 40430
Sulfates de Ca	≠ 40510 ≠ 40220 ≠ 40400 ≈ 40810 ≈ 40612	≈ 40220 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≈ 40510 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≠ 40510 ≠ 40220 ≠ 40810 ≠ 40612	≠ 40510 ≠ 40220 ≠ 40400 ≈ 40612	≠ 40510 ≠ 40220 ≠ 40400 ≈ 40810
	Un peu différent des terres vertes			Profil particulier		
Sulfures de Ca	Présents	Présents	Présents	Présents mais un peu différent	Présents	Présents
		Absents	≠ 40430	≠ 40430	≠ 40430	≠ 40430
Fe carbonates	≠ 40510 ≠ 40220 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612		≠ 40510 ≈ 40400 ≈ 40810 ≈ 40612	≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40810 ≈ 40612	≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40400 ≈ 40612	≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40400 ≈ 40810
Mg carbonates	Absents	Présents	Absents	Absents	Absents	Absents
		≈ 40430	≈ 40430	≠ 40430	≠ 40430	≠ 40430
Oxydes de Mn	≈ 40510 ≈ 40220 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≈ 40220 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≈ 40510 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40810 ≈ 40612	≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40400 ≈ 40612	≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40400 ≈ 40810
Carbonates de Mn	≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40400 ≈ 40810 ≈ 40612	≠ 40220 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	≈ 40430 ≈ 40510 ≈ 40400 ≈ 40810 ≈ 40612	≈ 40430 ≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40810 ≈ 40612	≈ 40430 ≈ 40510 ≈ 40220 ≈ 40400 ≈ 40612	≈ 40430 ≠ 40510 ≈ 40220 ≈ 40400 ≈ 40810
		Profil particulier				
		≠ 40430		≈ 40430	≈ 40430	≈ 40430
CO + Cl	≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40400 ≈ 40810 ≈ 40612	≠ 40220 ≠ 40400 ≠ 40810 ≠ 40612	?	≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40810 ≈ 40612	≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40400 ≈ 40612	≠ 40510 ≠ 40220 ≈ 40400 ≈ 40810
		Profil particulier				
Ca carbonates	Absents	Absents	?	Absents	≠ 40430 ≠ 40510 ≠ 40220 ≠ 40400 ≈ 40612	≠ 40430 ≠ 40510 ≠ 40220 ≠ 40400 ≈ 40810

En conclusion, les différentes terres analysées dans ce travail présentent des compositions à la fois proches et complexes, ce qui peut empêcher de les différencier sur la base de leur spectre de masse sans plus de résolution pour clarifier l'attribution des pics.

En effet, des différences légères sont visibles et l'idée de pouvoir distinguer le type de terre grâce à ces variations est séduisante. Toutefois, non seulement la composition d'une terre n'est pas quelque chose de constant *a priori*, mais surtout un grand nombre d'isobares de masse existent entre les oxydes de fer, calcium, aluminium et silicium. Avec la résolution spectrale atteinte ici, l'attribution de ces pics est imprécise. En utilisant un appareil capable d'atteindre

une meilleure résolution en masse, il y aurait plus de certitudes sur la nature des ions détectés pour chaque terre.

Cependant, des moyens dérivés comme ceux décrits ci-dessus peuvent permettre d'identifier des ions caractéristiques, mais il faut pour cela de nombreux échantillons afin de s'assurer de la significativité des différences.

Pour l'instant, la librairie contient donc chaque spectre afin d'en garder une trace, et des spectres de référence « ocres » et « terre verte » qui sont respectivement les sommes des spectres des références Kremer 40430, 40510, 40700, 40220 et 40400 et des terres vertes 40612 et 40810. Les pics requis sont alors ceux communs à toutes les terres du groupe.

### II.5.2.c. Les terres blanches

<b>Bianco SG-K11415</b>	Bianco San Giovanni	PW 18.77220 – Blanc	
Fournisseur et référence	Kremer n°11415	Numéro CAS	-
<b>Blanc coquille-K11410</b>	Blanc de coquille d'œuf	PW 18.77220 – Blanc	
Fournisseur et référence	Kremer n°11410	Numéro CAS	-
<b>Dolomite-K58740/11290</b>	Dolomite	PW 18:1.77220:1.77713:1 – Blanc	
Fournisseur et référence	Kremer n°58740/11290	Numéro CAS	-

Parmi les blancs à base de calcium analysés, le Bianco San Giovanni ( $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ), le blanc de coquille d'œuf (coquilles broyées finement,  $\text{CaCO}_3 + \text{protéines} + \text{eau}$ ) et la dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) sont comparés ici. Comme pour les terres, certaines attributions de pics sont incertaines, en particulier la présence de magnésium car  $m(\text{Ca}) = 39,96$  et  $m(\text{MgO}) = 39,98$ .

BLANC SG-K11415 : POLARITE POSITIVE					
$\text{Ca}(\text{CaO})_n^+$	$(\text{CaO})_n\text{H}^+$	$(\text{CaO})_n\text{Mg}^+$	$\text{Ca}_n\text{Mg}(\text{O})^+$	$\text{Ca}_n\text{C}_m\text{O}_x^+ ?$	
<b>Ca<sup>+</sup></b> 40	<b>CaOH<sup>+</sup></b> 57	CaOMg <sup>+</sup> 80	CaMg <sup>+</sup> 64	CaC <sub>2</sub> <sup>+</sup>	64
<b>Ca(CaO)<sup>+</sup></b> 96	<b>(CaO)<sub>2</sub>H<sup>+</sup></b> 113	(CaO) <sub>2</sub> Mg <sup>+</sup> 136	Ca <sub>2</sub> Mg <sup>+</sup> 104	CaC <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	80
<b>Ca(CaO)<sub>2</sub><sup>+</sup></b> 152	<b>(CaO)<sub>3</sub>H<sup>+</sup></b> 169	(CaO) <sub>3</sub> Mg <sup>+</sup> 192	Ca <sub>2</sub> OMg <sup>+</sup> 120	Ca <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	120
<b>Ca(CaO)<sub>3</sub><sup>+</sup></b> 208	<b>(CaO)<sub>4</sub>H<sup>+</sup></b> 225	(CaO) <sub>4</sub> Mg <sup>+</sup> 248	Ca <sub>3</sub> OMg <sup>+</sup> 160	Ca <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	136
<b>Ca(CaO)<sub>4</sub><sup>+</sup></b> 264	<b>(CaO)<sub>5</sub>H<sup>+</sup></b> 281	(CaO) <sub>5</sub> Mg <sup>+</sup> 304	Ca <sub>3</sub> Mg <sup>+</sup> 224	Ca <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	160
<b>Ca(CaO)<sub>5</sub><sup>+</sup></b> 320	<b>(CaO)<sub>6</sub>H<sup>+</sup></b> 337	(CaO) <sub>6</sub> Mg <sup>+</sup> 360	Ca <sub>3</sub> OMg <sup>+</sup> 240	Ca <sub>3</sub> O(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	192
<b>Ca(CaO)<sub>6</sub><sup>+</sup></b> 376	<b>(CaO)<sub>7</sub>H<sup>+</sup></b> 393	(CaO) <sub>7</sub> Mg <sup>+</sup> 416	Ca <sub>3</sub> OMg <sup>+</sup> 280	Ca <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	240
<b>Ca(CaO)<sub>7</sub><sup>+</sup></b> 432	<b>(CaO)<sub>8</sub>H<sup>+</sup></b> 449	(CaO) <sub>8</sub> Mg <sup>+</sup> 472	Ca <sub>7</sub> OMg <sup>+</sup> 320	Ca <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	248
<b>Ca(CaO)<sub>8</sub><sup>+</sup></b> 488	<b>(CaO)<sub>9</sub>H<sup>+</sup></b> 504		Ca <sub>8</sub> OMg <sup>+</sup> 360	Ca <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	280
<b>Ca(CaO)<sub>9</sub><sup>+</sup></b> 544	<b>(CaO)<sub>10</sub><sup>+</sup></b> 560			Ca <sub>5</sub> O(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	304
<b>Ca(CaO)<sub>10</sub><sup>+</sup></b> 600	<b>(CaO)<sub>11</sub><sup>+</sup></b> 616			Ca <sub>7</sub> C <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	320
<b>Ca(CaO)<sub>11</sub><sup>+</sup></b> 655	<b>(CaO)<sub>12</sub><sup>+</sup></b> 671			Ca <sub>6</sub> (CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	360
<b>Ca(CaO)<sub>12</sub><sup>+</sup></b> 711				Ca <sub>7</sub> O(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	416
<b>Ca(CaO)<sub>13</sub><sup>+</sup></b> 767				Ca <sub>6</sub> O <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	472

BLANC SG-K11415 : POLARITE NEGATIVE					
$(\text{CaO})_n(\text{OH})_m^-$	$\text{H}(\text{CaO})_n^-$	Autres oxydes	Divers	Carbonates	
<b>(CaO)O<sup>-</sup></b> 72	<b>CaO<sup>-</sup></b> 56	Ca <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> 105	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CHO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	45
<b>(CaO)OH<sup>-</sup></b> 73	<b>CaOH<sup>-</sup></b> 57	Ca <sub>3</sub> OH <sup>-</sup> 137	NaOH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	60
<b>(CaO)(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> 90	<b>(CaO)<sub>2</sub>H<sup>-</sup></b> 113	Ca <sub>3</sub> O <sub>2</sub> H <sup>-</sup> 153	SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100
<b>(CaO)H(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> 91	<b>(CaO)<sub>3</sub>H<sup>-</sup></b> 169		SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CaOCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	116
<b>(CaO)<sub>2</sub>OH<sup>-</sup></b> 129				CaOHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	117
<b>(CaO)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> 146				CaO <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	133
<b>(CaO)<sub>2</sub>H(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> 147				CaC <sub>2</sub> O <sub>5</sub> H <sup>-</sup>	145
<b>(CaO)<sub>3</sub>OH<sup>-</sup></b> 185				CaH(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	161
<b>(CaO)<sub>3</sub>H(OH)<sub>2</sub><sup>-</sup></b> 203				(CaO) <sub>2</sub> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	173
<b>(CaO)<sub>4</sub>OH<sup>-</sup></b> 241					

Figure 19 : Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarités positives et négatives pour le Bianco San Giovanni (Bianco SG-K11415). Les pics en gras sont les plus caractéristiques.

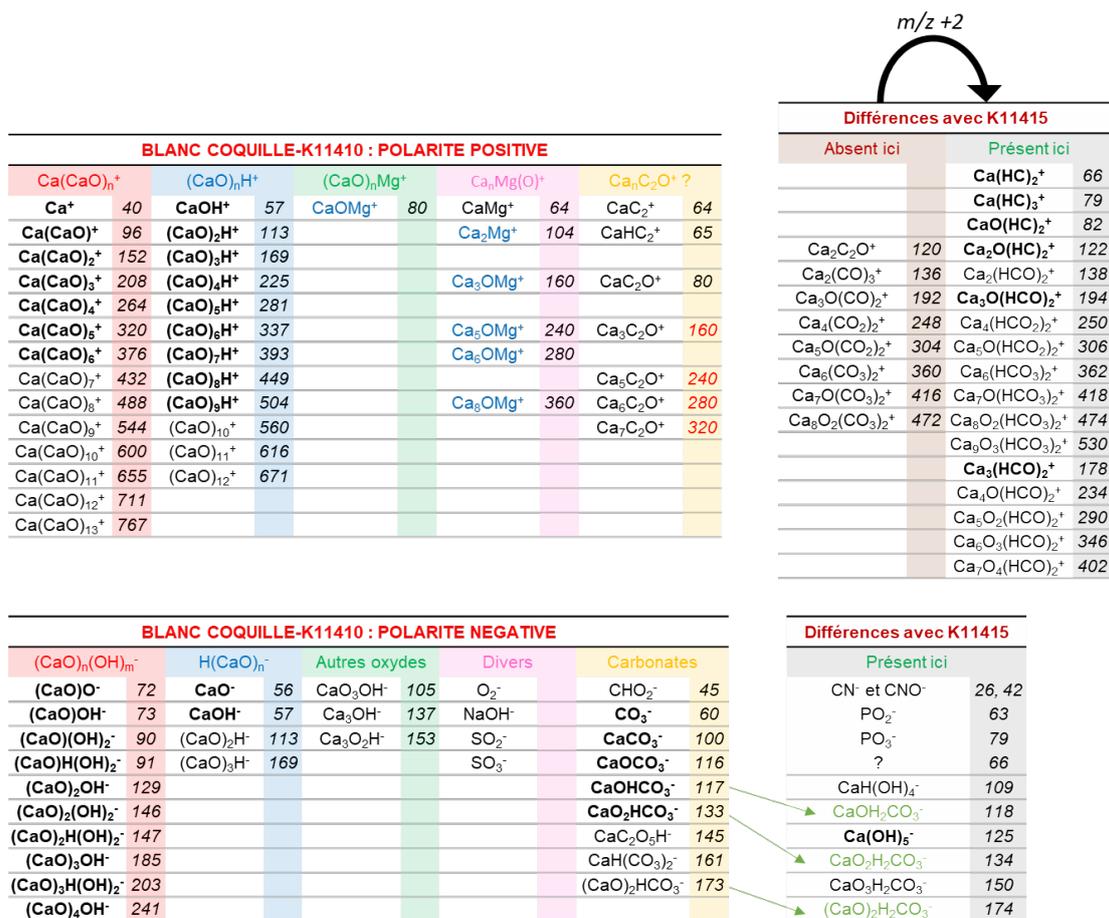


Figure 20 : Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarités positives et négatives pour le Blanc de coquille (*Blanc coquille-K11410*) et comparaison avec le Bianco San Giovanni (*Bianco SG-K11415*). Les pics en gras sont les plus caractéristiques.

Les Figure 19 et Figure 20 présentent et comparent les ions identifiés pour le Bianco San Giovanni et le blanc de coquille d’œuf dans les deux polarités.

Les pics indiqués en gras sont ceux ajoutés comme « requis » dans la librairie du logiciel, c’est-à-dire ce qui suffisent *a priori* à identifier un matériau : ils doivent être présents pour pouvoir affirmer que le spectre de masse est celui de ce composé ; les autres peuvent être présents ou absents selon les cas, et ne suffisent pas à identifier le composé.

Les spectres de masse sont quasiment identiques, à l’exception d’une différence systématique de +2 en masse entre quelques pics, explicable par une différence d’hydratation du blanc de coquille d’œuf. Le spectre de masse de la dolomite est distinctif par les agrégats de magnésium. La distinction entre le gypse (*Gypse-K58340*) et l’anhydrite (*Anhydrite-K58320*) s’est cependant montrée impossible en TOF-SIMS sur les références analysées. Les deux références ont été analysées par spectrométrie infrarouge ATR-IR afin de confirmer que l’anhydrite était bien anhydre (Figure 21).

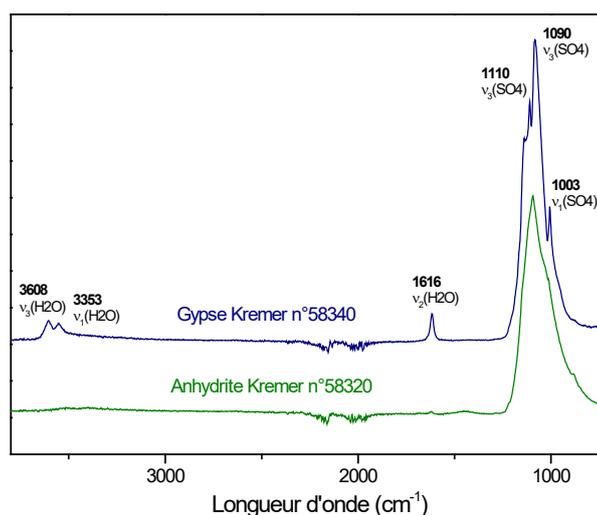


Figure 21 : Spectres ATR-IR des références de *Gypse-K58340* et *Anhydrite-K58320* (64 scans, 4 cm-1)

Aucun fragment de protéine n'a été détecté dans le blanc de coquille d'œuf, ni aucun colorant décrit dans la partie II.4.3.b. Par ailleurs, le polluant trouvé dans les œufs n'a pas été détecté dans ce pigment, alors qu'il l'était dans la coquille de l'œuf analysé en partie II.4.3.e.

#### II.5.2.d. Les terres noires et pigments noirs

<b>Noir pêche-K12010</b>	Noir de pêche	PBk 8.77268 – Noir	
Fournisseur et référence	Kremer n°12010	Numéro CAS	-
<b>Noir os-K47100</b>	Noir d'os	PBk 9.77267 – Noir	
Fournisseur et référence	Kremer n°47100	Numéro CAS	-
<b>Bitume-K47600</b>	Bitume	Noir	
Fournisseur et référence	Kremer n°47600	Numéro CAS	12002-43-6

Le noir de pêche est un pigment mat formé par calcination de noyaux de pêches et a probablement été utilisé tout au long des époques. Les ions majoritairement détectés dans cette référence sont les agrégats de carbone en polarité négative  $C_n^-$  ( $n=1-8$ ), avec des ions associés à du sulfate de potassium et des phosphates ( $K^+$ ,  $K_2O^+$ ,  $K_2OH^+$ ,  $K_3SO_3^+$ ,  $K_3SO_4^+$ ,  $PO_2^-$ ,  $PO_3^-$ ,  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ ), ce qui est logique pour un charbon végétal. Ce type d'impuretés peut permettre de différencier les « noirs de carbone » seulement composés de carbone amorphe, comme les suies. Cependant, les ions caractéristiques listés ci-dessus sont assez peu distinctifs, car les agrégats de carbone sont détectés dans tout matériau organique.

Le noir d'os est un charbon d'os animal réduit en poudre. Le chauffage est fait entre 400°C et 800°C afin que les composés organiques carbonisent. Le charbon obtenu est formé d'une matrice de phosphate de calcium issue des os dans laquelle des particules de carbone noires sont distribuées. La structure microscopique des os carbonisée est poreuse, car les composés organiques carbonisés laissent un trou, lui conférant de fortes propriétés adsorbantes grâce à sa grande surface spécifique. On le retrouve ainsi sous la terminologie de « charbon actif » dans diverses applications médicales ou de purification depuis l'Antiquité. Ce pigment possède une nuance noire très profonde, parfois qualifié du « plus profond des noirs », et se retrouve aussi dans la majorité des dessins préparatoires dans les peintures. Les ions caractéristiques identifiés en polarité positive sont présentés en Figure 22. Les pics majoritaires sont attribués au

phosphate de calcium et à ses oxydes, et à  $\text{Ca}_n\text{O}_{n-1}\text{PO}_2^+$  et  $(\text{CaO})_n\text{PO}_2^+$ . Il faut noter que ce noir ne présente pas spécialement d'agrégats de carbone  $\text{C}_n^-$  dans ses spectres de masse en polarité négatif. L'ion  $m/z$  48  $\text{C}_4^-$  en particulier est presque absent, ce qui est notable car il est intensément détecté dans les matières organiques.

POLARITE POSITIVE					
$\text{Ca}(\text{CaO})_n^+$		$(\text{CaO})_n\text{H}^+$		$\text{Ca}_n\text{O}_m\text{PO}_2^+$	
$\text{Ca}^+$	40	$\text{CaOH}^+$	57	$\text{PO}_2\text{CaO}^+$	119
$\text{Ca}(\text{CaO})^+$	96	$(\text{CaO})_2\text{H}^+$	113	$\text{PO}_2\text{Ca}_2\text{O}^+$	159
$\text{Ca}(\text{CaO})_2^+$	152	$(\text{CaO})_3\text{H}^+$	169	$\text{PO}_2\text{Ca}_2\text{O}_2^+$	175
$\text{Ca}(\text{CaO})_3^+$	208	$(\text{CaO})_4\text{H}^+$	225	$\text{PO}_2\text{Ca}_3\text{O}_2^+$	215
$\text{Ca}(\text{CaO})_4^+$	264	$(\text{CaO})_5\text{H}^+$	281	$\text{PO}_2\text{Ca}_3\text{O}_3^+$	231
$\text{Ca}(\text{CaO})_5^+$	320	$(\text{CaO})_6\text{H}^+$	337	$\text{PO}_2\text{Ca}_4\text{O}_3^+$	271
				$\text{PO}_2\text{Ca}_4\text{O}_4^+$	287
				$\text{PO}_2\text{Ca}_5\text{O}_4^+$	327
				$\text{PO}_2\text{Ca}_5\text{O}_5^+$	343
				$\text{PO}_2\text{Ca}_6\text{O}_6^+$	399
				$\text{PO}_2\text{Ca}_7\text{O}_7^+$	455

Figure 22 : Pics caractéristiques des spectres en mode positif pour le noir d'os (phosphate de calcium)

L'analyse de bitumes a été faite pour étudier une œuvre peinte au 19<sup>ème</sup> siècle et où la présence de ce pigment serait la cause d'une altération majeure de la surface. C'est le sujet d'étude de la thèse de Raquel Marques. La gilsonite analysée ici est un asphalte naturel, composé majoritairement de carbone avec de l'azote et du soufre. Son spectre de masse est différent des noirs de carbones.

Sur le spectre de masse négatif, les agrégats de carbone sont visibles mais avec un profil différent de ce qui a été observé sur le noir de carbone. Les massifs se classent en deux groupes selon la parité de n (ce qui n'était pas observé pour le noir de pêche). Le spectre positif présente les séries de pics attribuables aux ions  $\text{C}_n\text{H}_m^+$ . Ces caractéristiques font du bitume un matériau particulièrement difficile à identifier.

## II.5.3 Pigments minéraux rouges oranges et jaunes

### II.5.3.a. Les pigments à l'arsenic

<b>Orpiment-K10700</b>	Orpiment	PY 39.77085 et 77086 – Jaune	
Fournisseur et référence	Kremer n°10700	Numéro CAS	-
<b>Realgar-K10800</b>	Réalgar authentique	Non listé – Jaune Orange	
Fournisseur et référence	Kremer n°10800	Numéro CAS	-

Les sulfures d'arsenic orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) et réalgar ( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ ) ont des spectres de masses distinctifs. L'orpiment analysé présentait des particules de 175  $\mu\text{m}$  et est d'origine naturelle.

### II.5.3.b. Le cinabre et le vermillon

<b>Cinabre-K10624</b>	Cinabre	PB 106.77766 – Rouge	
Fournisseur et référence	Kremer n°10624	Numéro CAS	1344-48-5

Le pigment utilisé ici est très fin d'après les caractéristiques du fournisseur ( $< 20 \mu\text{m}$ ). La Table 37 présente les ions identifiés sur les spectres de masse. Les ions caractéristiques du sulfure de mercure  $\text{Hg}^{\text{II}}\text{S}$  dominent les spectres positifs et négatifs.

Table 37 : Pics caractéristiques des spectres en polarités positives et négatives pour le Cinabre-K10624

IONS POSITIFS		IONS NÉGATIFS	
Requis	Caractéristiques	Requis	Caractéristiques
S <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	S <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>
S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	HS <sup>-</sup>	
S <sub>3</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sup>-</sup>	
S <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	S <sub>n</sub> <sup>-</sup> n=2-6	
Hg <sup>+</sup>	CaS <sup>+</sup>	SO <sub>n</sub> <sup>-</sup> n=2-4	
HgS <sup>+</sup>	FeSO <sup>+</sup>	HgS <sub>n</sub> <sup>-</sup> n=2-7	
HgS <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sup>+</sup>		
	FeS <sub>2</sub> O(H) <sub>1-2</sub> <sup>+</sup>		
	FeS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>		

Comme décrit en partie II.3.3.b, il est avéré que l'ionisation des ions caractéristiques du cinabre se fait plutôt mal en TOF-SIMS. L'absence répétée de détection des ions caractéristiques listés ci-dessus sur des échantillons de peintures contenant du vermillon de façon certaine apporte donc un doute sur ces attributions. Le pigment analysé contient du baryum et les masses de BaSO<sub>2</sub><sup>+</sup>, CaS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> et Hg<sup>+</sup> sont proches (respectivement *m/z* 201.87, 201.89 et 201.97), ce qui, malgré l'usage de ROI prouvant une inhomogénéité et la présence à la fois de Ba et Hg, peut compliquer l'attribution certaine de pics caractéristiques de ce pigment. D'après la littérature, [7, p. 160], le cinabre est souvent naturellement associé avec du mercure élémentaire, des sulfures de fer (FeS<sub>2</sub>), de la stibnite (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), et souvent inclus dans du quartz (SiO<sub>2</sub>), du gypse (CaSO<sub>4</sub>), de la calcite (CaCO<sub>3</sub>), de la dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Il est parfois associé avec de la fluorite (CaF<sub>2</sub>) et de la barite (BaSO<sub>4</sub>). Cela ne concerne *a priori* que le pigment d'origine naturelle. Une seconde analyse de la référence Cinabre-K10624 s'appuyant sur le mode BA+DE a permis de préciser la nature des ions détectés, ainsi que de confirmer la présence de baryum, mais aussi de zinc. Sa présence sous forme de trace dans le vermillon a été reportée dans la littérature [7].

Dans ce travail, les ions caractéristiques du cinabre n'ont été détectés dans les coupes stratigraphiques de peintures que dans les cas de grains pigments de diamètres supérieurs à environ 5 µm. La somme des images des ions S<sub>n</sub><sup>-</sup> aide à les localiser. Le tracé d'une ROI sur ces derniers permet ensuite de préciser les ions détectés et les allures des massifs isotopiques, deux données importantes pour étudier les réactions de dégradation.

### II.5.3.c. Les jaunes de plomb, d'étain et d'antimoine

<b>LTY1-K10100</b>	Jaune de plomb et d'étain type I	PY 77629 – Jaune	
Fournisseur et référence	Kremer n°10100	Numéro CAS	-
<b>LTY2-K10120</b>	Jaune de plomb et d'étain type II	PY 77629 – Jaune	
Fournisseur et référence	Kremer n°10120	Numéro CAS	-
<b>Naples Y-K43130</b>	Jaune de Naples rougeâtre	PY 41.77588 – Jaune	
Fournisseur et référence	Kremer n°43130	Numéro CAS	-

Les jaunes de plomb et d'étain de type I (Pb<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>) et de type II (Pb(Sn,Si)O<sub>3</sub>) sont différenciables sur les spectres de masse de référence, bien que dans le contexte d'un échantillon

réel ces différences peuvent être trop minimes. En effet, ces pigments ont des particules très fines, donc donneront des faibles intensités sur les spectres.

Le jaune de Naples ( $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$ ) est reconnaissable par les ions caractéristiques  $\text{Sb}^+$  ( $m/z$  120,90),  $\text{SbO}^+$  ( $m/z$  136,90),  $\text{PbSbO}^+$  ( $m/z$  344,85),  $\text{PbSbO}_2^+$  ( $m/z$  360,85) et  $\text{Pb}_2\text{SbO}_3^+$  ( $m/z$  584,80) et les agrégats équivalents en polarité négative. Du sodium est également détecté dans des petites zones de quelques 5  $\mu\text{m}$ . La partie III.5.2.a. du Chapitre III présente l'exemple d'indentification de fines particules de ce pigment dans le mélange vert d'un tableau de Nicolas Poussin.

Les jaunes de Bristol ( $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{BiVO}_4$ ) sont facilement identifiables par leur spectre en polarité positive, présentant les ions  $\text{Bi}^+$   $m/z$  208,98 et  $\text{VO}^+$   $m/z$  66,94

## II.5.4 Pigments minéraux bleus et verts

### II.5.4.a. Pigments à base de cuivre

<b>Azurite-K10207</b>	Azurite	PB 30.77420 – Bleu verdâtre clair	
Fournisseur et référence	Kremer n°10207	Numéro CAS	12069-69-1
<b>Malachite-K10300</b>	Malachite	PB 30.77420 – Vert	
Fournisseur et référence	Kremer n°10300	Numéro CAS	12069-69-1
<b>Vert-de-gris-K44450</b>	Vert-de-gris synthétique		
Fournisseur et référence	Kremer n°44450	Numéro CAS	-

L'azurite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) analysée ici est préparée selon le procédé « Michael Price ». Les particules sont de diamètre inférieur à 40  $\mu\text{m}$ . Les impuretés possibles dans l'azurite naturelles sont la malachite, l'hématite, la goethite, la jarosite, la cuprite, l'anatase, le rutile, la cérusite, la calcite et le graphite.

Les ions caractéristiques des oxydes de cuivre sont observés dans les deux polarités. Peu de fragments de protéines sont détectés, malgré la recette utilisant un enrobage de protéine pour éviter le verdissement par hydratation en Malachite.

Sur la zone analysée, des grains particuliers riches en sulfate de baryum sont observés. Cela rejoint l'observation faite par Smieska *et al.* qui ont détecté du baryum dans toutes les zones de couleur bleues et riches en cuivre dans des manuscrits du 13<sup>ème</sup> siècle. Cette teneur en baryum est variable selon le type d'azurite d'après leurs résultats et ce baryum est issu de phases de type baryte. En comparaison des études de provenance poussées faites sur Lapis-lazuli qui est plus précieux, l'analyse des impuretés naturelles de l'azurite reste très lacunaire. Cependant, les occurrences de minéraux inhabituels comme du sulfate de baryum (baryte) associés à l'azurite suggèrent que les minéraux traces sont retrouvés dans le pigment transformé [42].

Les ions caractéristiques de ces inclusions riches en Ba ont été placés dans la liste des ions requis, étant donné que ce type d'impureté semble être un marqueur de l'azurite naturelle. Il faut garder à l'esprit l'inhomogénéité de ce caractère. L'absence locale d'impureté au baryum dans un grain de coupe stratigraphique par exemple ne peut pas être vue comme une preuve que ce n'est pas de l'azurite. D'un autre côté, les échantillons anciens contenant de l'azurite dans

ce travail (identifiés facilement par la taille, la contenance en cuivre et la couleur des particules) ont systématiquement présenté des grains de sulfates de baryum associés.

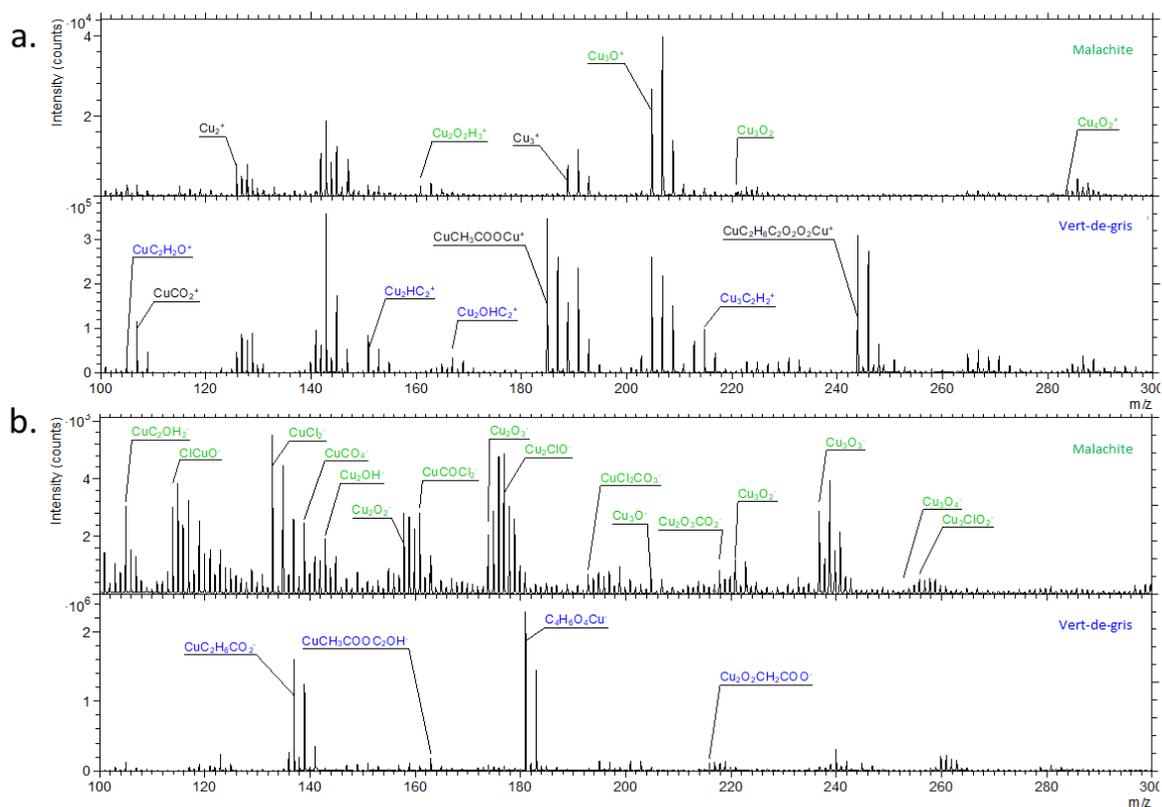


Figure 23 : Spectres de masse (gamme de  $m/z$  100 à 300) des références Malachite-K10300 (vert) et Vert-de-gris-K44450 (bleu) en polarités (a) positive et (b) négative avec les ions caractéristiques distinctifs de deux pigments.

La malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) analysée dans le cadre de ce travail provient d'un minerai du Congo de l'Est d'après le fournisseur, séparée à la main puis tamisée. Ses particules sont de diamètre inférieur à 120  $\mu\text{m}$ . En s'appuyant sur ce qui précède, distinguer la malachite de l'azurite n'est pas difficile, bien que les spectres obtenus soient très proches. De plus, quelques différences additionnelles sont notables, en particulier la présence de l'ion  $\text{Cl}^-$  et des chlorures de cuivres relativement plus importante dans la malachite que dans l'azurite. L'ion  $\text{Na}^+$  est moins abondamment détecté dans le cas de la malachite et l'ion  $\text{Cu}(\text{CO})_2^-$  est absent. Ce dernier est donc *a priori* caractéristique de l'azurite quand il s'agit de comparer ces deux pigments.

Comme la malachite est un produit de dégradation de l'azurite, il faut noter que la présence de ce composé est fréquemment associée à celle de l'azurite. Cependant, aucune trace de baryum n'a été détectée dans la malachite naturelle de Kremer Pigmente. Cela suggère que la présence de la signature de la malachite en présence de grains de sulfate de Baryum peut être une piste pour identifier de l'azurite dégradée.

La distinction entre la malachite et le vert-de-gris, deux pigments verts au cuivre, est possible dans les deux polarités, comme montré en Figure 23. La malachite est caractérisée par la détection des massifs associés aux oxydes de cuivre et phosphates de cuivre, tandis que le vert-de-gris est caractérisé par la détection d'adduits issus d'acétate de cuivre. Il faut noter ici

que certaines recettes de peinture *a tempera* impliquent l'ajout d'acide acétique dans l'œuf pour le garder frais [87].

#### II.5.4.b. Lapis Lazuli et bleu Outremer

<b>Lapis-K1056075/1056038</b>	Lapis-Lazuli (du Chili)	PB 29.77007 – Bleu	
Fournisseur et référence	Kremer n°1056075/1056038	Numéro CAS	57455-37-5
<b>Outremer-K45000</b>	Bleu Outremer extra foncé (Synthétique)	PB 29.77007 – Bleu	
Fournisseur et référence	Kremer n°45000	Numéro CAS	-

La composition chimique de la lazurite ( $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{S}_2, \text{S}_3, \text{Cl}, \text{OH})_2$ ) regroupe beaucoup d'éléments, conduisant à une grande diversité de pics observés sur les spectres de masses. Les ions issus des oxydes de calcium et des aluminosilicates sont présents, avec des sulfates de calcium. Tous ces ions ne sont pas qualifiables de caractéristiques car sont communs à de nombreux autres pigments minéraux, mais leur co-localisation sur un grain de couleur bleue indique la présence de Lapis-Lazuli. Une comparaison avec les spectres de masse de la roche peut également être une bonne façon de discriminer les ions qui peuvent servir de marqueurs de ce pigment.

Table 38 : Minéraux naturellement associés à la lazurite et ions détectables dans chacun

Minéral	Formule chimique	Ions détectés												
		Na	Ca	Al	Si	Mg	Fe	Ba	Ti	K	F	S	Cl	CO <sub>3</sub>
Lazurite	$(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl}, \text{OH})_2$	x	x	x	x							x	x	
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$		x			x								x
Sodalite	$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$	x		x	x								x	
Pyrite	$\text{FeS}_2$						x					x		
Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$		x		x	x								
Feldspath	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$			x	x			x		x				
Phlogopite	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2 + \text{Ti}$			x	x	x			x	x	x		x	
Quartz	$\text{SiO}_2$				x									
Iron oxide	$\text{Fe}_2\text{O}_3$						x							

Des impuretés naturelles peuvent être associées à la lazurite et renforcer l'identification du pigment, tout en indiquant son niveau de pureté. On peut lister les minéraux suivants : feldspath potassique, dolomite, phlogopite, quartz, pyrite, oxyde de fer rouge et diopside. Les ions attendus de chacun sont résumés dans la Table 38, et une application de cela se trouve dans l'analyse d'une coupe stratigraphique prélevée dans le ciel de *La Transfiguration* de Giovanni Bellini, dans le Chapitre V. Une analyse en mode BA+DE d'une référence plus claire Lapis-K10562 a permis d'accéder à des images en haute résolution des grains.

Les images ioniques associées aux ions listés sont présentées en Figure 24. En superposant ces différentes images avec la fonction du logiciel « RGB overlay », on peut estimer la composition de chaque grain en fonction de la couleur obtenue (Figure 25).

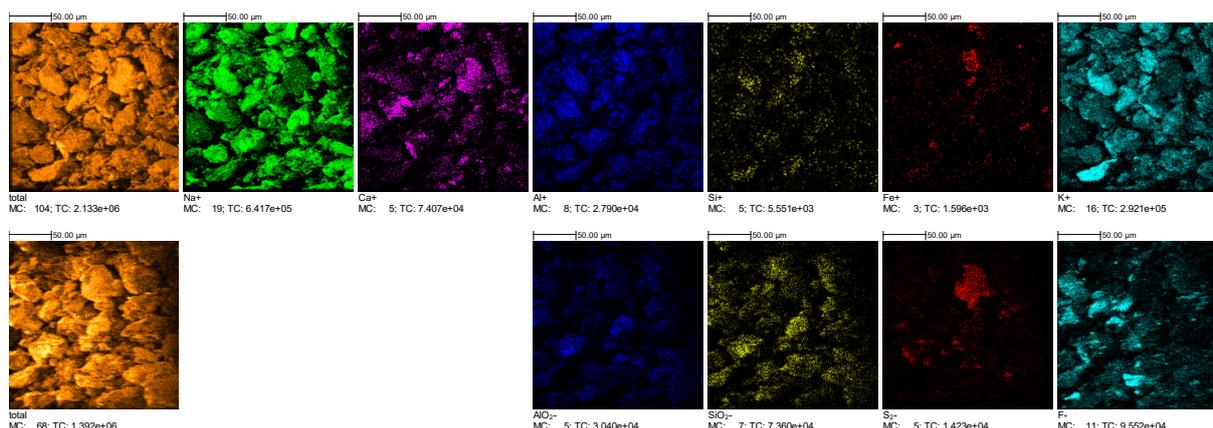


Figure 24 : Image ionique totale de la référence de Lapis-K10562 et pour les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{K}^+$  en polarité positive ; et image ionique totale et pour les ions  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{S}_2^-$  et  $\text{F}^-$  en polarité négative.

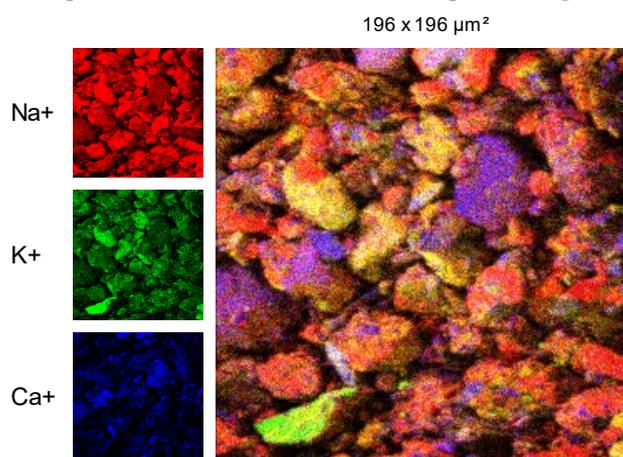


Figure 25 : Superposition trois couleurs pour les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ca}^+$

En comparaison des résultats obtenus sur l'échantillon de Lapis-Lazuli, le spectre négatif du bleu outremer ( $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{20}$ ) est très similaire, avec quelques différences mineures (absence des ions  $\text{KSO}_3^-$  et  $\text{KSO}_4^-$ ), tandis que le spectre positif est totalement différent. Ce dernier ne présente pas d'ions calcium ou oxydes de calcium, ce qui est logique, mais les ions majoritaires sont de nature organique, ce qui suggère une contamination de la surface malgré le nettoyage à l'Argon. En se basant sur la comparaison des spectres du Lapis-Lazuli et de l'outremer de synthèse, il semble possible de les différencier.

### II.5.5 Pigments minéraux blancs

<b>Blanc zinc-K46300</b>	Blanc de zinc	PW 4.77947 – Blanc
Fournisseur et référence	Kremer n°46300	Numéro CAS -
<b>Blanc titane-K46200</b>	Blanc de titane	PW 6 – Blanc
Fournisseur et référence	Kremer n°46200	Numéro CAS -

Table 39 : Pics requis des spectres en polarité positives et négatives pour le blanc de zinc

IONS POSITIFS	IONS NÉGATIFS
Requis	Requis
$(\text{ZnO})_n^+$ n=1-5	$(\text{ZnO})_n^-$ n=1-5
$\text{Zn}(\text{ZnO})_n^+$ n=1-7	$(\text{ZnO})_n\text{O}^-$ n=1-7
$\text{Zn}(\text{ZnOH})_n^+$ n=1-9	$(\text{ZnOH})_n\text{OH}^-$ n=1-9

Le massif isotopique du blanc de zinc (ZnO) est reconnaissable (Figure 26) et le blanc de titane (TiO<sub>2</sub>) est également facile à identifier d'après son spectre.

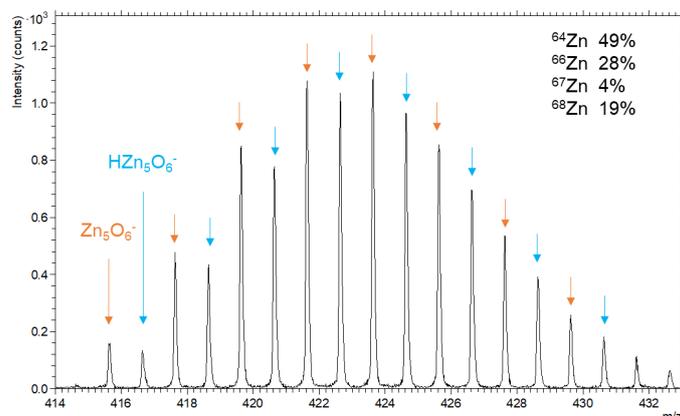


Figure 26 : Massifs isotopiques pour les ions Zn<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup> et HZn<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>

## II.5.6 Les oxydes et carbonates de plomb

Cette partie compare les spectres des différents oxydes et carbonates de plomb analysés lors de ce travail.

<b>Blanc Kremser-K46000</b>	Blanc de plomb Kremser	PW 1 – Blanc
Fournisseur et référence	Kremer n°46000	Numéro CAS -
<b>Flake white-MP</b>	Flake White	PW 1 – Blanc
Fournisseur et référence	Masters Pigments 901010	Numéro CAS -
<b>Blanc d'argent -MP</b>	Blanc d'Argent	PW 1 – Blanc
Fournisseur et référence	Sennelier 108	Numéro CAS -
<b>Cerussite -MP</b>	Cerussite	PW 1 – Blanc
Fournisseur et référence	Masters Pigments 901010	Numéro CAS -
<b>Cerussite 40μ -MP</b>	Cerussite 40 μ	PW 1 – Blanc
Fournisseur et référence	Kremer n°46000	Numéro CAS -
<b>Minium -K42500</b>	Minium (rouge de plomb)	PR 105.77578 – Rouge Orange
Fournisseur et référence	Kremer n°42500	Numéro CAS -
<b>Litharge -K43010</b>	Litharge (massicot)	
Fournisseur et référence	Kremer n°43010	Numéro CAS -

Plusieurs types de blanc de plomb (2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>), ou de cérusite (PbCO<sub>3</sub>), issus de plusieurs fournisseurs ont été analysés. Un effort pour différencier les spectres de carbonates basiques de plomb et de la cérusite a été fait. Les deux autres oxydes analysés sont le pigment rouge de plomb Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et la litharge PbO, qui est notamment utilisée comme additif en peinture à l'huile pour ses propriétés siccatives.

## II.5.6.a. Les blancs de plomb

Les figures suivantes présentent et comparent les ions identifiés dans les deux polarités et les spectres de masses associées avec les massifs isotopiques correspondant.

Les différents ions détectés sont des agrégats issus d'oxydes et de carbonates de plomb, ainsi que des sulfates de plomb. Un détail intéressant est l'absence relative de l'ion  $(\text{PbO})_4^-$  dans le spectre du Blanc de plomb alors que tous les autres massifs  $(\text{PbO})_n^-$  donnent des pics intenses. En revanche, l'ion  $(\text{PbO})_4\text{H}^+$  est bien présent.

La comparaison des ions détectés en polarité positive entre le carbonate de plomb basique et la cérusite se trouve en Figure 29. En particulier, les ions associés aux carbonates de plomb sont différents. En polarité négative, l'ion  $m/z$  895.9  $\text{Pb}_4\text{O}_4^-$  est seulement faiblement détecté dans la cérusite.

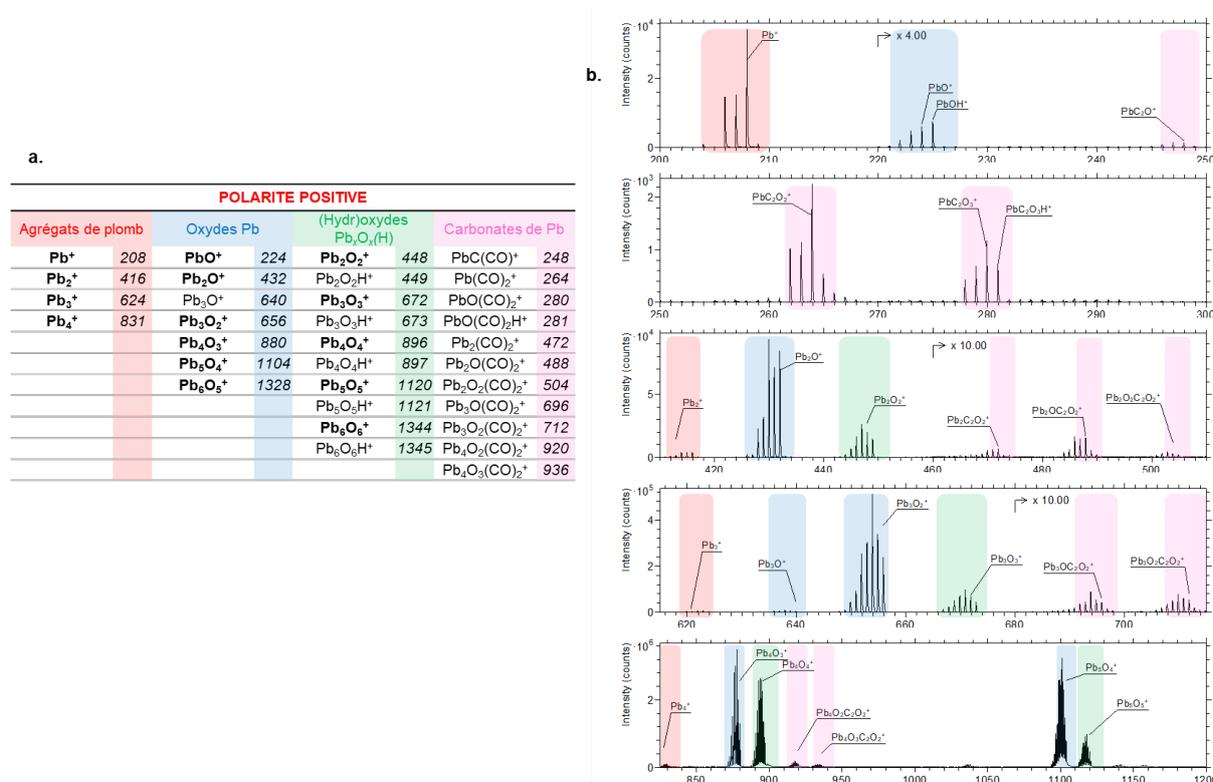


Figure 27 : (a) Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarité positive pour le Blanc Kremser-K46000. Les pics en gras sont les plus caractéristiques. (b) Spectre de masse associé avec les massifs isotopiques correspondants.

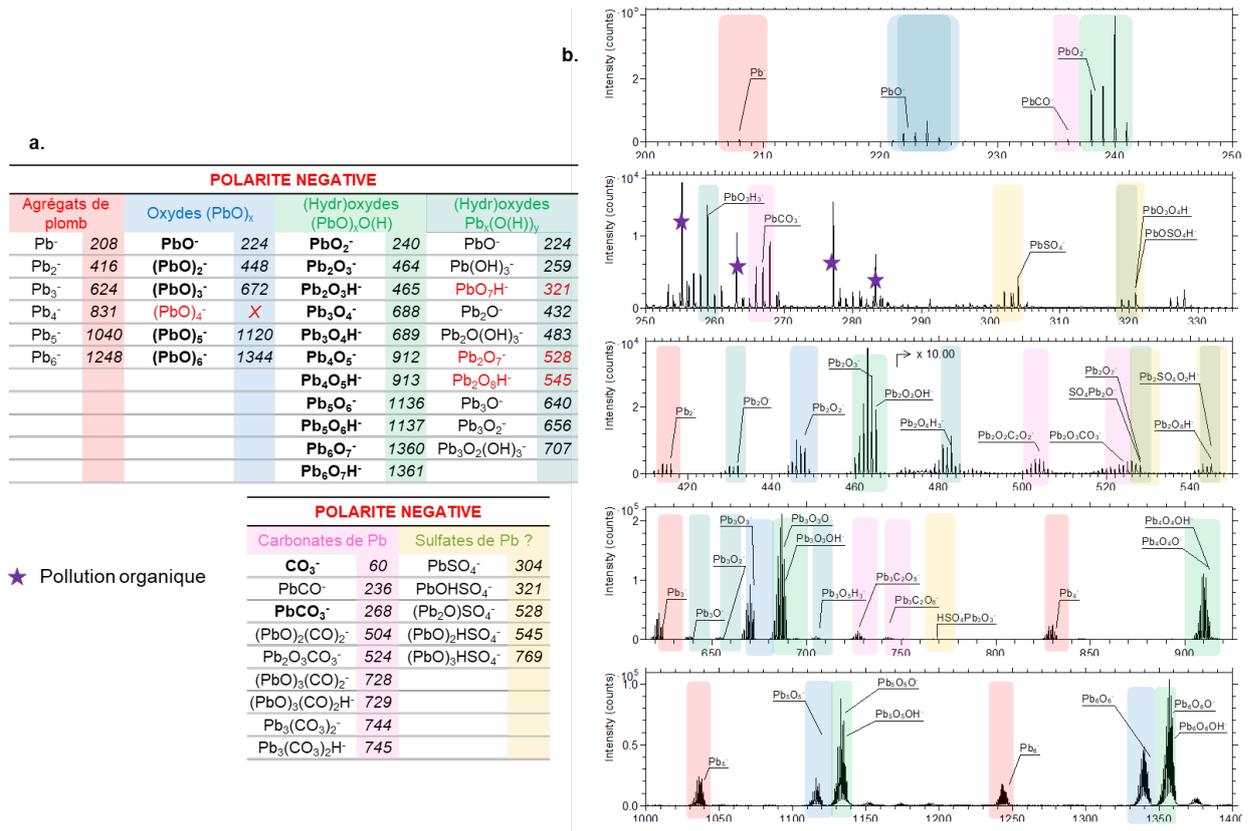


Figure 28 : (a) Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarité négative pour le Blanc Kremser-K46000. Les pics en gras sont les plus caractéristiques. (b) Spectre de masse associé avec les massifs isotopiques correspondants. L'étoile violette ★ représente une pollution d'origine organique.

POLARITE POSITIVE											
COMPARAISON ENTRE LA CERUSITE ET LE CARBONATE DE PLOMB BASIQUE											
Agrégats de plomb		Oxydes Pb				(Hydr)oxydes Pb <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (H)				Carbonates de Pb	
	BDP	C	BDP	C	BDP	C	BDP	C	BDP	C	
Pb <sup>+</sup>	208	208	PbO <sup>+</sup>	224	224	Pb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	448	448	PbC(CO) <sup>+</sup>	248	X
Pb <sub>2</sub> <sup>+</sup>	416	416	Pb <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	432	432	Pb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	449	449	PbCO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	X	252
Pb <sub>3</sub> <sup>+</sup>	624	624	Pb <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	640	640	Pb <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	672	672	Pb(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	264	X
Pb <sub>4</sub> <sup>+</sup>	831	831	Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	656	656	Pb <sub>3</sub> O <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	673	673	PbO(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	280	X
...			Pb <sub>4</sub> O <sub>3</sub> <sup>+</sup>	880	880	Pb <sub>4</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	896	896	PbO(CO) <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	281	X
			Pb <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1104	1104	Pb <sub>4</sub> O <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	897	897	PbO <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	X	285
			Pb <sub>6</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1328	1328	Pb <sub>5</sub> O <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1120	1120	Pb <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	472	X
						Pb <sub>5</sub> O <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	1121	1121	Pb <sub>2</sub> O(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	488	?
						Pb <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1344	1344	Pb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	X	492
						Pb <sub>6</sub> O <sub>6</sub> H <sup>+</sup>	1345	1345	Pb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	504	X
									Pb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	X	509
									Pb <sub>3</sub> O(CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	696	X
									Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	712	?
									Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	X	716
									Pb <sub>3</sub> O <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	X	733
									Pb <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	X	776
									Pb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	920	X
									Pb <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	936	?
									Pb <sub>4</sub> O <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	X	940

Figure 29 : Comparaison des ions détectés entre la cérusite et le carbonate de plomb basique en polarité positive. BDP : Blanc de Plomb (carbonate de plomb basique) et C : cérusite (carbonate de plomb).

## II.5.6.b. Les oxydes de plomb colorés

Le Minium-K42500 ( $Pb_3O_4$ ) donne des spectres de masses dominés par les massifs des agrégats d'oxyde de plomb. Une impureté riche en baryum a également été identifiée. La Litharge -K43010 donne des spectres quasiment identiques. Les pics identifiés en polarité positive sont présentés en Figure 30. Les agrégats de plomb et d'oxydes de plomb sont détectés sans exception, sauf l'ion  $m/z$  895.9  $Pb_4O_4^-$  en polarité négative. Le degré d'oxydation du plomb dans la litharge et le blanc de plomb est +II alors que dans le minium c'est un mélange de +II et +IV. Une étude des rapports d'intensité des différents agrégats  $Pb_xO_y^{+/-}$  comme décrite en partie II.5.2.b pourrait permettre d'identifier le minium.

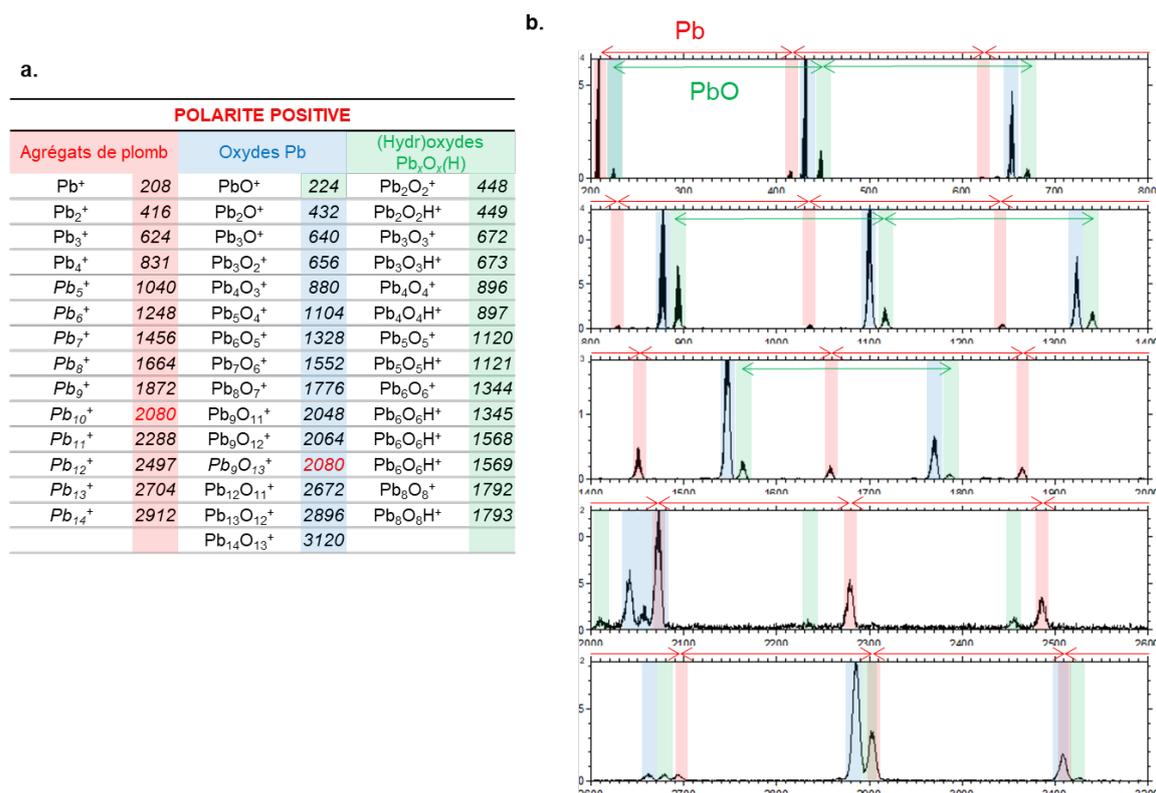


Figure 30 : (a) Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarité positive pour la Litharge-K43010. Les pics en gras sont les plus caractéristiques. (b) Spectre de masse associé avec les massifs isotopiques correspondants.

La détection de chlore est également systématique dans les échantillons. Il a été observé un changement des intensités relative entre les ions  $(PbO)_n$  et les autres entre avant et après le nettoyage. Cela peut s'expliquer par une différence d'oxydation en surface des grains. Puisque les pigments seront toujours analysés après nettoyage sur des coupes stratigraphiques, les spectres après pulvérisation avec la source d'Argon ont été comparés pour les différentes références d'oxydes et carbonates de plomb. La Table 40 et la Table 41 résument respectivement les différences majeures observées en polarités positive et négative, en tenant compte de la variabilité entre les différents blancs de plomb selon le fournisseur.

En polarité positive, il existe un décalage systématique des ions liés aux carbonates de plomb entre le blanc de plomb et la cérusite pure. Cela s'explique par l'hydratation en présence d'hydrocérusite, qui est présente dans le blanc de plomb. L'ion  $Pb_4O_4^-$  n'est pas détecté ou seulement très faiblement dans les quatre échantillons.

Table 40 : Comparaison des spectres de masse des oxydes de plomb et carbonates de plomb en mode positif

POLARITE POSITIVE				
	Blanc de plomb	Cérusite	Litharge	Minium
$K^+$	Présent	Plus abondant	Présent	Présent
$PbONH^+$	Présent	Présent	Présent	Plus abondant
$PbK^+/PbONa^+$	Plus abondant	Plus abondant	Présent	Plus abondant
$PbC_2O^+$ , $PbC_2O_2^+$ , $PbC_2O_3^+$ , $Pb_2C_2O_2^+$ , $Pb_2C_2O_3^+$ , $Pb_2C_2O_4^+$ , $Pb_3OC_2O_2^+$ , $Pb_3O_2C_2O_2^+$ , $Pb_4O_2C_2O_2^+$ , $Pb_4O_3C_2O_2^+$ , ...	Présent	Absent	Absent	Absent
$PbCO_2^+$ , $PbO_2CO_2H^+$ , $Pb_2O_2CO_2^+$ , $Pb_2O_2CO_3H^+$ , $Pb_2O_2C_3O_4H_3^+$ , $Pb_2O_2C_3O_5H_3^+$ , $Pb_3O_2CO_3^+$ , $Pb_3O_3CO_3H^+$ , $Pb_3O_2C_2O_6^+$ , $Pb_4O_4CO_2^+$ , ...	Absent	Présent	Faible	Faible
$PbOK^+$	Faible	Présent	Absent	Absent
$Ba_2O_2H^+$	Absent	Absent	Absent	Présent

Table 41 : Comparaison des spectres de masse des oxydes de plomb et carbonates de plomb en mode négatif

POLARITE NEGATIVE				
	Blanc de plomb	Cérusite	Litharge	Minium
$CO_3^-$	Présent	Présent	Présent	Absent
$CO_4^-$	Absent	Présent	Absent	Absent
$PbCO_3^-$	Présent	Présent	Présent	Absent
$PbCO_4^-$	Absent?	Présent	Absent?	Absent?
$PbSO_4^-$ , $PbOHSO_4^-$	Présent	Présent	Absent	Absent
$Pb_2OSO_4^-$ , $Pb_2O_2HSO_4^-$ , $Pb_3O_3HSO_4^-$	Présent	Absent	Absent	Absent
$Pb_2O_2C_2O_2^-$ , $Pb_3O_3C_2O_2^-$ , $Pb_3C_2O_6^-$ , ...	Présent	Absent	Absent	Absent

## II.5.7 Colorants organiques

### II.5.7.a. Les colorants organiques rouges, oranges et jaunes

<b>Garance-K372142</b>	Laque de Garance des teinturiers	NR 9.75330, 75420 – Rouge Bordeaux
Fournisseur et référence	Kremer n°372142	Numéro CAS -
<b>Carmin Naccarat-K42100</b>	Carmin Naccarat	NR 4:1.75470 – Rouge
Fournisseur et référence	Kremer n°42100	Numéro CAS -

Une analyse de ce type de molécule a été faite dans la littérature mais les pics observés alors ne sont pas retrouvés ici. Les conditions d'analyses TOF-SIMS sont toutefois différentes, puisque la poudre analysée avait été précipitée à partir de solutions de colorant et d' $Al_2(SO_4)_3$  [57].

Indépendamment de cela, aucun des pics détectés dans le cas des analyses faites ici n'a pu être lié à un fragment de la purpurine et de l'alizarine. En effet, ces deux composés purs (achetés chez Sigma Aldrich) ont aussi été analysés dans les mêmes conditions sous forme de poudre afin de comparer avec le spectre de la laque.

Une première hypothèse est celle d'un effet de matrice lié à la complexation avec les ions aluminium ou potassium du mordant qui empêche l'ionisation des molécules colorantes organiques. Cela expliquerait pourquoi aucun pic associé à leur présence n'est détecté. Cependant, il est rapporté dans la littérature que la couleur de la laque de garance est peu résistante car beaucoup de molécules ne sont pas complexées. Une autre hypothèse est que les références du fournisseur ne contiennent pas de la laque de garance.

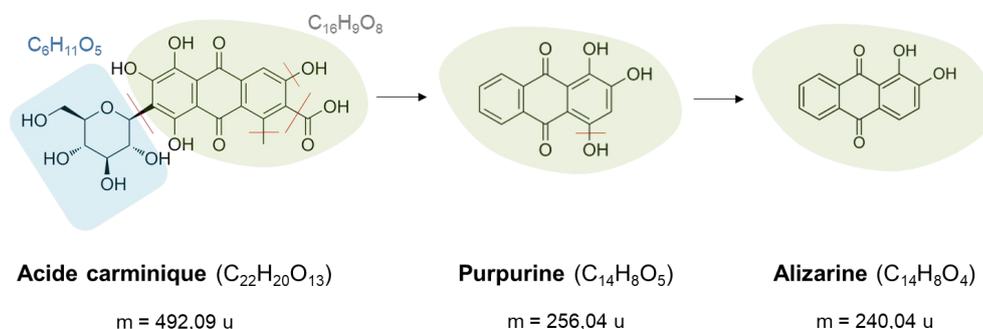


Figure 31 : Structure et masse mono isotopiques des molécules d'acide carminique, d'alizarine et de purpurine, avec les modifications structurales qui les différencient en rouge.

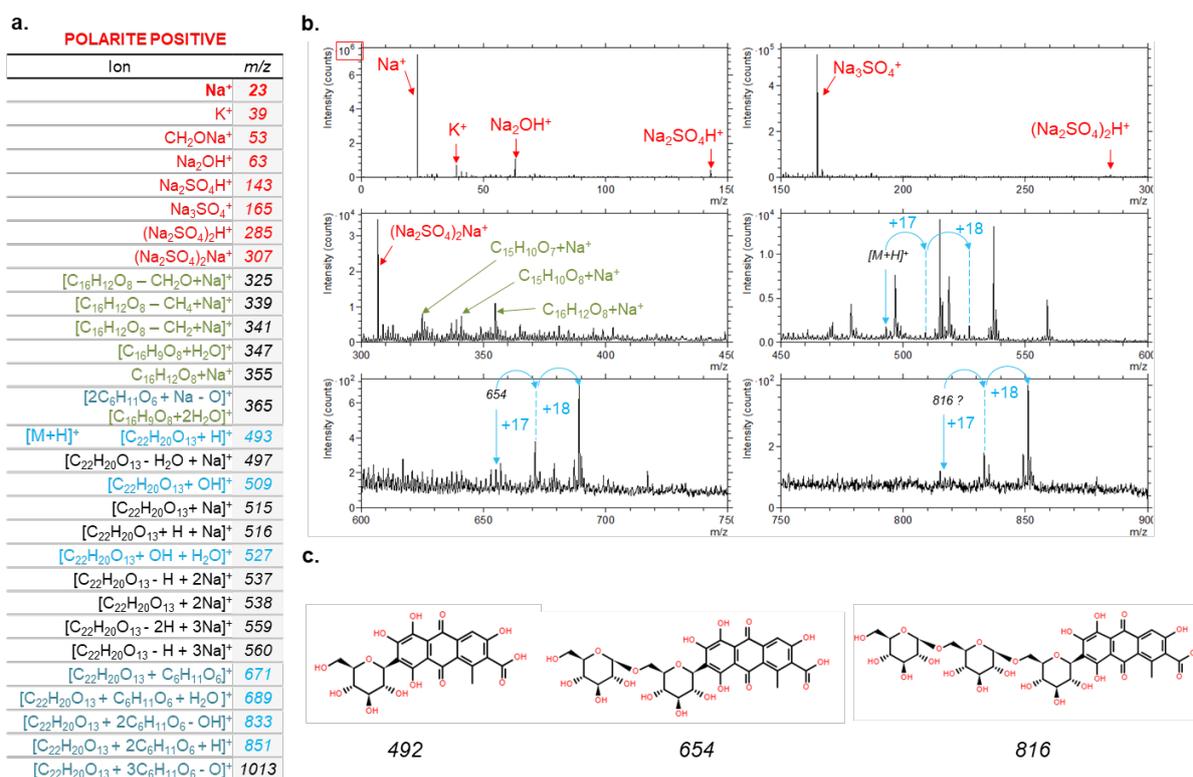


Figure 32 : (a) Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarité positive pour l'acide carminique pur et (b) spectre de masse associé et (c) molécules associées aux pics observés à  $m/z$  492, 654 et 816.

Pour étudier également la laque de cochenille, la référence Carmin Naccarat-K42100 a été analysée. De la même façon, l'acide carminique pur a été analysé. Les liens qui existent entre les structures de cette molécule avec les molécules d'alizarine et de purpurine, colorants de la garance, sont schématisés en Figure 31. Elle possède un sucre sur un squelette d'antraquinone. Les pics observés en polarité positive pour l'acide carminique pur sont listés en Figure 32. Le

pic de l'ion sodium est très intense (30× les pics organiques) et des séries de pics apparaissent aux masses correspondant aux ajouts de sucres.

Pour le pigment Carmin Naccarat K-42100, les adduits avec le sodium sont absents, mais le reste du spectre est similaire. En particulier, les ions moléculaires sont présents dans les deux cas et les deux polarités.

Comme la Figure 31 le suggère, le spectre de l'acide carminique en polarité négative présente des fragments aux masses  $m/z$  239,03 et  $m/z$  255,03 qui correspondent aux masses respectives des molécules d'alizarine et de purpurine déprotonées. L'acide carminique est une molécule deux fois plus lourde, donc sans la détecter et seulement avec ces fragments dans un échantillon ancien, il ne semble pas possible de prouver la nature de la laque.

Des pigments laqués préparés au laboratoire par Clarisse Chavanne dans le cadre de son travail de thèse ont été analysés également et les pics moléculaires sont très légèrement détectés. Une analyse des bains de teinture de concentration donnée, puis avant et après teinture a aussi été faite pour essayer de voir dans quelle mesure l'analyse TOF-SIMS dans ces conditions peut apporter des informations semi-quantitatives. En effet, l'alizarine et la purpurine sont de structure très proche, donc leur rendement d'ionisation doit être similaire.

#### II.5.7.b. Bleus organiques

<b>Indigo-K36000</b>	Indigo authentique	NB 1.75780 – Bleu	
Fournisseur et référence	Kremer n°36000	Numéro CAS	482-89-3

L'indigo analysé ici est fabriqué à partir d'extraits végétaux provenant d'Inde. D'après la documentation du fournisseur Kremer, le pourcentage d'indigotine ( $m = 262.07$  u,  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ) présent dans leur préparation est de 46.2% (mesuré par spectrophotométrie).

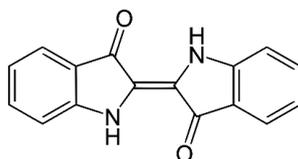


Figure 33 : Molécule colorante de l'indigo ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ )

Un échantillon d'indigotine (du fournisseur Sigma) a été analysé pour comparer. Les spectres de masse des deux échantillons sont semblables, avec les ions moléculaires protonés (en mode positif) et déprotonés (en mode négatif), ainsi que l'adduit avec du potassium et des fragments intenses, comme  $m/z$  156,03  $C_9H_4N_2O^-$ . Une différence notable est la présence de phosphates dans la référence du pigment Indigo-K36000, qui est peut-être issu de la plante, ou d'engrais.

#### II.5.8 Huiles

Comme expliqué dans la partie II.4.1, différentes huiles ont été analysées à plusieurs étapes de leur séchage à l'air libre. Des analyses ont été également effectuées avant, pendant et après pulvérisation à l'argon, afin de comparer la composition de l'extrême surface et celle un peu plus en profondeur. Les observations et conclusions sur les spectres des huiles, l'effet du

séchage et du plomb, et l'influence de la profondeur, sont discutées dans les parties IV.3. et IV.4. du Chapitre IV.

## II.5.9 Œufs

### II.5.9.a. Analyse générale de références de blanc et de jaune d'œuf

Pour commencer, les spectres du jaune et du blanc d'œuf ont été comparés sans chercher à prendre en compte l'inhomogénéité du jaune d'œuf.

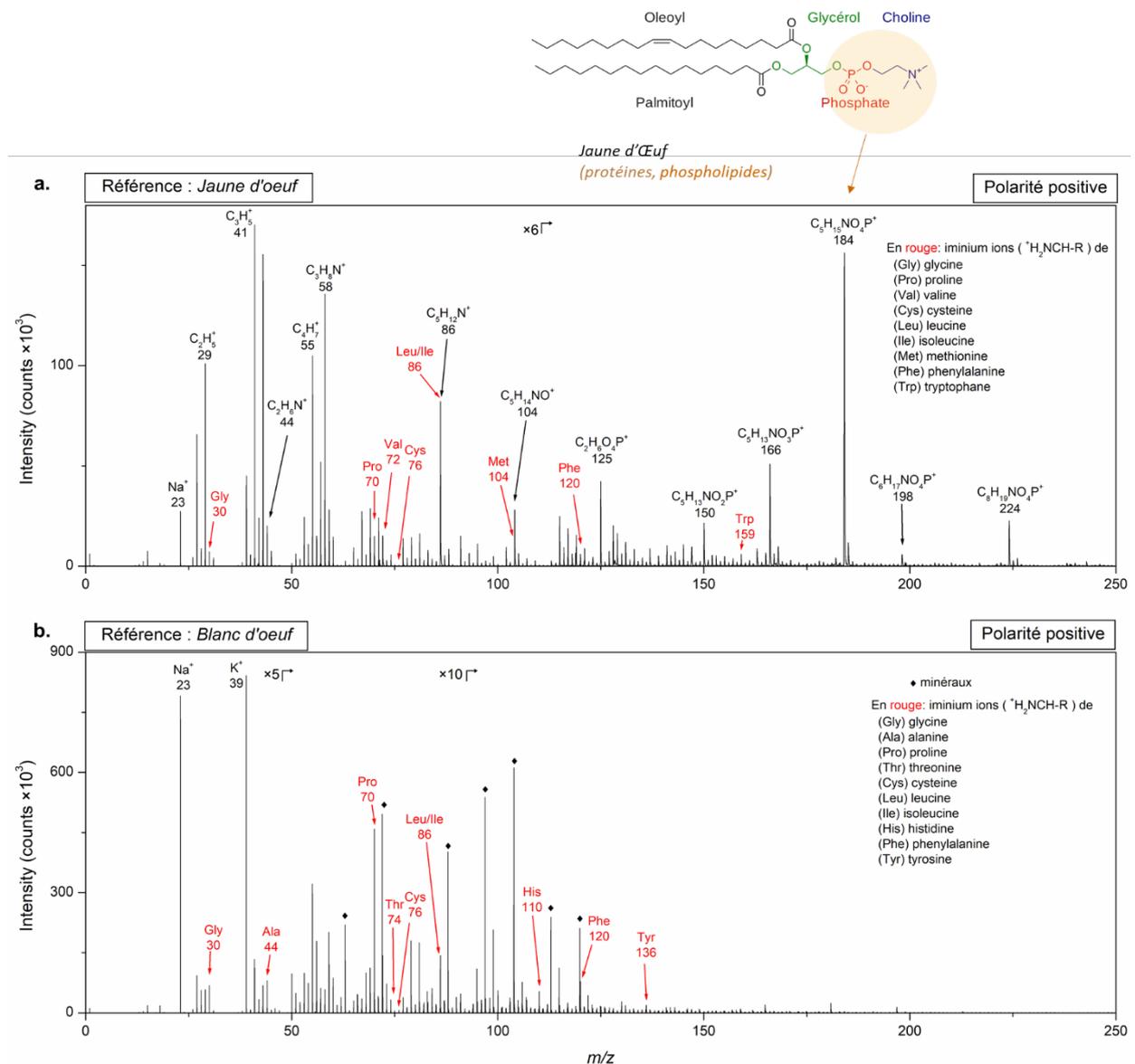


Figure 34 : (a) Spectre de masse en polarité positive d'un jaune d'œuf bio avec la représentation moléculaire du phospholipide majoritaire du jaune d'œuf et (b) d'un blanc d'œuf bio. Les ions indiqués en rouges sont les fragments iminium des acides aminés. Les pics indiqués par des diamants noirs (♦) sont des ions inorganiques (contenant du sodium ou du potassium).

La Table 42 résume les ions détectés associés aux phospholipides et aux acides aminés. En comparant avec la Table 28 des fragments cités dans la littérature, quelques différences sont remarquables. En particulier, l'hydroxyproline est détectée dans le jaune alors qu'elle ne devrait pas l'être, et les acides aspartique et glutamique devraient être détectés dans le jaune également.

**Table 42 : Fragments de phospholipides (PL) et d'acides aminés détectés dans le jaune ou le blanc d'œuf (× signifie détecté, (×) signifie faiblement détecté)**

<i>m/z</i>	Fragment PL	Fragment d'acide aminé ( <sup>+</sup> H <sub>2</sub> N=CH-R)		Jaune d'œuf	Blanc d'œuf
• acide aminé ou fragment détecté ; (•) acide aminé faiblement détecté ; × acide aminé ou fragment absent					
30.03		H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Glycine	•	•
44.05	<sup>+</sup> NCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NCHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Alanine	•	•
58.07	<sup>+</sup> NCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>			•	×
60.04		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	Sérine	(•)	(•)
70.07		HNCHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>	Proline	•	•
72.09		H <sub>2</sub> NCHCHCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Valine	•	•
74.07		H <sub>2</sub> NCHCHOHCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Thréonine	(•)	•
76.03		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> SH <sup>+</sup>	Cystéine	•	•
86.07		HNCHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sup>+</sup>	OH-Proline	(•)	(•)
86.10	<sup>+</sup> NC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Leucine	•	•
		H <sub>2</sub> NCHCHCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Isoleucine		
87.05		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Asparagine	(•)	(•)
88.04		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	Acide aspartique	×	(•)
101.07		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Glutamine	×	(•)
102.05		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	Acide glutamique	×	(•)
102.11		H <sub>2</sub> NCH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Lysine	×	×
104.05		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Méthionine	•	(•)
104.13	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH			•	×
110.07		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Histidine	(•)	•
120.08		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Phénylalanine	•	•
125.02	PO <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>			•	×
130.12		H <sub>2</sub> NCH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCNH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Arginine	×	×
136.07		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH <sup>+</sup>	Tyrosine	(•)	(•)
150.09	PO <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sup>+</sup>			•	×
159.09		H <sub>2</sub> NCHCH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup>	Tryptophane	•	(•)
166.09	PO <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sup>+</sup>			•	×
184.13	PO <sub>4</sub> C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> N <sup>+</sup>			•	×
198.15	PO <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> N <sup>+</sup>			•	×
224.15	PO <sub>4</sub> C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sup>+</sup>			•	×

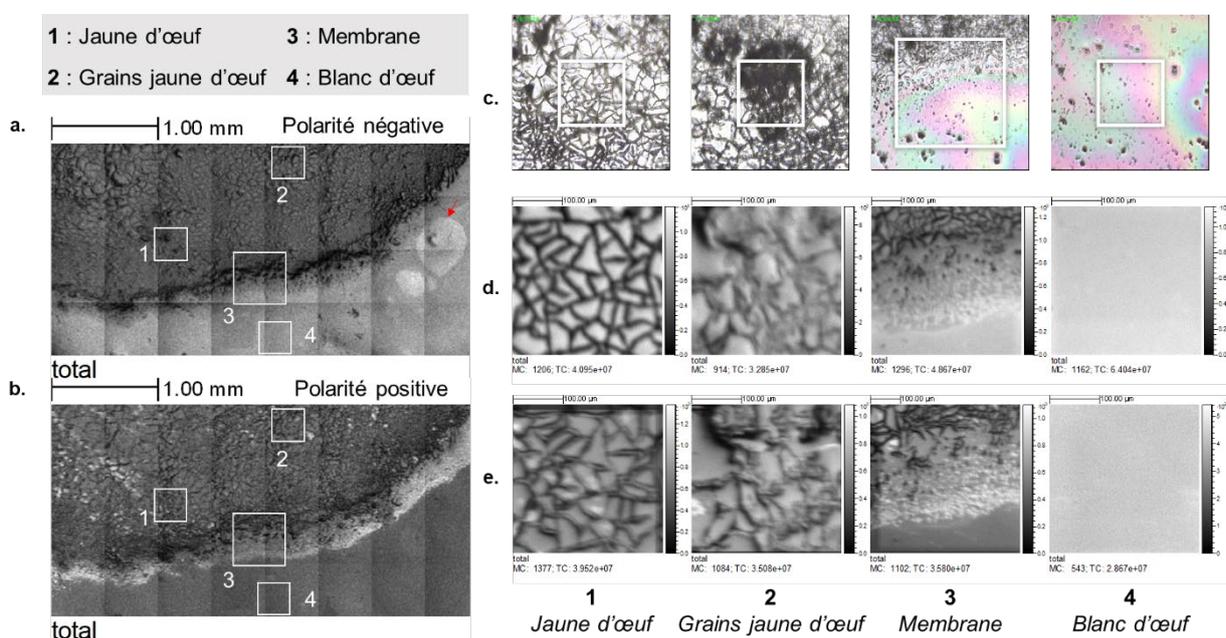
### II.5.9.b. Analyse de la structure interne d'un œuf congelé

L'analyse d'un œuf congelé entier avec sa structure interne intacte, préparé comme expliqué en partie II.4.3.d, a permis de préciser le spectre de référence du jaune d'œuf en particulier. Le jaune d'œuf étant déjà lui-même un système inhomogène à l'échelle du micromètre, cela interroge sur comment cette inhomogénéité initiale se traduit dans les couches de peintures, après broyage, mélange avec des pigments et liants, puis séchage.

Le spectre de masse de la Figure 34 est le spectre moyen d'un œuf frais. Or, on a rappelé que les phospholipides et certains acides aminés sont dégradés au fil des ans. Nous avons donc cherché à caractériser les spectres des structures plus minoritaires dans le jaune dont la

composition est moins sujette à dégradation, comme des minéraux, et qui sont susceptibles d'être finalement la contribution majoritaire sur les spectres de masse d'un jaune d'œuf vieilli.

Une analyse a été réalisée dans les deux polarités en « stage scan » sur une surface de 4 mm × 8 mm, séparée en patchs de 500 µm de côté. La présence simultanée du blanc d'œuf sur la même image a ici permis une comparaison plus rigoureuse des rapports d'intensité des fragments d'acides aminés, renforçant les critères pour le distinguer. Le blanc d'œuf apparaît de composition homogène, excepté pour une petite zone sphérique de quelques centaines de micromètres qui contient le contaminant discuté en partie II.4.3.e, et indiqué sur la Figure 35a. L'aspect microscopique du jaune d'œuf est inhomogène, présentant un réseau d'interfaces, avec des grains de 50 à quelques 100 micromètres opaques et localisés. Des petites zones d'intérêt dans le jaune d'œuf ont été sélectionnées pour des analyses en mode HCBU : une sans ce type de grain, ainsi qu'une avec ; et des analyses ont été faites sur la membrane et dans le blanc (Figure 35).



**Figure 35 :** Images ioniques de la surface d'un œuf congelé cru sur plaque de silicium en mode « stage scan » 4 mm × 8 mm (a) en polarités négative et (b) positive ; avec les régions sélectionnées pour des analyse HCBU sur 500 µm numérotées 1 : jaune d'œuf ; 2 : grains jaunes d'œuf ; 3 : membrane ; et 4 : blanc d'œuf. La flèche rouge indique la zone du blanc d'œuf contenant l'ion à  $m/z$  311. (c) Images optiques des structures analysées à la caméra de l'instrument, avec les zones analysées de 300 µm ou 500 µm de côté, délimitées en blanc, et images ioniques totales associées en polarités (d) négative et (e) positive.

Les différentes régions analysées ont été étudiées en s'appuyant sur la Table 30. Des sous-structures du jaune d'œuf ont été identifiées et ces dernières ont des spectres de masses distincts, en particulier sur la présence des ions positifs  $m/z$  86,10  $C_5H_{12}N^+$  et  $m/z$  184,07  $C_5H_{15}NO_4P^+$  et négatifs  $m/z$  42,00  $CNO^-$ ,  $m/z$  62,96  $PO_2^-$ ,  $m/z$  255,23  $C_{16}H_{31}O_2^-$ ,  $m/z$  281,25  $C_{18}H_{33}O_2^-$  et  $m/z$  283,26  $C_{18}H_{35}O_2^-$  dont la présence associée et les intensités relatives sont utilisées comme indicatrices du jaune d'œuf. Comme le montrent la Figure 36 et la Figure 37, la distribution de ces espèces au sein du jaune d'œuf n'est pas du tout équitable, les marqueurs positifs étant notamment très peu exprimés hors des grains du jaune d'œuf (Figure 38). C'est en cohérence avec les compositions attendues des granules du jaune d'œuf et du plasma.

Ainsi, en réalisant de l'imagerie moléculaire par TOF-SIMS dans une coupe stratigraphique, on peut accéder à des zones contenant seulement une partie des ions considérés comme caractéristiques du jaune d'œuf. Il est donc important de caractériser les spectres de références associés à chacune des zones identifiées, qui deviennent des sous-spectres de référence du jaune d'œuf.

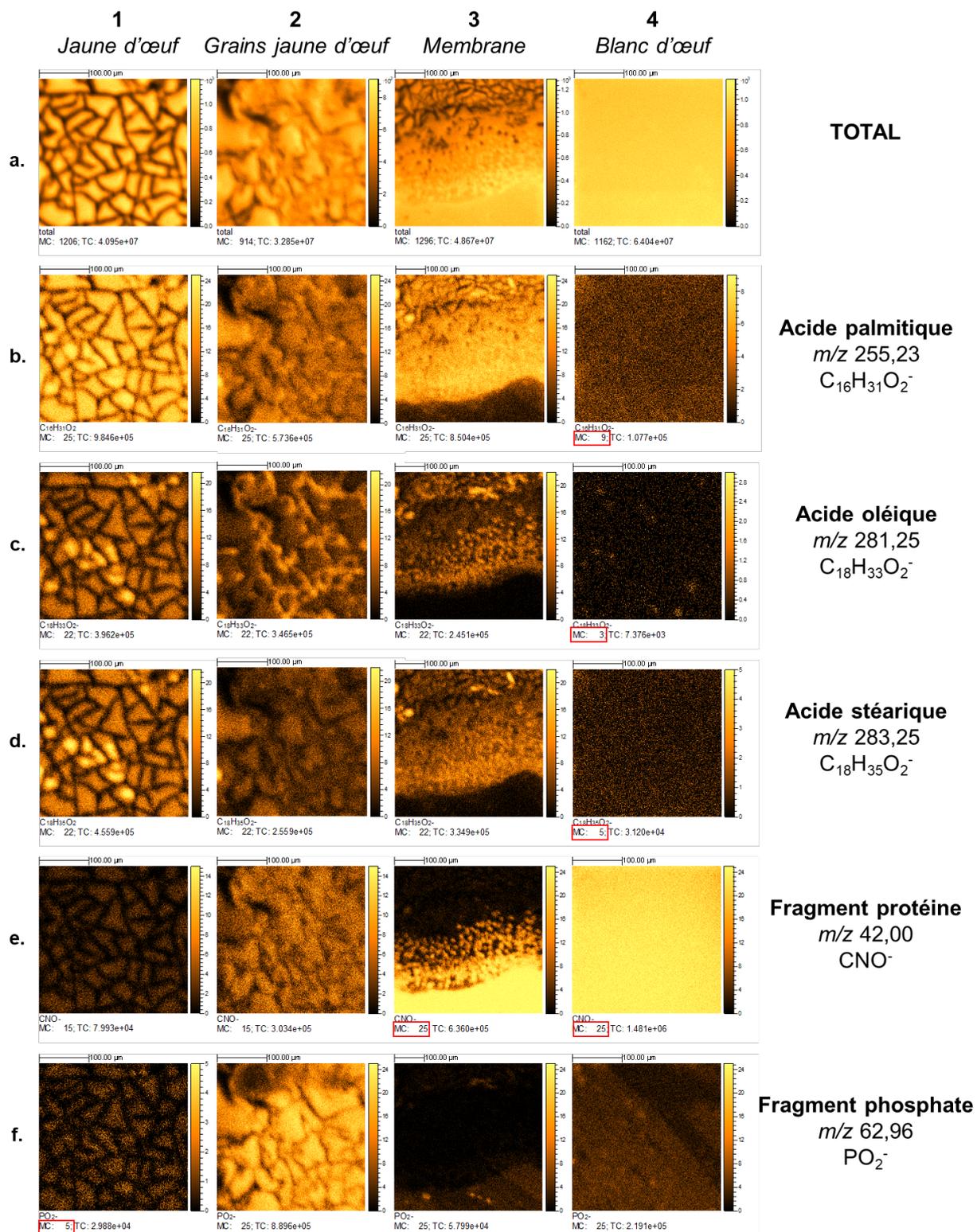


Figure 36 : (a) Images ioniques totales en polarité négative pour les zones 1, 2, 3 et 4 définies en Figure 29 et des ions (b) *m/z* 255,23  $C_{16}H_{31}O_2^-$ , (c) *m/z* 281,25  $C_{18}H_{33}O_2^-$ , (d) *m/z* 283,26  $C_{18}H_{35}O_2^-$ , (e) *m/z* 42,00  $CNO^-$  et (f) *m/z* 62,96  $PO_2^-$ .

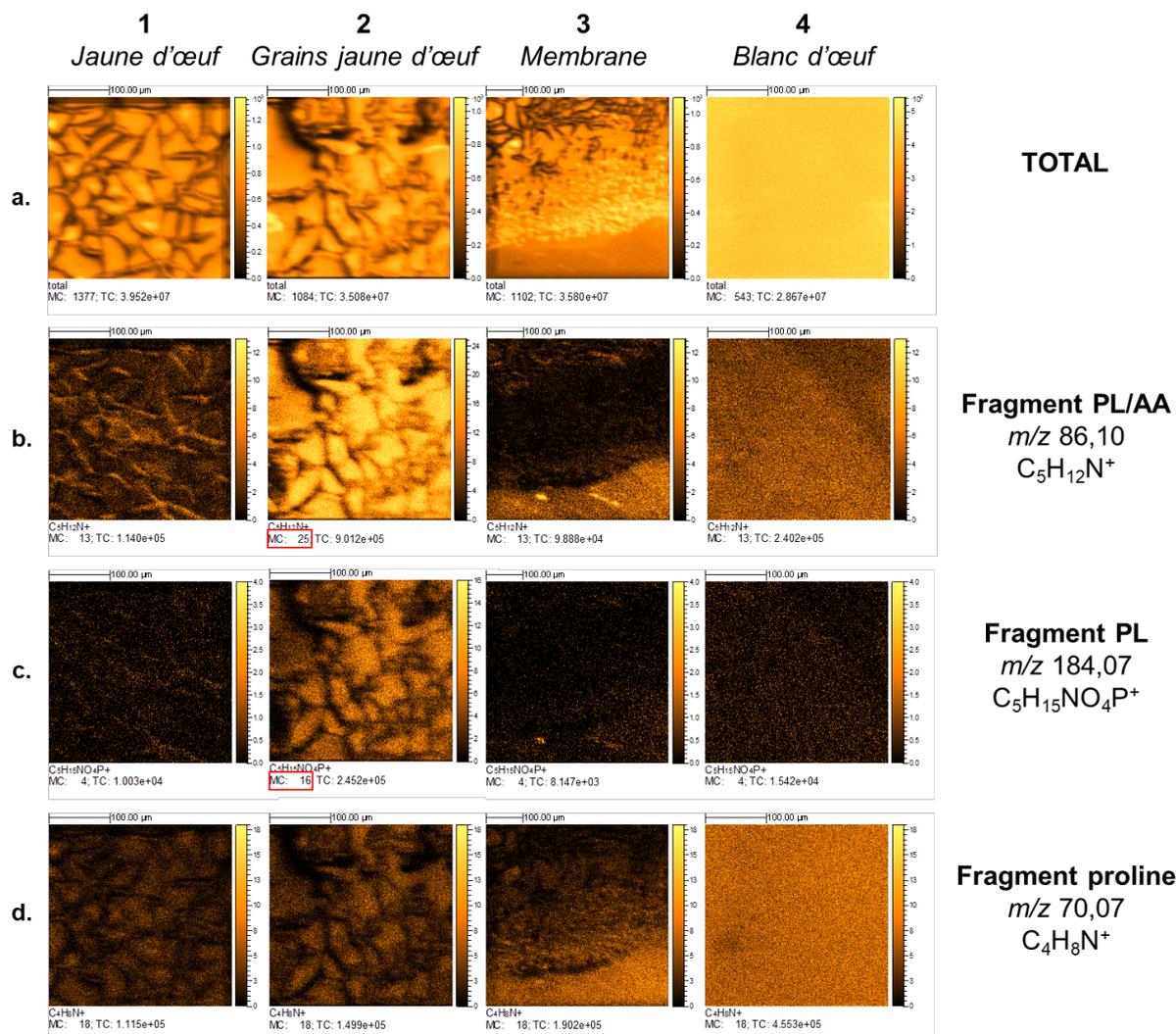


Figure 37 : (a) Images ioniques totales en polarité positive pour les zones 1, 2, 3 et 4 définies en Figure 29 et des ions (b)  $m/z$  86,10  $C_5H_{12}N^+$ , (c)  $m/z$  184,07  $C_5H_{15}NO_4P^+$  et (d)  $m/z$  70,07  $C_4H_8N^+$ .

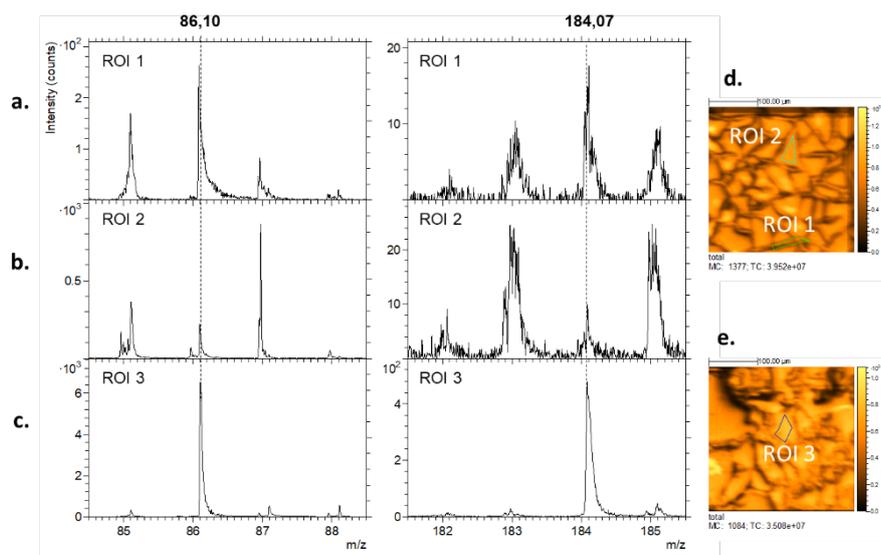


Figure 38 : Ions  $m/z$  86,10  $C_5H_{12}N^+$  et  $m/z$  184,07  $C_5H_{15}NO_4P^+$  sur (a) le spectre de masse reconstruit depuis la ROI 1 dessinée dans les interfaces entre les bulles dans la zone 1 ; (b) depuis la ROI 2 dessinée dans une des bulles dans la zone 1 et (c) reconstruit depuis la ROI 3 sur un grain de la zone 2. (d) Image ionique totale de la zone 1 et (e) de la zone 2. Les trois ROIs ont des aires comparables.

La répartition des fragments d'acides aminés est elle aussi dépendante de la zone du jaune d'œuf, et les différents fragments ont été recensés. La distribution de l'acide oléique est particulièrement spécifique, et différente des autres acides gras. Dans le jaune d'œuf sans grain, les fragments de phospholipides sont situés dans les interfaces du réseau de « bulles » et les acides, alors que dans les grains ils sont majoritaires sur toute la surface.

Les rapports d'acides gras P/S et O/S, discutés en détail au Chapitre IV, ont été calculés dans différentes zones et les valeurs obtenues sont données en Figure 39 et Table 43. Les valeurs moyennes sont dans les gammes attendues pour le jaune d'œuf (P/S entre 2,5 et 3,5) dans la zone 1, mais en dehors dans la zone 2 (avec les grains).

Table 43 : Comparaison des intensités / pixel pour les acides P, S et O, et rapports P/S et O/S dans chaque région.

	Intensité (coups) / nb pixels			P/S	O/S
	P ; $m/z$ 255,23	S ; $m/z$ 283,26	O ; $m/z$ 281,25		
<b>Zone 1 totale</b>	<b>17,74</b>	<b>5,94</b>	<b>4,80</b>	<b>2,99</b>	<b>0,81</b>
Région A	34,99	9,67	8,51	3,62	0,88
Région B	60,55	28,35	19,99	2,14	0,70
<b>Zone 2 totale</b>	<b>6,68</b>	<b>2,83</b>	<b>3,15</b>	<b>2,36</b>	<b>1,11</b>
Région C	9,99	5,28	3,85	1,89	0,73
Région D	9,02	2,46	7,77	3,67	3,16
Région E	18,00	7,35	3,05	2,45	0,41

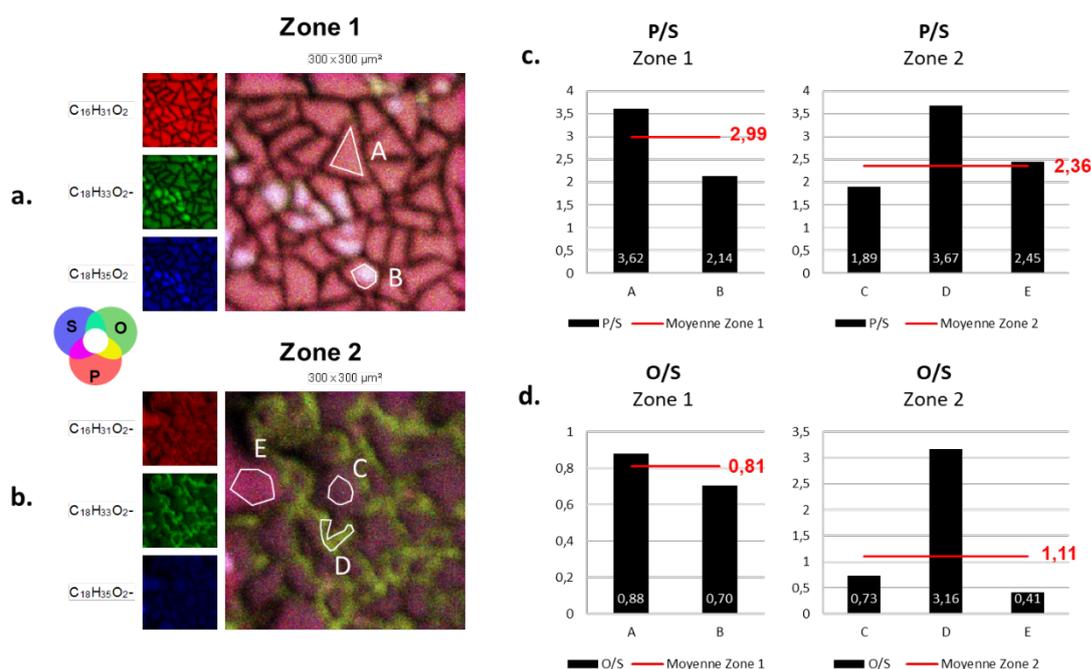


Figure 39 : (a) et (b) Superposition trois couleurs des ions P ( $m/z$  255,23  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ ), O ( $m/z$  281,25  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2^-$ ) et S ( $m/z$  283,26  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$ ) pour les Zones 1 et 2, respectivement. (c) et (d) : Rapports P/S et O/S moyens sur les zones (en rouge) et calculés dans les régions A, B, C, D et E.

L'expérience a été répétée, avec deux œufs différents, et des images au microscope optique ont été prises avant et après l'analyse pour évaluer l'influence de la mise sous vide sur l'aspect du dépôt. Aucune différence n'était discernable, y compris pour le blanc d'œuf (déjà sec). Il faut noter que l'étape de congélation est susceptible d'avoir une influence sur la structure microscopique, en particulier dans l'émulsion constituant le jaune d'œuf. La distribution

relative des fragments d'acides aminés détectés selon le jaune et le blanc n'est cependant *a priori* que peu impactée par la congélation.

Cette étude montre l'importance de réaliser des spectres de référence localisés au sein même des matériaux, pour essayer de mieux cerner la signature chimique des différentes parties qu'on peut être amené à détecter dans un échantillon ancien. L'imagerie TOF-SIMS est un outil très adapté pour accéder à ce type d'information chimique.

Cela apporte une meilleure compréhension des spectres de masses de coupes stratigraphiques. Il faut noter que l'œuf étudié ici a séché seulement 3 mois, donc est encore assez frais. Une étude similaire sur un échantillon plus vieux serait intéressante, et les échantillons ont été conservés dans ce but.

### II.5.10 Colles

En séchant, les colles ne forment pas des films homogènes. Des ROIs ont été tracées afin de retirer les pixels où seul le support était analysé. La Table 44 liste les différences de détection de fragments d'acides aminés communs pour les colles animales à base d'os, de poisson et de peau de lapin.

**Table 44 : Ions iminium des principaux acides aminés détectés dans trois colles animales : à base d'os, de poisson ou de peau.**

<i>m/z</i>	Ion iminium ( $^+H_2N=CH-R$ ) • <i>fragment détecté</i> ; (•) <i>faiblement détecté</i> ; × <i>absent</i>	Acide aminé parent	Os	Poisson	Peau
30,03	$H_2NCH_2^+$	Glycine*	•	•	•
44,05	$H_2NCHCH_3^+$	Alanine*	•	•	•
60,04	$H_2NCHCH_2OH^+$	Sérine*	×	×	•
70,07	$HNCHC_3H_6^+$	Proline*	•	•	•
72,09	$H_2NCHCHCH_3CH_3^+$	Valine*	•	•	•
74,07	$H_2NCHCHOHCH_3^+$	Thréonine*	(•)	•	(•)
76,03	$H_2NCHCH_2SH^+$	Cystéine	•	•	•
86,07	$HNCHC_3H_6O^+$	OH-Proline	•	•	(•)
86,10	$H_2NCHCH_2CHCH_3CH_3^+$	Leucine	(•)	×	•
	$H_2NCHCHCH_3CH_2CH_3^+$	Isoleucine			
87,05	$H_2NCHCH_2CONH_2^+$	Asparagine	×	×	×
88,04	$H_2NCHCH_2CO_2H^+$	Acide aspartique*	×	•	×
101,07	$H_2NCHCH_2CH_2CONH_2^+$	Glutamine	•	•	×
102,05	$H_2NCHCH_2CH_2CO_2H^+$	Acide glutamique*	•	•	•
102,11	$H_2NCHCH_2CH_2CH_2NH_3^+$	Lysine	×	×	×
104,05	$H_2NCHCH_2CH_2SCH_3^+$	Méthionine	•	•	(•)
110,07	$H_2NCHCH_2C_3N_2H_3^+$	Histidine	•	•	•
120,08	$H_2NCHCH_2C_6H_5^+$	Phénylalanine	•	•	•
130,12	$H_2NCHCH_2CH_2CH_2NHCNH_2NH_2^+$	Arginine	×	×	×
136,07	$H_2NCHCH_2C_6H_4OH^+$	Tyrosine	•	•	(•)
159,09	$H_2NCHCH_2C_8H_6N^+$	Tryptophane	×	•	×

\* *d'autres acides aminés peuvent donner ce fragment*

### II.5.11 Résines

Les références de résines sont identifiables par les spectres dans les deux polarités, riches en fragments de composés terpéniques bien caractérisés dans la littérature [99]. Même la résine dammar et la résine mastic qui ont des spectres très similaires, sont différenciables.

Il faut noter cependant que dans les échantillons anciens, les résines sont détectées avec une intensité bien moindre. On peut même supposer qu'un résidu en surface d'une peinture qui présente un spectre intense de résine provient plutôt d'un ajout ultérieur à l'exécution initiale de l'œuvre.

## **II.6. Conclusion et perspectives**

### **II.6.1 Base de données de référence de pigments**

Les références analysées ont permis d'identifier des ions caractéristiques permettant d'identifier les particules de pigments dans les coupes stratigraphiques de peintures, en particulier entre les 15<sup>ème</sup> et 17<sup>ème</sup> siècles. Les données enregistrées ont permis d'identifier des questions auxquelles l'imagerie TOF-SIMS apporte des éléments de réponse.

La capacité d'imager les grains individuels de tailles micrométriques des pigments en poudre constitués de mélanges de minéraux offre la possibilité de classer les ions caractéristiques d'un pigment donné en fonction du type de grain. Dans les couches de peintures anciennes, il est ensuite possible d'associer ces données à plusieurs particules de la couche pour en déduire des indications sur un pigment, comme sa nature synthétique, ou la qualité. Une résolution en masse supérieure à celle atteinte par l'instrument utilisé ici est toutefois requise pour différencier les terres.

### **II.6.2 Base de données de références de liants**

L'analyse TOF-SIMS permet de détecter à la fois les matières grasses, notamment par les acides gras, les protéines à l'aide de fragments d'acides aminés, et divers composés présents dans les œufs. La distribution relative de ces derniers a pu être caractérisée dans un œuf, ce qui permet une meilleure compréhension de l'origine de l'information chimique apportée par le spectre de masse.

Grâce aux spectres de références, il est possible de déduire des informations sur la nature du liant. Les acides gras stables majoritaires, palmitique, stéarique et oléique, ont une intensité relative dépendante de la nature de la matière grasse, permettant par exemple de différencier l'huile du jaune d'œuf. Les fragments d'acides aminés détectés vont eux être plus ou moins spécifiques des colles ou du jaune et du blanc d'œuf. Enfin, certaines substances présentes dans l'œuf vont servir de marqueur additionnel pour identifier l'œuf, et distinguer le jaune du blanc d'œuf.

Prises isolément, cependant, ces informations sont sans doute insuffisantes pour conclure quant à la nature certaine du liant. Comme on le verra au Chapitre IV, les intensités des acides gras sont influencées par d'autres facteurs que la composition et il faut chercher d'autres ions portant une information chimique complémentaire. Les fragments d'acides aminés sont peu caractéristiques et de faible intensité sur les spectres en TOF-SIMS, et les marqueurs de l'œuf peuvent aussi provenir d'autres origines, notamment biologiques. C'est parce que l'imagerie TOF-SIMS combine toutes ces informations, de façon localisée au sein de chaque matériau et de chaque couche de peinture, qu'il devient possible de conclure en croisant des critères réfléchis de discrimination.

## Références

- [1] G. Cherian, « Egg Biology », in *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering - 4 Volume Set*, Y. H. Hui et F. Sherkat, Éd. Boca Raton: CRC Press, 2005. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/b15995/handbook-food-science-technology-engineering-4-volume-set-hui-frank-sherkat>
- [2] X. de Langlais, *La technique de la peinture à l'huile*. Paris: Flammarion, 1959. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=4flUDwAAQBAJ>
- [3] J. Dunkerton *et al.*, *National Gallery Technical Bulletin : Giovanni Bellini's painting technique.*, 39<sup>e</sup> éd. National Gallery Company Ltd, 2018.
- [4] L. Simonot, « Etude expérimentale et modélisation de la diffusion de la lumière dans une couche de peinture colorée et translucide », Université Pierre et Marie Curie, 2003. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00002238>
- [5] N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, et R. Siddall, *Pigment Compendium A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. 2008.
- [6] E. Robert L. Feller, Éd., *Artists' Pigments A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 1. Archetype Publications, London, 1986.
- [7] A. Roy, Éd., *Artists' Pigments A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 2. Archetype Publications, London, 1993.
- [8] E. W. FitzHugh, Éd., *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics*, vol. 3. Archetype Publications, London, 1997. doi: 10.2307/3180006.
- [9] J. R. Barnett, S. Miller, et E. Pearce, « Colour and art: A brief history of pigments », *Opt. Laser Technol.*, vol. 38, n° 4-6, p. 445-453, 2006, doi: 10.1016/j.optlastec.2005.06.005.
- [10] I. Tapsoba, S. Arbault, P. Walter, et C. Amatore, « Finding out Egyptian Gods' secret using analytical chemistry: Biomedical properties of Egyptian black makeup revealed by amperometry at single cells », *Anal. Chem.*, vol. 82, n° 2, p. 457-460, 2010, doi: 10.1021/ac902348g.
- [11] C. Cennini et G. Tambroni, *Traité de la peinture*. Renouard, 1858. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=ObFDAAAACAAJ>
- [12] R. Siddall, « Mineral pigments in archaeology: Their analysis and the range of available materials », *Minerals*, vol. 8, n° 5, p. 1-35, 2018, doi: 10.3390/min8050201.
- [13] P. Richardin, V. Mazel, P. Walter, O. Laprévote, et A. Brunelle, « Identification of different copper green pigments in renaissance paintings by cluster-TOF-SIMS imaging analysis », *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, vol. 22, n° 10, p. 1729-1736, 2011, doi: 10.1007/s13361-011-0171-3.
- [14] J. Clottes, M. Menu, et P. Walter, « New light on the Niaux paintings », *Rock Art Res.*, vol. 7, p. 21-26, 1990.
- [15] M. Elias, C. Chartier, G. Prévot, H. Garay, et C. Vignaud, « The colour of ochres explained by their composition », *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 127, n° 1, p. 70-80, 2006, doi: 10.1016/j.mseb.2005.09.061.

- [16] L. J. R. Marshall *et al.*, « Analysis of ochres from Clearwell Caves: The role of particle size in determining colour », *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 61, n° 1-2, p. 233-241, 2005, doi: 10.1016/j.saa.2004.03.041.
- [17] L. De Viguierie, P. Walter, E. Laval, B. Mottin, et V. A. Solé, « Revealing the sfumato technique of leonardo da vinci by X-ray fluorescence spectroscopy », *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, n° 35, p. 6125-6128, 2010, doi: 10.1002/anie.201001116.
- [18] K. deGhetaldi, « From Egg To Oil: The Early Development of Oil Painting During the Quattrocento », University of Delaware, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <http://udspace.udel.edu/handle/19716/23610>
- [19] F. Ospitali, D. Bersani, G. Di Lonardo, et P. P. Lottici, « ‘Green earths’: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments », *J. Raman Spectrosc.*, vol. 39, n° 8, p. 1066-1073, août 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.1983>.
- [20] A. Fanost *et al.*, « Revisiting the identification of commercial and historical green earth pigments », *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 584, n° September 2019, p. 124035, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124035.
- [21] P. C. K. Cheung et B. M. Mehta, *Handbook of food chemistry*. 2015. doi: 10.1007/978-3-642-36605-5.
- [22] E. Tomasini, G. Siracusano, et M. S. Maier, « Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment », *Microchem. J.*, vol. 102, p. 28-37, 2012, doi: 10.1016/j.microc.2011.11.005.
- [23] Kremer Pigmente Gmbh, « Orpiment , King’s Yellow PY 39 ». <https://www.kremerpigmente.com/elements/resources/products/files/10700e.pdf> (consulté le sept. 13, 2021).
- [24] J. E. Spangenberg, J. V Lavrič, N. Meisser, et V. Serneels, « Sulfur isotope analysis of cinnabar from Roman wall paintings by elemental analysis/isotope ratio mass spectrometry – tracking the origin of archaeological red pigments and their authenticity », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 24, n° 19, p. 2812-2816, 2010, doi: <https://doi.org/10.1002/rcm.4705>.
- [25] H. Aldersey-Williams, *Periodic Tales: The Curious Lives of the Elements*. Penguin Books Limited, 2011. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=5RJYrlZgfjoC>
- [26] K. Keune et J. J. Boon, « Analytical imaging studies clarifying the process of the darkening of vermilion in paintings », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 15, p. 4742-4750, 2005, doi: 10.1021/ac048158f.
- [27] M. Iorio *et al.*, « Mapping at the nanometer scale the effects of sea-salt derived chlorine on cinnabar and lead white by using delayed image extraction in ToF-SIMS », *Analyst*, vol. 146, n° 7, p. 2392-2399, 2021, doi: 10.1039/d0an02350g.
- [28] A. Atrei, F. Benetti, S. Bracci, D. Magrini, et N. Marchettini, « An integrated approach to the study of a reworked painting “Madonna with child” attributed to Pietro Lorenzetti », *J. Cult. Herit.*, vol. 15, n° 1, p. 80-84, 2014, doi: 10.1016/j.culher.2013.01.009.

- [29] F. Benetti, G. Perra, D. Damiani, A. Atrei, et N. Marchettini, « ToF-SIMS characterization of proteinaceous binders in the wall painting “madonna and Child enthroned with Saints” by Ambrogio Lorenzetti in the St. Augustine Church (Siena, Italy) », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 392, p. 111-117, 2015, doi: 10.1016/j.ijms.2015.09.018.
- [30] Kremer Pigmente GmbH, « 10100 Lead-tin yellow, type I ». <https://www.kremerpigmente.com/elements/resources/products/files/10100e.pdf> (consulté le sept. 13, 2021).
- [31] Kremer Pigmente GmbH, « 10120 Lead-tin yellow, type II ». <https://www.kremerpigmente.com/en/shop/pigments/10120-lead-tin-yellow-ii.html> (consulté le sept. 13, 2021).
- [32] L. de Viguerie, P. Walter, et H. Glanville, « Some Preliminary Remarks on Nicolas Poussin’s Painting Technique in L’Orage: Complementary X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Study », *Kermes arte e Tec. del restauro*, vol. 94/95, p. 97-106, 2015.
- [33] M. Cotte, E. Checroun, J. Susini, et P. Walter, « Micro-analytical study of interactions between oil and lead compounds in paintings », *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 89, n° 4, p. 841-848, 2007, doi: 10.1007/s00339-007-4213-4.
- [34] M. Cotte *et al.*, « Lead soaps in paintings: Friends or foes? », *Stud. Conserv.*, vol. 62, n° 1, p. 2-23, janv. 2017, doi: 10.1080/00393630.2016.1232529.
- [35] L. De Viguerie, P. A. Payard, E. Portero, P. Walter, et M. Cotte, « The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds », *Prog. Org. Coatings*, vol. 93, p. 46-60, 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.12.010.
- [36] Kremer Pigmente GmbH, « 10300 Malachite ». <https://www.kremerpigmente.com/elements/resources/products/files/10300e.pdf> (consulté le sept. 13, 2021).
- [37] Kremer Pigmente GmbH, « 10201 - 10208 Azurite “Michael Price” ». <https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/10201-10208e.pdf> (consulté le sept. 13, 2021).
- [38] G. Cavallo, « Alteration of azurite into paratacamite at the St. Alessandro Church (Lasnigo, Italy) », *Conserv. Património*, vol. 9, n° 9, p. 5-11, 2009, doi: 10.14568/cp9\_2.
- [39] A. Lluveras, S. Boularand, A. Andreotti, et M. Vendrell-Saz, « Degradation of azurite in mural paintings: Distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR », *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 99, n° 2, p. 363-375, 2010, doi: 10.1007/s00339-010-5673-5.
- [40] J. Sanyova, « Lapis et azurite, minerais bleu utilisés pour la fabrication de pigments », in *Regards sur le Bleu*, Monographi., MAAN, 2011, p. 176.
- [41] M. Price, « A Renaissance of Color: Particle Separation and Preparation of Azurite for Use in Oil Painting », *Leonardo*, vol. 33, n° 4, p. 281-288, août 2000, doi: 10.1162/002409400552667.
- [42] L. M. Smieska, R. Mullett, L. Ferri, et A. R. Woll, « Trace elements in natural azurite pigments found in illuminated manuscript leaves investigated by synchrotron x-ray fluorescence and diffraction mapping », *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 123, n° 7, p. 1-12, 2017, doi: 10.1007/s00339-017-1093-0.

- [43] Kremer Pigmente Gmbh, « 44450 Verdigris, synthetic ». <https://www.kremerpigmente.com/elements/resources/products/files/44450e.pdf> (consulté le sept. 13, 2021).
- [44] N. Salvadó, S. Butí, J. Nicholson, H. Emerich, A. Labrador, et T. Pradell, « Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR », *Talanta*, vol. 79, n° 2, p. 419-428, 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2009.04.005.
- [45] M. B. Wiggins, M. Liu, C. Matsen, C. Liu, et K. S. Booksh, « Characterization of Green Paints in Ming and Qianlong Dynasties' Lin'xi Pavilion by Complimentary Techniques », *Molecules*, vol. 26, n° 2, p. 1-11, 2021, doi: 10.3390/molecules26020266.
- [46] M. Sepúlveda R, V. Figueroa L, et S. Pagés-Camagna, « Copper Pigment-Making in the Atacama Desert (Northern Chile) », *Lat. Am. Antiq.*, vol. 24, n° 4, p. 467–482, 2013, doi: 10.7183/1045-6635.24.4.467.
- [47] M. Noun *et al.*, « High mass and spatial resolution mass spectrometry imaging of Nicolas Poussin painting cross section by cluster TOF-SIMS », *J. Mass Spectrom.*, vol. 51, n° 12, p. 1196-1210, 2016, doi: 10.1002/jms.3885.
- [48] Kremer Pigmente Gmbh, « 10500 - 10580 Lapis lazuli, natural ultramarine ». <https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/10500-10580e.pdf> (consulté le sept. 13, 2021).
- [49] M. Melcher, R. Wiesinger, et M. Schreiner, « Degradation of glass artifacts: Application of modern surface analytical techniques », *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, n° 6, p. 916-926, 2010, doi: 10.1021/ar9002009.
- [50] J. J. Boon, K. Keune, J. Van Der Weerd, M. Geldof, et J. R. J. Van Asperen De Boer, « Imaging microspectroscopic, secondary ion mass spectrometric and electron microscopic studies on discoloured and partially discoloured smalt in cross-sections of 16th century paintings », *Chimia (Aarau).*, vol. 55, n° 11, p. 952-960, 2001.
- [51] Kremer Pigmente Gmbh, « Cobalt Blue Dark ». <https://www.kremerpigmente.com/elements/resources/products/files/45700e.pdf> (consulté le sept. 13, 2021).
- [52] V. Gonzalez, « Caractérisation micro-structurale et luminescence des carbonates de plomb. Apport à la discrimination des pigments blancs de plomb des œuvres peintes », Université Pierre et Marie Curie, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2016PA066689>
- [53] J. Petit, J. Roire, et H. Valot, *Des liants et des couleurs: pour servir aux artistes peintres et aux restaurateurs*. Erec, 1995. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=1UTmAAAACAAJ>
- [54] F. Perego, *Dictionnaire des matériaux du peintre*. Paris: Belin, 2005.
- [55] K. Keune et J. J. Boon, « Imaging Secondary Ion Mass, Spectrometry of a Paint Cross Section Taken from an Early Netherlandish Painting by Rogier van der Weyden », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 5, p. 1374-1385, 2004, doi: 10.1021/ac035201a.
- [56] F. Casadio *et al.*, Éd., *Metal Soaps in Art*, Cultural H. Springer, 2019.
- [57] J. Sanyova, « Contribution À L'Étude De La Structure Et Des Laques De Garance », Université Libre de Bruxelles, 2001. [En ligne]. Disponible sur: <https://difusion.ulb.ac.be/vufind/Record/ULB->

- [58] I. Karapanagiotis, E. Minopoulou, L. Valianou, S. Daniilia, et Y. Chryssoulakis, « Investigation of the colourants used in icons of the Cretan School of iconography », *Anal. Chim. Acta*, vol. 647, n° 2, p. 231-242, 2009, doi: 10.1016/j.aca.2009.06.012.
- [59] Kremer Pigmente GmbH, « Madder Lake Production (MedColourTech Project) », 2009. <https://www.kremer-pigmente.com/elements/resources/products/files/madder-lake-production.pdf> (consulté le sept. 13, 2021).
- [60] V. Mazel et P. Richardin, « ToF-SIMS Study of Organic Materials in Cultural Heritage: Identification and Chemical Imaging », in *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, 2009, p. 433-457. doi: 10.1002/9780470741917.ch15.
- [61] K. Keune, E. S. B. Ferreira, et J. J. Boon, « Characterization and localization of the oil-binding medium in paint cross-sections using imaging secondary ion mass spectrometry », *Trienn. Meet. (14th), Hague, 12-16 Sept. 2005 Prepr.*, n° September, p. 796-802, 2005, [En ligne]. Disponible sur: <http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=238594>
- [62] T. M. Grehk, R. Berger, et U. Bexell, « Investigation of the drying process of linseed oil using FTIR and ToF-SIMS », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 100, n° 1, 2008, doi: 10.1088/1742-6596/100/1/012019.
- [63] S. Van Nuffel *et al.*, « Insights into the MALDI Process after Matrix Deposition by Sublimation Using 3D ToF-SIMS Imaging », *Anal. Chem.*, vol. 90, n° 3, p. 1907-1914, 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.7b03993.
- [64] P. Sjövall, B. Johansson, et J. Lausmaa, « Localization of lipids in freeze-dried mouse brain sections by imaging TOF-SIMS », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 19, p. 6966-6974, 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.02.126.
- [65] J. D. J. Van Den Berg, « Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints », University of Amsterdam, 2002. [En ligne]. Disponible sur: <https://amolf.nl/publications/analytical-chemical-studies-on-traditional-linseed-oil-paints-molart-6>
- [66] O. D. Sanni, M. S. Wagner, D. Briggs, D. G. Castner, et J. C. Vickerman, « Classification of adsorbed protein static ToF-SIMS spectra by principal component analysis and neural networks », *Surf. Interface Anal.*, vol. 33, n° 9, p. 715-728, 2002, doi: 10.1002/sia.1438.
- [67] A. Atrei, F. Benetti, E. Gliozzo, G. Perra, et N. Marchettini, « Chemical characterization of protein based binders in painting samples by means of ToF-SIMS: Tests on ancient and model samples », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 369, p. 9-15, 2014, doi: 10.1016/j.ijms.2014.05.001.
- [68] S. Cersoy, P. Richardin, P. Walter, et A. Brunelle, « Cluster TOF-SIMS imaging of human skin remains: Analysis of a South-Andean mummy sample », *J. Mass Spectrom.*, vol. 47, n° 3, p. 338-346, 2012, doi: 10.1002/jms.2979.
- [69] T. Birch, *The History of the Royal Society of London for Improving of Natural Knowledge from Its First Rise*, n° Vol II. London: A. Millar in the Strand, 1756. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=q2EVA AAAQAAJ>
- [70] J. Imbrogno, A. Nayak, et G. Belfort, « Egg white varnishes on ancient paintings: A

- molecular connection to amyloid proteins », *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, n° 27, p. 7014-7017, 2014, doi: 10.1002/anie.201400251.
- [71] L. Legan, K. Retko, K. Peeters, F. Knez, et P. Ropret, « Investigation of proteinaceous paint layers, composed of egg yolk and lead white, exposed to fire-related effects », *Sci. Rep.*, vol. 10, n° 1, p. 1-16, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-75876-y.
- [72] M. P. Colombini et G. Gautier, « GC / MS in the Characterisation of Protein Paint Binders », in *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, M. P. Colombini et F. Modugno, Éd. John Wiley & Sons, 2009, p. 237-259.
- [73] C. Duce *et al.*, « Physico-chemical characterization of protein-pigment interactions in tempera paint reconstructions: Casein/cinnabar and albumin/cinnabar », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 402, n° 6, p. 2183-2193, 2012, doi: 10.1007/s00216-011-5684-x.
- [74] K. B. Kalinina, I. Bonaduce, M. P. Colombini, et I. S. Artemieva, « An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto », *J. Cult. Herit.*, vol. 13, n° 3, p. 259-274, 2012, doi: 10.1016/j.culher.2011.11.005.
- [75] H. Brecoulaki, A. Andreotti, I. Bonaduce, M. P. Colombini, et A. Lluveras, « Characterization of organic media in the wall-paintings of the “Palace of Nestor” at Pylos, Greece: Evidence for a secco painting techniques in the Bronze Age », *J. Archaeol. Sci.*, vol. 39, n° 9, p. 2866-2876, 2012, doi: 10.1016/j.jas.2012.04.018.
- [76] R. Zangrando *et al.*, « Quantitative determination of un-derivatised amino acids in artistic mural paintings using high-performance liquid chromatography/electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry », *Anal. Chim. Acta*, vol. 675, n° 1, p. 1-7, 2010, doi: 10.1016/j.aca.2010.06.045.
- [77] I. Bonaduce, M. Cito, et M. P. Colombini, « The development of a gas chromatographic-mass spectrometric analytical procedure for the determination of lipids, proteins and resins in the same paint micro-sample avoiding interferences from inorganic media », *J. Chromatogr. A*, vol. 1216, n° 32, p. 5931-5939, 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2009.06.033.
- [78] C. D. Calvano, I. D. Van Der Werf, F. Palmisano, et L. Sabbatini, « Fingerprinting of egg and oil binders in painted artworks by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry analysis of lipid oxidation by-products », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 400, n° 7, p. 2229-2240, 2011, doi: 10.1007/s00216-011-4919-1.
- [79] S. Kuckova, R. Hynek, et M. Kodicek, « MALDI-MS Applied to the Analysis of Protein Paint Binders », in *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, M. P. Colombini et F. Modugno, Éd. John Wiley & Sons, 2009, p. 165-187. doi: 10.1002/9780470741917.ch6.
- [80] S. Kuckova, R. Hynek, et M. Kodicek, « Identification of proteinaceous binders used in artworks by MALDI-TOF mass spectrometry », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 388, n° 1, p. 201-206, 2007, doi: 10.1007/s00216-007-1206-2.
- [81] S. Kuckova, I. C. A. Sandu, M. Crhova, R. Hynek, I. Fogas, et S. Schafer, « Protein identification and localization using mass spectrometry and staining tests in cross-sections of polychrome samples », *J. Cult. Herit.*, vol. 14, n° 1, p. 31-37, 2013, doi: 10.1016/j.culher.2012.03.004.
- [82] W. Fremout *et al.*, « Classification of protein binders in artist’s paints by matrix-assisted

- laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry: An evaluation of principal component analysis (PCA) and soft independent modelling of class analogy (SIMCA) », *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 25, n° 11, p. 1631-1640, 2011, doi: 10.1002/rcm.5027.
- [83] Z. E. Voras, K. deGhetaldi, B. Baade, E. Gordon, G. Gates, et T. P. Beebe, « Comparison of oil and egg tempera paint systems using time-of-flight secondary ion mass spectrometry », *Stud. Conserv.*, vol. 61, n° 4, p. 222-235, 2016, doi: 10.1179/2047058414Y.0000000154.
- [84] B. W. Singer et R. McGuigan, « The Simultaneous Analysis of Proteins, Lipids, and Diterpenoid Resins Found in Cultural Objects », *Ann. Chim.*, vol. 97, p. 405-417, 2007.
- [85] J. B. Lhoest, M. S. Wagner, C. D. Tidwell, et D. G. Castner, « Characterization of adsorbed protein films by time of flight secondary ion mass spectrometry », *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 57, n° 3, p. 432-440, 2001, doi: 10.1002/1097-4636(20011205)57:3<432::AID-JBM1186>3.0.CO;2-G.
- [86] J. S. Mills, « The Gas Chromatographic Examination of Paint Media. Part 1. Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films », *Stud. Conserv.*, vol. 11, n° 2, p. 92-107, mai 1966, doi: 10.2307/1505447.
- [87] A. Fanost, « Formulation et propriétés physico-chimiques de peintures a tempera à base de jaune d'œuf et de terres vertes », Sorbonne Université, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2019SORUS100>
- [88] A. P. Laurie, *The painter's methods & materials: traditional techniques and materials for practicing artists, oil, watercolor, tempera*. Dover Publ, 1988.
- [89] H. D. Belitz, W. Grosch, et P. Schieberle, « Food chemistry », *Food Chem.*, n° December 2008, p. 1-1070, 2009, doi: 10.1007/978-3-540-69934-7.
- [90] D. Causeret, E. Matringe, et D. Lorient, « Ionic Strength and pH Effects on Composition and Microstructure of Yolk Granules », *J. Food Sci.*, vol. 56, n° 6, p. 1532-1536, 1991, doi: 10.1111/j.1365-2621.1991.tb08634.x.
- [91] A. Laca, B. Paredes, M. Rendueles, et M. Díaz, « Egg yolk granules: Separation, characteristics and applications in food industry », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 59, n° 1, p. 1-5, 2014, doi: 10.1016/j.lwt.2014.05.020.
- [92] P. Dietemann, W. Neugebauer, L. Lutz, C. Beil, I. Fiedler, et U. Baumer, « A colloidal description of tempera and oil paints, based on a case study of Arnold Böcklin's painting Villa am Meer II (1865) », *e-Preservation Sci.*, vol. 11, p. 29-46, 2014.
- [93] R. White et J. Mills, « Analyses of Paint Media », in *National Gallery Technical Bulletin*, 1977.
- [94] E. Martin, « Some Improvements in Techniques of Analysis of Paint Media », *Stud. Conserv.*, vol. 22, n° 2, p. 63-67, mai 1977, doi: 10.2307/1505703.
- [95] J. Dunkerton, « Modifications to traditional egg tempera techniques in fifteenth-century Italy », in *Early Italian Paintings, Techniques and Analysis: Proceedings of the Symposium held at the Stichting Restauratie Atelier Limburg, Maastricht, 9-10 October 1996*, Maastricht., T. Bakkenist, R. Hoppenbrouwers, et H. Dubois, Éd. 1997, p. 29-35.
- [96] C. Higgitt et R. White, « National Gallery Technical bulletin », *National Gallery*

*Technical bulletin*, vol. 26. p. 88-97, 2005.

- [97] M. P. Colombini, A. Andreotti, I. Bonaduce, F. Modugno, et E. Ribechini, « Analytical Strategies for Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry », *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, n° 6, p. 715-727, juin 2010, doi: 10.1021/ar900185f.
- [98] K. B. Kalinina, I. Bonaduce, M. P. Colombini, et I. S. Artemieva, « An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto », *J. Cult. Herit.*, vol. 13, n° 3, p. 259-274, 2012, doi: 10.1016/j.culher.2011.11.005.
- [99] C. Azemard, « Dégradation des résines naturelles: application au domaine artistique », Université d'Avignon, 2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2014AVIG0255>
- [100] H. Pasco, « When 19th century painters prepared organic-inorganic hybrid gels: physico-chemical study of «gumtions» », Sorbonne Université, 2019. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019SORUS296>
- [101] E. Neri *et al.*, « Wax finishing in Roman polychrome statuary: Ganosis on the colossal head from Dougga (Tunisia) », *J. Cult. Herit.*, vol. 51, p. 29-36, sept. 2021, doi: 10.1016/j.culher.2021.06.013.
- [102] D. A. Briggs et I. W. Fletcher, « Qualitative Interpretation of Spectra », in *TOF-SIMS : Materials Analysis by Mass Spectrometry*, 2nd éd., J. C. Vickerman et D. A. Briggs, Éd. IM Publications LLP and Surface Spectra Limited, 2013.



# **Chapitre III**

**Mise en œuvre optimisée de l'imagerie TOF-SIMS  
pour approfondir la connaissance  
de la technique des peintres**



### III. Mise en œuvre optimisée de l'imagerie TOF-SIMS pour approfondir la connaissance de la technique des peintres : exemple sur les *Bacchanales d'Enfants* de Nicolas Poussin

#### III.1. Introduction et démarche analytique

Ce chapitre décrit la démarche suivie pour l'analyse de deux coupes stratigraphiques, ainsi que les différentes considérations et observations faites au cours de ce travail qui sont *a priori* applicables à tout échantillon inorganique-organique isolant et de surface inhomogène.

Les deux échantillons sont issus respectivement de deux *Bacchanales d'Enfants* réalisées par Nicolas Poussin (Les Andelys, 1594 – Rome, 1665) vers 1626 à Rome. Ces deux peintures sont supposées avoir été exécutées non pas à l'huile, mais à l'œuf ou la colle, une technique appelée « *a guazzo* ». Giovanni Pietro Bellori, biographe et ami de Nicolas Poussin mentionne en effet dans *Le vite de' pittori, scultori e architetti moderni* (1672) des peintures faites ainsi vers 1625, représentant des Bacchanales qui sont des célébrations religieuses romaines en l'honneur du dieu du vin et de la fertilité Bacchus [1]. Cela n'ayant jamais été confirmé de manière analytique, la nature des liants de chaque couche des deux peintures a été étudiée par imagerie TOF-SIMS, à l'aide des cartographies en haute résolution spatiale (400 nm) des matières organiques et inorganiques au sein de chaque couche.

Une première analyse réalisée sur une surface large de 400  $\mu\text{m}$  de côté dans les deux polarités en mode BA+DE et en double faisceau (pulvérisations avec le canon d'Argon intercalées entre les scans d'analyse) a permis une étude détaillée des pigments présents, jusqu'aux particules de diamètre micrométrique, mais il est apparu que les ions caractéristiques de la matière organique avaient été détectés de façon inégale selon les couches en surface. La couche picturale responsable de la couleur verte semblait ne contenir ni protéines, ni matière grasse, ce qui excluait à la fois les colles, l'œuf et l'huile. En se basant sur la faible intensité de détection des fragments d'acides aminés observés dans d'autres échantillons et sur l'absence de matière grasse, la conclusion initiale indiquait par défaut la technique « *a guazzo* », en gardant en tête qu'une absence de détection en TOF-SIMS n'est pas nécessairement une preuve d'absence.

C'est pourquoi il a semblé important de préciser ce résultat en essayant de détecter des fragments d'acides aminés par une analyse en mode HCBU qui offre une meilleure sensibilité, après préparation de la surface dans les mêmes conditions (polissage manuel). Des acides gras ont alors été détectés dans la couche verte à cette étape et il est apparu que le potentiel et l'extraction des ions en surface variaient selon les couches. Des zones de 100  $\mu\text{m}$  ou 150  $\mu\text{m}$  de côtés, centrées sur les couches d'intérêt, ont ensuite été analysées à nouveau en BA+DE pour préciser spatialement ces observations. Une amélioration de l'acquisition de données en imagerie TOF-SIMS sur ces surfaces de propriétés physiques inégales consiste donc à analyser successivement de petites zones en optimisant les réglages du spectromètre de masse pour chacune d'elles afin de maximiser la collecte des ions secondaires formés en surface.

Pour éliminer la possibilité d'une contamination due au polissage, la coupe a été également analysée en mode BA+DE après avoir été préparée par coupe au microtome, ce qui assure une surface propre. Cela a permis de confirmer sans aucun doute la présence de matière grasse dans le liant de la couche picturale. L'étude des ions caractéristiques a permis de conclure que la nature de ce dernier est l'huile de lin. C'est pourtant étonnant avec l'aspect de la peinture, mat comme celui d'une fresque, qui aurait été cohérent avec un liant à base d'œuf ou de colle plutôt que la brillance attendue d'un liant à l'huile. La mise en œuvre optimisée de l'imagerie TOF-SIMS a alors permis d'accéder à la composition de couches organiques-inorganiques fines de quelques microns sur lesquelles peuvent se construire l'effet artistique et qui peuvent expliquer un aspect mat même si le liant est l'huile.

Le travail présenté dans ce chapitre a été publié dans le journal *Analytical Chemistry* en mars 2021 [2].

### III.2. Les Bacchanales d'Enfants de Nicolas Poussin

#### III.2.1 Présentation des deux tableaux

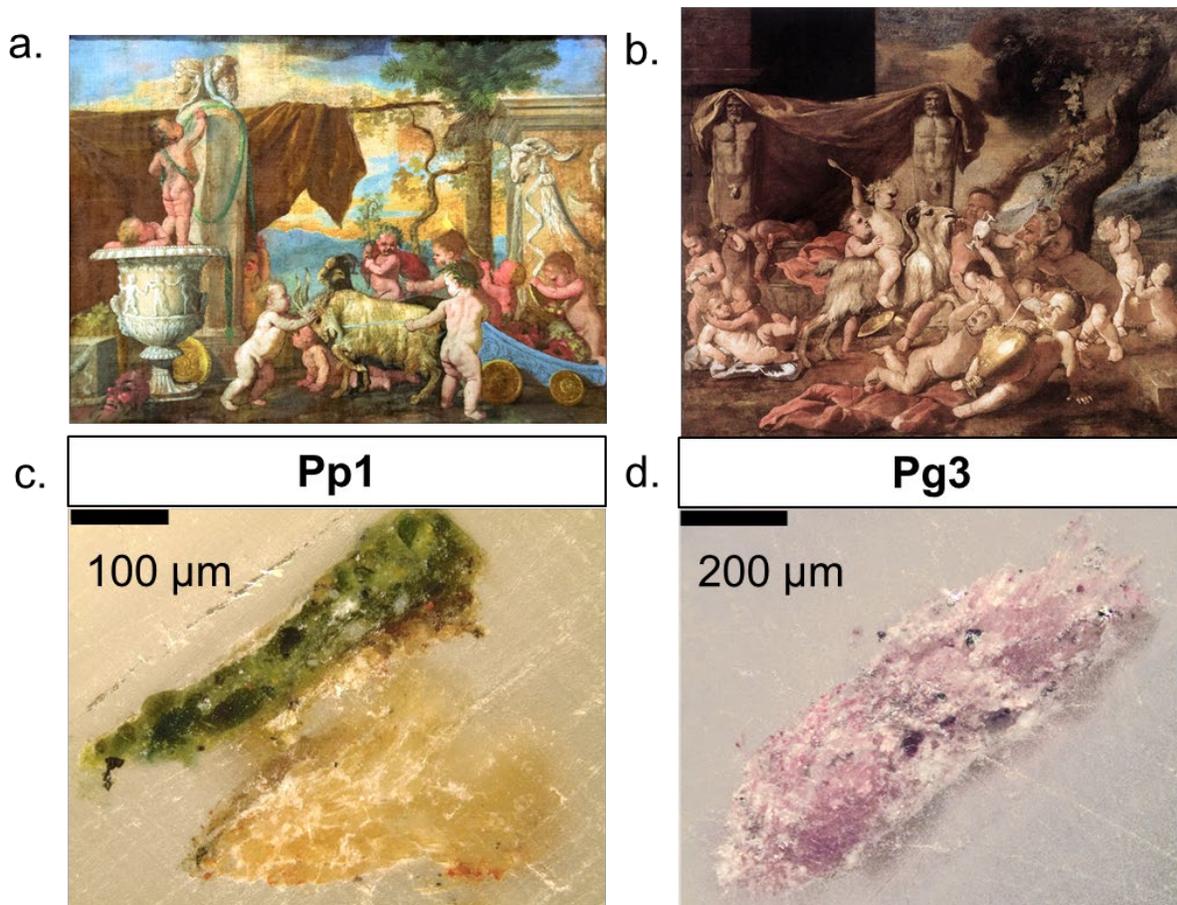


Figure 40 : Bacchanales d'Enfants, Nicolas Poussin, peintes vers 1626, Gallerie Nationale d'Art Ancien, Palazzo Barberini, Rome, Italie. (a) « Petite Bacchanale », 56 cm × 76 cm; (b) « Grande Bacchanale » 74 cm × 84 cm. © Alain Brunelle et Palais Barberini ; (c) image microscopique de la coupe stratigraphique Pp1 enrobée en résine, de la « Petite Bacchanale » ; échelle 100 µm ; (d) image microscopique de la coupe stratigraphique Pg3 enrobée en résine, de la « Grande Bacchanale » ; échelle 200 µm.

Des études précédentes impliquant le LAMS ont concerné plusieurs œuvres de Nicolas Poussin à différents stades de sa carrière : *Vénus montrant ses armes à Enée* peinte en 1639 et *L'Orage* peinte en 1651, conservées au Musée des Beaux-Arts de Rouen, *Rebecca et Eliezer au puits*, conservée au Fitzwilliam Museum (Royaume-Uni) ainsi que les deux *Bacchanales d'Enfants* (Figure 40) conservées côte-à-côte à Rome au Musée National d'Art Antique (Palais Barberini) [3]–[6]. Ces dernières reflètent le style du début de la carrière de l'artiste. Les couleurs sont plus chaudes, l'aspect est mat. Nicolas Poussin a majoritairement évolué à Rome, et ce sont les plus anciennes de ses œuvres connues à avoir été peintes en Italie. A cette époque, Poussin utilisait tout autant la peinture à l'huile que « *a guazzo* », c'est-à-dire à l'œuf ou la colle, et était bien entendu conscient du lien entre la composition et l'aspect final de sa peinture. L'aspect non saturé des couleurs a donc probablement été recherché par l'artiste, par exemple au moyen d'un médium

maigre car la rugosité de la surface qui en découle disperse la lumière incidente. Au fil de sa carrière, Poussin a rigoureusement perfectionné et précisé sa pratique, à la manière d'un théoricien de la couleur.

Les analyses TOF-SIMS réalisées avaient pour but d'apporter de nouvelles connaissances sur les méthodes de travail de Poussin, notamment en identifiant le liant de chaque couche. La question principale était donc de déterminer la présence de lipides dans la couche pigmentée verte (Figure 40) et, le cas échéant, de distinguer l'huile siccative du jaune d'œuf en recherchant notamment des fragments d'acides aminés ou de phospholipides, comme décrit en Chapitre II.

### III.2.2 Coupes stratigraphiques étudiées

Les échantillons Pp1 et Pg3 (Figure 40), prélevés respectivement sur le sol verdâtre près du pied du Putto tournant le dos sur la « Petite Bacchanale » et sur la plinthe jaune et grisâtre au bas du bord droit de la « Grande Bacchanale » ont été enrobés dans une résine polymère (SODY-33, ESCIL).

Une grande partie de l'échantillon **Pp1** est une couche jaune-marron clair contenant des fibres de la toile de lin (de formes ovales) entourée d'une couche de préparation légèrement colorée par de fines particules rouges. La résine d'enrobage s'est particulièrement infiltrée dans cette couche poreuse, qui s'est également scindée en deux. La partie supérieure est de couleur marron plus foncée, ce qui suggère une différence de composition avec la couche sous-jacente. Au-dessus de la préparation se trouve la couche picturale verte où l'on discerne de grandes particules ovoïdes vert bouteille bien définies (environ 50  $\mu\text{m}$ ) dans une couche verte plus pâle contenant des zones blanchâtres et des grains de différentes couleurs (jaune, rouge, noir). À l'extrême surface du tableau se trouve une couche transparente brun clair d'une épaisseur d'environ 10  $\mu\text{m}$ , vraisemblablement composée de deux couches superposées, l'une blanche et l'autre transparente. Une vue schématique de l'échantillon **Pp1** est présentée en Figure 41. En conclusion, c'est un échantillon inhomogène dont les éléments constitutifs sont de l'ordre de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres et de natures variées (particules de pigments, fibres de la toile, préparation entre les fibres, fine couche de surface).

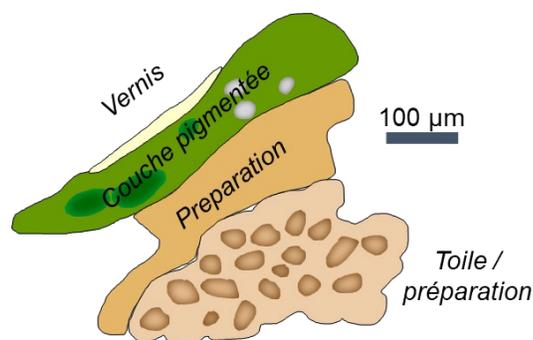


Figure 41 : Vue schématique de la coupe stratigraphique Pp1 et des couches qui la constituent

La coupe **Pg3** est n'a pas de stratigraphie évidente et est très rugueuse. Elle est presque entièrement constituée d'un mélange blanc cassé avec des inclusions rougeâtres. Même après la préparation de l'échantillon par découpe au microtome, des grains de plusieurs dizaines de micromètres affleurent à la surface. De plus, la résine d'enrobage s'est fortement infiltrée dans l'échantillon. Malgré la qualité inférieure de ce second échantillon Pg3, il était tout de même très important de l'analyser, car s'il s'agit de la seconde peinture mentionnée par Bellori : elles ont été réalisées par le même artiste avec la même technique et au même moment. C'est une opportunité rare pour des échantillons de peintures ancienne et une chance de pouvoir comparer et confirmer les observations au sujet de la technique utilisée par le peintre. En effet, une limitation associée à l'analyse d'un seul microéchantillon pour un objet aussi inhomogène et complexe qu'une peinture ancienne est une représentativité ponctuelle de l'ensemble.

### **III.3. Préparation de l'échantillon pour obtenir une surface plane et propre**

Les coupes stratigraphiques, qu'on cherche à conserver et sur lesquelles on combine plusieurs techniques analytiques dans des laboratoires parfois différents, ont pu être en contact avec des contaminants au cours de leur existence. Par exemple, certains instruments sous vide utilisent des pompes à huile qui peuvent relarguer des produits siliconés (en particulier, le polydiméthylsiloxane [PDMS] qui forme une couche en surface et modifie la détection des ions), la pâte utilisée pour fixer les échantillons sur des supports ou au fond de la boîte peut également contenir des silicones [7], ou tout simplement la manipulation des blocs de résine à mains nues, qui est une source de lipides exogènes. Ces contaminants impactent la qualité du spectre de masse en imagerie TOF-SIMS par leur présence, ou s'ils provoquent un ou des effet(s) de matrice : les ions détectés proviendront principalement des composés indésirables ce qui modifie ou même masque le signal ionique de l'échantillon lui-même. De plus, si la surface présente des irrégularités de l'ordre de quelques micromètres comme des grains de pigments saillants, des zones poreuses, ou des marches entre les couches, les ions secondaires seront formés à différentes distances de l'extracteur, ce qui élargira la distribution en temps de vol des ions détectés, voire conduira à une perte de signal. La coupe au microtome décrite en partie III.3.1 est un moyen efficace d'obtenir une surface propre, mais dans ce travail, les coupes ont également été préparées par polissage manuel et par pulvérisation avec le canon à Argon (parties III.3.2 et III.3.3). La qualité des données obtenues après ces étapes de préparation de surface a été comparée dans la partie III.3.3.

Une analyse par MEB est généralement réalisée sur les micro-prélèvements de tableaux existants, car c'est une technique de choix pour l'analyse des pigments. Il convient de s'interroger sur l'ordre dans lequel les analyses MEB et TOF-SIMS sont les plus complémentaires. En effet, quand l'analyse au MEB est faite en premier, les échantillons sont préparés en déposant une couche de quelques nanomètres de carbone amorphe sur la surface isolante, et il faut la retirer avant l'analyse TOF-SIMS en faisant réapparaître la surface d'intérêt. Après cette étape, la surface analysée en TOF-SIMS n'est donc plus la même. Au contraire, si l'imagerie TOF-SIMS est réalisée la première, la même surface peut ensuite être recouverte de carbone amorphe et analysée au MEB.

Une solution permettant toutefois d'analyser la même surface en TOF-SIMS après le MEB est présentée en partie III.3.3.b.

Dans tous les cas, les surfaces analysées étaient nettoyées par pulvérisation douce par le faisceau d'agrégats d'Argon directement dans l'instrument.

### III.3.1 Découpe de la surface avec un microtome

Comme cela a été décrit dans la littérature, la préparation de la surface de coupes stratigraphiques de peintures pour la rendre plane et propre est très bien accomplie en utilisant un microtome [8]. Il est nécessaire pour cela de modifier la forme du bloc de résine pour réduire la surface à couper. La résine d'enrobage est taillée à l'aide d'une fraise jusqu'à ce que la coupe stratigraphique se situe sur une surface de quelques millimètres de côté au sommet d'une pyramide tronquée. Cette surface peut alors être découpée en sections de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec un microtome (HistoCore Multicut R, Leica, France) équipé d'un couteau en carbure de tungstène (Figure 42). Récupérer les sections fragiles pour les analyser est plus compliqué qu'analyser directement la surface du bloc restant, c'est donc ce qui a été fait. Un adaptateur pour positionner les pyramides tronquées de façon optimale dans le porte échantillon est généralement nécessaire.

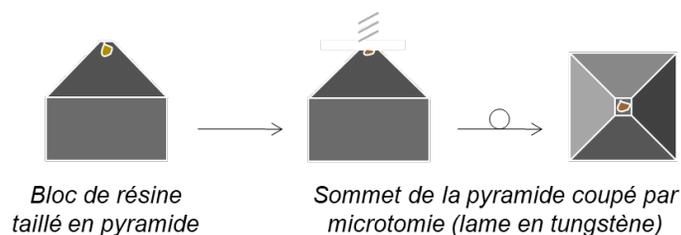


Figure 42 : Schéma de la préparation avec un microtome d'une coupe stratigraphique enrobée en résine (adapté de [9])

### III.3.2 Polissage avec un papier abrasif

Il n'est pas toujours possible de tailler le bloc de résine ou de couper la surface au microtome, soit pour des raisons de fragilité et de différences de dureté entre les couches qui risquent de mener à un endommagement de l'échantillon, soit parce que les propriétaires de l'échantillon préfèrent que cela ne se fasse pas. Dans ce cas, une alternative est le polissage manuel sur un papier abrasif, à condition de prendre en compte les contraintes associées, en particulier le risque de dépôt de contaminants en surface qui dégraderont la qualité des données en imagerie TOF-SIMS par rapport à ce qui aurait été obtenu après préparation au microtome. Le montage de l'échantillon sur le porte échantillon est toutefois plus facile quand il reste sous forme cubique. Enfin, contrairement à la coupe avec un microtome, la surface analysée en TOF-SIMS est quasiment la même que celle qui a pu être analysée préalablement au MEB.

Pour polir les échantillons, des papiers abrasifs étaient utilisés manuellement ou à l'aide d'une polisseuse mécanique. Les papiers abrasifs utilisés étaient du type « micromesh » de grain 6000 ou 8000, fournis par Sonus Music supply. Pour limiter la pollution par l'étalement de poussière issus d'anciens polissages et du polissage en cours sur la surface à cette étape, seule des zones vierges

du papier abrasif étaient utilisées pour un échantillon donné, et la surface était ensuite soufflée avec un dépoussiérant. La surface obtenue ainsi possède une planéité adéquate, c'est-à-dire plane à l'échelle du micromètre en observant au microscope, mais il est souvent difficile d'éviter les rayures. Enfin, pour retirer les résidus de résine d'enrobage et autres matériaux déposés en surface lors du polissage, un nettoyage avec le canon à Argon est obligatoire.

### III.3.3 Polissage avec le canon à Argon, limites et apports

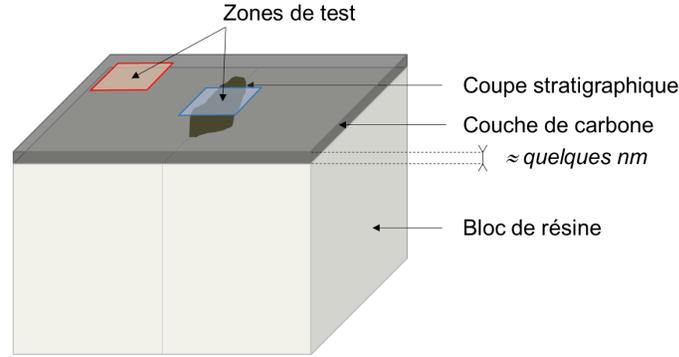
#### III.3.3.a. Nettoyage avec le canon à Argon

La source GCIB est très précieuse pour retirer la couche superficielle de contamination par pulvérisation douce, directement dans la chambre d'analyse, laissant la matière sous-jacente intacte. Dans ce travail, le faisceau d'argon était réglé pour émettre des agrégats de 2000 ou 2700 atomes d'Ar avec une énergie cinétique de 10 keV. Ainsi, chaque atome porte 5 ou 3,7 eV. La zone pulvérisée est balayée en dents de scie par le faisceau, sur un carré de côté pouvant aller jusqu'à 1 millimètre de côté. Pour éviter de placer la région à analyser trop près du bord de la zone pulvérisée où il existera une discontinuité en surface, la taille de cette zone était choisie pour être au moins deux fois celle de la zone qui va être analysée et centrée. Le pic caractéristique du PDMS  $\text{SiC}_3\text{H}_9^+$  ( $m/z$  73,05) est généralement utilisé pour suivre l'élimination de la surface polluée. Il faut noter que l'intensité de cet ion réaugmente systématiquement après le nettoyage, même si l'échantillon reste sous vide. En effet, il s'organise en couche à la surface des matériaux, donc quand un trou est fait dans celle-ci, la molécule pourrait migrer pour stabiliser son organisation.

#### III.3.3.b. Préparation de la surface avec le canon à Argon (avant analyse)

L'applicabilité de la GCIB pour préparer les surfaces des coupes stratigraphiques a fait l'objet de travaux par le passé [10]. Les limites et avantages identifiés, en particulier la différence de comportement entre les matières organiques et inorganiques et la topographie qui en découle, sont commentés et approfondis en parties III.4 et III.5 dans le contexte de l'analyse en double faisceau. En se basant sur ces observations, la GCIB se montre très adaptée pour retirer une couche complètement organique ou complètement inorganique distribuée homogènement en surface. La pulvérisation de la couche de contamination, majoritairement organique, est un premier exemple, et la couche de métallisation conductrice déposée en surface des blocs de résine semble être un bon candidat pour un second exemple.

Une zone sans échantillon du bloc de résine recouvert d'une couche de carbone amorphe a été utilisé pour estimer la dose et le temps nécessaire pour traverser cette couche (Figure 43).



**Figure 43 :** Schéma d'un bloc de résine enrobant une coupe stratigraphique, recouvert d'une fine couche de carbone amorphe (quelques nanomètres). La zone indiquée en rouge a servi pour évaluer la dose et le temps nécessaire pour traverser la couche de carbone, la zone indiquée en bleu a servi pour évaluer l'applicabilité sur un échantillon.

Un premier nettoyage ( $1 \times 10^{14} \text{ Ar}_{2000}^+ / \text{cm}^2$ , 10 keV, sur  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ) a été réalisé pour enlever la couche de contamination superficielle qui masquait le signal de la couche de carbone, puis une analyse en double faisceau en polarité négative a permis de suivre les profils ioniques au cours de la pulvérisation. Les espèces sélectionnées étaient les ions  $\text{C}_n^-$  ( $n = 1$  à  $12$ ) pour la couche de carbone, les ions  $\text{HC}_n^-$  ( $n = 8, 10$  à  $14$ ) observés à l'interface avec la résine et des ions caractéristiques de la résine d'enrobage. Les scans d'analyse étaient réalisés sur  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$  séparés en  $128 \times 128$  pixels avec une dose de  $3,5 \times 10^{10} \text{ Bi}_3^+ / \text{cm}^2$  par scan. Une pulvérisation douce ( $1 \times 10^{14} \text{ Ar}_{2000}^+ / \text{cm}^2$ , 10 keV, sur  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ) était intercalée entre chaque scan. L'analyse a été interrompue après stabilisation de l'intensité des profils ioniques des ions caractéristiques de la résine, au bout de 75 cycles, ce qui représente une dose de pulvérisation totale de  $7,8 \times 10^{15} \text{ Ar}_{2000}^+ / \text{cm}^2$ . Une dose inférieure à cet ordre de grandeur est donc conseillée pour éviter de dépasser l'interface carbone/échantillon. On distingue sur les profils la couche de métallisation, une zone d'interface et la résine à partir du 45<sup>ème</sup> cycle environ (Figure 44). Au-delà, les profils se stabilisent mais sont plus bruités, ce qui peut s'expliquer par une rugosité plus importante en z et aussi par le passage d'un milieu conducteur à un milieu isolant. Les ions caractéristiques de la résine et les ions  $\text{C}_n^-$  finissent avec la même intensité, ce qui est logique car les ions  $\text{C}_n^-$  restant après le 50<sup>ème</sup> cycle sont issus de la résine.

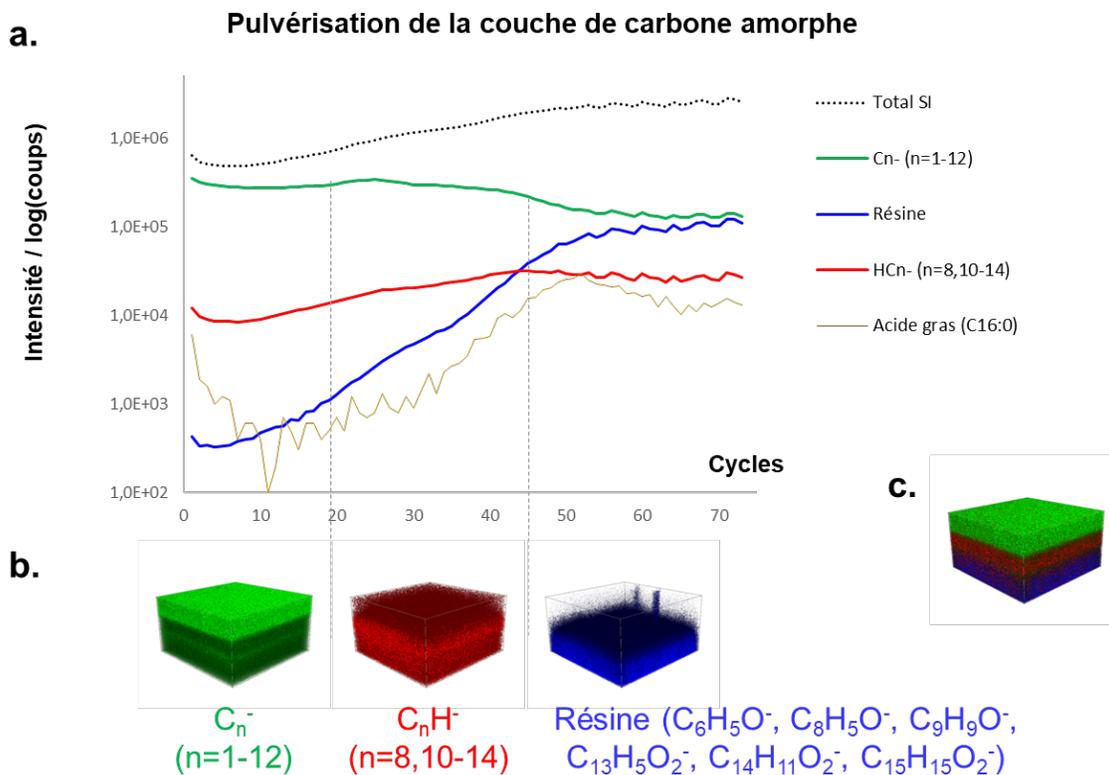
La densité de la couche de carbone est entre 1 et  $3,5 \text{ g/cm}^3$ , soit 0,5 et  $1,76 \text{ atomes/cm}^3$  [11]. D'après l'équation ci-dessous et en considérant que la couche faisait un nanomètre d'épaisseur, le taux  $y$  de pulvérisation de la couche de carbone amorphe par des ions  $\text{Ar}_{2000}^+ / \text{cm}^2$  accélérés à 10 keV peut être estimé entre 0,7 et 2,5. Cela peut aider à ajuster la dose à l'épaisseur du dépôt.

$$y = \frac{\text{nombre d'atomes de carbone dans le volume pulvérisé}}{\text{nombre d'impacts d'ions } \text{Ar}_{2000}^+ \text{ dans le volume pulvérisé}} = \frac{n_c \times d \times S}{\text{PIDD} \times S}$$

$n_c$  : densité atomique du carbone en  $\text{at/cm}^3$

$d$  : épaisseur en cm et  $S$  : surface pulvérisée en  $\text{cm}^2$

PIDD : dose d'ions  $\text{Ar}_{2000}^+$  en  $\text{ions/cm}^2$



**Figure 44 :** (a) Profils ioniques des ions  $C_n^-$  ( $n = 1$  à  $12$ ) pour la couche de carbone, les ions  $HC_n^-$  ( $n = 8, 10$  à  $14$ ) observés à l'interface avec la résine, des ions caractéristiques de la résine d'enrobage  $C_6H_5O^-$ ,  $C_8H_5O^-$ ,  $C_9H_9O^-$ ,  $C_{13}H_5O_2^-$ ,  $C_{14}H_{11}O_2^-$ ,  $C_{15}H_{15}O_2^-$ , de l'ion palmitate ( $C_{16}H_{31}O_2^-$ ) et de tous les ions secondaires en pointillés noirs. (b) Reconstitutions 3D des ions  $C_n^-$  ( $n = 1$  à  $12$ ) pour la couche de carbone,  $HC_n^-$  ( $n = 8, 10$  à  $14$ ) pour l'interface avec la résine et  $C_6H_5O^-$ ,  $C_8H_5O^-$ ,  $C_9H_9O^-$ ,  $C_{13}H_5O_2^-$ ,  $C_{14}H_{11}O_2^-$ ,  $C_{15}H_{15}O_2^-$  pour la résine. (c) Superposition 3D montrant les 3 couches identifiées.

D'autres ions sont détectés à partir d'une dizaine de cycles, comme  $Cl^-$  et  $NO_3^-$  qui sont distribués dans des zones localisées. Il s'agit probablement de pollutions piégées dans ou sous la couche de carbone. Les ions palmitates et stéarates des lipides sont détectés sur la surface entière sous la couche de métallisation. Le nombre d'ions secondaires détectés augmente pendant la pulvérisation de la couche de carbone avant de se stabiliser quand la résine est atteinte.

Une zone sur le microéchantillon a ensuite permis d'évaluer l'applicabilité avec une surface inhomogène sous la couche de métallisation. La dose qui permet d'atteindre la surface de la coupe stratigraphique était du même ordre de grandeur que celle estimée précédemment. Sur la caméra du TOF-SIMS, la résine de la surface pulvérisée apparaît noire par contraste avec la couche réfléchissante de carbone. Cela peut servir à estimer quand l'échantillon a été atteint. La Figure 45 compare l'aspect de la surface d'une coupe stratigraphique de *La Transfiguration* de Giovanni Bellini (vers 1480, Musée de Capodimonte, Naples, Italie) après polissage avec l'argon sur une zone de  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  et après polissage avec un papier abrasif, réalisé ensuite. Une pulvérisation sur une zone de  $250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m}$  a également été faite sur un autre échantillon, mais la résolution en masse obtenue est diminuée par rapport au cas d'une zone de  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ .

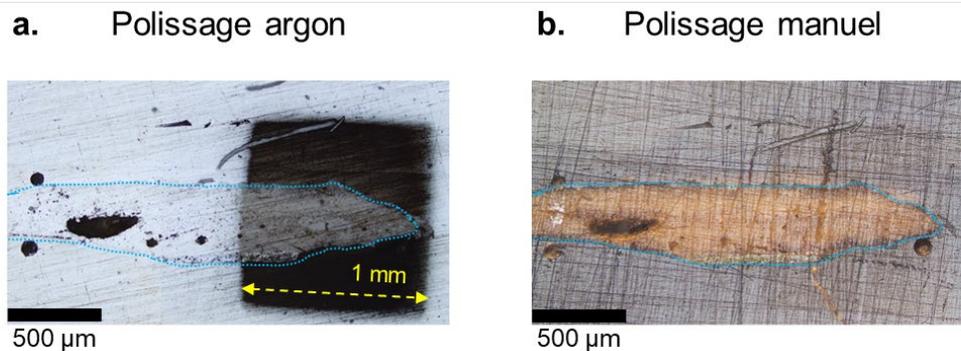


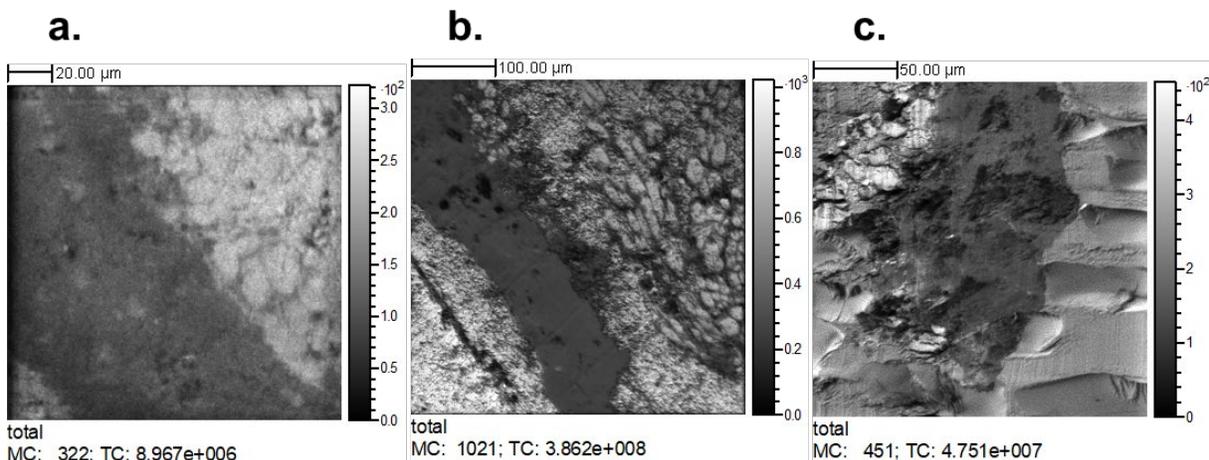
Figure 45 : Retrait de la couche de carbone amorphe en surface de la coupe stratigraphique mb137 issue de *La Transfiguration* de Bellini (voir Chapitre V) (a) par pulvérisation avec des agrégats d'argon sur une zone de 1 mm × 1 mm (pointillés jaunes), la couche brillante de carbone apparaît en blanc et la résine transparente apparaît foncée par contraste au microscope optique (éclairage en réflexion); (b) puis par polissage avec un papier abrasif. La frontière entre la résine et la coupe stratigraphique est délimitée par les pointillés bleus.

L'étape est rapide (50 cycles = 1000 s de pulvérisation avec la dose utilisée) et peut donc être appliquée juste avant l'analyse, ce qui rend la préparation de surface rapide et reproductible, contrairement au polissage et au microtome. En effet, la surface est préparée directement sous vide dans la chambre d'analyse ce qui réduit fortement le risque de pollution exogène, et la surface obtenue est vierge de rayures ou de cassures supplémentaires (voir Figure 45). Il faut noter toutefois que la présence de contaminants reste possible sur la surface enfouie sous la couche de carbone, car ils ont pu être piégés sous le dépôt de la couche conductrice. Ensuite, la surface découverte est *a priori* strictement la même que celle analysées en MEB, ce qui permet une bonne complémentarité des données pour l'analyse des particules de pigment. En effet, même dans le cas d'un polissage manuel, les plus fines particules sont éliminées. Il faut cependant prendre en considération l'endommagement lié aux analyses par MEB sur la surface dévoilée par la pulvérisation. Enfin, seule une surface d'un millimètre carré est retirée, donc le reste du bloc de résine reste recouvert d'une surface conductrice ce qui aide à la circulation des charges et réduit la valeur du potentiel de surface (voir partie III.4.2). Le potentiel de surface était de l'ordre de 20 V avec la couche de carbone et de l'ordre de 200-300 V quand une ouverture millimétrique est faite dans celle-ci par pulvérisation, contre environ 400-500 V pour les échantillons polis à la main (sous une différence de potentiel de 2000 V pour l'extraction des ions secondaires, avec une distance de 1,5 mm entre l'extracteur et la surface de l'échantillon).

Les avantages de cette approche sont donc multiples, et elle a été appliquée lors des analyses d'échantillons présentés en Chapitre V.

### III.3.4 Comparaison de la qualité des données selon la méthode de préparation

La coupe avec un microtome offre la meilleure qualité des données, car la planéité obtenue est excellente et la pollution minimale. Par comparaison avec le polissage au papier abrasif, l'état de surface après la coupe permet une détection des ions secondaires plus intense, plus homogène sur la surface et avec un meilleur regroupement en temps qui se traduit par des images ioniques plus nettes et plus contrastées (Figure 46).



**Figure 46 :** Images ioniques totales en surface de la couche verte sur l'échantillon Pp1 préparée par polissage avec papier abrasif (a) et analysée sur une petite zone (150 μm, pixels de 585 nm), (b) et analysée en double faisceau (400 μm, pixels de 390 nm) ; et (c) préparée par microtomie (200 μm, pixels de 390 nm).

Dans le cas d'ions secondaires ayant par nature un faible rendement comme les fragments d'acides aminés, l'apport de la préparation avec un microtome est précieux. Cela rejoint les conclusions qui ont été faites dans le cas de l'analyse d'os par imagerie TOF-SIMS [12]. On peut par exemple détecter les ions caractéristiques de la colle entre les fibres de la toile avec un rendement assez élevé pour reconstruire un spectre de masse local de qualité suffisante et en comparer les intensités relatives avec des spectres de référence (Figure 47). La prévisualisation de l'image ionique dans ces conditions facilite l'étape de paramétrage avant analyse. Les biais d'extractions éventuels dont les conséquences seront développées en partie III.4 sont plus facile à prévenir. De plus, il est plus facile de se repérer sur la caméra optique de l'instrument ce qui est un avantage non négligeable pour sélectionner efficacement la zone d'intérêt.

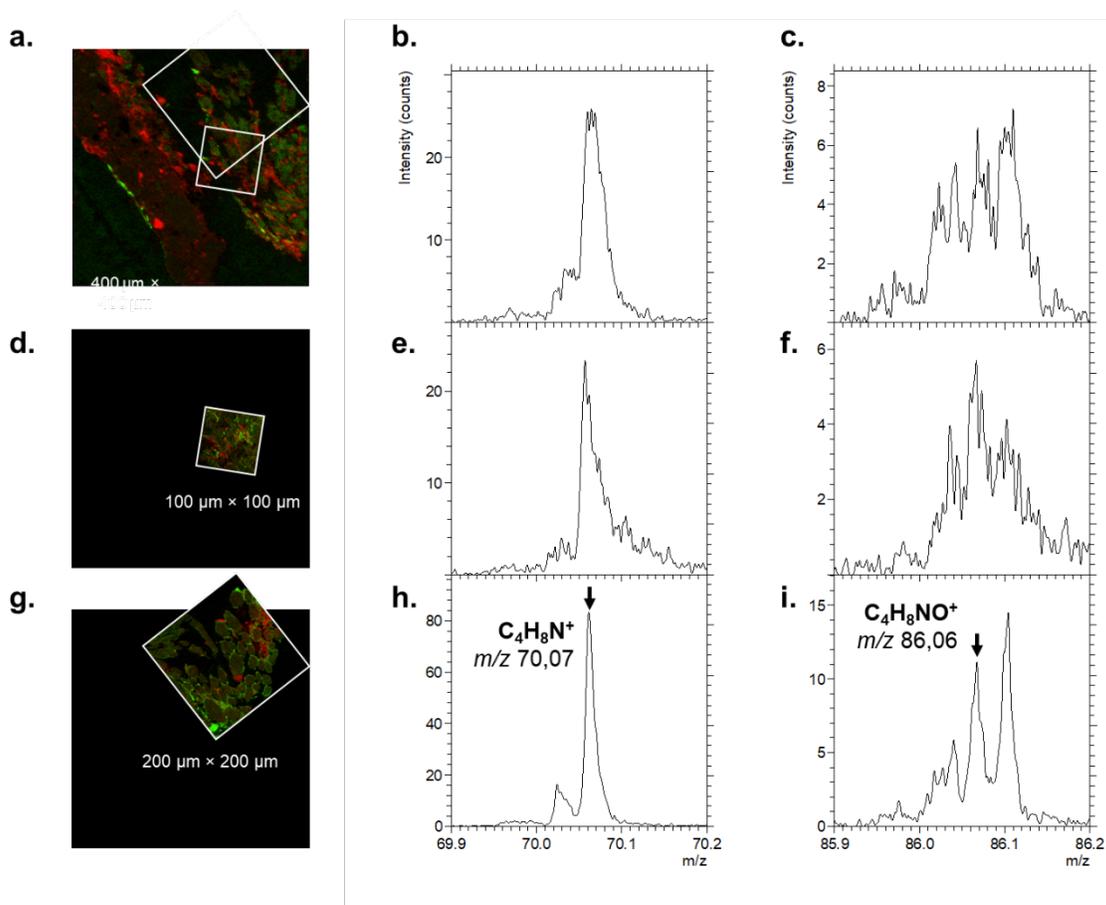


Figure 47 : Superposition deux couleurs des images ioniques de l'échantillon Pp1 de la somme des ions carbonates de calcium (rouge) et des fragments d'acides aminés détectés (vert) et portions du spectre de masse reconstruit depuis une ROI dessinée entre les fibres de 1182 pixels montrant les ions  $m/z$  70,07  $C_4H_8N^+$  et  $m/z$  86,06  $C_4H_8NO^+$  caractéristiques de la proline et l'hydroxyproline de la colle animale pour (a-c) l'analyse en BA+DE double faisceau ; (d-e) l'analyse en mode BA+DE sur une petite zone de 100  $\mu m$  de côté et (g-i) l'analyse en BA+DE après préparation au microtome sur 200  $\mu m$  de côté. Les paramètres des analyses sont listés dans la Table 46.

Même dans le cas de l'analyse en double faisceau pour laquelle la dose d'ions primaire est plus importante (Table 45), les intensités et la résolution en masse sont plus faibles, ce qui s'explique aussi par la perte relative des ions organiques au fil des scans.

Table 45 : Comparaison de l'aire et de la résolution en masse des pics des ions  $m/z$  70,07  $C_4H_8N^+$  et  $m/z$  86,06  $C_4H_8NO^+$  caractéristiques de la proline et l'hydroxyproline mesurées sur les spectres reconstruit depuis des ROIs dessinées entre les fibres, toute ayant 1182 pixels. Les aires sont normalisées au nombre total de coups dans la ROI.

Analyse	Préparation	Dose	$m/z$ 70,07 ( $C_4H_8N^+$ )		$m/z$ 86,06 ( $C_4H_8NO^+$ )	
			Aire du pic	Résolution	Aire du pic	Résolution
Double faisceau	Polissage	$5 \times 10^{12}$	2,63	2971	0,45	6099
Petite zone (100 $\mu m$ )	Polissage	$1 \times 10^{12}$	4,09	3358	0,86	3443
Petite zone (200 $\mu m$ )	Microtome	$1 \times 10^{12}$	5,65	8185	0,78	11838

Malgré, cela les analyses après polissage par papier abrasif avec ou sans double faisceau permettent d'obtenir des données tout à fait exploitables de façon plus rapide et moins destructive pour l'échantillon. Un des grands avantages de la préparation avec le papier abrasif, que ce soit en

comparaison du microtome ou de la pulvérisation avec le canon à argon, est la possibilité de répéter la préparation pour obtenir une nouvelle surface quasiment identique sans trop modifier l'échantillon. En particulier, après une analyse en double faisceau, la surface est rugueuse, comme décrit en partie III.4.1.b, et il faut la rendre plane de nouveau. Utiliser le microtome à ce stade rendrait par exemple les images positive et négative impossibles à superposer.

Dans le cas particulier de l'échantillon Pp1, la résine a subi des éclatements sous l'action de la lame tandis qu'aucun endommagement n'était visible sur l'échantillon. La résine n'était plus plane et sa contribution indésirable sur les données obtenues a été dramatiquement réduite. En effet, d'après le spectre de masse extrait d'une ROI dans la résine, ses pics caractéristiques sont très intenses sur le spectre total, ce qui rend difficile l'extraction d'images d'ions dont le rapport  $m/z$  est proche de celui d'un ion de la résine. Le plus intense est attribué à un ion fragment de phtalate (plastifiant)  $C_8H_5O_3^+$ ,  $m/z$  149,04, mais ce sont surtout des petits fragments squelette carboné insaturé ( $C_6H_5^+$   $m/z$  77,04,  $C_7H_7^+$   $m/z$  91,07,  $C_9H_7^+$   $m/z$  115,06). Ces derniers sont aussi détectés dans les spectres des huiles ou les protéines, c'est pourquoi la présence de résine dans l'échantillon est problématique, et que son éclatement est bénéfique.

Cet éclatement n'a pas été observé sur d'autres coupes stratigraphiques, donc il est possible que cette résine ait été particulièrement dure. Un inconvénient associé à l'utilisation d'un microtome est donc ce risque d'endommagement, notamment quand une couche est de dureté très différente du reste (comme le marbre).

### **III.4. Biais d'extractions sur les échantillons inhomogènes : nécessité d'un paramétrage local pour l'analyse d'échantillons du patrimoine**

La bonne détection des ions caractéristiques des matériaux présents dans une peinture dépend de nombreux facteurs. Le premier est la nature du matériau : un oxyde de plomb ou un lipide sera plus intensément détecté que les fragments d'acides aminés. Au contraire, certains matériaux dont la présence est pourtant confirmée par d'autres techniques analytiques ne donne pas ou que très peu d'ions, comme le sulfure de mercure ou les oxydes de fer. Cela peut également s'expliquer par la faible taille des particules des pigments ou la finesse des couches, inférieures ou de l'ordre du micromètre, qui sont donc susceptibles de ne former des ions que dans très peu de pixels, ce qui limite automatiquement le taux de comptage. Les effets de matrice jouent enfin un rôle dans l'inégalité de détection des différentes catégories d'ions secondaires, c'est pourquoi il est nécessaire d'identifier et d'étudier ces effets pour pouvoir les inclure dans la base de données présentée en Chapitre II.

Cependant il existe des biais de détection et d'extraction des ions secondaires qui sont liés à l'état de la surface analysée, même après avoir effectué une préparation pour la rendre la plus propre et la plus plane possible. L'analyse de l'échantillon **Pp1** a fourni l'occasion d'observer et d'évaluer les disparités de comportement des ions secondaires formés en surface des différentes couches de la peinture. La première analyse, effectuée en mode BA+DE couplé à l'analyse en double faisceau, a été impactée par ces différences, ce qui a mené à conclure à tort dans un premier

temps à l'absence de lipides dans la couche verte. La seule préparation de la surface n'assure donc pas forcément une qualité optimale des données. La partie suivante présente les phénomènes constatés et des solutions pour adapter les conditions d'analyse en conséquence.

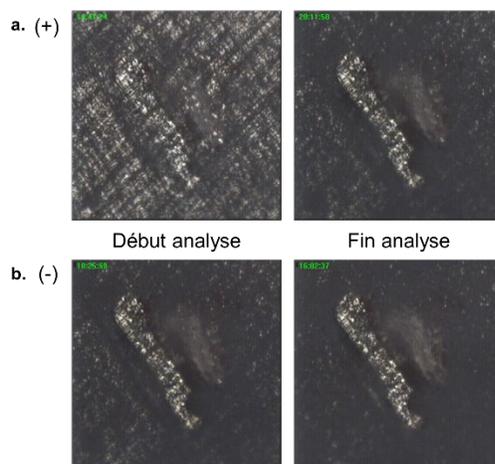
### **III.4.1 Inhomogénéité de la surface de l'échantillon : non planéité de la surface selon les couches et rugosité induite**

#### *III.4.1.a. Rugosité liée à la nature des coupes stratigraphiques*

L'un des facteurs majeurs qui influe sur l'extraction des ions secondaires, et leur détection, est la distance entre l'extracteur et la surface. Or, la surface d'une coupe stratigraphique peut présenter une rugosité liée à sa composition, même après préparation par microtomie. En effet, la dureté des grains de minéraux inclus dans des matrices organiques plus molles peut réduire l'efficacité du polissage manuel et de la coupe au microtome. Un échantillon contenant du marbre a par exemple été déformé et endommagé lors de la coupe au moment où la lame a atteint la couche de marbre. Cette rugosité cependant n'excède pas l'ordre du micron pour des coupes stratigraphiques comme l'échantillon **Pp1** et cette topographie a peu d'influence sur les données, en particulier en mode BA+DE car l'extraction retardée permet d'atténuer l'élargissement de la distribution d'énergie cinétique des groupes d'ions de même masse. En revanche, l'échantillon **Pg3** présentait un grain de diamètre approchant 10  $\mu\text{m}$  qui n'a pas même été coupé par la lame de tungstène, seulement déplacé. L'échantillon avait une forte topographie ce qui compliquait la lecture des images ioniques, notamment pour identifier les couches. Dans certains cas également, il existe des marches entre les couches de peinture. Ce n'est pas le cas dans ces deux échantillons.

#### *III.4.1.b. Rugosité induite par l'action du canon à Argon*

Que la source GCIB soit utilisée pour nettoyer ou pour réaliser une analyse en double faisceau, il s'agit de pulvériser la matière sur quelques nanomètres, voire micromètres. Les doses utilisées lors d'un nettoyage sont plus faibles (Table 46) donc les effets décrits ci-dessous seront négligeables sur la rugosité. Aucune différence n'était perceptible sur l'image optique des coupes stratigraphiques après seulement des étapes de nettoyages. Les doses utilisées en double faisceau vont cependant avoir un impact perceptible sur l'état de surface des coupes stratigraphiques et sur les données (Figure 48).



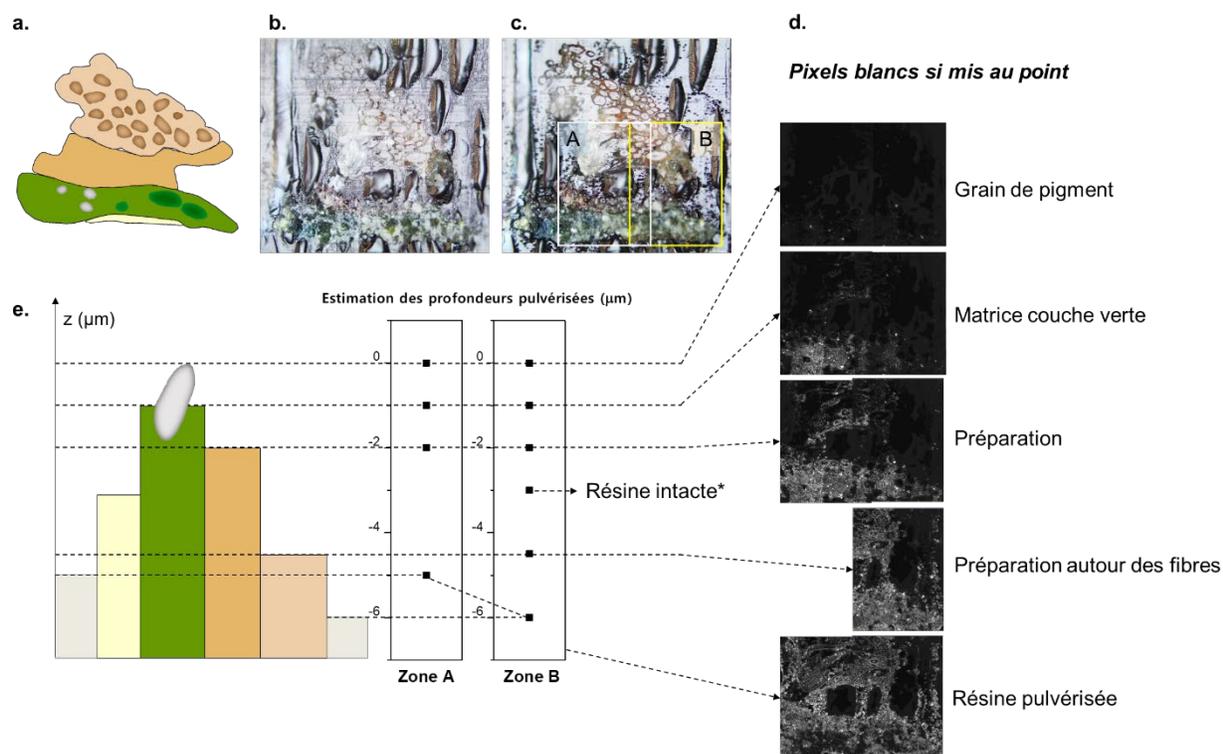
**Figure 48 :** Images de la surface de l'échantillon Pp1 enregistrées par la caméra du TOF-SIMS (a) au début et à la fin de l'analyse BA+DE en double faisceau en polarité positive et (b) en polarité négative. La surface n'a pas été repolie entre les deux analyses.

Les couches qui composent une peinture, et donc la surface de la coupe stratigraphique, sont faites de nombreuses particules inorganiques de quelques micromètres ou dizaines de micromètres et de natures variées, piégées dans des matrices diverses globalement organiques. Or, chaque matériau et chaque mélange a son propre taux de pulvérisation (noté  $y$ , voir III.3.3.b), c'est-à-dire un nombre d'atomes pulvérisés par ion primaire incident qui lui est propre. Ainsi, les couches vont avoir des comportements différents lors de la pulvérisation, et même, au sein des couches, les particules inorganiques de pigment vont être plus difficilement pulvérisées que la matière organique alentours car  $y_{organique} > y_{inorganique}$ . Au bout d'une certaine dose à partir de laquelle l'épaisseur de matière organique pulvérisée devient conséquente, il apparaît une rugosité induite par le canon à Argon à cause de ces différences de hauteur, qui augmente au fur et à mesure que l'analyse se poursuit. Cette rugosité entraîne une perte de transmission relative des ions secondaires qui seront les plus facilement pulvérisés, formés plus bas, puisque les paramètres de l'analyseur ont été réglés pour la distance extracteur – surface initiale et qu'il n'est pas possible d'adapter cette distance au fil de l'analyse.

En mesurant ces écarts à l'aide d'une fonction qui indique les pixels mis au point sur le logiciel Olympus Stream Motion 1.9 associé au microscope optique (Olympus BX51, Rungis, France), les valeurs relatives de rendement de pulvérisation ont pu être estimées (Figure 49). La molette du microscope a été étalonnée afin de s'assurer qu'une graduation correspondait bien à un micromètre. L'estimation a été faite après une nouvelle analyse dans les mêmes conditions que la toute première (respectivement étapes 5 et 1 dans la Table 46), sur une surface préalablement coupée avec le microtome et sur laquelle aucun écart de hauteur n'était perceptible au microscope optique avant le début de l'analyse. Il est important de noter qu'un simple polissage manuel suffit également à retrouver une surface plane sous l'échelle du micromètre, même après analyse en double faisceau.

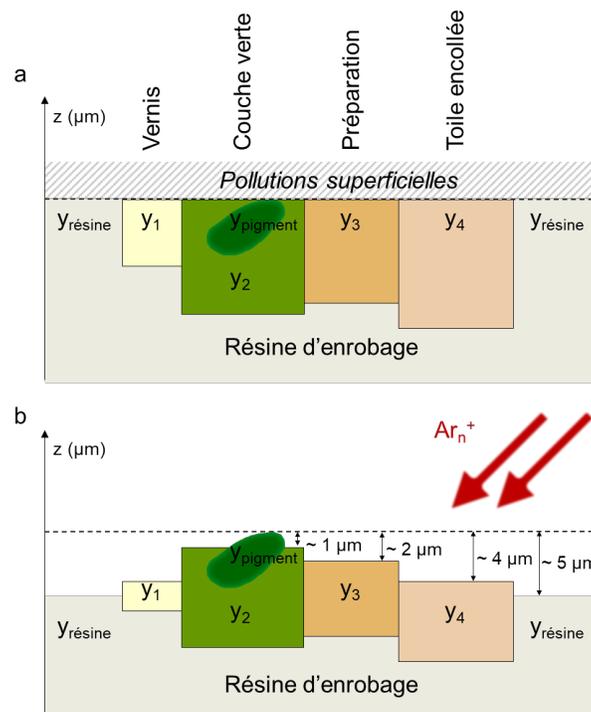
D'après les observations, les particules de pigment dépassent de 1 à 5  $\mu\text{m}$  au-dessus des couches organiques alentours, selon les couches (Figure 50). Cet ordre de grandeur est cohérent avec une

estimation réalisée dans le cadre d'une évaluation des capacités de la source à agrégat d'argon pour préparer les coupes stratigraphiques [10]. Pour préciser l'état de surface post analyse, une technique adaptée est l'AFM ou l'image MEB. Cette dernière est prévue sur un échantillon présenté en Chapitre V.



**Figure 49 :** Méthode pour estimer les différences de hauteur entre les couches après l'analyse en double faisceaux sur l'échantillon Pp1 représenté schématiquement en (a). Images de la surface au microscope optique (b) avant analyse et (c) après analyse sans modification de la position de la platine du microscope (décalage latéral observé de 4 µm), avec les zones utilisées pour estimer les hauteurs notées A et B. Le logiciel du microscope permet d'indiquer les pixels au point en blanc, (d) captures d'écrans depuis le logiciel pour chaque mise au point correspondant aux couches représentées avec leurs profondeurs respectives depuis le grain de pigment le plus haut (e). \* La hauteur de la résine intacte a été estimée sur une zone hors A et B car il fallait se décaler de 500 µm, il y a donc une incertitude liée à l'inclinaison du bloc de résine.

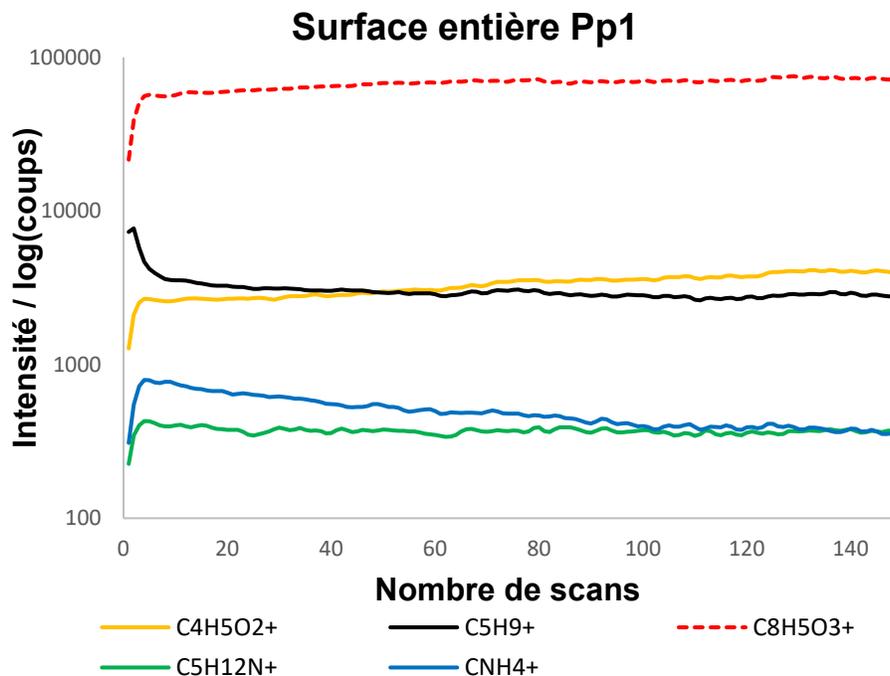
La pulvérisation avec la source d'agrégat d'argon modifie donc progressivement la surface à une échelle qui n'est plus négligeable en ce qui concerne l'efficacité de l'extraction des ions secondaires. Le spectre de masse varie entre le début et la fin de l'analyse, avec une augmentation relative de l'intensité des pics associés à des ions inorganiques. De plus, la résolution en masse décroît de façon générale au fil des cycles de pulvérisation.



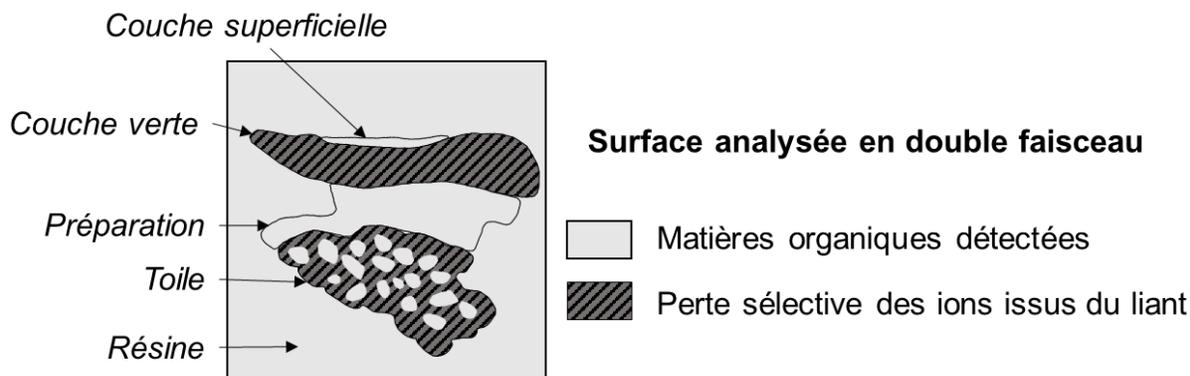
**Figure 50** : Vues schématiques verticales de la coupe stratigraphique Pp1 cross section. Chaque couche est annotée avec son propre taux de pulvérisation  $y_i$ . (a) Avant pulvérisation par les agrégats d'argon et (b) après pulvérisation par les agrégats d'argon. Les lignes pointillées représentent la hauteur initiale de la surface, sous la couche de pollutions superficielles, et les profondeurs de pulvérisation estimées.

Dans le cas de mélanges de nombreux pigments différents dans une petite quantité de liant, comme la couche verte de l'échantillon Pp1, non seulement le matériau organique sera plus bas que la hauteur optimale pour l'extraction des ions secondaires formés, mais de plus, à cause des grains de pigments qui dépassent, les lignes du champ électrique en surface seront déformées et cela peut encore davantage gêner l'extraction. Enfin, certaines zones ne seront plus atteintes par les ions primaires incidents (effet d'ombre des grains inorganiques), ce qui empêchera la formation d'une fraction des ions secondaires du matériau organique.

Les ions issus des zones purement organiques, comme la résine d'enrobage ( $C_8H_5O_3^+$ , fragment de phtalate), la fine couche de surface ( $C_5H_{12}N^+$ , fragment de leucine/lysine ou de choline (voir Figure 5 du Chapitre II)), ou les fibres de la toile ( $C_4H_5O_2^+$ , fragment de cellulose), subissent en effet moins cette perte d'intensité de détection, comme le montre la Figure 51. Comme les ions caractéristiques des liants sont pour la plupart communs, cela signifie que les signaux organiques majoritaires ne seront pas ceux des liants des couches riches en pigment, rendant ces derniers plus difficilement identifiables sur les spectres de masse (Figure 52).



**Figure 51 :** Profils ioniques issus de l'analyse en mode BA+DE double faisceau de l'échantillon Pp1. Les ions sélectionnés représentent les différentes matières organiques présentes : C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> (en jaune) pour la cellulose des fibres de la toile ; C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> (en noir) pour l'huile siccatrice ; CNH<sub>4</sub><sup>+</sup> (en bleu) pour les protéines ; C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sup>+</sup> (en vert) pour les protéines riches en leucine/lysine ou pour le fragment choline (voir Figure 5 du Chapitre II) ; et la résine d'enrobage est représentée par l'ion C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub><sup>+</sup> (en pointillés rouges). Données lissées sur le logiciel SurfaceLab avant exportation.



**Figure 52 :** Vue schématique de la surface de l'échantillon Pp1. Les régions indiquées en blanc sont celles où les matières organiques sont détectées de façon stable lors de l'analyse en double faisceau (ce sont des zones majoritairement organiques comme la couche superficielle, la résine d'enrobage, les fibres de la toile) ; les régions indiquées en grisé sont celles où il existe une perte de l'intensité des ions issus du liant au fil de l'analyse.

La Figure 53 et la Figure 54 comparent les profils d'ions issus des ingrédients, respectivement au sein de la couche verte et de la couche de préparation avec la toile. Ces profils ont été extraits des données de régions d'intérêts dessinées autour des couches, et montrent donc l'évolution des signaux permettant d'identifier les ingrédients recherchés au sein d'une couche en fonction de l'avancée de l'analyse en double faisceau. Les abscisses représentent le nombre de scans, sachant qu'à chaque scan une pulvérisation de  $1 \times 10^{14}$  Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup> / cm<sup>2</sup> était réalisée.

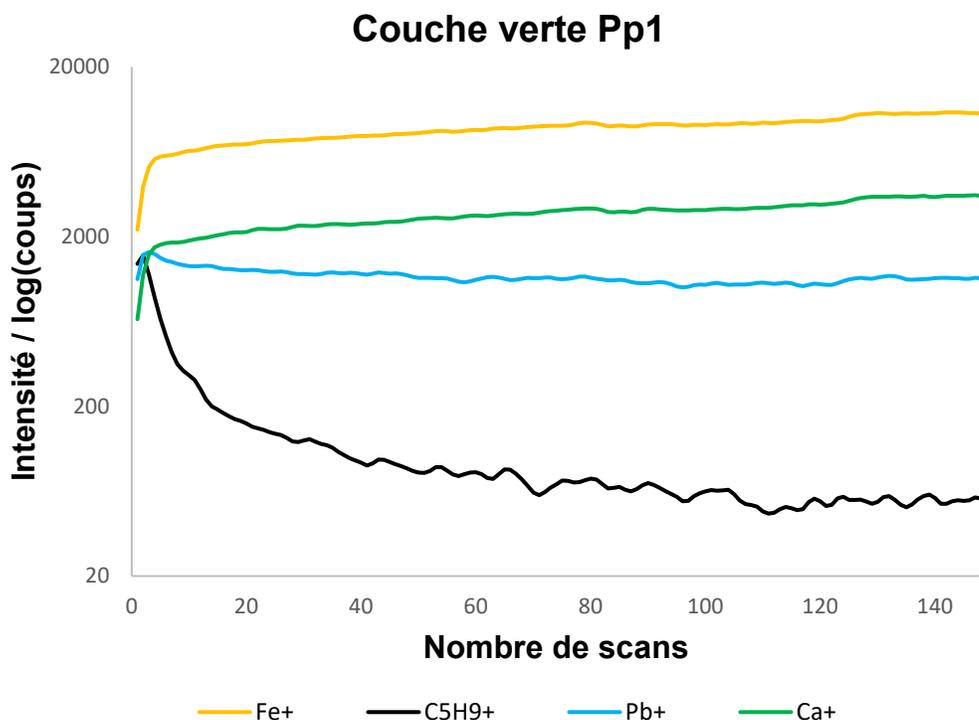


Figure 53 : Profils ioniques issus de la région d'intérêt dessinée dans la couche verte (voir Figure 41) sur l'image en polarité positive de l'analyse en mode BA+DE double faisceau de l'échantillon Pp1. Les ions sélectionnés représentent les différents ingrédients identifiés dans cette couche : Fe<sup>+</sup> (en jaune) pour les particules de terre verte ; C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> (en noir) pour l'huile siccative ; Pb<sup>+</sup> (en bleu) pour les composés au plomb (blanc de plomb, jaune de Naples et litharge) et Ca<sup>+</sup> (en vert) pour le carbonate de calcium et le noir d'os dans le mélange vert. Données lissées sur le logiciel SurfaceLab avant exportation.

L'ion C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup> est un petit fragment de chaîne carbonée retrouvé notamment dans les spectres d'huiles siccatives. Son profil dans la couche verte au cours de l'analyse en double faisceau décroît très vite dès les premiers scans, pour arriver à une valeur dans le bruit autour de 50 scans. Cela représente une dose de pulvérisation de  $5 \times 10^{15}$  Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup> / cm<sup>2</sup>. Au contraire, les ions Fe<sup>+</sup> et Ca<sup>+</sup> issus respectivement des particules de terre verte et des pigments au calcium présents dans le mélange (carbonate de calcium et phosphate de calcium) sont de plus en plus intensément détectés au fil de l'analyse. Puisque les particules de pigments sont difficilement pulvérisées mais l'huile alentours ne l'est pas, les grains de pigments voient leur surface atteignable par les ions primaires augmenter au fil de l'analyse. Le profil de l'ion Pb<sup>+</sup> est un peu différent. En effet, il décroît légèrement à partir des tous premiers scans. Comme l'ion Pb<sup>+</sup> peut être formé à la fois par les pigments au plomb (blanc de plomb et jaune de Naples) mais aussi par le plomb présent dans l'huile siccative, il apparaît logique que les ions Pb<sup>+</sup> qui se formeraient depuis l'huile subissent le même effet de perte d'intensité. Cela pourrait également expliquer l'absence de détection des ions caractéristiques des savons de plomb (PbC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub><sup>+</sup>).

La couche de préparation et la toile sont constituées de colles mélangées à du carbonate de calcium et quelques particules rouges d'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La Figure 54 montre que les ions Fe<sup>+</sup> et Ca<sup>+</sup> issus de des particules inorganiques sont détectés de plus en plus intensément, tandis que l'ion

$\text{CNH}_4^+$ , fragment commun des acides aminés, des protéines, et des colles, a un profil d'intensité qui diminue après les premiers scans. L'ion  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$  issu de la cellulose des fibres suit quant à lui la même évolution que l'ion  $\text{Ca}^+$ . En plus d'être une zone majoritairement organique, les fibres sont probablement plus difficilement pulvérisables que la colle, donc au fil de l'analyse la surface avec le plus grand rendement d'ions secondaires est composée des fibres séparées par des grains de carbonates de calcium. La résine infiltrée dans les porosités de la couche de préparation est détectée de façon stable après les premiers scans.

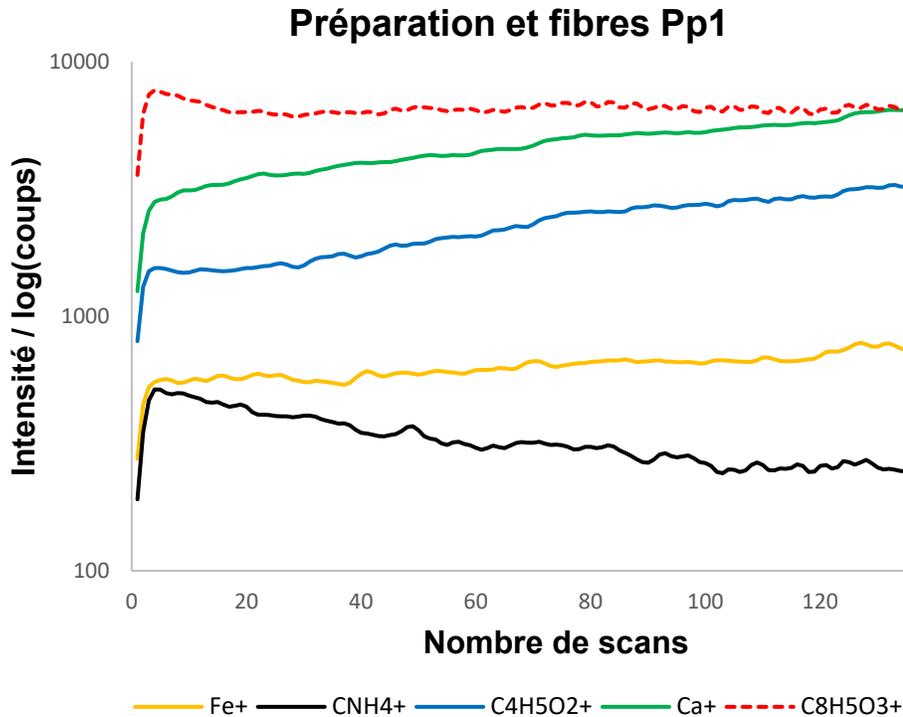


Figure 54 : Profils ioniques issus de la région d'intérêt dessinée dans la couche de préparation et la toile (voir Figure 41) sur l'image en polarité positive de l'analyse en mode BA+DE double faisceau de l'échantillon Pp1. Les ions sélectionnés représentent les différents ingrédients identifiés dans ces couches :  $\text{Fe}^+$  (en jaune) pour les particules d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) colorant la préparation ;  $\text{CNH}_4^+$  (en noir) pour les protéines de la colle ;  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$  (en bleu) pour la cellulose des fibres de la toile et  $\text{Ca}^+$  (en vert) pour le carbonate de calcium dans la préparation. La résine d'enrobage infiltrée dans la couche est représentée par l'ion  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$  (en pointillés rouges). Données lissées sur le logiciel SurfaceLab avant exportation.

### III.4.2 Inhomogénéité de la surface de l'échantillon : conductivité de la surface selon les couches

#### III.4.2.a. Situation pour les échantillons isolants

Les ions primaires ( $\text{Bi}_3^+$ ) impactent la surface avec une énergie de 25 keV, puis après l'extraction des ions secondaires formés en surface de la coupe stratigraphique, des charges résiduelles subsistent sur celle-ci. L'utilisation du canon à électron avant le cycle d'analyse suivant permet de les faire circuler pour neutraliser la surface (Figure 55), et empêche ainsi l'accumulation

d'un potentiel liée à l'analyse qui peut se traduire par une perte totale du signal au bout de quelques scans.

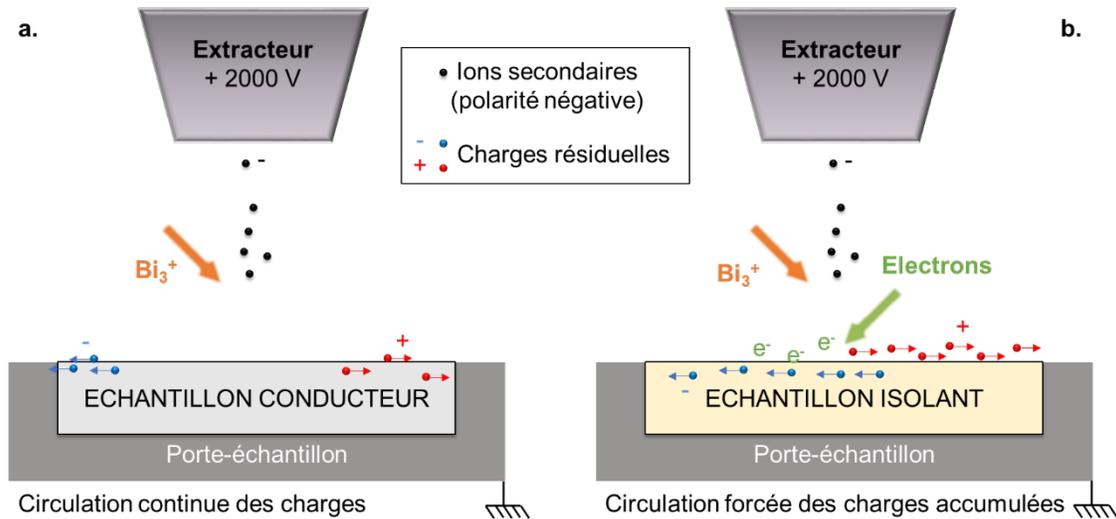


Figure 55 : Schéma représentant la surface d'un échantillon monté sur le porte échantillon à la masse et la circulation des charges résiduelles en surface dans le cas d'un échantillon conducteur (a) et dans le cas d'un échantillon isolant (b), dans le cas d'une analyse en polarité négative (tension de l'extracteur = + 2000 V).

De plus, les coupes stratigraphiques enrobées dans des blocs de résine forment une masse isolante épaisse de quelques millimètres. Quand elle est soumise au champ électrostatique entre l'extracteur et le porte échantillon (à 0 V), l'ensemble se comporte comme un diélectrique, c'est-à-dire qu'il se polarise. Un potentiel s'accumule à sa surface où affleure la coupe stratigraphique et se stabilise à une valeur fixe. Ce potentiel, que l'on notera  $\varepsilon$ , dépend des propriétés et de l'épaisseur du diélectrique formé par l'ensemble, notamment de la permittivité diélectrique qui dépend du matériau. Quand la tension de 2000 V est appliquée à l'extracteur, la surface étant au potentiel  $\varepsilon$  au lieu d'être à 0 V, les ions secondaires sont accélérés par une tension réduite de  $\varepsilon$  et ont donc une énergie cinétique inférieure à 2 keV à l'entrée de l'analyseur. Leur trajet dans ce dernier étant réglé précisément pour cette énergie cinétique, la transmission des ions secondaires et la résolution en masse sont impactées. L'image ionique obtenue est « floue » car les ions arrivent mal focalisés sur le détecteur, la résolution en masse est détériorée et la détection en haute masse est réduite.

On peut corriger le trajet des ions en fonction de leur énergie effective ( $2000 - \varepsilon$  eV) en déterminant le potentiel de surface réel  $\varepsilon$  de l'échantillon diélectrique dans les conditions de l'analyse, juste avant de lancer l'acquisition. Sur le TOF-SIMS IV les alimentations contrôlant le chemin des ions secondaires dans l'analyseur peuvent en effet être ajustées pour que les ions aient la même énergie cinétique que s'ils partaient d'une surface à 0 V. Pour cela, on utilise la tension du réflecteur électrostatique pour mesurer l'énergie cinétique effective des ions secondaires. Quand la tension corrigée excède  $\varepsilon$  de 20 V, la détection est soudainement perdue car les ions secondaires effectuent un demi-tour au niveau du réflecteur électrostatique à 20 V du fond. On déduit la valeur

de  $\varepsilon$  qu'on peut alors régler sur le logiciel pour que les paramètres de l'analyseur soient automatiquement adaptés en conséquence.

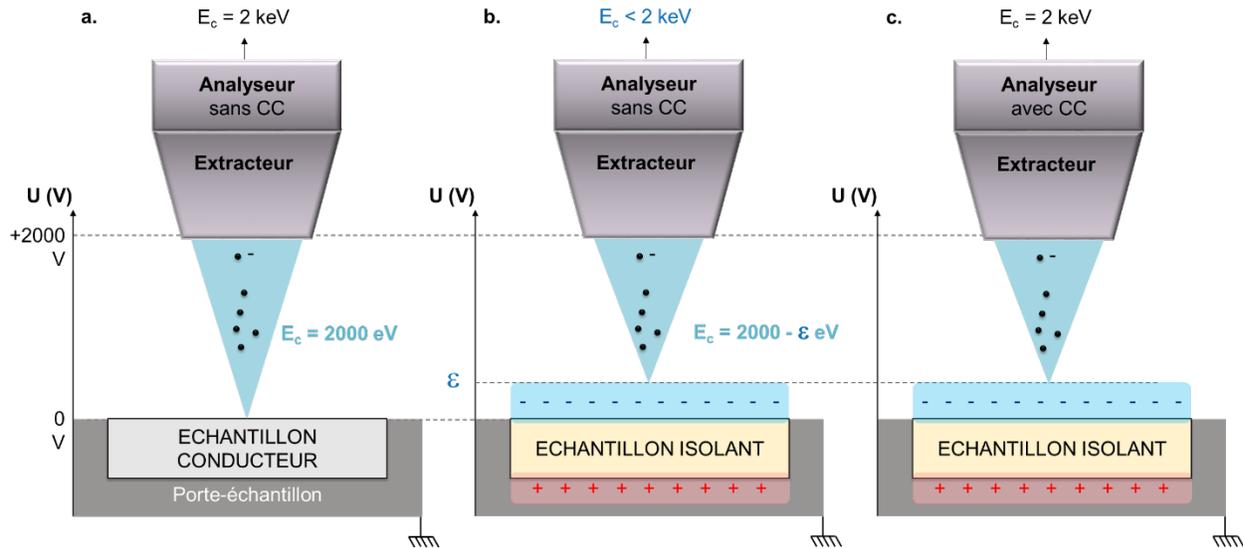


Figure 56 : Schéma représentant la surface d'un échantillon monté sur le porte échantillon à l'extraction des ions secondaires de polarité négative vers l'analyseur sans compensation de charge (CC) dans le cas d'un échantillon conducteur (a) et dans le cas d'un échantillon isolant (b), et pour l'analyseur avec compensation de charge (CC) dans le cas de l'échantillon isolant (c). La polarisation induite par le champ d'extraction est schématisée sur l'échantillon isolant.

Sur l'instrument, cette compensation ne peut dépasser 500 V. Dans le cas des échantillons Pp1 et Pg3, les énergies cinétiques mesurées étaient de l'ordre de 1,6 keV au lieu de 2 keV, donc les corrections approchaient le maximum permis par l'instrument. Cette compensation de charge était donc une étape essentielle. On peut réduire l'épaisseur du bloc de résine pour s'assurer que la valeur n'excède pas 500 V. Il est important de noter que cette correction est dépendante de la polarité des ions secondaires.

Afin d'améliorer encore la qualité des données sur un échantillon isolant, il est également important d'utiliser le balayage « aléatoire » des ions primaires. L'ordre des pixels impactés est conçu pour être à la fois le plus loin possible du précédent et du suivant, réduisant l'effet des charges sur le pixel en train d'être analysé, par opposition avec le mode de balayage en dents de scie, pour lequel les pixels analysés sont toujours adjacents.

#### III.4.2.b. Situation pour les échantillons inhomogènes isolants

Les coupes stratigraphiques enrobées dans des blocs de résine ne forment cependant pas seulement une masse isolante, mais une masse isolante inhomogène en surface. Cela a des conséquences sur la qualité des données car l'extraction et la détection des ions n'est pas identique selon les régions de la surface.

Lors des analyses en mode HCBU réalisées dans l'idée de confirmer l'absence de lipide, non seulement des lipides ont été détectés, mais il est apparu que les différentes couches n'avaient pas exactement le même potentiel d'extinction, donc de surface. Chaque couche est composée de

matériaux distincts qui n'ont pas les mêmes propriétés physiques, comme la permittivité. La couche verte est la première dont la transmission est perdue, avec le plus faible potentiel  $\varepsilon$ . L'écart entre le potentiel de surface de la couche verte et la couche de préparation est de l'ordre de 10 V (Figure 57). La résine d'enrobage possède un potentiel de surface le plus élevé de la coupe stratigraphique (donc s'éteint en dernière). Utiliser une zone de la résine proche de l'échantillon pour faire les réglages est totalement proscrit, même si l'intensité ionique et la planéité y sont meilleurs.

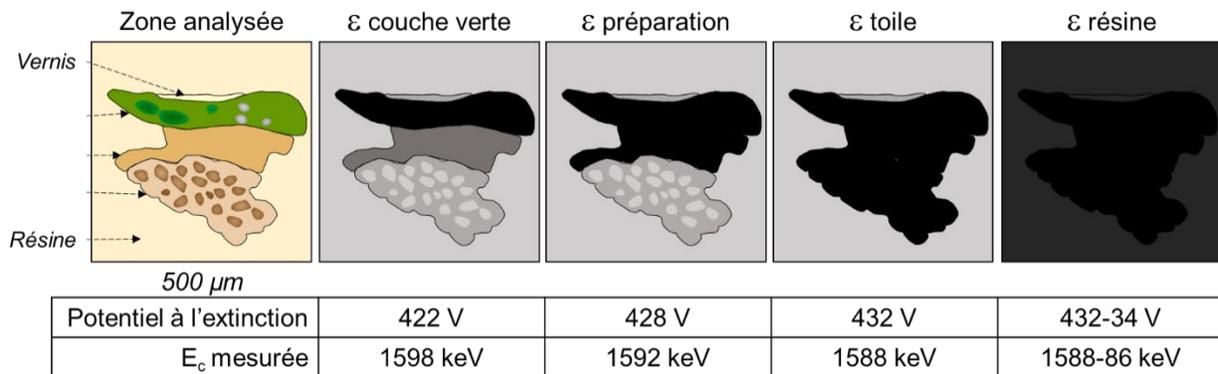
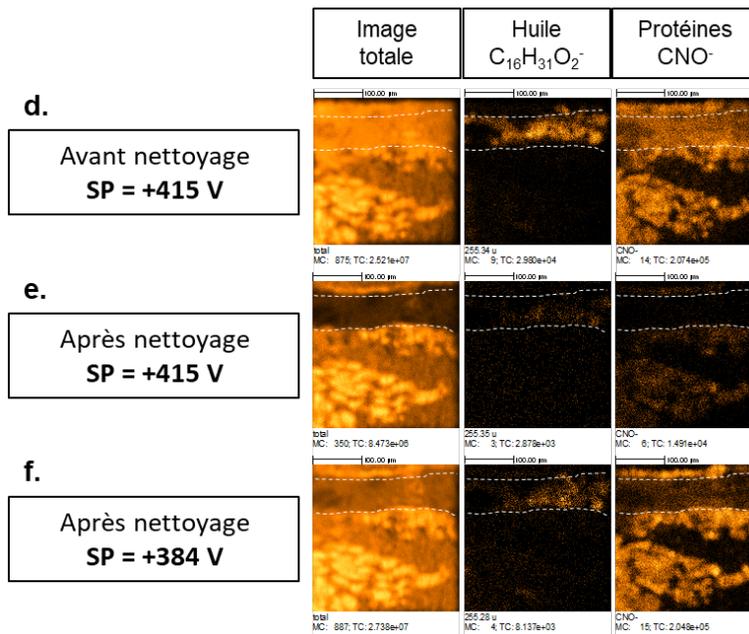
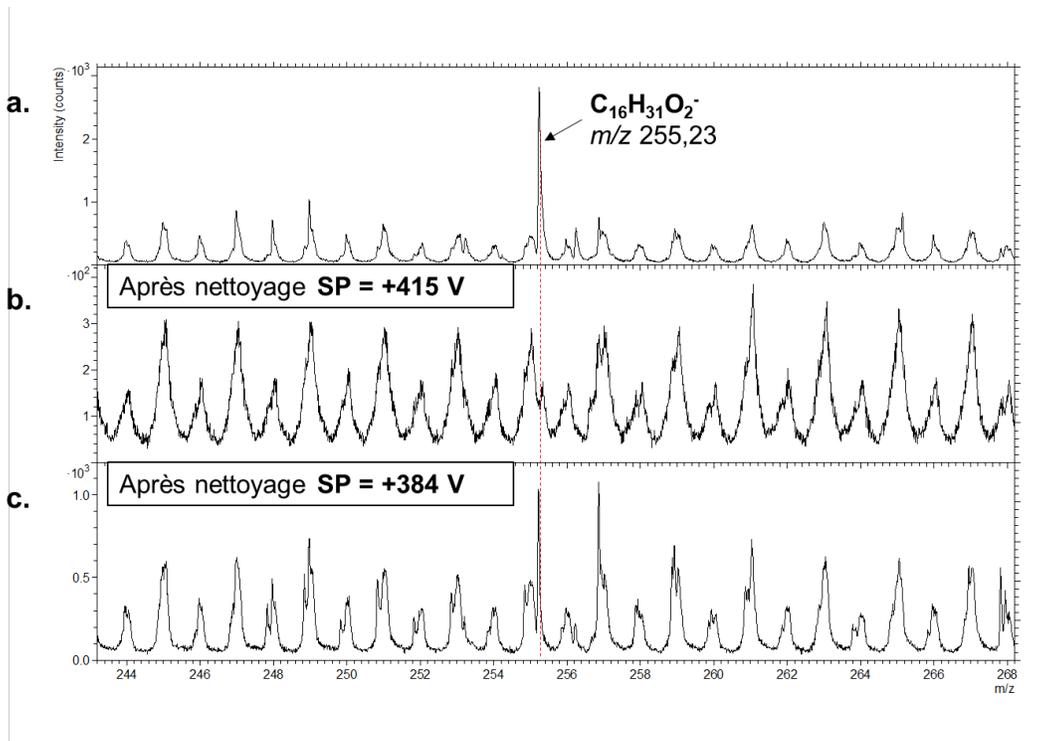


Figure 57 : Vue schématique de la surface de l'échantillon Pp1 et aspects des images ioniques totales en nuances de gris aux valeurs de potentiel ( $\varepsilon + 20$  V) où la détection est perdue pour chaque couche. Les énergies cinétiques ( $E_c$ ) effectives des ions secondaires issus de chaque couche sont calculées ( $E_c = q.U$ , avec  $q=1$  et  $U = 2000 - \varepsilon$ ).

De plus, bien que l'étape de nettoyage avec le canon à argon n'impacte pas la rugosité comme l'analyse en double faisceau, elle influence les propriétés de surface de l'échantillon. La diminution du potentiel de surface après nettoyage sur l'échantillon Pp1 a été mesurée de l'ordre de 30 à 50 V en polarité négative et de l'ordre de 70 V en polarité positive. Etant donné qu'on se place à 20 volts de l'extinction, une diminution du potentiel de surface de 30 à 70 volts provoque une perte de signal des couches les plus proches de l'extinction (donc la couche verte en particulier). La Figure 58 montre que, sans réajustement du potentiel de surface après nettoyage, les conclusions sur le liant sont également totalement faussées, et qu'il était donc nécessaire de réaliser cet ajustement pour détecter les acides gras dans la couche verte après nettoyage.

Il a également été observé pendant l'analyse en double faisceau que le nombre d'ions secondaires détectés baissait systématiquement après le cycle de pulvérisation avant de revenir à sa valeur stable. Le canon à électron n'est pas utilisé pendant le cycle de nettoyage, donc cela peut s'expliquer par un effet de charge en surface juste au début de chaque scan. Les charges sont ensuite évacuées grâce au canon à électron pendant le cycle d'analyse.



**Figure 58** : Spectres de masses en mode HCBU entre  $m/z$  244 et 268 avec l'ion palmitate  $m/z$  255,23 sur l'échantillon Pp1 poli manuellement (a) avant nettoyage par pulvérisation avec des agrégats d'argon, le potentiel de surface vaut + 415 V ; (b) après nettoyage sans corriger la valeur du potentiel de surface ; (c) après nettoyage en corrigeant la valeur du potentiel de surface qui vaut + 384 V. Images ioniques totale, de l'ion palmitate ( $m/z$  255,23,  $C_{16}H_{31}O_2^-$ ) caractéristique des matières grasses comme l'huile et de l'ion  $m/z$  42,00,  $CNO^-$  caractéristique des protéines (d) avant nettoyage par pulvérisation avec des agrégats d'argon, le potentiel de surface vaut + 415 V ; (e) après nettoyage sans corriger la valeur du potentiel de surface ; (f) après nettoyage en corrigeant la valeur du potentiel de surface qui vaut + 384 V. Les lignes en pointillés blancs indiquent la position de la couche verte.

Sans prendre cette combinaison de phénomènes en compte, il peut y avoir une perte sélective de transmission pour les ions organiques tels que ceux de la couche verte en fonction des paramètres utilisés, et c'est ainsi que les lipides n'ont pas été détectés lors de l'analyse réalisée en BA+DE double faisceau. La compensation de charge avait été choisie après nettoyage mais uniquement d'après l'extinction de la couche verte sans prendre en compte l'inhomogénéité des propriétés physiques entre les couches, ni l'effet de la pulvérisation. Or, plus la tension du réflectron est basse, plus la transmission est basse.

Dans ces conditions, même si la pulvérisation n'avait pas d'influence sur les potentiels de surface ni sur la planéité, les couches de la coupe stratigraphique avec des potentiels de surfaces différents donnent des groupes d'ions d'énergies cinétiques un peu différentes, ce qui élargit les pics. Par exemple, un écart de 10 V dans le potentiel de surface engendre une déviation en masse de l'ordre de 5000 ppm. La couche verte sera également *a priori* celle avec la plus faible transmission, ayant le potentiel de surface le plus bas. Il faut ajouter à cela le fait qu'elle est particulièrement riche en pigments, en accord avec un liant maigre, avec peu de matière organique affleurante. Si les paramètres de l'analyseur sont réglés sur l'ensemble de la surface, des informations peuvent être perdues, car les paramètres ne seront pas adaptés à certaines zones.

En conclusion, si la surface analysée est inhomogène elle risque d'avoir des propriétés diélectriques très différentes selon les endroits. Ainsi, même sans usage d'argon et en ayant une surface parfaitement plane, la seule solution est de réduire la zone analysée en plusieurs petites zones, chacune ayant ses propres réglages. De cette façon on peut optimiser localement la transmission de toutes les espèces ioniques et ainsi avoir une meilleure fiabilité concernant les ions caractéristiques utilisés pour conclure, en particulier concernant la nature des matériaux organiques. Il faut dans ce cas prendre garde à réaliser des nettoyages adaptés à toutes les zones prévues.

La mesure du potentiel de surface est plus aisée en utilisant le mode HCBU, du fait du plus grand courant d'ions secondaires. Or, parmi les populations d'ions que l'on risque de perdre, les petites structures comme les fines couches, peuvent être difficilement discernables avec une résolution spatiale micrométrique. Étudier la stratigraphie au préalable sur les images au microscope optique ou en MEB, puis optimiser les paramètres de l'analyseur précisément sur la région où se trouve cette structure, peut diminuer le risque de ne pas l'analyser correctement.

### III.5. Applicabilité de l'imagerie à double faisceau avec la GCIB pour les coupes stratigraphiques de peinture

#### III.5.1 Une approche détériorée par les biais d'extractions

Table 46 : Paramètres des analyses réalisées sur les échantillons Pp1 et Pg3 au fil de la démarche présentée dans ce chapitre (les étapes 2 et 5 ne concernant que l'échantillon Pp1).

Préparation	Mode	Nettoyage <sup>a</sup> (ions/cm <sup>2</sup> )	X=Y (µm)	Résolution (nm)	Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	Analyse en double faisceau <sup>a,b</sup> (ions/cm <sup>2</sup> )
<i>/1/ Première analyse en BA+DE double faisceau</i>						
Polissage	BA+DE	1 × 10 <sup>15</sup>	400	390	5 × 10 <sup>12</sup>	1 × 10 <sup>14</sup> entre chaque 150 scans
<i>/2 Analyses HCBU pour préciser le résultat sur les liants</i>						
		Sans	300	1170	3 × 10 <sup>11</sup>	
Polissage	HCBU	3 × 10 <sup>14</sup>	300	1170	3 × 10 <sup>11</sup>	-
				585	1 × 10 <sup>12</sup>	
<i>/3 Analyses haute résolution spatiale, prise en compte de l'influence locale du potentiel de surface</i>						
		Sans	100	390	3 × 10 <sup>11</sup>	
Polissage	BA+DE	1 × 10 <sup>14</sup>	100	390	3 × 10 <sup>11</sup>	-
				250	1 × 10 <sup>12</sup>	
<i>/4 Analyses BA+DE après microtome pour exclure une pollution issue du polissage</i>						
Microtome	BA+DE	1 × 10 <sup>14</sup>	200	390	1 × 10 <sup>12</sup>	-
			250	489		
<i>/5 Analyse BA+DE double faisceau pour mesurer la rugosité induite par la pulvérisation</i>						
Polissage	BA+DE	1 × 10 <sup>15</sup>	400	390	5 × 10 <sup>12</sup>	1 × 10 <sup>14</sup> entre chaque 140 scans

<sup>a</sup> Les zones nettoyées/pulvérisées étaient de 1 mm × 1 mm sauf dans l'étape 2 où elles étaient de 700 µm × 700 µm.

<sup>b</sup> Les nettoyages et analyses en double faisceau ont été réalisées avec des agrégats Ar<sub>2000</sub><sup>+</sup> d'énergie 10 keV sauf dans les étapes 3 et 4 où c'étaient des agrégats Ar<sub>2700</sub><sup>+</sup> d'énergie 10 keV.

La modification progressive entre chaque scan d'analyse de l'état de surface induite par les phénomènes décrits ci-dessus a pour conséquence une modification progressive et relative de la transmission des ions secondaires, donc de l'information chimique enregistrée. Dans ces conditions, il semble peu adéquat d'appliquer l'imagerie à double faisceau sur les coupes stratigraphiques de peinture, ou même des matériaux isolants hétérogènes en général. Obtenir des images reconstruites en profondeur se heurte à la différence de comportement entre les grains de pigment et les liants. Il existe des techniques pour corriger les problèmes d'alignement pendant des analyses en profondeur, mais la connaissance des taux de pulvérisation est nécessaire.

La Table 46 récapitule les paramètres des analyses successives réalisées sur les coupes stratigraphiques des échantillons **Pp1** et **Pg3**. A la lumière de cet exemple, il semble donc que l'approche la plus pertinente sur des échantillons de peintures inhomogènes est celle qui consiste à analyser des petites zones en mode BA+DE, en adaptant localement les paramètres d'extraction et en particulier le potentiel de la surface après nettoyage. L'optimisation des paramètres de

l'extracteur associés à la résolution en masse lors de l'utilisation de l'extraction retardée est également concernée.

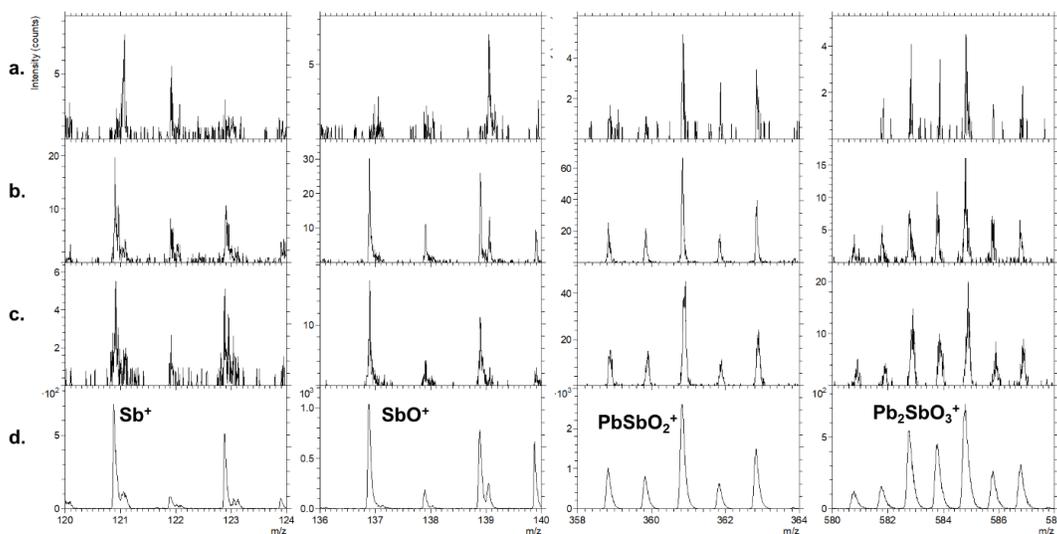
### III.5.2 L'imagerie en double faisceau pour les coupes stratigraphiques de peinture : avantages notables

En considérant les limitations décrites dans les paragraphes précédents, l'analyse en double faisceau sur des échantillons de peinture, même seulement avec une source GCIB, conserve des avantages conséquents pour répondre aux problématiques posées sur les matériaux anciens, et exclure totalement son utilisation serait regrettable.

#### III.5.2.a. Identification chimique de particules micrométriques de pigments

Dans le cas des particules de pigments piégées dans un liant organique, la différence relative du taux de pulvérisation entre les matières organique et inorganique détaillé en partie III.4.1.b devient un avantage. En effet, seules les particules dont une partie affleure en surface peuvent être détectées. Dans le cas de pigment de particules très fines, cela représente une petite portion de la surface sur l'échantillon : une particule de 3  $\mu\text{m}$  de diamètre, coupée à l'hémisphère couvrirait environ 50 pixels de 390 nm de côté chacun (la taille fixée en BA+DE), ce qui représente moins de 0.01% de la surface d'une image de 400  $\mu\text{m}$  de côté. En analyse haute résolution sans double faisceau sans dépasser la limite SIMS, le nombre d'ions secondaires formés et détectés au niveau de petites particules et donc très faible et les spectres de masse reconstruits sur des ROIs ont une trop faible statistique pour apporter des informations au-delà des ions élémentaires. Au-delà de la limite SIMS, les ions secondaires peuvent être formés sur une surface endommagée.

En analyse « normale », les massifs des ions caractéristiques  $\text{Sb}^+$  ( $m/z$  120,90),  $\text{SbO}^+$  ( $m/z$  136,90),  $\text{PbSbO}^+$  ( $m/z$  344,85),  $\text{PbSbO}_2^+$  ( $m/z$  360,85) et  $\text{Pb}_2\text{SbO}_3^+$  ( $m/z$  584,80) sont détectés sur le spectre de masse, mais on ne peut que deviner les particules sur les images associées. La surface préparée au microtome permet une meilleure intensité d'ions secondaires mais les rapports isotopiques sont moins proches du spectre de référence que dans l'analyse en double faisceau et l'image reste très peu contrastée et différente de ce qui aurait pu être analysé en MEB (Figure 59). La situation dans les premiers cycles de l'analyse en double faisceau est similaire, mais, au fur et à mesure des cycles de pulvérisation-analyse, les pigments plus difficilement pulvérisés que l'huile autour vont voir leur surface atteignable par les ions primaires augmenter, tout en conservant une surface non endommagée grâce aux agrégats d'argon (Figure 60 a - c).



**Figure 59 :** Gammes de masses des ROIs « jaune de Naples » (400 pixels) sur l'échantillon Pp1 avec les massifs isotopiques des ions caractéristiques  $\text{Sb}^+$  ( $m/z$  120,90),  $\text{SbO}^+$  ( $m/z$  136,90),  $\text{PbSbO}_2^+$  ( $m/z$  360,85) et  $\text{Pb}_2\text{SbO}_3^+$  ( $m/z$  584,80) (a) en mode BA+DE sur une petite zone de 150  $\mu\text{m}$  de côté après polissage au papier abrasif (dose =  $1 \times 10^{12}$   $\text{Bi}_3^+/\text{cm}^2$ ) ; (b) en mode BA+DE sur une petite zone de 200  $\mu\text{m}$  de côté après coupe au microtome (dose =  $1 \times 10^{12}$   $\text{Bi}_3^+/\text{cm}^2$ ) et (c) en BA+DE et double faisceau sur zone de 400  $\mu\text{m}$  de côté après polissage au papier abrasif (dose/cycle =  $5 \times 10^{12}$   $\text{Bi}_3^+/\text{cm}^2$ ). (d) Spectre de référence du Jaune de Naples (Kremer n°43130) en mode HCBU (dose =  $5 \times 10^{11}$   $\text{Bi}_3^+/\text{cm}^2$ ).

Ce qui empêchait de détecter le liant va donc permettre d'accroître fortement la détection des petites particules de pigment. L'identification de jaune de Naples (antimoniates de plomb  $\text{Pb}_3(\text{SbO}_3)_2$  ou  $\text{Pb}(\text{SbO}_4)_2$ ) dans le mélange de la couche verte, en cohérence avec son usage à partir du 17<sup>ème</sup> siècle dans les mélanges verts mimant les nuances naturelles, est un bon exemple de ce qu'apporte l'analyse en double faisceau. En imagerie double faisceau, le nombre d'ions secondaires caractéristiques du jaune de Naples est de plus en plus important, dessinant les particules et les massifs isotopiques de façon plus précise au fil des cycles, comme le montre la Figure 60d à Figure 60k.

Ces informations, corrélables avec les données en MEB, sont obtenues pour tous les grains inorganiques et sur l'entièreté de la couche verte. En prenant en compte tout cela, un examen minutieux des données a été effectué en définissant plusieurs régions d'intérêt spatiales (ROI), faisant ressortir les signaux ioniques qui autrement seraient noyés dans le spectre total. Les très petites particules sont alors détectées avec un rendement en ions secondaires suffisamment élevé pour extraire un spectre permettant d'identifier plus précisément les pigments par comparaison avec les spectres de références de la base de données. Cela a permis d'identifier, en plus du Jaune de Naples, également du noir d'os ou d'ivoire, du smalt, de l'ocre rouge et du réalgar dans le mélange de pigment (Figure 61). Cela fait écho à un mélange utilisé dès le début du 17<sup>ème</sup> siècle pour obtenir un vert imitant mieux les nuances dans la nature, pour remplacer les verts au cuivre, instables et manquant de subtilité.

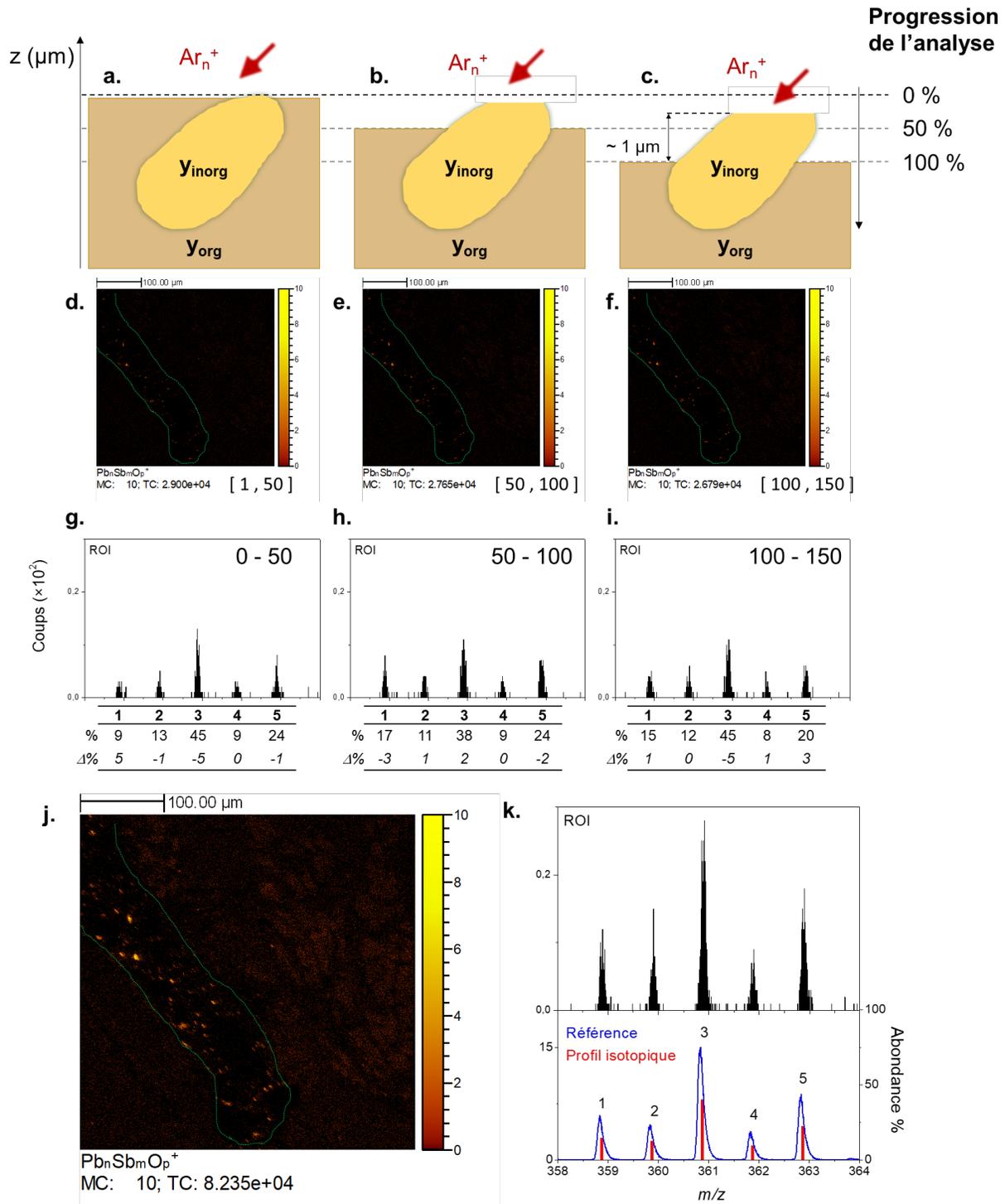


Figure 60 : Représentation schématique d'un grain de pigment piégé dans un liant (a) sur la surface initiale, (b) après la moitié des cycles de pulvérisation et (c) après la fin de l'analyse en double faisceau ; images ioniques des ions  $Pb_nSb_mO_p^+$  associées aux cycles (d) 1 à 50, (e) 50 à 100 et (f) 100 à 150 ; et (g)-(i) gammes de masses associées entre  $m/z$  358 et 364 avec les proportions des 5 isotopes majoritaires de l'ion  $PbSbO_2^+$ . (j) Image ionique des ions  $Pb_nSb_mO_p^+$  et (k) profil isotopique de  $PbSbO_2^+$  sur tous les scans.



### *III.5.2.c. Différence de pulvérisation entre les liants : aide à l'identification des mélanges les liants*

En analysant diverses coupes stratigraphiques en double faisceau, il semble que l'huile seule, l'œuf seul et le mélange des deux n'évoluent pas de la même façon sous l'action de la pulvérisation. En effet, l'œuf est déjà détecté grâce à des fragments légers, comme  $CN^-$  et  $CNO^-$  ou les fragments d'acides aminés en polarité positive. Par contre, l'huile est identifiée par les acides gras qui, une fois endommagés, ne forment plus que des petits fragments de chaînes carbonées qui ne sont pas caractéristiques. Ainsi, une huile ne sera plus identifiée au fil des cycles de pulvérisation, alors que les protéines de l'œuf le seront plus facilement. Si une couche contient des acides gras au début d'une analyse en double faisceau et seulement des ions du type  $CNO^-$  à la fin, cela suggère la présence d'œuf et d'huile.

### *III.5.2.d. Apport pour l'analyse des références*

Les avantages de l'analyse en double faisceau peuvent être très intéressants dans le cadre de la construction d'une base de données de références. D'une part, pour analyser des poudres inorganiques, il semble judicieux d'augmenter le contraste pour maximiser les informations.

Ensuite, dans le cas de mélanges de liants, étudier et recenser les différences de comportement associées à la pulvérisation mentionnée ci-dessus pour faire le lien avec la composition chimique peut être une façon supplémentaire de renforcer la distinction des liants. Une approche de ce type est développée en partie IV.4.3. Chapitre IV. Dans ce même chapitre, une étude de la surface d'une huile en cours de séchage a été rendue possible par l'application de l'imagerie en double faisceau.

### *III.5.2.e. Conclusion sur l'applicabilité de l'imagerie TOF-SIMS en double faisceau*

En conclusion, pour appliquer au mieux l'imagerie TOF-SIMS qui permet d'étudier simultanément l'organique et l'inorganique à des coupes stratigraphiques qui contiennent une multitude d'informations sur l'œuvre d'origine réparties dans des couches inhomogènes spatialement et chimiquement, la démarche suivante est proposée (l'Annexe A récapitule cela) :

- 1) Préparer la surface en ayant conscience des contraintes et avantages des différentes possibilités (voir partie III.3.4), pour assurer la planéité et la propreté tout en minimisant le risque de modification de l'échantillon.
- 2) Choisir le mode d'analyse qui répondra au mieux aux questions posées sur l'échantillon. Cela peut dépendre de la nature et de la taille des couches. Pour détecter, identifier et localiser au mieux les liants, ce qui est la raison première pour laquelle l'imagerie TOF-SIMS est requise, analyser des petites zones en optimisant localement les paramètres sur une surface juste préparée par microtomie est la meilleure approche.
- 3) Compléter avec des analyses additionnelles en modifiant le mode d'analyse, notamment pour tirer parti des avantages de l'analyse en double faisceau pour l'analyse des pigments. On peut faire une analyse en double faisceau avec des doses plus faibles sur la totalité de la

surface en une seule fois, ce qui est long mais ne nécessite qu'une seule zone de pulvérisation ; on peut également réaliser une analyse en double faisceau sur petite zone avec pulvérisation très douce locale autour de la même petite zone juste après l'analyse en BA+DE normal. Dans l'idéal, il faut repolir l'échantillon entre chaque changement de position pour réduire l'influence de la pulvérisation sur les zones alentours. Cela a l'avantage d'être relativement rapide et permet d'obtenir en une seule journée, voire demi-journée, des données qui combinent à la fois l'organique puis l'inorganique, le tout exactement sur les mêmes zones. Le seul désavantage est la multiplicité des fichiers.

A partir du moment où les données sont traitées en ayant conscience des limitations de la technique, de précieuses informations peuvent être extraites, en particulier sur les pigments et les couches purement organiques. Une approche que l'on encourage donc pour travailler sur des échantillons inhomogènes inorganiques et organiques est de réaliser une analyse en double faisceau à la suite des analyses optimisées localement. De cette façon, on récupère le maximum d'informations complémentaires à la fois pour les liants et les pigments. Des exemples de ce qu'apporte cette application sont présentés en Chapitre V. L'Annexe B présente un bilan comparatif de la résolution et de l'aire de quelques pics d'intérêt inorganiques et organiques de cette étude de cas. Sont comparées les analyses en double faisceau, en mode BA+DE normal avec polissage et en mode BA+DE avec coupe au microtome.

### **III.6. Conclusion : données optimisées pour dialoguer avec l'histoire de l'art**

En considérant les propriétés physiques inégales des surfaces hétérogènes analysées, plusieurs images à haute résolution ont été enregistrées avec différents réglages de l'instrument. L'imagerie TOF SIMS optimisée ainsi, et adaptée aux différentes contraintes et questions analytiques associées à l'étude de matériaux anciens, permet d'obtenir un maximum d'informations analytiques pour apporter des éléments de réponses concernant les liants organiques et les pigments inorganiques. En combinant les atouts des modes d'analyses possibles sur l'instrument et en étant conscient des limitations associées, on a en effet une certitude plus grande d'avoir détecté avec un rendement suffisant les marqueurs émis par la surface, donc une meilleure fiabilité dans l'information chimique obtenue, en particulier des indices fiables et complémentaires pour identifier les matières organiques.

Réaliser des analyses en mode HCBU avant et après le nettoyage initial de la surface est également une étape intéressante. Il s'agit tout d'abord d'une aide pour préciser l'étalonnage en masse des spectres, mais cela permet également de pouvoir faire le lien avec des données obtenues pour des études de coupes stratigraphiques de la littérature sans nettoyage à l'argon. Il a notamment été observé que les signaux des savons de plombs étaient présents avant nettoyage, mais étaient ensuite très faiblement détectés après pulvérisation.

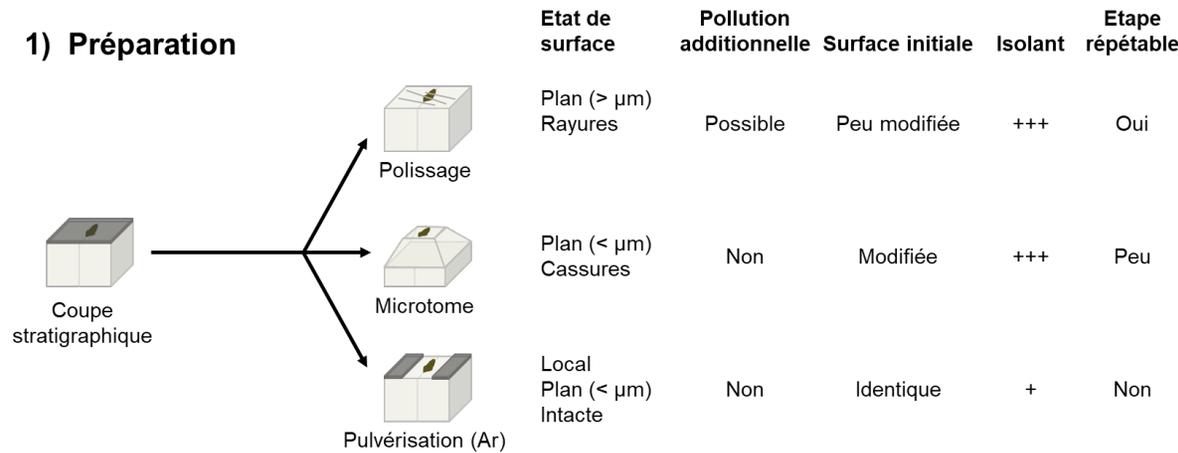
La question qui se pose est désormais d'interpréter au mieux ces dernières pour déduire la nature précise du liant. La détection de lipides semble indiquer un milieu contenant de l'huile, plutôt qu'un milieu contenant de la colle. Une émulsion faite d'huile et de colle est une autre

hypothèse à explorer pour mieux comprendre les méthodes de travail de l'artiste au début de sa carrière. L'interprétation de ces données nécessite l'expertise d'historiens de l'art et des techniques, avec lesquels le dialogue est essentiel pour faire le lien avec les faits et les réalités historiques, et formuler des conclusions historiquement pertinentes.

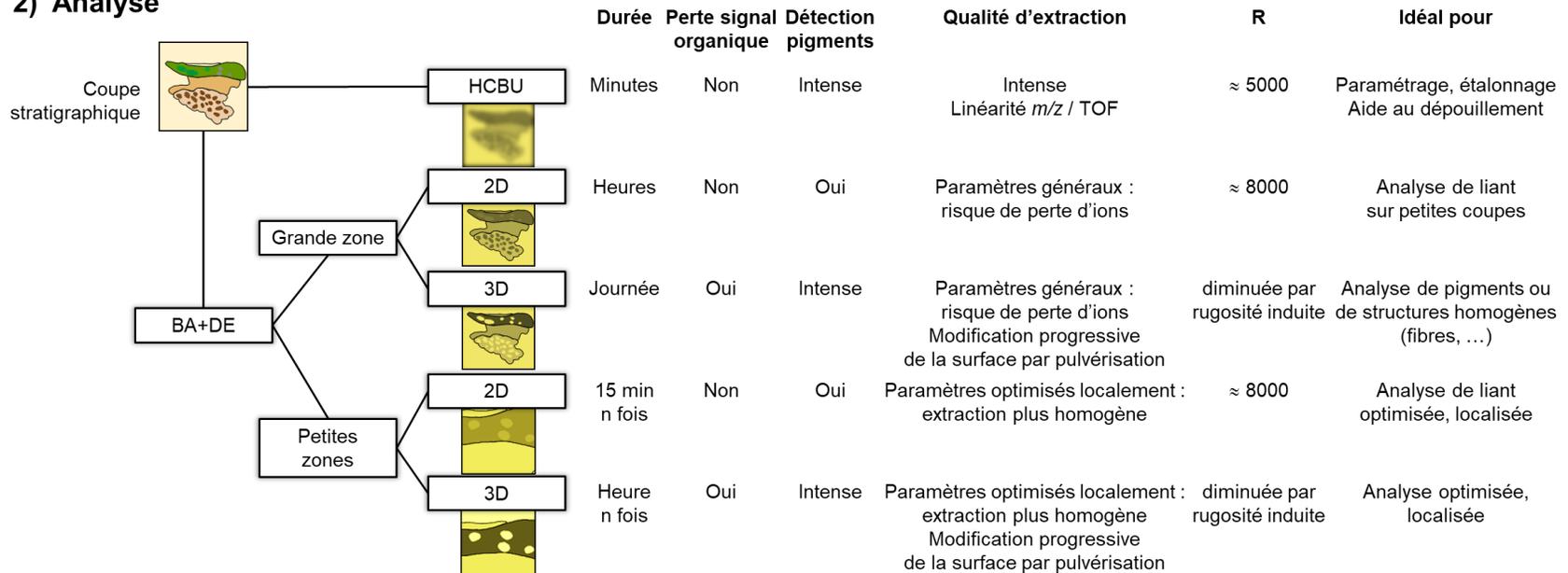
Grace à ce dialogue interdisciplinaire, quand les informations divergent, cela amène de nouveaux points de vue, et motive à se demander si on n'observe pas les conséquences de phénomènes plus complexes que ce qu'on cherchait, comme la question du séchage du jaune d'œuf et des migrations entre les surfaces et la profondeur. Ce dialogue renforce l'outil analytique en permettant de savoir quelles sont les caractéristiques chimiques à chercher en priorité pour discriminer et sélectionner au mieux les pratiques historiques. Ce qu'apporte ce dialogue dans le cas des tableaux de Nicolas Poussin est décrit dans le Chapitre V.

# Annexe A

## 1) Préparation



## 2) Analyse



## Annexe B

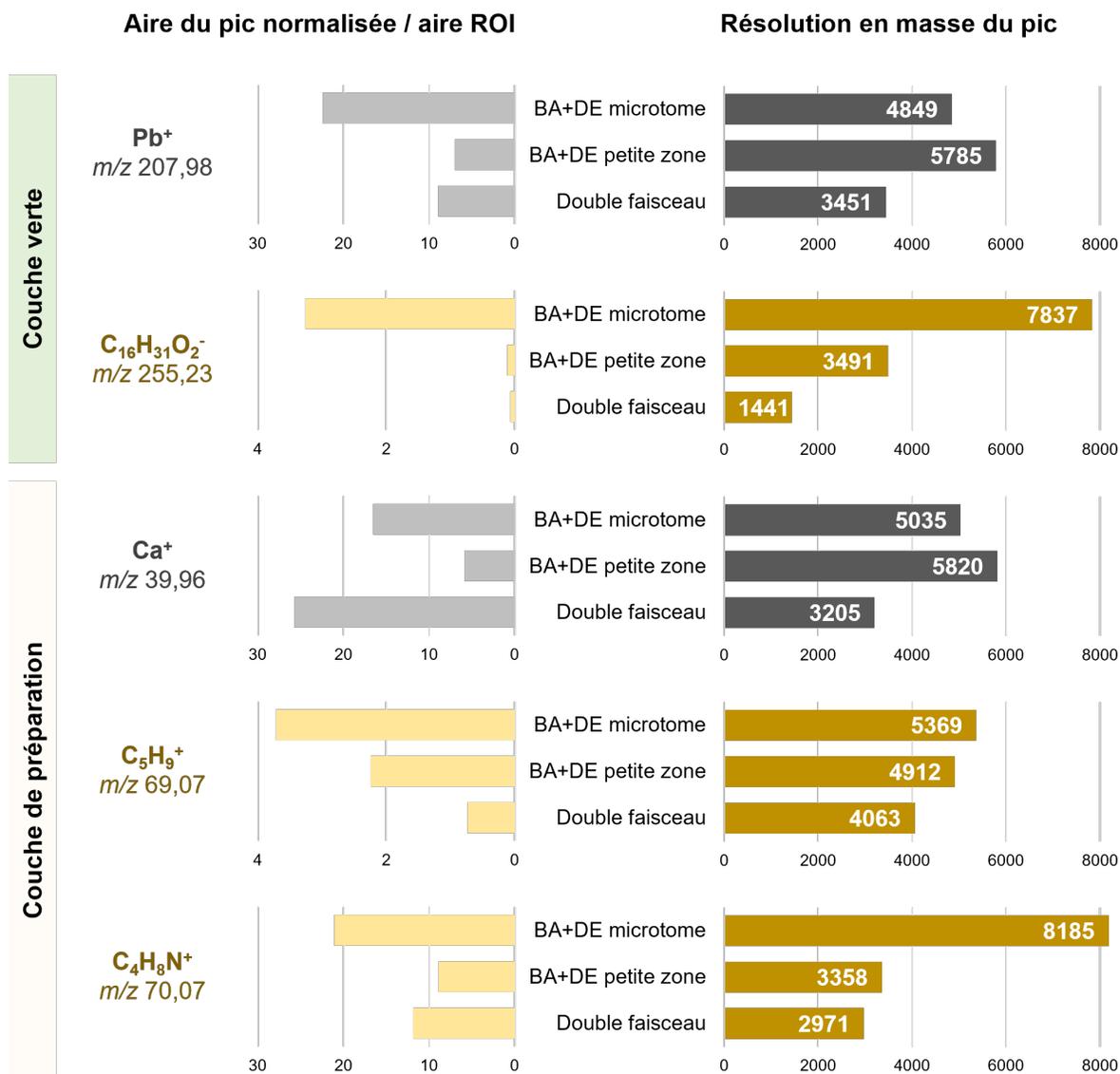
Les graphiques ci-dessous comparent la résolution en masse et l'aire des pics associés aux ions  $\text{Pb}^+$  et  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$  dans la couche verte et  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_9^+$  et  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$  dans la couche de préparation. Les valeurs ont été mesurées dans des ROIs correspondantes et les aires ont été normalisées aux aires de ces dernières. Sont affichées en doré les données associées aux matières organiques.

D'après la Table 46 :

« **BA+DE microtome** » correspond à l'étape 4

« **BA+DE petite zone** » correspond à l'étape 3

« **Double faisceau** » correspond à l'étape 1



## Références

- [1] Giovanni Pietro Bellori, *Le vite de' pittori, scultori e architetti moderni*. Rome: Mascardi, 1672.
- [2] C. Bouvier, H. Glanville, L. de Viguerie, C. Merucci, P. Walter, et A. Brunelle, « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Imaging of Cross Sections from the Bacchanals Paintings of Nicolas Poussin », *Anal. Chem.*, vol. 93, n° 10, p. 4463-4471, mars 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.0c04471.
- [3] L. de Viguerie, P. Walter, et H. Glanville, « Some Preliminary Remarks on Nicolas Poussin's Painting Technique in L'Orage: Complementary X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Study », *Kermes arte e Tec. del restauro*, vol. 94/95, p. 97-106, 2015.
- [4] M. Noun *et al.*, « High mass and spatial resolution mass spectrometry imaging of Nicolas Poussin painting cross section by cluster TOF-SIMS », *J. Mass Spectrom.*, vol. 51, n° 12, p. 1196-1210, 2016, doi: 10.1002/jms.3885.
- [5] A. Fanost *et al.*, « Revisiting the identification of commercial and historical green earth pigments », *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 584, n° September 2019, p. 124035, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124035.
- [6] H. Glanville, H. Rousselière, L. de Viguerie, et P. Walter, « Mens Agitat Molem : New Insights into Nicolas Poussin's Painting Technique by X-ray Diffraction and Fluorescence Analyses », in *Science and Art: The Painted Surface*, A. Sgamellotti, B. G. Brunetti, et C. Miliani, Éd. The Royal Society of Chemistry, 2014, p. 314-335. doi: 10.1039/9781839161957-00314.
- [7] J. J. Boon, K. Keune, J. Van Der Weerd, M. Geldof, et J. R. J. Van Asperen De Boer, « Imaging microspectroscopic, secondary ion mass spectrometric and electron microscopic studies on discoloured and partially discoloured smalt in cross-sections of 16th century paintings », *Chimia (Aarau)*, vol. 55, n° 11, p. 952-960, 2001.
- [8] V. Mazel, P. Richardin, D. Touboul, A. Brunelle, P. Walter, et O. Laprèvote, « Chemical imaging techniques for the analysis of complex mixtures: New application to the characterization of ritual matters on African wooden statuettes », *Anal. Chim. Acta*, vol. 570, n° 1, p. 34-40, 2006, doi: 10.1016/j.aca.2006.03.111.
- [9] V. Mazel, « Analyse par imagerie chimique de mélanges hybrides : les patines rituelles de la statuaire dogon », Université Pierre et Marie Curie, 2006.
- [10] M. Vermeulen, C. Poleunis, A. Delcorte, P. Bertrand, et J. Sanyova, « The use of argon cluster bombardment for the surface preparation of paint cross-sections for analysis by ToF-SIMS », *Surf. Interface Anal.*, vol. 46, n° 10-11, p. 781-785, 2014, doi: 10.1002/sia.5510.
- [11] B. Bhattarai, A. Pandey, et D. A. Drabold, « Evolution of amorphous carbon across densities: An inferential study », *Carbon N. Y.*, vol. 131, p. 168-174, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.01.103.
- [12] A. Henss, A. Hild, M. Rohnke, S. Wensch, et J. Janek, « Time of flight secondary ion mass spectrometry of bone—Impact of sample preparation and measurement conditions », *Biointerphases*, vol. 11, n° 2, p. 02A302, 2016, doi: 10.1116/1.4928211.

# **Chapitre IV**

**L'imagerie TOF-SIMS 3D comme outil pour étudier et observer la nature et la structure des huiles siccatives**



## **IV. L'imagerie TOF-SIMS 3D comme outil pour étudier et observer la nature et la structure des huiles siccatives**

### **IV.1. Introduction**

Le comportement chimique des films d'huiles siccatives est une problématique importante dans le contexte de l'analyse de peintures anciennes : pour différencier les différentes huiles, pour mieux comprendre les interactions chimiques avec les pigments ou les autres liants au fil du temps et les propriétés mécaniques du film sec en prenant en compte l'éventuelle influence d'un siccatif ou d'autre liant mélangé (comme l'œuf). La texture de l'huile joue un rôle majeur dans la qualité de la peinture lors de son application, puis l'évolution de cette texture au fil du temps influence la qualité du film pictural sec, et peut mener à des modifications de la surface (craquelures, gonflement, ...).

Parmi les données obtenues sur les spectres de masse des huiles ou d'une couche de peinture à l'huile, les rapports d'intensité des différents acides gras détectés sont des indices pour déterminer la nature, la méthode de fabrication et l'âge du corps gras. Son applicabilité sur les données TOF-SIMS est discutée dans ce chapitre, et des indicateurs supplémentaires sont proposés pour évaluer l'état d'oxydation d'une huile.

En analysant des films d'huiles de référence pour construire la base de données de spectre présentée en Chapitre II, des questions relatives à la différence de composition entre l'extrême surface de film en cours de séchage et la profondeur se sont posées, motivant à approfondir l'étude des films d'huiles dans leur épaisseur. Ce chapitre présente donc une étude préliminaire sur les huiles siccatives à l'aide de l'imagerie TOF-SIMS, en mettant l'accent sur ce que l'imagerie TOF-SIMS 3D (en double faisceau) peut permettre d'apporter sur l'évolution chimique d'un film d'huile dans les premiers temps de son séchage.

### **IV.2. L'imagerie TOF-SIMS appliquée au séchage des huiles siccatives**

La préparation des échantillons d'huiles siccatives réalisés dans ce travail est décrite dans la partie II.4.1. du Chapitre II.

#### **IV.2.1 Généralités sur la structure et le séchage des huiles siccatives**

La structure des triglycérides composant les huiles siccatives est ce qui explique les propriétés de l'huile crue et sèche. Pour rappel un triglycéride, est un glycérol estérifié par trois acides carboxyliques à longue chaîne, en particulier les acides gras saturés palmitique et stéarique et les insaturés oléique, linoléique et linoléique (voir Table 20 dans Chapitre II), dont les proportions relatives (dépendantes de l'origine végétale) jouent un rôle et évoluent dans la réaction de séchage.

Une représentation schématique de la polymérisation oxydative des insaturations sur les chaînes carbonées (C=C, en particulier les conjuguées) au contact du dioxygène de l'air se trouve en Figure 62, et on peut voir en quoi le nombre et la position relatives des doubles liaisons influence

la vitesse de séchage d'une huile. Cette réaction est catalysée par elle-même et commence par la surface de l'huile. Des radicaux peroxydes ( $\text{ROO}\cdot$ ) sont formés sur un carbone d'une chaîne insaturée, probablement initialement porteuse d'un radical ( $\text{R}\cdot$ ) à cause de facteurs externes, stabilisé par résonance entre deux doubles liaisons. Or ces fonctions chimiques restent instables donc très réactives. Elles vont réagir avec un autre H d'une chaîne, formant un nouveau radical  $\text{R}\cdot$  susceptible de réagir avec le dioxygène, ou elles se décomposent facilement en radicaux ( $\text{RO}\cdot$ ). Ces derniers, également très réactifs, vont réagir avec des doubles liaisons intactes en formant des liaisons C-O-C ou avec d'autres radicaux en formant des liaisons C-O-O-C, créant un réseau tridimensionnel covalent entre les chaînes des triglycérides. Ce sont donc majoritairement les chaînes des acides polyinsaturés linoléique et linoléinique qui vont être consommées. Cette réticulation explique la solidification du film d'huile. Certains vont également être dégradés en alcools ou aldéhydes, eux-mêmes oxydables en acides carboxyliques libres.

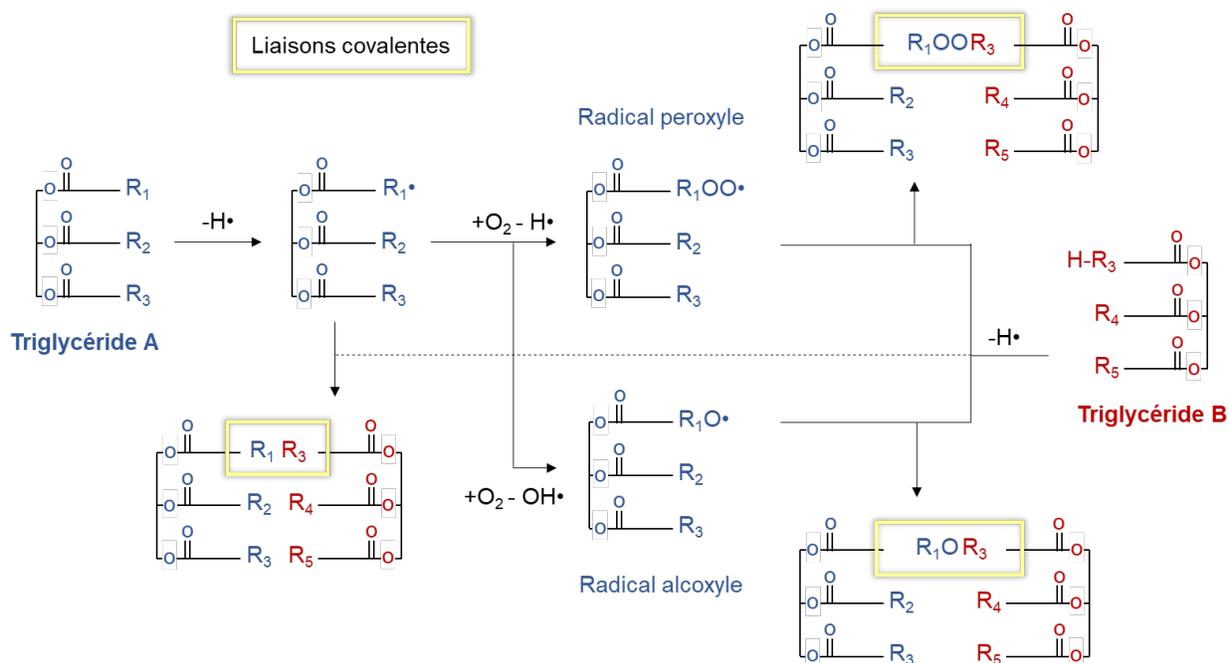


Figure 62 : Schéma simplifié des réactions impliquées dans la polymérisation d'une huile au cours de son séchage, d'après [1], [2].

#### IV.2.2 L'action du plomb sur le séchage des huiles siccatives

Une fois l'huile durcie, l'oxydation continue en concurrence avec une hydrolyse des esters. La formation d'acides gras libres change les propriétés du film et ces molécules peuvent diffuser dans le milieu et engendrer des réactions, notamment la formation de savons métalliques. Ces derniers vont tout d'abord permettre de catalyser le séchage en favorisant la capture de dioxygène, et sur le plus long terme cela va contrer la déstabilisation du réseau réticulé lié à l'hydrolyse progressive des esters. Les ions métalliques vont capter les chaînes libérées pour former un sous-réseau de carboxylates et d'ions métalliques au sein du réseau initial d'esters réticulés [3].

En d'autres termes, la texture du mélange puis les propriétés du film sec sont améliorées ou stabilisées. Les ions métalliques impliqués proviennent de pigments aux propriétés siccatives connues (comme le blanc de plomb, les sels de cuivre et les pigments au cobalt, voir Chapitre II), ou de siccatifs ajoutés directement dans l'huile, comme la litharge (PbO). L'influence de cette dernière a été étudiée dans le cadre de ce chapitre. Ces ajouts sont volontaires de la part du peintre, cependant, il arrive que des savons métalliques se forment de façon indésirable et s'accumulent, ou alors se réorganisent par migration et s'agrègent, ce qui peut dégrader l'aspect de la peinture [4], [5]. Ces savons sont détectables en polarité positive.

De nombreuses variations dans les recettes de préparation des huiles avec de la litharge existent [6], et cela sort du cadre de ce travail. Sans entrer dans les détails, après dissolution, l'huile et la litharge réagissent rapidement (quelques jours – mois) et à température ambiante, bien que le chauffage du mélange soit souvent impliqué. La litharge elle-même n'est alors plus présente dans le mélange car elle est dissoute. Sa détection implique d'observer l'influence spectrale de la réaction qu'elle engendre.

En conclusion, les modifications chimiques liées au séchage d'une huile siccative, donc au temps, sont une diminution de la quantité de chaînes (poly)insaturées dans les triglycérides, puisque ces derniers sont consommés. Les chaînes restantes sont celles des acides gras saturés (palmitique et stéarique), voire l'acide oléique monoinsaturé qui semble participer au séchage dans une moindre mesure [1]. Si celles-ci sont hydrolysées au fil du temps, des palmitates et stéarates seront formés et disponibles pour se lier à des cations métalliques.

### IV.2.3 Applicabilité et apports de l'analyse TOF-SIMS

Bien que ce chapitre concerne surtout l'apport des images ioniques et de profils en profondeur, il est important de rappeler et préciser ce que peuvent apporter les informations relatives à la composition de l'huile sur les spectres de masse TOF-SIMS.

#### *IV.2.3.a. Les rapports d'intensités des différents acides gras et leurs limites*

##### *IV.2.3.a.i. Signification des rapports d'acides gras*

Les proportions des différents acides gras libres (détectés en polarité négative) et dans les différents fragments de triglycérides (détectés surtout en polarité positive), ainsi que celles des formes oxydées des acides gras, sont des données importantes pour évaluer le degré de polymérisation d'une huile. Ces données sont reliées à sa nature, son procédé de fabrication et son évolution au cours du séchage, dépendante des pigments alentours. Dans les analyses de peintures anciennes, les différents ratios entre les acides gras libres détectés et l'acide azélaïque (C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>) sont utilisés dans de nombreuses études des 50 dernières années comme indicateur du type de liant en utilisant les plages indiquées sur le diagramme ci-dessous Figure 63.

La valeur du rapport P/S (rapport d'intensité des pics des ions palmitate et stéarate) est corrélée à la nature du liant [7]. Un rapport O/S (rapport d'intensité des pics des ions oléate et stéarate)

faible associé à la présence d'acides à chaîne courte indique que l'acide oléique monoinsaturé a été oxydé. D'après les travaux de Colombini *et al.* publiés au début des années 2000, ce rapport O/S peut être considéré comme un "indice d'oxydation" et la plupart des peintures anciennes ont un rapport d'environ 0,2 à 0,5, alors qu'il peut valoir jusqu'à 0,7 pour l'œuf. En effet, dans une peinture liée uniquement à l'œuf, il a été reporté un O/S de 0,6, tandis que dans une peinture contenant à la fois de l'huile de lin et du jaune d'œuf, il était de 0,2 [8], [9]. De plus, la proportion d'oléique dans le jaune d'œuf est plus élevée que dans les huiles siccatives (voir Table 25 dans Chapitre II). Les valeurs de O/S obtenues dans le travail réalisé sur les coupes présentées en Chapitre V étaient cependant souvent au-dessus de ces valeurs même en présence d'huile. On peut aussi s'intéresser aux rapports des acides saturés (P et S) sur les polyinsaturés (linoléique et linoléique) pour évaluer le degré de polymérisation, bien que ces derniers ne se retrouvent que dans les matériaux récents et sont généralement consommés dans les peintures anciennes.

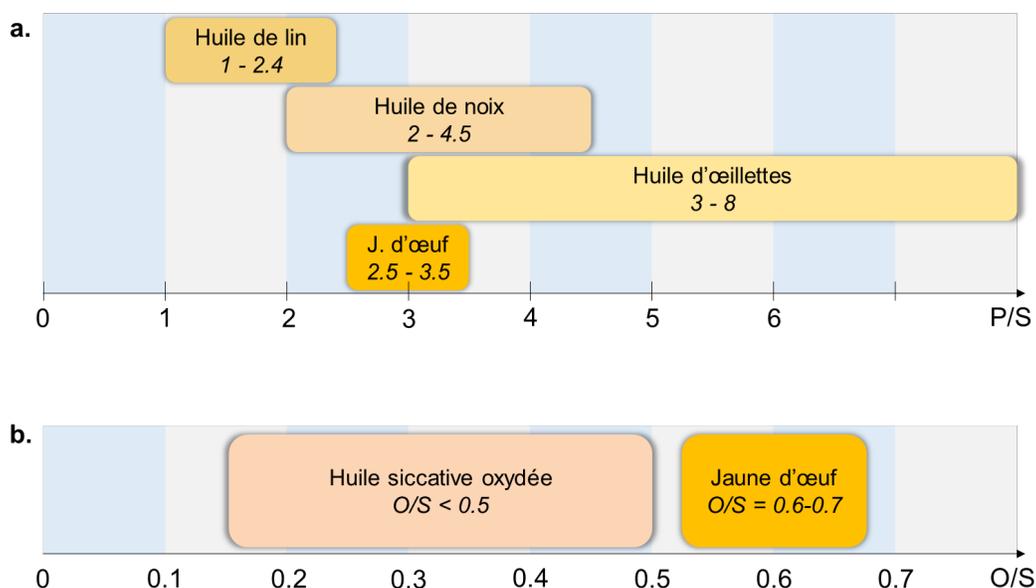


Figure 63 : (a) Gamme de valeurs du rapport P/S et nature du liant associé selon J.S. Mills, *Stud. Conserv.* 11 (1966) 92 ; (b) Gamme de valeurs indicative du rapport O/S et nature du liant associé selon Colombini *et al.* (2000)

#### IV.2.3.a.ii. Limitation : l'analyse TOF-SIMS non quantitative

Il est important d'évaluer si les données obtenues par analyse TOF-SIMS peuvent permettre de remonter aux ratios de manière significative lorsqu'on analyse des films d'huile pure ou des coupes stratigraphiques. Une telle vérification est requise pour pouvoir comparer les valeurs des rapports avec celles obtenues par des techniques quantitatives comme la GC-MS. Comme évoqué en partie I.2.3.b. du Chapitre I, les intensités relatives des pics associés aux ions mono-carboxylates peuvent être comparées car les ions sont de structure et de masse proches (entre  $m/z$  255 et 283) et ont des rendements d'émission et d'ionisation similaires [10]. De plus, des éventuels effets de matrices lors de la formation des ions secondaires en surface exerceront *a priori* la même influence. Enfin, les pics sont bien isolés sur le spectre, permettant d'utiliser leur aire sans craindre une contribution des

pics environnants. Cela permet d'obtenir une information quantitative relative, donc la mesure de ces rapports est considérée comme significative.

Le comportement des ions secondaires formés à partir du diacide azélaïque ( $m/z$  187,10  $C_9H_{15}O_4^-$  et  $m/z$  171,10  $C_9H_{15}O_3^-$ ) peut cependant être un peu différent des carboxylates des acides gras. De plus, avec l'instrument utilisé dans cette thèse, les pics de ces ions détectés dans les coupes stratigraphiques sont peu intenses et mal séparés (FWHM approchant généralement 4000) d'autres pics également présents dans les huiles, comme le fragment d'acide gras  $m/z$  171,14 ;  $C_{10}H_{19}O_2^-$ . Cela empêche l'utilisation de cette aire pour le ratio azélaïque/palmitique, utilisé pour caractériser l'oxydation des films liés à l'huile dans la littérature, notamment en GC-MS. La résolution nécessaire pour séparer complètement ces deux pics est supérieure à 9000, proche de la limite des capacités optimales de l'instrument utilisé.

#### IV.2.3.a.iii. Limitation : des rapports influencés par d'autres facteurs

Les rapports d'intensités associés aux concentrations des acides gras monocarboxyliques peuvent donc bien être déduits des données TOF-SIMS. Cependant, en présence de divers mélanges de liants, les interactions et processus de vieillissement qui ont eu lieu au sein des couches peuvent modifier les rapports P/S et O/S. Il a été démontré que les concentrations des acides gras, donc la valeur de leur rapport, sont influencées dans les coupes stratigraphiques par la présence d'un autre liant (mélange œuf/huile), de pigments, par le vieillissement, et par les traitements de conservation et les conditions de stockages de la peinture. En particulier, la détection des carboxylates est associée à la localisation des composés au plomb. L'une des principales limites de ces rapports vient de la différence de vitesse d'évaporation entre les acides palmitique et stéarique, ce dernier s'évaporant quatre fois plus lentement. Tout facteur influençant l'évaporation des acides gras sera donc à l'origine d'une diminution plus ou moins rapide du rapport P/S avec le temps.[11]–[13].

Les valeurs globales des rapports pourront donc être modifiés et ne plus avoir le sens présenté en Figure 63. De plus, ces rapports vont varier localement au sein même des couches dans le cas d'une distribution inhomogène dans la peinture ; or l'analyse TOF-SIMS sépare spatialement l'information chimique et accède à cette distribution [14]. Une première conséquence négative de cette variation locale des concentrations est l'incertitude sur les rapports liée au choix de la région d'intérêt dessinée autour d'une couche entière, pour avoir une valeur moyenne.

Ensuite, même si des ions secondaires subissant la même extraction dans les mêmes conditions donnent un rapport valable, il faut considérer la combinaison de la composition variable avec les potentiels effets de matrice locaux. La prudence est donc nécessaire en utilisant ces ratios pour identifier la nature d'une huile ou du jaune d'œuf. Des précautions ont été prises pour réduire les éventuelles erreurs de mesure des intensités, mais il reste une incertitude qui a été estimée à chaque fois, comme détaillé ci-dessous. Dans toute cette thèse, les rapports P/S et O/S ont plutôt été utilisés comme informations supplémentaires pour confirmer les observations sur les spectres. En particulier, le rapport O/S a été calculé uniquement pour vérifier si les couches où l'œuf est identifié

par des ions caractéristiques se distinguent des autres couches de l'échantillon en ce qui concerne le teneur en acide oléique.

#### IV.2.3.a.iv. Apport : imagerie haute résolution de la distribution des acides gras au sein de couches de peintures

En voyant les choses d'un autre côté, l'analyse TOF-SIMS peut atteindre les valeurs locales des rapports, en parallèle avec la détection des inorganiques. Toujours en considérant les différences d'extraction associés aux effets de matrices, c'est une piste pour essayer de mieux caractériser comment la concentration en acides gras varie localement selon les pigments et matériaux de l'environnement immédiat. Autrement dit, l'analyse TOF-SIMS est capable d'accéder aux quantités relatives d'acides gras telles qu'elles sont en surface, c'est-à-dire modifiées par les facteurs décrits par exemple par Bonaduce *et al.* [13]. L'étude de ce type qui avait été réalisée par Keune *et al.* en 2005 avec une résolution spatiale micrométrique sur des systèmes multicouches frais de peintures à l'huile montre une migration des triglycérides des huiles entre les couches de peinture successives pendant les premiers temps du séchage, influençant la valeur des rapports d'acides gras, et cela même en présence d'une couche intermédiaire de résine mastic [10]. Les capacités actuelles de l'imagerie TOF-SIMS permettent d'aller plus loin dans ces réflexions, notamment en utilisant l'imagerie en double faisceau, comme développé en partie V.3.2. Il ne s'agit plus alors seulement d'identifier le liant, mais de caractériser l'influence chimique de pigments donnés sur les espèces moléculaires constitutives du liant. Concevoir des films de peintures de référence contenant divers mélanges de pigments qui risquent d'influencer les rapports P/S et O/S permet d'évaluer les modifications associées sur la distribution relative des acides gras aux premières étapes du séchage de la couche de peinture. Des échantillons de ce type ont été préparés avec de l'huile de lin et de l'œuf, avec un film réalisé à chaque nouvel ajout, pour les pigments suivants : blanc de plomb, malachite, litharge, jaune de plomb et d'étain et vert-de-gris, dont les interférences sur la distinction des liants gras et protéiques ont été reportées dans la littérature [15], [16]. Ces pigments ont été choisis car ce sont ceux identifiés dans les couches pigmentées des échantillons prélevés dans l'herbe sur la peinture de Giovanni Bellini *La Transfiguration* où la distinction entre l'œuf et l'huile est une question particulièrement importante. L'analyse TOF-SIMS indiquerait en effet de l'œuf et non de l'huile dans les couches de surface (voir Chapitre V), ce qui va à l'encontre des connaissances des conservateurs et historiens de l'arts experts de cette œuvre.

#### IV.2.3.a.v. Estimation de l'erreur sur les valeurs des rapports d'acides gras en TOF-SIMS

L'intérêt de calculer les rapports des différents acides gras d'après les données TOF-SIMS acquises sur une coupe stratigraphique réside dans la possibilité de le faire localement pour chaque couche. Pour cela, il faut reconstruire le spectre de masse pour chaque ROI correspondante. Celles-ci étaient dessinées à l'aide de l'image au microscope optique superposée avec des images ioniques délimitant les interfaces entre les couches avec un contraste suffisant. Cela dépend bien entendu

des échantillons, mais en général les oxydes métalliques des pigments identifiés, le chlore, et l'ion  $\text{SO}_2^-$  sont de bons choix pour isoler respectivement les couches pigmentées, les interfaces entre les couches et la couche de préparation. Utiliser l'image ionique des acides gras est déconseillé, car son contraste peut être davantage influencé par la présence de plomb que par la forme des couches.

Les rapports des pics de l'acide palmitique (P) à l'acide stéarique (S) et de l'acide oléique (O) à l'acide stéarique (S) ont été calculés en utilisant les aires des ions palmitate  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ , stéarate  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$  et oléate  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2^-$  sur les spectres en polarité négative. Les aires des pics étaient sélectionnées toujours avec les mêmes paramètres de gamme de masse, listés dans la Table 47. Dans chaque ROI, les gammes étaient recentrées sur le maximum du pic. Les petites variations de temps de vol observées quand on change de ROI, donc de région de la surface, sont probablement liées à de légères différences de hauteur ou de potentiel de surface, comme décrit en Chapitre III.

**Table 47 : Paramètres de la gamme de masse utilisés pour calculer les rapports P/S et O/S ( $m_{th,X}$  : masse théorique de X)**

	X	Limite inf.	Masse centrale	Limite sup.	$m_{th,X}$	$\Delta m_{gamme}$
Palmitate $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$	P	255,21	255,24	255,27	255,233	0,06
Oléate $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2^-$	O	281,23	281,25	281,29	281,247	0,06
Stéarate $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$	S	283,25	283,27	283,31	283,264	0,06

La contribution du bruit de fond a été éliminée en soustrayant à l'aire du pic l'aire sur une gamme de masse correspondante, sur une région sans pic (« plate ») voisine des pics sur les spectres, grâce à une fonction intégrée dans le logiciel. L'erreur sur le rapport P/S dans les conditions décrites a été estimée, en supposant que les principales sources d'erreur dans l'aire mesurée du pic (notée X) sont la variation de la résolution du pic et le positionnement de la masse centrale sur le maximum.

On considère ici que l'erreur sur la valeur de X (X :P, S ou O) peut s'écrire :

$$\Delta X = \Delta X_{\text{incertitude de masse}} + \Delta X_{\text{résolution du pic}} + \Delta X_{\text{sélection manuelle}} + \Delta X_{\text{détection}}$$

$$\begin{aligned} \Delta X_{\text{incertitude de masse}} &= (\delta_X \times m_{th}) ; \delta_X \text{ l'écart de masse par rapport à la masse théorique } m_{th} \\ &= 0 \text{ (maximum centré manuellement, variation de } \delta_X \text{ n'est plus source d'erreur)} \end{aligned}$$

$$\Delta X_{\text{résolution du pic}} = \frac{m_X}{R_X} ; m_X \text{ la masse mesurée, } R_X \text{ la résolution du pic X dans la ROI}$$

$$\begin{aligned} \Delta X_{\text{sélection manuelle}} &= e_X ; \text{incertitude sur l'aire du pic associée au choix de la valeur maximale} \\ &= \text{estimée à 3\% de } X \end{aligned}$$

$$\Delta X_{\text{détection}} = \frac{1}{\sqrt{X}} ; X \text{ l'aire du pic}$$

$$\Delta\left(\frac{P}{S}\right) = \frac{P}{S} \left( \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta S}{S} \right) = \frac{P}{S} \left( \frac{\frac{m_P}{R_P} + e_P + \frac{1}{\sqrt{P}}}{P} + \frac{\frac{m_S}{R_S} + e_S + \frac{1}{\sqrt{S}}}{S} \right)$$

$$\Delta\left(\frac{O}{S}\right) = \frac{O}{S} \left( \frac{\Delta O}{P} + \frac{\Delta S}{S} \right) = \frac{O}{S} \left( \frac{\frac{m_O}{R_O} + e_O + \frac{1}{\sqrt{O}}}{O} + \frac{\frac{m_S}{R_S} + e_S + \frac{1}{\sqrt{S}}}{S} \right)$$

Une intensité insuffisante de l'un des pics est également une source d'erreur pour le calcul des rapports. Par conséquent, seuls les pics dont l'aire normalisée par rapport à la surface de la ROI est supérieure à la valeur seuil de 10 % du comptage total (total count) de cet ion sur la somme des ROIs concernées ont été utilisés.

Inversement, si l'un des pics impliqués est saturé, son aire n'a plus de sens quantitatif, il faut donc veiller à ne pas utiliser des pics dont l'allure en échelle logarithmique est déformée. Cela arrive rarement sur des coupes de peintures anciennes où le signal organique est généralement peu intense, mais est un point important pour les références de liant purs, comme celles analysées en partie IV.3.

Le soin apporté à reproduire les mêmes conditions pour la lecture de toutes les aires fait que l'erreur relative entre les rapports, donc pour comparer les couches au sein d'un échantillon, est plutôt faible. Cependant, il faut noter que les valeurs numériques des rapports obtenues ont de grandes incertitudes. Celles-ci dépendent du spectre et de l'échantillon mais l'ordre de grandeur estimé sur l'ensemble de ce travail est une erreur de  $\pm 0,2$  pour le rapport P/S, et de moins de  $\pm 0,1$  pour le rapport O/S.

Additionnellement, comme il existe une relation récurrente entre l'intense détection des acides gras dans les coupes stratigraphiques et la distribution du plomb, il a semblé important d'évaluer comment la détection du plomb interfère avec les valeurs des ratios. Pour cela une corrélation a été cherchée entre les aires des ions  $\text{Pb}^-$  ( $m/z$  207.98) et  $\text{PbO}^-$  ( $m/z$  223.97) et chacun des paramètres suivants dans chaque couche : les aires P, S, O, et les rapports P/S, O/S et le nombre total d'ions détectés. Aucune relation de ce type n'a été observée dans les données, l'influence du plomb semble donc être négligeable dans les données obtenues ici. Il a cependant été observé que l'acide palmitique était relativement plus exprimé que les acides stéarique et oléique dans certaines zones très localisées riches en plomb, augmentant la valeur de P/S mais pas celle de O/S (un exemple de ce type est la couche (c2) de l'échantillon mb138 prélevé dans le ciel de *La Transfiguration* de Bellini. Il faut noter que la détection associée des acides gras et du plomb peut être aussi la conséquence de l'ajout de litharge pendant la préparation des huiles. En présence de cations  $\text{Pb}^+$ , les acides carboxyliques sont en partie déjà sous forme anionique, ce qui facilite la formation d'ions secondaires.

#### IV.2.3.b. Autres données spectrales pour distinguer les insaturations

Pour pallier les incertitudes concernant les rapports d'acides gras libres, d'autres données spectrales peuvent permettre d'identifier et localiser les zones avec des triglycérides plus ou moins polymérisés. Prises isolément, ces informations sont insuffisantes pour conclure quant à la nature certaine du liant, mais en les combinant de façon localisée au sein de chaque ROI avec les rapports P/S et O/S et les ions caractéristiques détectés, l'identification des différents liants est consolidée. On accède à une meilleure compréhension de la nature et l'état des huiles, et plus généralement des matières organiques détectées.

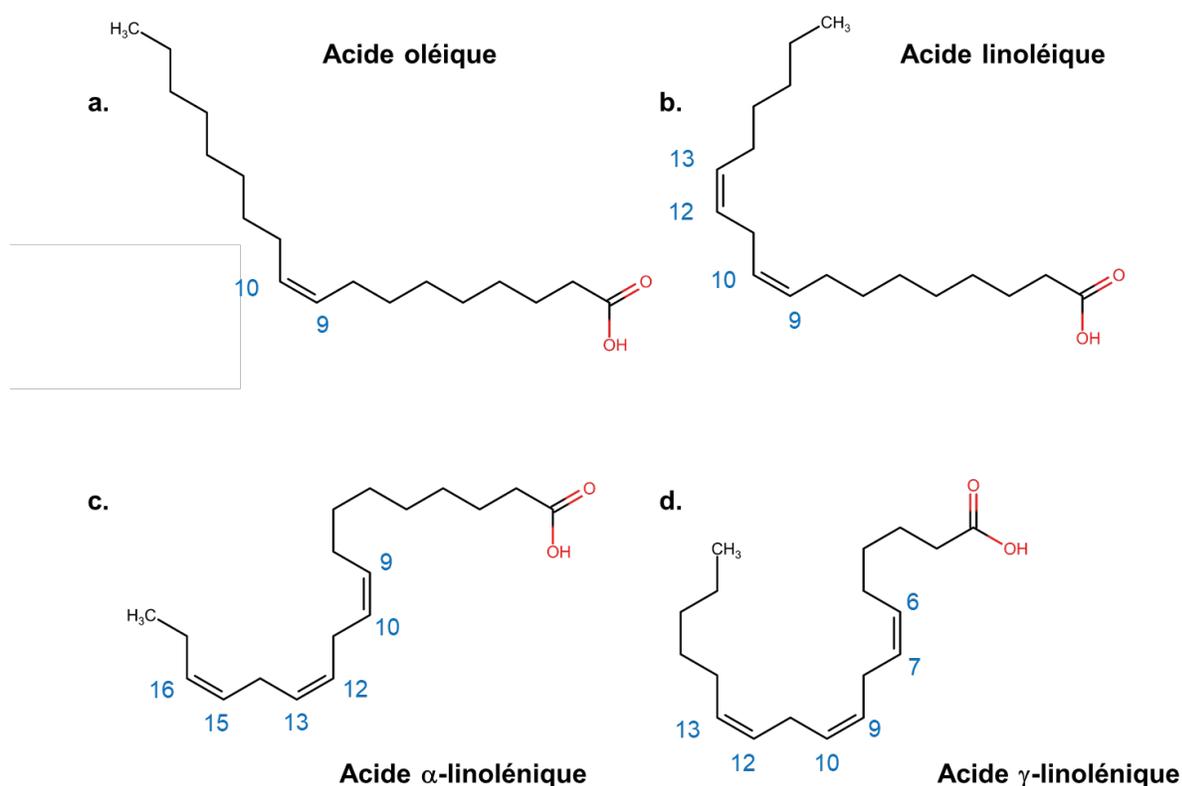


Figure 64 : Indication des positions des doubles liaisons pour (a) l'acide oléique  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  ; (b) l'acide linoléique  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  ; (c) l'acide α-linolénique  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  et (d) l'acide γ-linolénique  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ .

Dans les huiles, surtout peu âgées, la polarité positive permet de détecter les fragments des triglycérides, généralement sous la forme de l'ion acylium de diglycérides, voire le diglycéride protoné. Ces molécules portent aussi une information sur le degré de saturation, en gardant en tête que les triglycérides seront ensuite consommés par hydrolyse des esters au cours du temps. Par ailleurs, quand on analyse des triglycérides en TOF-SIMS, le spectre de masse négatif associé contient des fragments sous la forme d'acides gras. Dans les coupes stratigraphiques, les acides gras détectés ne sont donc pas seulement issus des chaînes libres ou des savons, mais sont aussi des fragments du réseau de triglycéride tel qu'il était entier [17]. Ainsi, l'information sur

l'insaturation doit être cohérente dans les deux polarités. La polarité positive informe également si l'acide gras est libre ou lié à un ester.

#### IV.2.3.b.i. Les séries d'ions détectées dans les spectres des matières grasses

Etant donné qu'un réseau de triglycérides réticulé a été branché surtout au niveau des doubles liaisons existantes sur les chaînes initiales, les fragments ou chaînes dégradées détectables ne sont pas aléatoires, et découlent des positions des doubles liaisons sur les acides oléique, linoléique et linoléique qui sont fixées (Figure 64).

En particulier, les fragments  $C_8H_{15}O_2^-$  ( $m/z$  143,11),  $C_9H_{17}O_2^-$  ( $m/z$  157,12) et  $C_{10}H_{19}O_2^-$  ( $m/z$  171,14) sont les formes déprotonées de respectivement des acides octanoïque, nonanoïque et décanoïque qui sont créées selon l'arrangement la double liaison en position 9-10 pendant l'oxydation et le processus de vieillissement du film de peinture à l'huile [1, p. 24], [11]. Ces ions sont relativement bien détectés même dans les vieux échantillons de peinture, et ils sont associés à une série de pics de formule  $H_3C - C_nH_{2n} - COO^-$  ( $n=1-16\dots$ ). Il existe deux autres séries de formules générales  $H_3C - C_nH_{2n-2} - COO^-$  ( $n=1-16\dots$ ) et  $H_3C - C_nH_{2n-4} - COO^-$  ( $n=1-16\dots$ ) qui portent encore une ou deux insaturations sur leur chaîne et qui sont des indicateurs d'un film d'huile moins réticulé.

En comparant les images ioniques des pics issus de ces trois séries, en particulier pour  $n=7$  ( $C_9$ ), on peut faire apparaître la localisation des zones plus ou moins réticulées et oxydées du film. On peut également comparer au sein des couches les intensités relatives de ces pics, ce qui peut apporter des informations sur l'influence du pigment présent sur la siccativité de l'huile (voir partie V.5.2.d.). Cela apporte également un argument supplémentaire dans la distinction entre l'huile et l'œuf, ce dernier possédant des lipides riches en insaturations.

Table 48 : Séries de pics issus de la fragmentation du réseau réticulé d'une huile siccative, selon le nombre d'insaturations

Série	Acide associé	Indication
$H_3C - C_nH_{2n} - COO^-$ ( $n=1-16\dots$ )	Palmitique (C16:0) Stéarique (C18:0)	Majoritaire si réseau très réticulé
$H_3C - C_nH_{2n-2} - COO^-$ ( $n=1-16\dots$ )	Oléique (C18:1)	Majoritaire si réseau peu réticulé
$H_3C - C_nH_{2n-4} - COO^-$ ( $n=1-16\dots$ )	Linoléique (C18:2)	
$H_3C - C_nH_{2n-6} - COO^-$ ( $n=1-16\dots$ )	Linoléique (C18:2)	Marqueur d'huile vieillie
Fragments acide azélaïque	Azélaïque	

#### IV.2.3.b.ii. Intensités relatives des ions $C_nH_m^+$

Pour un échantillon qui contient plusieurs composés organiques différents, comme une coupe stratigraphique avec les liants gras, protéiques, le vernis et la résine d'enrobage, la présence des fragments de chaînes carbonées de type  $C_nH_m^+$  sur un spectre de masse global n'est pas discriminant car ils sont détectés dans toutes ces matières.

Leur présence n'est pas caractéristique, mais pour une valeur de  $n$ , les intensités relatives de ces fragments diffèrent en  $m$  selon le niveau d'insaturation du matériau d'origine [18], [19]. Les

massifs de pics qui en résultent ont donc un profil d'intensité qui porte une information chimique discriminante : les chaînes carbonées insaturées sont associées à une plus forte proportion de fragments avec des valeurs de  $m$  basses. C'est aussi le cas pour les composés aromatiques, comme les phtalates souvent présents comme plastifiant dans la résine d'enrobage, avec en particulier les ions  $C_6H_5^+$  ( $m/z$  77,04) et  $C_7H_7^+$  ( $m/z$  91,05), et des fragments de masses plus élevées. Ils donnent également proportionnellement moins d'ions  $CH_n^-$  par rapport aux aliphatiques en polarité négative.

En extrayant les spectres locaux des différentes régions sur la cartographie ionique acquise sur la surface d'un échantillon, on accède à la distribution relative des fragments  $C_nH_m^+$  du matériau local. On peut par exemple différencier les zones des couches où l'huile est très polymérisée ou au contraire encore peu réticulée. Cette façon de distinguer les matières organiques est aussi particulièrement intéressante pour isoler distinctement le spectre de masse de liant dans des couches fines en surface des coupes stratigraphiques, à la frontière avec la résine d'enrobage, riche en chaînes insaturées.

Comme pour les séries d'ions cités en partie IV.2.3.b.i., la fonction d'analyse multivariée incluse dans le logiciel appliquée sur la liste des pics  $C_nH_m^+$  permet d'obtenir ces différentes régions avec les fragments les plus représentatifs. On peut aussi simplement faire une superposition en plusieurs couleurs des images ioniques des ions  $C_nH_m^+$  ( $m < n$ ),  $C_nH_m^+$  ( $n < m < 2n$ ), et  $C_nH_m^+$  ( $2n < m$ ) pour visualiser les différentes zones.

### **IV.3. Différences spectrales en fonction de la nature de l'huile, du temps et du plomb**

Cette partie regroupe les observations faites sur les différentes huiles décrites en partie II.4.1.b. analysées régulièrement au cours des premiers temps de séchage. Les huiles de lin et de noix étaient crues ou cuites, avec ou sans litharge, et analysées en surface et/ou en profondeur pour voir les influences respectives de la cuisson, du plomb sur le spectre de masse, et l'évolution de la composition associée au fil du processus de séchage, qui commence en surface. Les huiles cuites avec de la litharge contenaient des pourcentages en masses de PbO d'environ 1%, 5% ou 20%.

#### **IV.3.1 Lien avec la théorie du mécanisme de séchage et l'action du plomb**

Les observations faites par analyse TOF-SIMS sont décrites en faisant le lien avec les connaissances sur la composition et le mécanisme du séchage des huiles résumées dans les paragraphes précédents. Comme les huiles additionnées de plomb vont subir en parallèle la polymérisation oxydative par l'air au fil du temps et l'influence siccative du plomb, un effort a été fait pour distinguer les caractéristiques spectrales seulement liées à l'action du temps de celles liées à l'action du plomb.

Il faut noter que le temps de séchage est fonction de la présence de litharge, de l'épaisseur de l'échantillon et de la nature de l'huile. Les échantillons riches en litharge pouvaient être analysés dès quelques jours, tandis que les autres n'étaient pas encore rigides après 15 jours de séchage. Pour les deux premières semaines de séchage, très peu de données sont utilisables pour accéder à

l'évolution de la composition des huiles pures en utilisant un TOF-SIMS dans ces conditions. Seules des échantillons de très petits volumes comme des gouttes ont pu être analysés sans que la surface ne soit vraiment mobile. La résolution en masse résultante était toutefois amoindrie.

#### *IV.3.1.a. Etude des premiers temps du séchage*

##### *IV.3.1.a.i. Premiers jours de séchage*

La Figure 65a-d présente les spectres de masse d'une huile de lin crue et pure, avant et après pulvérisation avec la source d'argon ( $5 \times 10^{14}$  Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup> /cm<sup>2</sup> à 20keV), d'abord après 60 heures de séchage (huile encore « liquide ») puis après 280 heures de séchage. Les masses des acides gras majoritaires de l'huile de lin (palmitique,  $\alpha$ -linoléique, linoléique, oléique et stéarique) sont indiquées. Les analyses ont été faites sur la goutte en Figure 65e, sur des zones de 300  $\mu\text{m}$   $\times$  300  $\mu\text{m}$ .

En accord avec une consommation des insaturations au cours du séchage, les acides gras polyinsaturés disparaissent relativement aux saturés (qui ne sont pas impliqués dans la polymérisation de l'huile) entre 60 heures et 280 heures de séchage, tandis que l'acide oléique monoinsaturé évolue moins. On peut voir sur la Figure 65f montrant l'aire des pics normalisés au nombre total d'ions détectés dans chaque analyse que les pics des acides saturés palmitiques et stéariques ont une aire constante au cours des 280 premières heures de séchage. Grehk *et al.* observent un résultat similaire en TOF-SIMS après 40 heures d'oxydation (mais en chauffant à 80°C), avec une perte totale des acides gras insaturés dans le film sec, dans lequel seuls les acides saturés et des acides gras oxydés restent [20].

Les aires normalisées des pics associés à ces cinq ions ont ainsi été comparées dans les références d'huiles pour investiguer les liens avec le séchage et la présence de plomb. Les analyses effectuées après pulvérisation à l'argon ont aussi permis de comparer la composition de l'extrême surface et celle un peu plus en profondeur. Les intensités des acides palmitique, stéarique et oléique diminuent légèrement relativement aux insaturés après la pulvérisation à l'argon (Figure 66), mais surtout l'aspect de l'image ionique est modifié dans le cas de l'huile crue. En effet, des régions circulaires de quelques dizaines de microns où les acides palmitique et stéarique sont particulièrement détectés ont disparu après pulvérisation. Une discussion plus approfondie à ce sujet se trouve en partie IV.3.2.

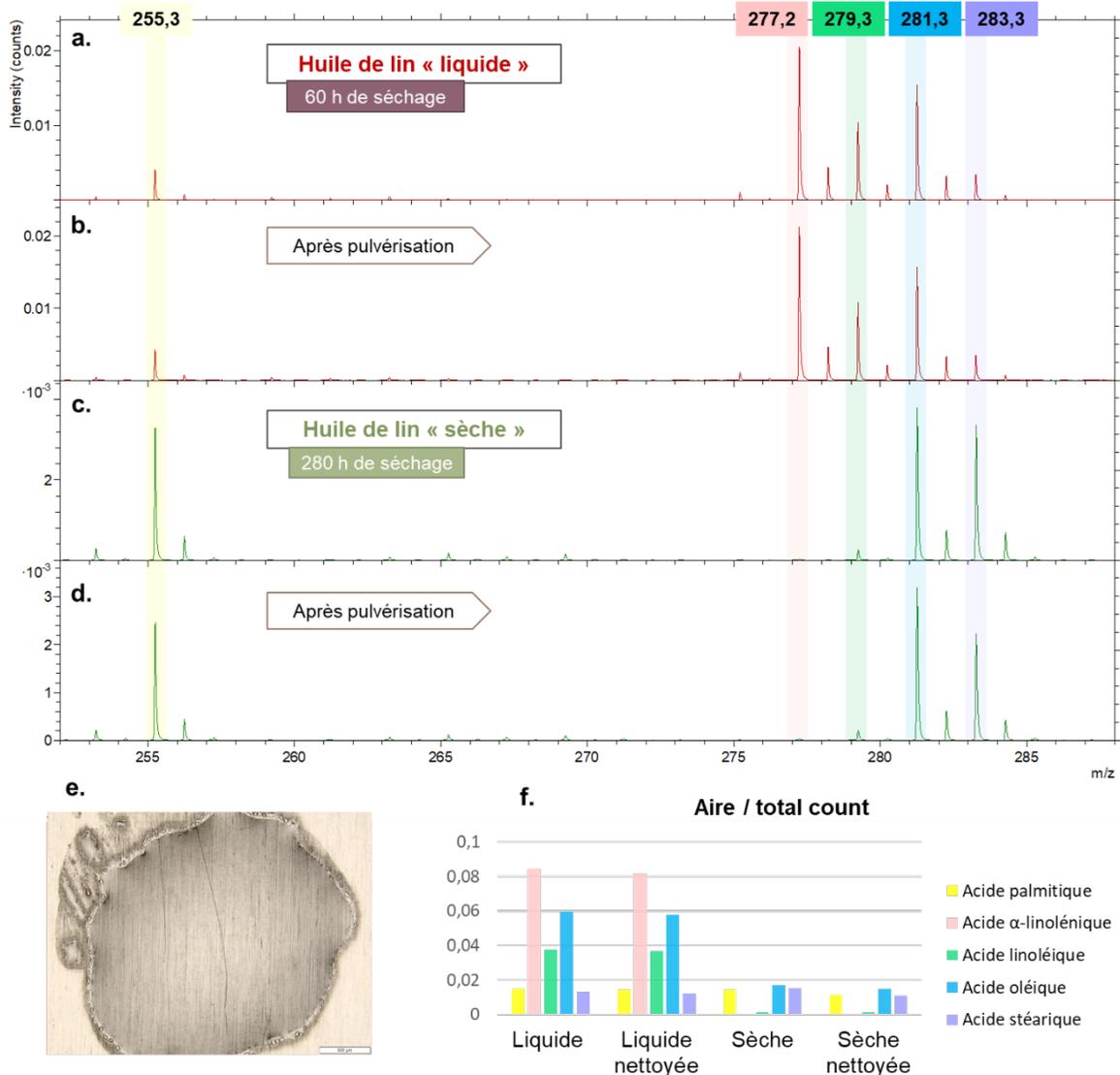


Figure 65 : Spectres de masse sur la gamme de  $m/z$  253-286 des échantillons d'huile crue pure (a)-(b) séchée 60 heures et encore liquide et (c)-(d) séchée 280 heures et sèche, respectivement avant et après pulvérisation ; (e) image au microscope optique de la goutte analysée sur deux zones différentes de  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$  (échelle  $500\ \mu\text{m}$ ) ; (f) Comparaison des aires (normalisées au nombre total de coups) des pics des acides gras polyinsaturés ( $\alpha$ -linoléique et linoléique) et monoinsaturé (oléique) relativement aux saturés (palmitique et stéarique) avant et après séchage.

En polarité positive, les spectres de masse sont dominés par les fragments de chaînes carbonées  $C_nH_m^+$  (avec  $m > n$ ) et les fragments associés à des tri-, di- ou monoglycérides. Parmi les différents pics attribués aux glycérides avant séchage, les fragments associés aux triglycérides portant des chaînes d'acide gras insaturés sont détectés dans des proportions similaires à ceux portant des saturés, puis après 280 heures de séchage, les fragments portant des chaînes d'acide gras saturés sont majoritairement détectés. Cela rejoint les observations faites en mode négatif sur les acides gras. De plus, après pulvérisation avec le canon à argon, la proportion relative des fragments complètement saturés est amoindrie.

L'ion détecté à  $m/z$  187,11 correspondant au diacide azélaïque  $C_9H_{16}O_4^-$  déprotoné apporte une information sur la polymérisation d'une huile siccative. Cet ion n'est pas détecté dans les huiles pures (cru et cuite) séchées 60 heures, mais y est détecté après 280 heures, sans distinction selon les régions à la surface de l'huile séchée. Ce diacide se forme par oxydation de la liaison double entre les carbones 9 et 10 (Figure 64) des acides gras insaturés et est stable. Sa présence est donc associée avec l'avancement du vieillissement du réseau polymérisé.

#### IV.3.1.a.ii. *Influence de la cuisson de l'huile*

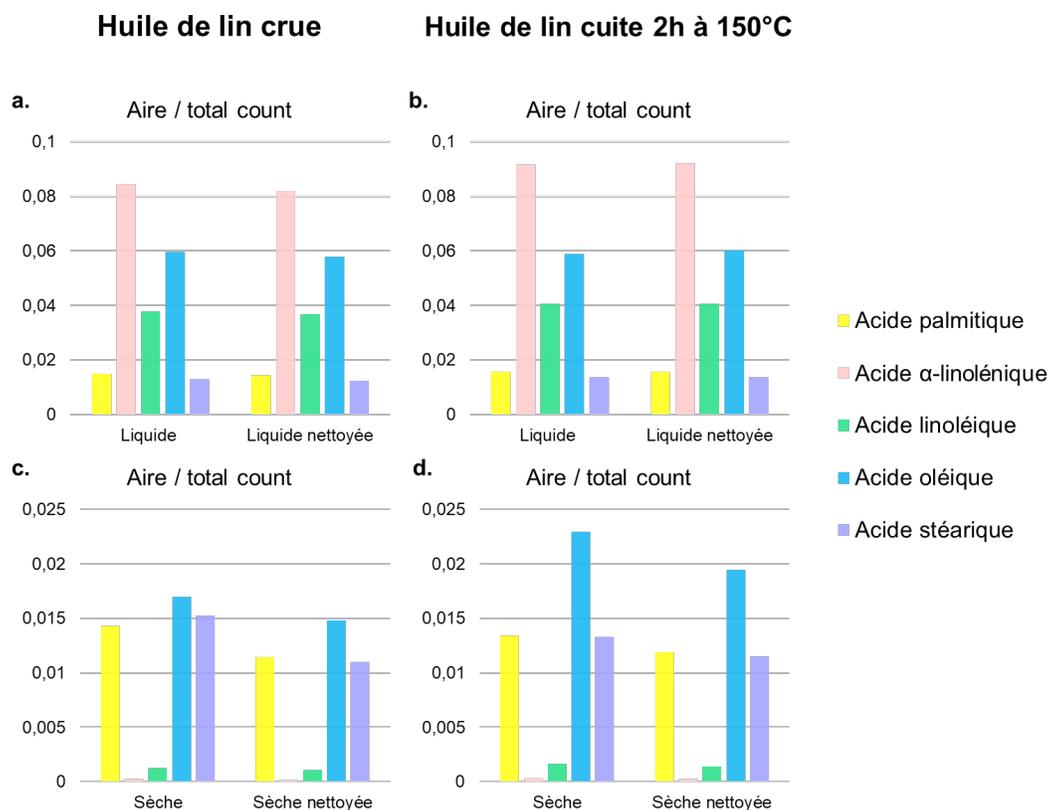


Figure 66 : Comparaison des aires (normalisées au nombre total de coups) des pics des acides gras polyinsaturés ( $\alpha$ -linoléique et linoléique) et monoinsaturé (oléique) qui disparaissent relativement aux saturés (palmitique et stéarique) lors du séchage pour les huiles de lin (a) crue et (b) cuite séchées 60 heures et encore liquides et (c) crue et (d) cuite séchées 280 heures ; dans chaque cas, avant et après pulvérisation à l'argon.

Les spectres de l'huile cuite sont très similaires à ceux de l'huile crue, excepté la proportion d'acide oléique. Elle est relativement plus élevée dans l'huile cuite que dans l'huile crue après séchage (Figure 66c et d), suggérant que la cuisson de l'huile a un effet à ce stade du séchage de l'huile de lin : la consommation de l'acide oléique monoinsaturé est amoindrie par rapport à celle des acides polyinsaturés. De même, peu de différences au niveau des pics associés aux glycérides sont observées en polarité positive entre les huiles crue et cuite.

#### *IV.3.1.b. Etude de l'effet du plomb*

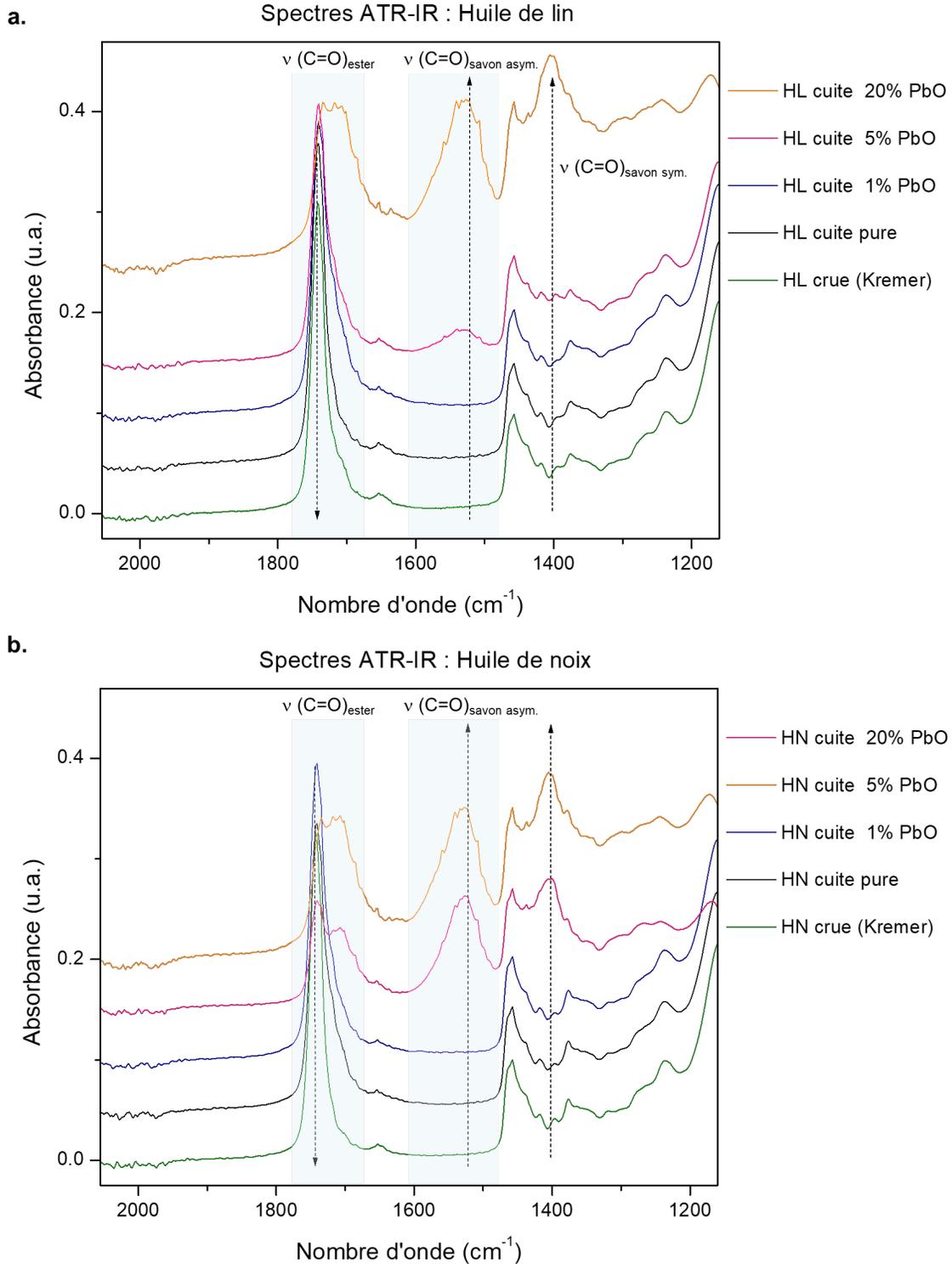
La formation de savons de plomb dans les huiles est la première observation en présence de litharge. Un lien existe entre l'intensité des ions  $Pb^+$  et  $[AG-Pb]^+$  et la quantité de litharge. L'évolution des différents ions caractéristiques des triglycérides (en fonction de leur taux d'insaturation), des acides gras et des savons est détaillée dans les paragraphes suivants. On peut remarquer que les savons de plomb se forment plus facilement dans l'huile de noix que dans l'huile de lin, cette dernière étant déjà plus siccativante à cause de sa teneur en acide linoléique (C18:3).

##### *IV.3.1.b.i. Calcul du taux de saponification*

Les huiles analysées ont été préparées il y a une dizaine d'années, il a donc semblé important de mesurer le pourcentage massique en plomb effectivement présent dans la partie liquide de celles-ci. La spectroscopie infrarouge permet cela en accédant au taux de saponification, le nombre de fonctions esters saponifiées par le plomb parmi les triglycérides.

Le spectromètre infrarouge (ATR) utilisé est un modèle Cary 630 de chez Agilent. Avant chaque analyse, la contribution de l'instrument, et de l'absorption de la vapeur d'eau et du  $CO_2$  présents dans l'atmosphère sont soustraites au spectre des échantillons. L'appareil exploite la mesure de la réflexion totale atténuée (ATR). Une goutte d'huile est simplement placée sous une presse au contact d'un cristal de diamant. Lors de l'analyse, les ondes incidentes vont subir une réflexion totale à l'interface cristal/échantillon. Cela génère une onde évanescente sous la surface de l'échantillon dont certaines fréquences seront absorbées par les vibrations moléculaires, donnant les bandes caractéristiques.

Les spectres ATR-IR des huiles de lin et de noix sont présentés en Figure 67. On y observe les bandes associées à l'élongation des liaisons esters intactes à  $1745\text{ cm}^{-1}$  et des liaisons carbonyles formées par hydrolyse des esters et non saponifiées à  $1740\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que les bandes associées aux élongations asymétriques et symétriques des liaisons carbonyles des savons, respectivement à  $1520\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Le taux de saponification s'obtient en faisant le rapport des aires des bandes des esters non saponifiées et des savons par la bande asymétriques [21].



**Figure 67 : Spectres ATR-IR des huiles (a) de lin HL et (b) de noix HN analysées, crues, cuites pures et cuites à la litharge, deux heures à 150°C (64 scans, 4 cm<sup>-1</sup>) entre 2008 et 2013, avec des teneurs en litharge étiquetées à 1%, 5% et 20% en masse. La bande centrée sur 1745 cm<sup>-1</sup> correspond à l'élongation de la liaisons C=O des esters  $\nu(\text{C=O})_{\text{ester}}$  et la bande centrée sur 1520 cm<sup>-1</sup> correspond à l'élongation asymétrique de la liaisons C=O des savons de plomb  $\nu(\text{C=O})_{\text{savons asym.}}$ . Les gammes en bleu délimitent les aires utilisées pour calculer le taux de saponification.**

On note  $\tau$  le taux de saponification dans l'équation ci-dessous avec  $m_{sapo}$  et  $m_{intactes}$  respectivement les masses d'ester saponifiées et non saponifiées :

$$\tau = \frac{\text{masse ester non saponifiée}}{\text{masse total esters}} = \frac{m_{sapo}}{m_{sapo} + m_{intactes}} = \frac{1}{1 + \frac{A_{intactes}}{k \times A_{sapo}}}$$

avec les absorbances  $A$  telles que  $\frac{A_{sapo}}{A_{intactes}} = k \times \frac{m_{sapo}}{m_{intactes}}$  et  $k = 0,47$

$A_{sapo}$  a été mesurée sur le logiciel OMINIC (Thermo Scientific) entre 1794 et 1675  $\text{cm}^{-1}$  et  $A_{intactes}$  entre 1794 et 1675  $\text{cm}^{-1}$ , la ligne de base définie entre 1969 et 806  $\text{cm}^{-1}$ . La Table 49 présente les pourcentages de plomb retrouvés en s'appuyant sur la régression linéaire calculée d'après les taux de saponification en présence de différentes proportions de litharge dans la littérature [21] :  $\%m Pb = 0,46 \times \tau + 1,2$

Table 49 : Taux de saponification et % massiques estimés en plomb pour les huiles analysées

	Huile de noix					Huile de lin				
	Crue	Cuite	Cuite avec x %m PbO			Crue	Cuite	Cuite avec x %m PbO		
<i>x %m attendu</i>	-	-	1%	5%	20%	-	-	1%	5%	20%
$\tau$ (%)	1,21	0,99	1,07	35,6	33,5	1,68	1,03	1,47	8,75	33,7
<i>%m Pb</i>	1,8	1,7	1,7	17,6	16,6	2,0	1,7	1,9	5,2	16,7

Les pourcentages en plomb obtenus sont approximativement ceux attendus, sauf pour l'huile de noix cuite avec 5% $m$  de PbO, sachant que les calculs présentés ci-dessus ont été faits sur une huile de lin. Ensuite, comme le taux de saponification des huiles sans plomb approche celui des huiles avec 1% $m$  de PbO, il semble que ces concentrations soient sous le seuil de détection de l'instrument ATR pour les savons de plomb, donnant des bandes du même ordre de grandeur que le bruit. En effet, le plomb est bien détecté en TOF-SIMS dans les huiles avec 1% $m$  de PbO et ne l'est pas du tout dans les huiles pures. Les spectres de masse des huiles de noix avec 5% $m$  et 20% $m$  de PbO sont similaires.

#### IV.3.1.b.ii. Influence sur la composition de l'extrême surface

Les huiles additionnées de siccatif (litharge, PbO) formaient des films rigides en quelques dizaines d'heures. La distribution des acides gras dans les huiles au plomb au bout de 60 heures de séchage est similaire à celle de l'huile cuite séchée 280 heures.

L'aspect microscopique des échantillons en cours de séchage est inhomogène, ce qui demande de choisir plusieurs zones représentatives de l'ensemble. Des structures en forme d'aiguillettes riches en plomb longues de 500  $\mu\text{m}$  se sont formées par exemple dans une huile additionnée de 5% de litharge, tandis que l'huile avec 20% de litharge sèche avec un relief marqué et est opaque (Figure 68).

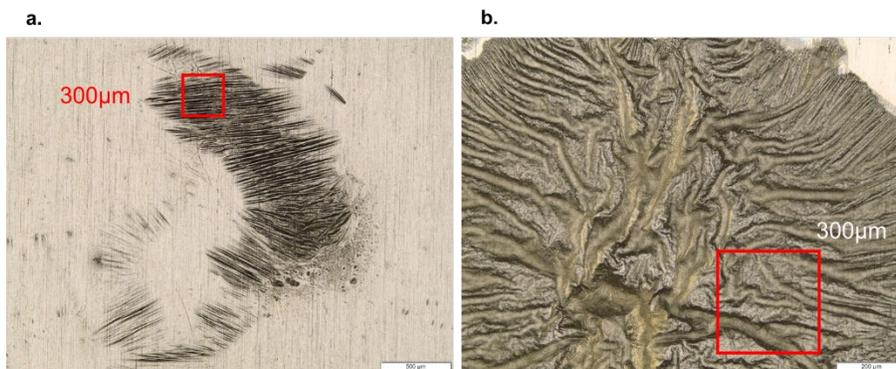


Figure 68 : Images au microscope optique. (a) Film d'huile de lin + 5% PbO (grossissement  $\times 4$ ) ; (b) Film d'huile de lin + 20% PbO (grossissement  $\times 10$ ). Les carrés rouges sont des exemples de zones analysées de  $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ .

La Figure 69 compare les proportions relatives d'acides gras, respectivement pour l'extrême surface non pulvérisée et la surface après une étape de pulvérisation ( $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>), dans les cas des huiles crues, cuites, et additionnées de litharge à 1%, 5% et 20% en masse.

Les acides gras ont une distribution différente avant et après l'étape de pulvérisation pour les échantillons avec 1% et 5% de PbO. Initialement, la distribution dans l'huile cuite avec 1% de PbO après 60 heures est semblable à celle de l'huile de lin cuite sèche après 280 heures (celle après 60 heures se trouve en Figure 66b), tandis qu'après la pulvérisation, l'acide oléique et les acides polyinsaturés sont relativement plus abondants. D'après la comparaison des Figure 69a et b l'addition de plomb dans l'huile accélère le séchage et a aussi un effet qui influence la composition en profondeur. La surreprésentation des acides insaturés augmente avec la teneur en litharge, du moins en surface. L'échantillon avec 20% de PbO présente un comportement distinct après pulvérisation : les acides gras insaturés sont plus représentés en extrême surface qu'en profondeur. Cela peut être impacté par le fort relief de la surface.

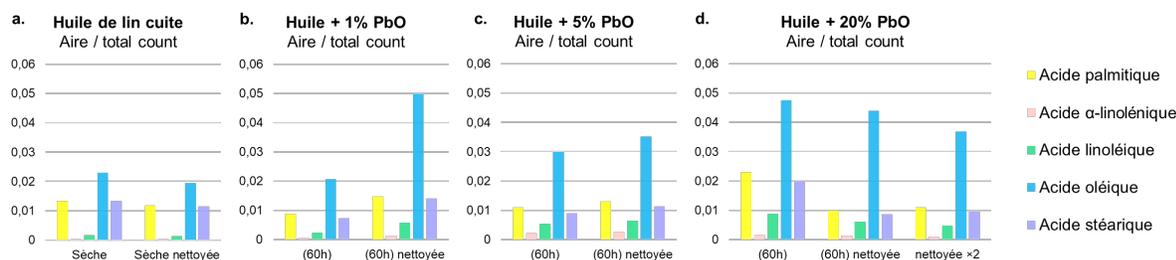


Figure 69 : Comparaison des aires (normalisées au nombre total de coups) des pics des acides gras avant et après pulvérisation(s) pour (a) l'huile de lin cuite pure après 280 heures de séchage ; l'huile de lin cuite additionnée de (b) 1%, (c) 5% et (d) 20% en masse de PbO après 60 heures de séchage.

L'ion caractéristique de l'acide azélaïque est détecté dans toutes les huiles additionnées de litharge, avant et après pulvérisation de l'extrême surface.

En comparant la répartition des acides gras et des fragments de triglycérides selon leur taux d'insaturation entre les échantillons d'huiles pure et avec litharge, on peut évaluer la contribution de l'action siccative du plomb sur la composition chimique. A part en profondeur, l'ajout d'une

petite quantité de litharge a un effet similaire sur la distribution des acides gras, qu'un séchage d'environ 200 heures d'une huile pure. Cependant, la répartition des fragments de triglycérides en polarité positive des échantillons contenant du plomb ne suit pas la même logique que pour le seul séchage dans les huiles pures. La différence entre le spectre de masse de l'extrême surface et de la profondeur en mode positif est moins marquée que dans le cas d'une huile pure ; le spectre de l'extrême surface étant de fait plus similaire à celui d'une huile peu polymérisée, bien que le profil des acides gras en mode négatif soit celui d'une huile séchée. Après pulvérisation de la surface, le spectre de masse en mode positif présente un appauvrissement en ions issus de triglycérides insaturés, comme dans l'huile séchée sans plomb.

#### IV.3.1.b.iii. *Distribution du plomb dans les huiles*

Les huiles pures polymérisent par la surface, et l'oxyde de plomb est dissout dans la totalité du film d'huile. Il est intéressant de chercher à caractériser la distribution en profondeur des espèces au plomb détectées dans l'huile. Ce ne sont pas celles détectées sur le spectre de la litharge pure en poudre (voir partie II.5.6.b), comme attendu après dissolution et cuisson dans l'huile.

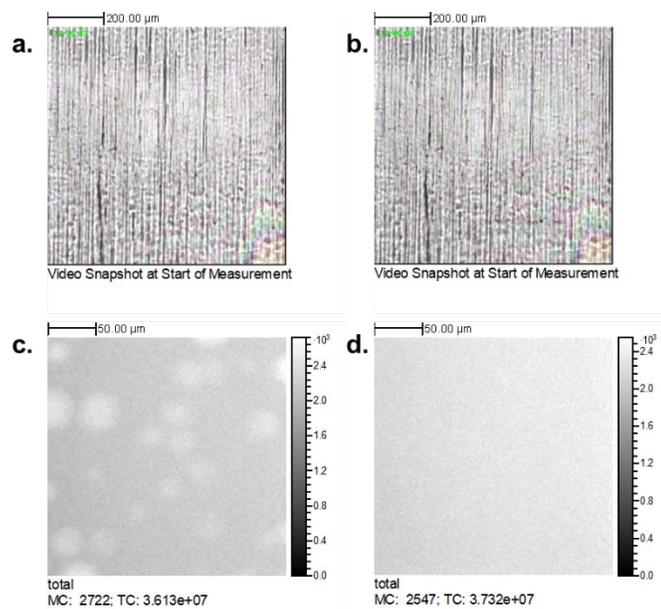
Sur les surfaces des films plans très frais, les agrégats associés à l'oxyde de plomb PbO sont détectés dans les deux polarités majoritairement avant pulvérisation. Les spectres de la surface plus profonde ne présentent quasiment, voire aucun pic pour les ions  $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{PbO}^+$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_2^+$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}^+$  et  $\text{Pb}^+$  ou les ions du type  $\text{PbC}_x\text{H}_y\text{O}_2^-$ . Cette concentration des espèces riches en plomb en surface pourrait être liée à un arrangement avec les chaînes d'acides gras libérées lors du séchage, et donc le plomb serait concentré dans l'huile déjà polymérisée. Une localisation des savons de plomb en surface a été observée dans des reconstructions de peinture dans la littérature [3].

Ces observations combinées à la différence de détection relative des acides gras et des triglycérides insaturés indiquent deux réactions de séchage en parallèle : la polymérisation au cours du temps qui se traduit par les rapports d'acides gras, et l'autre déclenchée par la présence de monoxyde de plomb et qui se traduit par la détection d'espèces au plomb en surface et influence les fragments détectés des triglycérides. Il existe une probable différence de cinétique dans le séchage en présence de plomb (ajouté pendant la cuisson) : le séchage commence dans l'huile avant même que le film ne soit appliqué, puis la polymérisation oxydative s'ajoute quand le film est appliqué.

#### IV.3.2 **Inhomogénéités de la composition à l'extrême surface des films d'huile en cours de séchage**

Dans certains films d'huiles en cours de séchage, des zones circulaires de quelques dizaines de micromètres avec une composition distinctive ont été observées sur la surface avant pulvérisation, et disparaissaient après pulvérisation. L'ordre de grandeur de la dose de pulvérisation était de  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> avec des agrégats de 1500 Ar accélérés à 20 keV. Ces zones se caractérisent par une détection plus intense dans les deux polarités qui ne correspond à rien de perceptible sur l'image optique à la caméra du TOF-SIMS (Figure 70). Ce phénomène n'est pas systématiquement observé

et les conditions menant à sa formation restent à évaluer pour mieux le caractériser. La reproductibilité de la préparation des échantillons a tout d'abord été le principal facteur à contrôler. L'hypothèse que c'est un effet de la mise sous vide est démentie par l'expérience présentée en partie IV.4.1.



**Figure 70 :** Image optique du film d'huile crue enregistrée à la caméra du TOF-SIMS (a) avant l'analyse sur la surface intacte et (b) avant l'analyse sur la surface pulvérisée et images ioniques totales correspondantes (c) avant et (d) après pulvérisation.

La modification des spectres est minimale entre avant et après pulvérisation, avec une légère diminution de la détection des acides gras saturés, mais la localisation relative des acides gras est très différente, de même que la répartition des fragments de chaînes carbonées  $C_nH_m^+$  selon la valeur de  $m$ . Pour comparer la distribution en acides gras de ces zones circulaires avec le reste de la surface et la surface sous-jacente, deux régions d'intérêt ont été définies par des seuils sur les images des acides gras saturés. Les spectres de masses associés ont été comparés au spectre de la surface après pulvérisation (Figure 71). La ROI 1 contient l'intérieur des zones circulaires, la ROI 2 contient le reste de la surface.

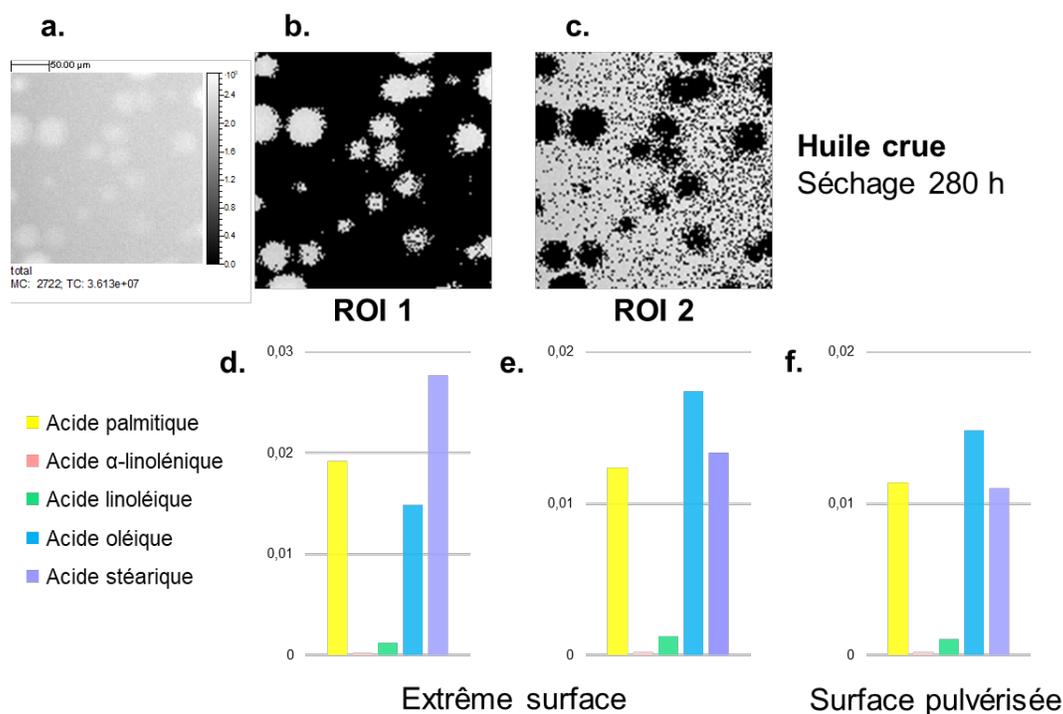
Il apparaît que la ROI 2 présente une distribution homogène similaire à la profondeur sous-jacente (la surface après pulvérisation). En revanche, les régions circulaires en surfaces (ROI 1) correspondent à une détection relative plus intense des acides gras saturés (palmitique et stéarique), dépassant celle de l'acide oléique (Table 50). Les fragments  $C_nH_m^+$  avec une valeur de  $m$  élevée sont également détectés en plus grande proportion dans la ROI 1. Les zones circulaires sont donc caractérisées par une surconcentration relative en acides gras saturés, tandis que le reste de la surface a une composition semblable à la couche sous-jacente, c'est-à-dire une répartition homogène des acides palmitique, stéarique et oléique, bien que la détection de ce dernier augmente après pulvérisation (Table 50 et Figure 71). Les acides linoléiques et linoléiques sont quasiment absents dans les deux cas.

**Table 50 : Images ioniques en polarité négative de la surface de l'échantillon d'huile de lin crue séchée avant et après pulvérisation pour les ions  $C_{16}H_{31}O_2^-$  (255,3),  $C_{18}H_{29}O_2^-$  (277,3),  $C_{18}H_{31}O_2^-$  (279,3),  $C_{18}H_{33}O_2^-$  (281,3) et  $C_{18}H_{35}O_2^-$  (283,3). Les images avant pulvérisation ont une échelle de 0 à 50 coups ; après pulvérisation une échelle de 0 à 40 coups.**

Acides gras	Palmitique	$\alpha$ -linoléinique	Linoléique	Oléique	Stéarique
<i>m/z</i>	Saturé	Consommés pendant le séchage		Monoinsaturé	Saturé
<i>m/z</i>	255	277	279	281	283,3

Images ionique (250  $\mu\text{m}$   $\times$  250  $\mu\text{m}$ ) – Huile de lin crue séchée

Avant pulvérisation					



**Figure 71 : (a) Image ionique totale de la surface d'huile de lin crue séchée 280 heures non pulvérisée sur laquelle sont dessinées les régions d'intérêt (b) ROI 1 contenant les zones circulaires et (c) ROI 2 contenant le reste. Aires (normalisées au nombre total de coups) des pics des acides gras dans (d) la ROI 1, (e) la ROI 2 et (f) la surface après pulvérisation.**

En polarité positive, les observations sont similaires : la proportion de fragments de triglycérides complètement saturés est plus importante dans les zones circulaires d'extrême surface et le profil des fragments de triglycérides est le même pour le reste de la surface et la profondeur. Aucune relation avec la distribution de sodium ou de chlore n'est observée.

Puisque les acides gras saturés sont ceux qui restent abondants après le séchage, une hypothèse est que ces zones circulaires sont les régions où le séchage de l'huile est le plus avancé, de façon analogue à des points de nucléation du séchage d'huile à l'interface avec l'oxygène de l'air.

Ainsi, et comme évoqué plusieurs fois dans les parties précédentes, les spectres de masses évoluent en fonction de la profondeur quand on analyse avant et après une étape de pulvérisation. Pour préciser les observations, des analyses en double faisceau avec une dose de pulvérisation faible (de l'ordre de  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>) entre chaque scan ont été faites.

#### **IV.4. Applicabilité et apport de l'imagerie TOF-SIMS (3D)**

##### **IV.4.1 Imagerie 3D de films d'huiles en cours de séchage : démonstration de l'absence de biais analytique**

Il a été observé de façon récurrente une surreprésentation des acides gras saturés à l'extrême surface de films d'huile, parfois localisée dans des zones géométriques (cercle ou plaquettes) de quelques dizaines de micromètres. Avant de conclure que c'est une observation liée au séchage, il faut exclure les cas suivants : pollution de l'extrême surface (par l'applicateur, la spatule, ...) et migration relative sous vide des lipides (phénomène décrit en partie II.4.1. du Chapitre II).

La pollution de surface est peu probable, car le phénomène général est systématique sur l'ensemble d'un film (seule la formation des structures en surface ne l'est pas). Par ailleurs, le matériel est nettoyé et les échantillons sont protégés dans des boîtes fermées. De plus, l'absence de lien avec le comportement des ions caractéristiques du PDMS suggère que la surface n'est pas polluée.

Pour vérifier que la migration relative des lipides de différentes températures de fusion en fonction de la profondeur lors de la mise sous vide n'influence pas les résultats, l'expérience suivante a été conçue : un film d'huile de lin additionnée de 20%*m* de litharge a été analysé à la fois par-dessus et par-dessous. De cette façon, il est possible de déduire si la variation de la composition de la surface extrême est liée à la mise sous vide, ou au séchage. Cela permet de valider l'utilisation des proportions d'acides gras pour suivre l'évolution de la composition en profondeur au fil du séchage dans un film d'huile de référence. L'addition de litharge a été voulue pour accélérer le processus de séchage du film.

Contrairement à ce qui est développé dans le Chapitre III, l'analyse en double faisceau se fait ici dans un milieu totalement organique dans lequel on peut supposer que les variations de taux de pulvérisation sont minimales.

Un unique film a été appliqué à l'applicateur sur une lame de verre propre pour permettre une épaisseur homogène de 30  $\mu\text{m}$ . Dans une première approche représentée en Figure 72, des morceaux de quelques millimètres ont été prélevés après quelques jours de séchage, quand la surface était rigide, à l'aide d'un scalpel neuf, au milieu du film pour être loin du bord. Ils ont été déposés tout de suite, l'un à l'endroit, l'autre à l'envers, sur deux morceaux de scotch double face conducteur collés sur une plaque de silicium. Cela doit être fait juste avant mise sous vide pour minimiser le temps de contact entre l'air et la surface de dessous. Les deux films ont ensuite été analysés en mode HCBU double faisceau, sans nettoyage, l'un après l'autre et dans les mêmes conditions. Des zones de 150  $\mu\text{m}$  de côté ont été choisies, séparés en 128 pixels et la dose de pulvérisation entre chaque scan était de  $6,4 \times 10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$ .

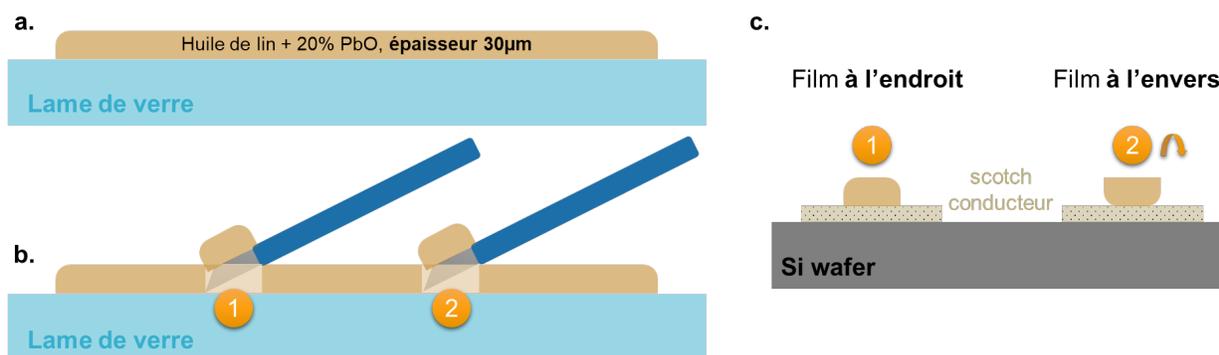


Figure 72 : (a) Représentation schématique d'un film d'huile de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (lin + 20% PbO) appliquée sur une lame de verre ; (b) prélèvements au scalpel de deux morceaux de films pour l'analyse de leur surface par imagerie TOF-SIMS 3D et (c) dépôt des prélèvements, l'un à l'endroit, l'autre à l'envers, sur une plaque de silicium pour l'analyse.

Les ions palmitate ( $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ ), oléate ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2^-$ ), stéarate ( $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$ ), un ion caractéristique d'un savon de plomb ( $\text{PbOC}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2^-$ ), plomb ( $\text{Pb}^-$ ) et chlore ( $\text{Cl}^-$ ) ont servi pour suivre l'évolution de la composition pendant l'analyse en profondeur. La Figure 73 présente les données associées à ces ions dans le cas d'un film d'huile sec (appliqué 2 mois avant les autres) de même composition, préalablement analysé, et qui présente la proportion relative d'acides gras saturés plus élevée en surface. Les deux films de test ont été analysés dans les mêmes conditions. Le morceau à l'envers donne un résultat différent du film à l'endroit avec une distribution homogène en profondeur des acides gras saturés et oléique. Une interférence de la mise sous vide est donc exclue, car les profils de l'échantillon précédemment analysé sont semblables au film à l'endroit, et complètement différent du film à l'envers.

Le film plus sec (a) concentre plus de savons de plomb en surface par rapport au morceau test à l'endroit (b) dans lequel les distributions sont plus homogènes. Cela suggère que la concentration des acides palmitique, stéarique (et oléique dans une moindre mesure, car le profil est un peu différent, avec un maximum juste sous la surface) est associée au contact avec le dioxygène de l'air, mais pas forcément la concentration des savons de plomb. La présence de chlore en surface semble ne pas être corrélée au séchage car il y a des petites zones de détection intense de chlore des deux côtés du film.

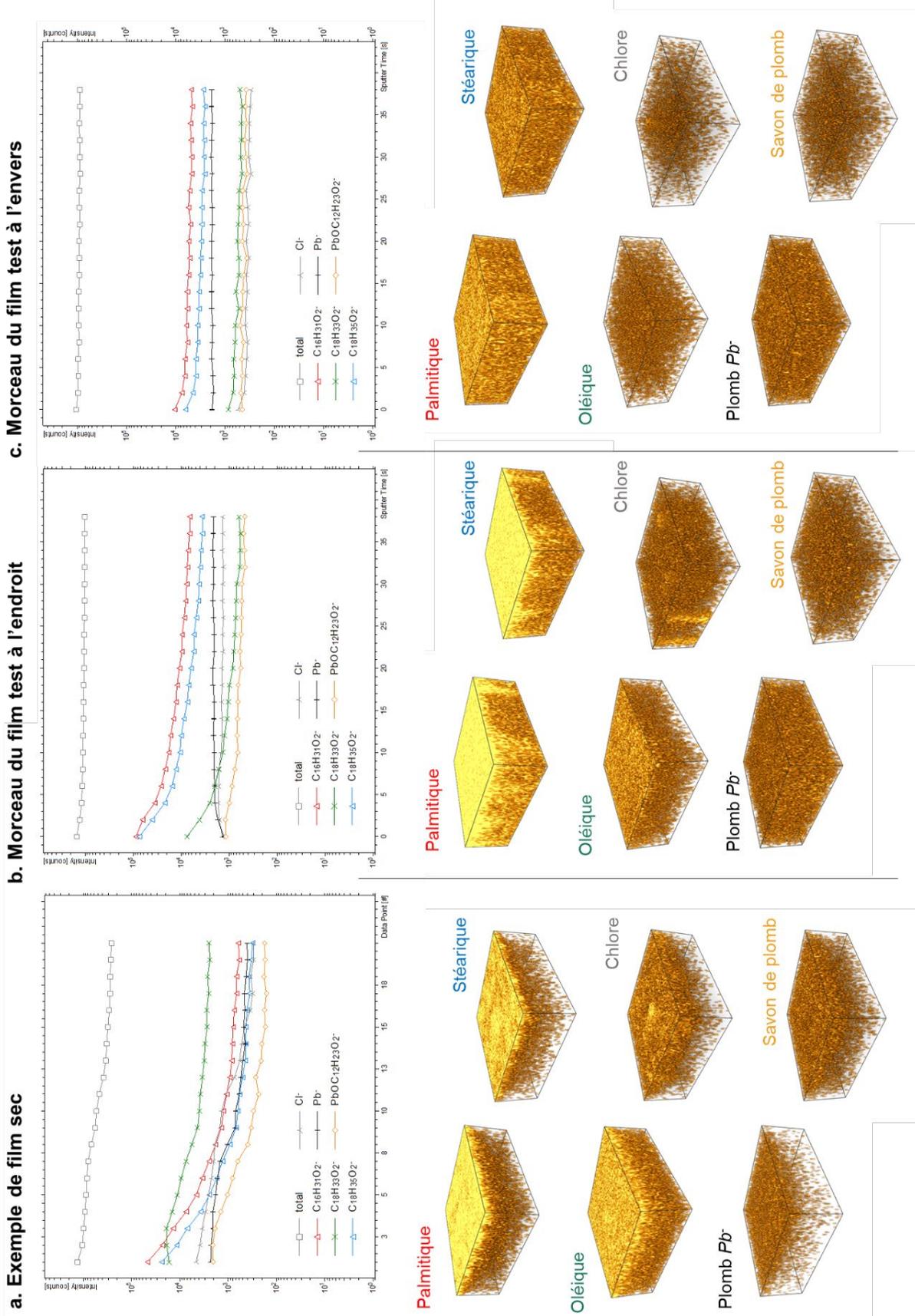


Figure 73 : Profils des ions palmitate ( $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ ), oléate ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2^-$ ), stéarate ( $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$ ),  $\text{Pb}^-$  et  $\text{Cl}^-$  (et du nombre de coups total) avec les reconstructions 3D ( $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ , échelle de profondeur arbitraire) associées après analyses en double faisceau des surfaces de films d'huile de lin additionnée de 20% $\text{m PbO}$  (a) sec ; (b) du morceau à l'endroit du film test et (c) du morceau à l'envers du film test. (Pour (a) et (b) 1 data point = 2s de pulvérisation).

La même analyse en polarité positive est prévue pour visualiser le comportement des triglycérides. En effet, leurs températures de fusion sont dans des gammes différentes de celles des acides gras, donc une influence sur leur distribution reste possible. Cela pourrait expliquer les observations parfois incohérentes concernant la position relative des acides gras insaturés et des triglycérides associés selon la profondeur.

La plus grande résolution spatiale du mode BA+DE serait intéressante pour détailler la structure en surface. Enfin, une seconde approche a été imaginée pour soutenir la conclusion. Si on peut avoir accès à l'augmentation de l'intensité des acides gras saturés en pulvérisant le film depuis la face inférieure, cela prouverait sans équivoque que la composition de la surface est une conséquence de la polymérisation oxydative. Or, les morceaux préparés comme décrit en Figure 72 sont trop déformés après découpe pour permettre cela. La préparation d'échantillon présentée en Figure 74 a été imaginée. Le film d'huile est appliqué sur un papier aluminium fermement fixé à ses deux extrémités par du scotch. Un fois le film d'huile solidifié, il est coupé en deux au scalpel. Les morceaux sur aluminium sont récupérés et l'un est retourné sur une plaque de silicium et le papier aluminium collé en-dessous délicatement retiré (Figure 74c). On obtient un film à l'endroit et un film à l'envers, plans et prêts à être analysés. Si on pulvérise le second jusqu'au bout, on doit alors atteindre la surface enrichie en palmitate et stéarate.

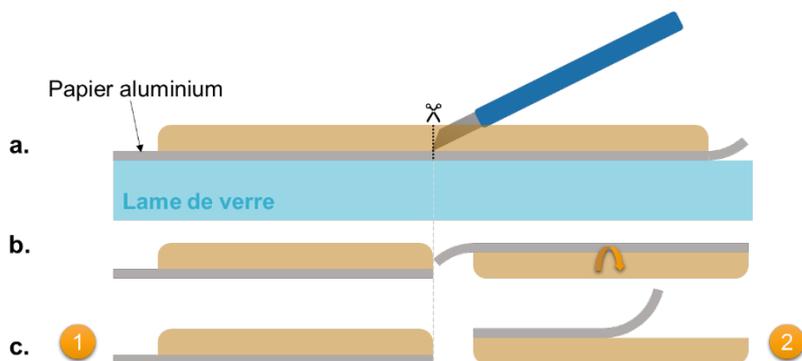


Figure 74 : Représentation schématique d'un film d'huile sur papier aluminium et lame de verre (a) coupé en deux au scalpel ; (b) l'un des morceaux obtenus est retourné et (c) le papier aluminium est retiré avec précaution.

La dose totale de pulvérisation estimée pour atteindre l'autre côté d'un film d'huile de 30  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est de  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, d'après un essai préliminaire. En utilisant la dose précédente ( $6,4 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>) pour chaque scan, il en faudrait plusieurs milliers, or comme on peut le voir sur les profils de la Figure 73, la variation d'intensité se produit en moins de 10s de pulvérisation, ce qui correspond à 5 cycles. Une solution consistera à faire une pulvérisation rapide jusqu'à approcher le bout, puis basculer sur une analyse avec des cycles de pulvérisation de  $6,4 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>.

#### IV.4.2 Visualisation de la composition en surface et proche surface au cours du séchage

##### IV.4.2.a. Précision sur la distribution du plomb au fil du séchage par analyse en double faisceau

Des analyses en double faisceau couvrant plusieurs mois ont été faites dans les deux polarités, avec une dose de pulvérisation modérée ( $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>) entre chaque scan pour

essayer de mieux caractériser où et sous quelle forme se situe le plomb au fil du séchage. La détection relative en fonction de la profondeur des fragments de di-glycérides, de mono-glycérides, des acides gras libres et des savons de plomb a été étudiée en relation avec le temps de séchage et la concentration en litharge dans les huiles (Table 49). Les répétitions ont été faites sur les mêmes échantillons. Il est alors apparu que la quantité d'ions  $Pb^+$  détectée augmente au fil des semaines, ce qui pourrait s'expliquer par une migration du plomb depuis la masse de l'échantillon vers la surface en cours de séchage, où il est consommé. Par ailleurs, la proportion relative de  $Pb^+$  et de savons de plomb détectés à l'extrême surface par rapport à la très proche profondeur reste relativement constante dans un échantillon, mais approche celle de la profondeur quand la quantité de litharge dans l'huile est élevée. Or, ces huiles sont également les plus sèches, donc il semble cohérent que le séchage ait progressé plus vite.

#### *IV.4.2.b. Influence du temps sur les rapports P/S et O/S*

Après les premiers jours de séchages, l'influence du temps sur les rapports d'acides gras est beaucoup moins perceptible. Une étude de ces échantillons couvrant plusieurs années serait précieuse. Pour l'instant, les spectres de masses ont été réalisés à différentes étapes à 7, 9, 11, 15 et 17 jours de séchage, puis régulièrement au fil des mois suivants. Les échantillons ont été conservés et vont continuer d'être analysés dans le cadre de nouveaux travaux de thèse. Les données pourront alors être exploitées avec une meilleure statistique.

#### *IV.4.2.c. Influence du plomb sur les rapports P/S et O/S*

Sur les premiers temps du séchage, les rapports P/S n'évoluent pas en fonction de la concentration en litharge dans l'huile. Cela rejoint l'observation faite en partie IV.2.3.a.v. Le rapport O/S est au contraire variable en fonction de la concentration en litharge dans l'huile. Une étude de ces échantillons après plusieurs années de séchage seraient intéressante pour évaluer l'influence de la présence de plomb sur la détection de l'acide oléique relativement aux acides stérique et palmitique, car il s'agit de l'un des critères utilisés pour distinguer le jaune d'œuf de l'huile dans les échantillons de peintures anciennes. L'analyse de l'ensemble des données obtenues pourra être aidée d'une analyse multivariée.

Cette étude préliminaire montre que la combinaison des techniques d'analyse de surfaces avec la pulvérisation par un canon d'agrégats gazeux, comme la source GCIB, est prometteuse pour étudier les changements de composition influencés par plusieurs paramètres dans les couches de peintures. Par exemple, une étude couplant la pulvérisation par GCIB et l'analyse XPS a été faite par Zachary Voras dans le cadre de sa thèse [22]. Il s'est intéressé à l'altération en surface de films modèles de peinture liée à l'œuf en fonction des conditions environnementales. L'analyse TOF-SIMS a également été utilisée en parallèle (sans pulvérisation) pour étudier les changements dans la composition des lipides du jaune d'œuf en contact avec l'atmosphère.

#### IV.4.3 Distinction entre œuf et huile siccative : imagerie de la *tempera* grasse au sein des couches ?

Les échantillons mélangeant de l'huile de lin et de l'œuf, dont la préparation est décrite en partie II.4.4.c du Chapitre II, ont permis d'évaluer dans quelle mesure les spectres de masses TOF-SIMS et les images ioniques associées peuvent aider à mieux comprendre la structure de couches de peinture contenant à la fois de l'œuf et de l'huile siccative, c'est-à-dire si l'inhomogénéité attendue après séchage se retrouve dans les informations chimiques obtenues. En particulier, une étude de la valeur locale des rapports P/S et O/S a été réalisée, à la fois en surface et en profondeur.

Les premiers résultats montrent une différence dans les profils en profondeur entre le jaune d'œuf et le mélange jaune d'œuf / huile de lin. Cela fait écho aux observations décrites en partie III.5.2.c. Le film contenant de l'huile montre au fil du séchage un phénomène de surreprésentation en surface des acides gras saturés comme représenté en Figure 73. Au contraire, la détection des acides gras saturés dans le film contenant uniquement du jaune d'œuf augmente en fonction de la profondeur. Cette étude n'a pour l'instant pu être faite que sur des films de quelques mois de séchage, et d'autres données pourront être acquises dans les mois prochains.

Le logiciel SurfaceLab offre désormais la possibilité d'appliquer une analyse multivariée sur les profils. Il serait intéressant d'identifier quels sont les groupes d'ions qui partagent le même profil en fonction de la pulvérisation pour les mélanges huile / œuf.

#### IV.5. Conclusion

Les discussions dans ce chapitre sont à prendre comme une étude préliminaire pour évaluer ce que l'imagerie TOF-SIMS en double faisceau accédant à la profondeur peut apporter dans les efforts de compréhension des mécanismes de séchage des liants, en particulier les huiles siccatives, mais aussi les mélanges œuf / huile qui se rapportent à la technique controversée de la *tempera grassa*.

Bien que les rapports d'acides gras soient influencés par plusieurs facteurs, en s'appuyant sur les informations chimiques additionnelles issues des spectres de masse et des images et profils ioniques associés, il est possible de suivre et visualiser en 3D certaines évolutions de composition dans la proche profondeur des liants en cours de séchage. Le potentiel biais analytique issu d'une migration relative des différents lipides vers la surface a été exclu. L'imagerie TOF-SIMS 3D est donc un outil particulièrement intéressant dans l'étude des réactions chimiques lors de la formation du film de liants, et qui influencent la structure d'une peinture.

Les échantillons préparés pour ces études ont été conservés et il est prévu de réaliser des analyses régulières sur des zones intactes de leur surface afin de continuer l'étude de l'évolution de la composition en surface et en profondeur. Cela permettra d'en tirer une évolution à plus long terme des critères utilisés pour discriminer les différents liants gras.

## Références

- [1] J. D. J. Van Den Berg, « Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints », University of Amsterdam, 2002. [En ligne]. Disponible sur: <https://amolf.nl/publications/analytical-chemical-studies-on-traditional-linseed-oil-paints-molart-6>
- [2] J. van der Weerd, A. van Loon, et J. J. Boon, « FTIR studies of the effects of pigments on the aging of oil », *Stud. Conserv.*, vol. 50, n° 1, p. 3-22, 2005, doi: 10.1179/sic.2005.50.1.3.
- [3] K. Keune, « Binding medium, pigments and metal soaps characterised and localised in paint cross-sections (MolArt; 11), PhD Thesis », University of Amsterdam, 2005. [En ligne]. Disponible sur: <https://ir.amolf.nl/pub/661>
- [4] M. Cotte *et al.*, « Lead soaps in paintings: Friends or foes? », *Stud. Conserv.*, vol. 62, n° 1, p. 2-23, janv. 2017, doi: 10.1080/00393630.2016.1232529.
- [5] F. Casadio *et al.*, Éd., *Metal Soaps in Art*, Cultural H. Springer, 2019.
- [6] L. De Viguerie, P. A. Payard, E. Portero, P. Walter, et M. Cotte, « The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds », *Prog. Org. Coatings*, vol. 93, p. 46-60, 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2015.12.010.
- [7] J. S. Mills, « The Gas Chromatographic Examination of Paint Media. Part 1. Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films », *Stud. Conserv.*, vol. 11, n° 2, p. 92-107, mai 1966, doi: 10.2307/1505447.
- [8] M. P. Colombini, F. Modugno, R. Fuoco, et A. Tognazzi, « A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders », *Microchem. J.*, vol. 73, n° 1, p. 175-185, 2002, doi: [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(02\)00062-0](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(02)00062-0).
- [9] M. P. Colombini, F. Modugno, E. Menicagli, R. Fuoco, et A. Giacomelli, « GC-MS characterization of proteinaceous and lipid binders in UV aged polychrome artifacts », *Microchem. J.*, vol. 67, n° 1, p. 291-300, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00075-8](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00075-8).
- [10] K. Keune, E. S. B. Ferreira, et J. J. Boon, « Characterization and localization of the oil-binding medium in paint cross-sections using imaging secondary ion mass spectrometry », *Trienn. Meet. (14th), Hague, 12-16 Sept. 2005 Prepr.*, n° September, p. 796-802, 2005, [En ligne]. Disponible sur: <http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=238594>
- [11] K. deGhetaldi, « From Egg To Oil: The Early Development of Oil Painting During the Quattrocento », University of Delaware, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <http://udspace.udel.edu/handle/19716/23610>
- [12] K. B. Kalinina, I. Bonaduce, M. P. Colombini, et I. S. Artemieva, « An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto », *J. Cult. Herit.*, vol. 13, n° 3, p. 259-274, 2012, doi: 10.1016/j.culher.2011.11.005.
- [13] I. Bonaduce *et al.*, « New Insights into the Ageing of Linseed Oil Paint Binder: A Qualitative and Quantitative Analytical Study », *PLoS One*, vol. 7, n° 11, 2012, doi: 10.1371/journal.pone.0049333.

- [14] K. Keune et J. J. Boon, « Imaging Secondary Ion Mass Spectrometry of a Paint Cross Section Taken from an Early Netherlandish Painting by Rogier van der Weyden », *Anal. Chem.*, vol. 76, n° 5, p. 1374-1385, 2004, doi: 10.1021/ac035201a.
- [15] C. Higgitt, M. Spring, et D. Saunders, « Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films containing Red Lead or Lead-tin Yellow », *Natl. Gall. Tech. Bull.*, vol. 24, p. 75-95, 2003, [En ligne]. Disponible sur: [https://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/higgitt\\_spring\\_saunders2003](https://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/higgitt_spring_saunders2003)
- [16] Y. C. K. Chen-Wiegart *et al.*, « Elemental and Molecular Segregation in Oil Paintings due to Lead Soap Degradation », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11525-1.
- [17] D. Debois, M. P. Bralet, F. Le Naour, A. Brunelle, et O. Laprèvote, « In Situ lipidomic analysis of nonalcoholic fatty liver by cluster TOF-SIMS imaging », *Anal. Chem.*, vol. 81, n° 8, p. 2823-2831, 2009, doi: 10.1021/ac900045m.
- [18] D. A. Briggs et I. W. Fletcher, « Qualitative Interpretation of Spectra », in *TOF-SIMS : Materials Analysis by Mass Spectrometry*, 2nd éd., J. C. Vickerman et D. A. Briggs, Éd. IM Publications LLP and Surface Spectra Limited, 2013.
- [19] P. Sjövall, A. E. Pomerantz, X. Lu, et O. C. Mullins, « Time of flight-secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) study of diverse asphaltenes », *Fuel*, vol. 220, n° February, p. 638-644, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.02.017.
- [20] T. M. Grehk, R. Berger, et U. Bexell, « Investigation of the drying process of linseed oil using FTIR and ToF-SIMS », *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 100, n° 1, 2008, doi: 10.1088/1742-6596/100/1/012019.
- [21] L. de Viguerie, « Propriétés physico-chimiques et caractérisation des matériaux du sfumato », Université Pierre et Marie Curie, 2009. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00544509/>
- [22] Z. E. Voras, « Binding Medium Alteration and Its Effect on Fine Art Paintings as Observed by surface Analysis », University of Delaware, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://udspace.udel.edu/handle/19716/23038>



# **Chapitre V**

**Approfondir la connaissance de la technique des  
peintres grâce à une mise en œuvre optimisée de  
l'imagerie TOF-SIMS**



## V. Approfondir la connaissance de la technique des peintres grâce à une mise en œuvre optimisée de l'imagerie TOF-SIMS

### V.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats des analyses par imagerie TOF-SIMS sur les échantillons de peintures anciennes listées en Table 51. Les conditions d'analyses ont été optimisées conformément aux critères détaillés dans les chapitres précédents, et les données ont été analysées avec l'appui d'une base de données conçue et raisonnée pour être adaptée aux problématiques auxquelles on est confronté dans des échantillons hétérogènes anciens, hybrides organique et inorganique.

Chaque œuvre analysée est présentée et contextualisée, en formulant les problématiques analytiques qui leur sont propres et les résultats obtenus au cours de ce travail.

Table 51 : Détails des œuvres analysées

Œuvre	Artiste	Date	Lieu de conservation
<i>Bacchantales d'enfants</i>	Nicolas Poussin (Les Andelys, 1594 – Rome, 1665)	1626	Galerie Nationale d'Art Ancien Rome, Italie
<i>Ecce Homo</i>	Titien (Pieve di Cadore, 1490 – Venise, 1576)	1547	Musée du Prado Madrid, Espagne
<i>Madone du Divin Amour</i>	Raphaël (Urbino, 1483 – Rome, 1520)	1516 – 1518	Musée de Capodimonte Naples, Italie
<i>La Transfiguration</i>	Giovanni Bellini (Venise, vers 1430 – Venise, 1516)	vers 1480	Musée de Capodimonte Naples, Italie

## V.2. Illustration de l'importance du dialogue avec l'histoire de l'art : exemple sur les *Bacchanales d'Enfants* de Nicolas Poussin

### V.2.1 Contexte et questions analytiques

#### V.2.1.a. La technique de Nicolas Poussin

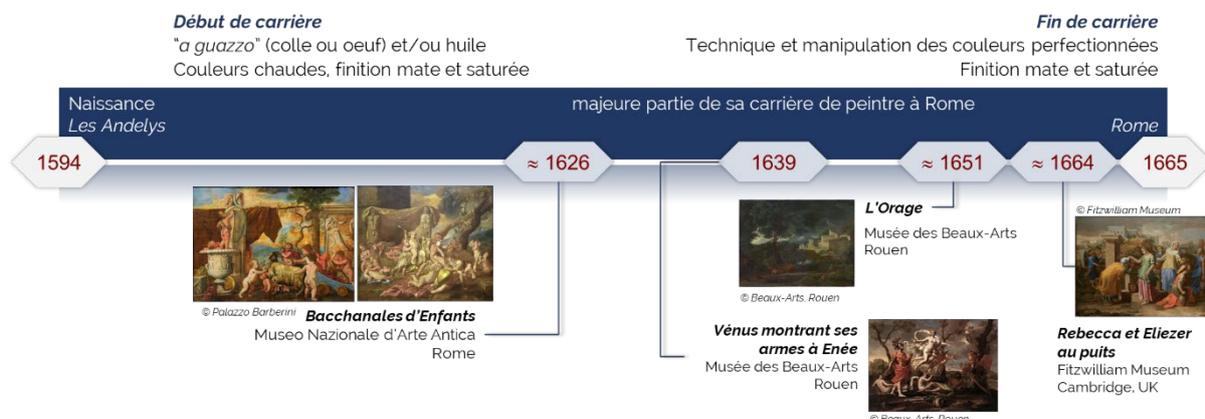


Figure 75 : Evolution de la technique de Nicolas Poussin avec quelques exemples de peintures réalisées pendant sa carrière

Nicolas Poussin est la figure de proue du style classique français, bien qu'il ait passé la majeure partie de sa carrière à Rome, et sa technique est réputée pour être basée sur la clarté, la logique et l'ordre. La plupart de ses tableaux illustrent des représentations historiques, religieuses ou mythologiques, souvent dans un vaste paysage. La Figure 75 place quelques-unes de ses peintures dans la chronologie de sa carrière. On constate que le rendu final a évolué entre ses premières productions et celles de la fin de sa vie, en particulier sur le travail des couleurs.

#### V.2.1.b. Les *Bacchanales d'Enfants* de Nicolas Poussin

Ce premier exemple d'analyse concerne les peintures *Bacchanales d'Enfants* réalisées par Nicolas Poussin (Les Andelys, 1594 – Rome, 1665) vers 1626 à Rome présentées dans le Chapitre III. Ces deux tableaux ont été peints très peu de temps après son arrivée à Rome, où il a eu l'occasion de d'étudier des représentations de *putti*, comme *L'Offrande à Vénus* peinte vers 1519 par Titien (actuellement au musée du Prado).

Les données obtenues sur la nature des liants utilisés sont en désaccord avec l'hypothèse initiale selon laquelle ces deux tableaux ont été réalisés à l'œuf ou à la colle, c'est-à-dire « *a guazzo* » comme décrit par son ami et biographe Giovanni Pietro Bellori en 1672 [1]. Interpréter ce résultat demande de s'interroger sur les techniques qui pourraient à la fois expliquer la présence d'huile, l'aspect mat de la peinture, et qui seraient historiquement pertinentes. Pour faire ce lien, il faut s'appuyer sur l'expertise d'historiens de l'art et des techniques. Ce travail sur les *Bacchanales d'Enfants* a été publié dans le journal *Analytical Chemistry* en mars 2021 [2].

### V.2.2 Interprétation des résultats

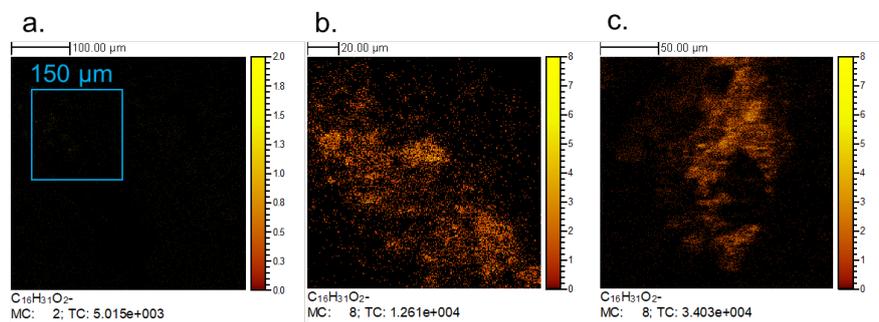
Les résultats sont principalement développés sur l'échantillon Pp1, car l'échantillon Pg3 est rugueux et inhomogène, ce qui empêche de bien comprendre de quelles couches sont issus les

ions détectés. L'imagerie perd son intérêt majeur de pouvoir relier la composition chimique avec une couche donnée, mais les spectres obtenus sur l'échantillon Pg3 restent néanmoins très importants à titre de comparaison.

#### V.2.2.a. Couches pigmentées

##### V.2.2.a.i. La technique « a guazzo » contestée

Le liant des couches picturales de ces peintures est le cœur de la problématique de l'étude. Les connaissances des œuvres ont mené à formuler l'hypothèse d'un liant à base de protéines. Or, après l'optimisation des conditions d'analyse décrite en Chapitre III, en particulier de l'extraction des ions secondaires, l'amélioration de la détection des marqueurs organiques a permis de confirmer l'absence des ions caractéristiques de la colle animale ou de l'œuf dans la couche verte de Pp1, tout en révélant la présence d'acides gras. Ces derniers sont la preuve de la présence de triglycérides et/ou de phospholipides provenant respectivement de l'huile ou du jaune d'œuf. Comme le montre la Figure 76, sans l'optimisation des paramètres, la conclusion sur la nature du liant aurait été inachevée, voire erronée si l'absence d'acides gras avait été prise comme preuve par défaut de la présence attendue de colle. De même, des acides gras sont détectés dans le spectre de Pg3 uniquement dans ces conditions, même avec sa surface rugueuse. Des acides aminés étant détectés ailleurs sur la surface, l'impossibilité de corrélérer ces espèces à la stratigraphie aurait pu mener à conclure à un liant à base d'œuf. Ceci illustre l'apport des techniques d'imagerie par rapport aux analyses de la composition moyenne.



**Figure 76 :** Images ionique de l'ion palmitate  $C_{16}H_{31}O_2^-$   $m/z$  255,2 détecté dans différentes conditions analytiques. (a) Analyse en double faisceau sur toute la surface ( $400 \mu m \times 400 \mu m$ ,  $1024 \times 1024$  pixels de 390 nm), maximum : 2 (MC). Le carré bleu est la zone analysée en (b), avec des paramètres adaptés localement sur la surface préparée par polissage ( $150 \mu m \times 150 \mu m$ ,  $256 \times 256$  pixels de 590 nm), maximum : 8 (MC). (c) Paramètres adaptés localement sur la surface préparée par microtomie ( $200 \mu m \times 200 \mu m$ ,  $512 \times 512$  pixels de 390 nm), maximum : 8 (MC).

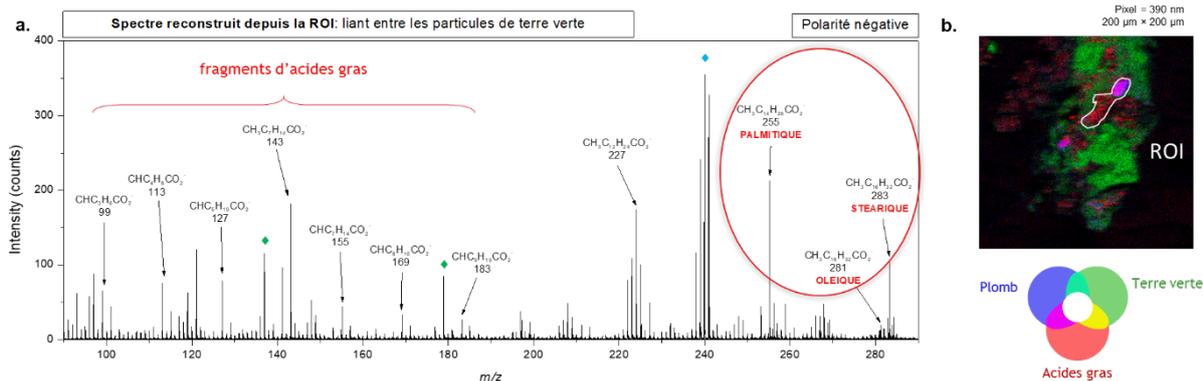


Figure 77 : (a) Spectre de masse obtenu dans les conditions optimisées avec adaptation locale des paramètres d'extraction, reconstruit depuis la région d'intérêt dessinée entre les particules vertes de la couche pigmentée sur Pp1, montrée en (b). (b) Superposition trois couleurs des ions caractéristiques du blanc de plomb ( $\text{PbO}_2^-$   $m/z$  239,97, noté  $\blacklozenge$ ), de la terre verte ( $m/z$  137,9 et  $m/z$  178,9 notés  $\blacklozenge$ ), et des acides gras, la ligne blanche délimite la ROI utilisée pour reconstruire le spectre de masse.

Sur l'échantillon Pp1, en l'absence de tout autre marqueur de l'œuf, et puisque les protéines sont bien détectées entre les fibres et en surface dans ces conditions, le liant utilisé par Nicolas Poussin est identifié comme de l'huile siccative (Figure 77). Les valeurs des rapports d'acides gras P/S et O/S pour les échantillons Pp1 et Pg3 permettent de préciser la nature de celle-ci, car elles indiquent une huile de lin (Table 52). Ces valeurs sont par ailleurs en dehors des gammes du jaune d'œuf. Les deux *Bacchanales d'Enfants* exposées au Palais Barberini ont donc été peintes ni à la colle, ni à l'œuf, mais à l'huile.

Table 52 : Rapports P/S et O/S pour les couches pigmentées des deux *Bacchanales d'Enfants* (valeur moyennées)

	<i>Petite Bacchanale (Pp1)</i>	<i>Grande Bacchanale (Pg3)</i>
P/S	$1,47 \pm 0,2$	$1,78 \pm 0,2$
O/S	$0,20 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,1$

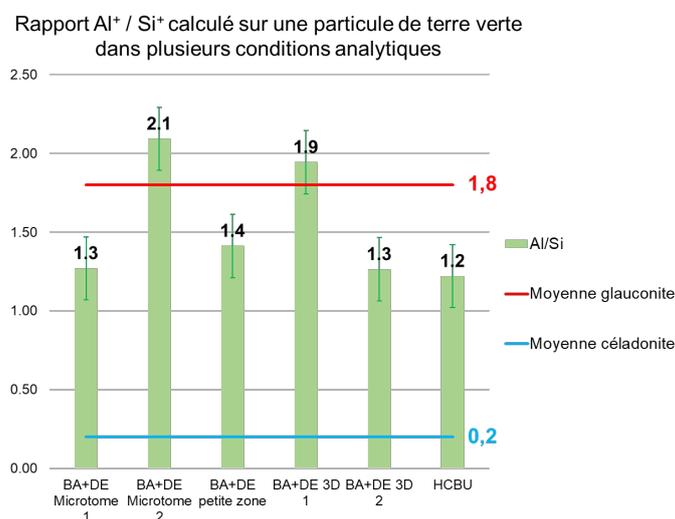
V.2.2.a.ii. Mélange de pigment pour réaliser la nuance de vert

Comme le montre la Figure 21 dans la partie III.5.2.a, de nombreuses particules de pigments sont détectables grâce à l'analyse en double faisceau dans la couche verte de l'échantillon Pp1. Pour identifier les diverses particules de pigment contenues dans le mélange vert-jaune, des ROIs ont été dessinés autour de chacune d'entre elles pour extraire les spectres de masse associés, en mode ions positifs et négatifs, et être comparés aux spectres de masse de référence.

La terre verte est reconnaissable par des particules ovoïdes où la détection des ions  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  et  $\text{K}^+$  est colocalisée. Des terres vertes ont précédemment été identifiées dans des œuvres de Poussin, notamment dans les *Bacchanales d'Enfants*, *Rebecca et Eliezer au puits* et *L'Orange* (Figure 75) à l'occasion d'analyses impliquant le laboratoire [3]–[5]. La Table 53 liste les caractéristiques et conditions de détection de ces pigments, ainsi que les pigments associés.

Les ions caractéristiques de la glauconite et de la céladonite, identifiés en partie II.5.2.b., ont été cherchés dans le spectre reconstruit depuis une ROI dessiné dans une large particule verte. Les ions  $m/z$  111,9  $\text{Fe}_2^+$ ,  $m/z$  127,9  $\text{Fe}_2\text{O}^+$ ,  $m/z$  143,9  $\text{Fe}_2\text{O}_2^+$ ,  $m/z$  99,9  $\text{SiOFe}^+$ , et  $m/z$  132,9  $\text{FeOSiO}_2\text{H}^+$  sont détectés, ce qui indique plutôt la glauconite. Puisque plusieurs types d'analyses ont été réalisées sur la même surface, la valeur du rapport  $\text{Al}^+/\text{Si}^+$  a pu être évaluée

dans plusieurs situations pour être moyennée et comparée avec la Figure 13 du Chapitre II. La Figure 78 présente les valeurs obtenues pour deux analyses en BA+DE double faisceau après polissage, deux analyses BA+DE différentes après préparation au microtome, une analyse BA+DE sur une petite zone après polissage et une analyse en mode HCBU. Les valeurs obtenues varient entre 1,2 et 2,1 et la moyenne sur ces analyses vaut 1,5 ce qui est plus proche de la valeur moyenne obtenue pour les références de glauconites.



**Figure 78 : Rapports des ions Al<sup>+</sup> et Si<sup>+</sup> sur les spectres de masse en polarité positive pour la terre verte de l'échantillon Pp1, dans plusieurs conditions analytiques. Comparaison avec les valeurs moyenne obtenues pour les minéraux de références glauconite et céladonite. Barre d'erreur  $\pm 0,2$ .**

Il a pourtant été montré que la guirlande verte de cette même peinture (la petite *Bacchanales d'Enfants*) contient de la céladonite [4]. Par conséquent, Poussin a peut-être utilisé deux types de terre verte dans le tableau en fonction de la zone, l'une étant un vert sombre, l'autre un vert plus foncé.

Une seconde hypothèse est que l'analyse TOF-SIMS ne permet pas de distinguer la glauconite et la céladonite dans ces types de mélanges. En effet de nombreux autres pigments sont détectés dans la même couche. Le noir d'os ou d'ivoire est identifié par les pics attribués aux ions  $\text{PO}_2\text{Ca}_n\text{O}_m^+$  ( $n = m = 1-6$  and  $n = 1-6, m = n - 1$ ) présents sur le spectre reconstruit depuis une ROI dessinée autour d'une particule de plusieurs micromètres riche en calcium. Le jaune de Naples ( $\text{Pb}_3[\text{SbO}_4]_2$ ) est identifié par les pics ioniques attribués à  $\text{Pb}_n\text{SbO}_m^+$  ( $n = 1-3 ; m = 1-4$ ) et le smalt par la détection de  $\text{Co}^+$ ,  $\text{CoOH}^+$  et de l'impureté  $\text{Ni}^+$ . Des ions caractéristiques de carbonate de calcium, d'un pigment au plomb et d'un pigment rouge à base d'oxyde de fer, probablement l'ocre rouge, sont également détectés. Enfin, quelques particules sont riches en arsenic et en soufre, et sont probablement de l'orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). L'ensemble des images et des spectres associés à ces identifications sont publiés [2]. Le mélange d'une terre verte avec du noir d'os ou d'ivoire et un pigment à base de sulfures d'arsenic serait en effet vraisemblable, mais la comparaison du spectre de la ROI avec les spectres de référence de l'orpiment et du réalgar n'a pas été concluante. Le pigment dans l'échantillon Pp1 est donc peut-être oxydé et très différent des références modernes.

Certaines petites particules riches en aluminium ne constituent pas une particule de terre verte, et leur spectre de masse est différent. L'aluminium est présent dans les terres mais aussi dans les mordants utilisés pour les pigments laqués. Les ions caractéristiques de colorants organiques de couleur jaune ont été cherchés sur le spectre de la ROI dessinée autour d'une telle petite particule dans les analyses optimisées pour la détection organique. Cependant, le spectre reconstruit était dominé par les pics d'ions de carbonate de plomb.

On peut voir d'après la Table 53 que les terres vertes utilisées par Poussin pour faire la verdure ou les feuillages de plusieurs œuvres sont mélangées avec des pigments jaunes, comme le Jaune de plomb et d'étain de type I ( $Pb_2SnO_4$ ) ou le Jaune de plomb et d'antimoine ( $PbOSb_2O_4$ ), bleus (outremer), blancs (calcite) et noirs de nuance chaude (noir d'os/d'ivoire). Les résultats obtenus par imagerie TOF-SIMS sont donc cohérents avec ce type de mélange vert utilisé par Poussin, que l'on appelle un "mélange Claude", du nom de son ami peintre Claude Gellée, dit "le Lorrain" (Chamagne, vers 160 – Rome, 1682). En effet, pour réussir à imiter les nuances naturelles de vert, moins bleutées que ce que les pigments à base de cuivre permettent, des nouveaux mélanges de pigments étaient recherchés par les peintres du 17<sup>ème</sup> siècle. C'est pourquoi ce siècle, époque de Poussin, est associé avec un usage de terres vertes dont la couleur peut être très intense, selon le dépôt minéral d'origine. Ces dernières étaient mélangées notamment avec des jaunes de plomb, le jaune de plomb et d'antimoine étant particulièrement à la mode à Rome [5]. On peut noter qu'aucun pigment à base de cuivre n'a été détecté dans le mélange vert de l'échantillon Pp1, ce qui est une particularité caractéristique des œuvres de Poussin (communication interne par Helen Glanville).

**Table 53 : Inventaire de la détection de terre vertes dans des peintures de Nicolas Poussin, techniques analytiques, localisation et mélanges de pigments associés**

	Petite <i>Bacchantales d'Enfants</i>		<i>L'Orage</i>	<i>Rebecca et Eliezer au puits</i>	
Analyse	<i>NIR in-situ</i>	<i>TOF-SIMS</i>	<i>DRX</i>	<i>DRX</i>	
Référence	[4]		[3]	[5]	
Date		1626	1651	1664	
Terre verte identifiée	Céladonite	Glaucosite (TOF-SIMS)	Céladonite / glaucosite	Par composition élémentaire	
Localisation	Guirlande (statue)	Sol (premier plan)	Feuillage, paysage	Verdure, feuillage	Drapé femme assise
Pigment(s) associé(s)	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Jaune de plomb et d'antimoine</li> <li>• Smalt</li> <li>• Calcite</li> <li>• Noir d'os / ivoire</li> <li>• Ocre rouge</li> <li>• Blanc de plomb</li> <li>• Orpiment ?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Jaune de plomb et d'étain type I</li> <li>• Outremer naturel</li> <li>• Calcite</li> <li>• Noir d'os / ivoire</li> <li>• Pigment laqué</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Jaune de plomb et d'antimoine</li> <li>• Outremer naturel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Jaune de plomb et d'antimoine</li> </ul>

*Glaucosite* :  $(K,Na)(Fe^{III},Al,Mg)_2[(Si,Al,Fe^{III})_4O_{10}](OH)_2$  ; *Céladonite* :  $K(Mg,Fe)(Fe,Al)[Si_4O_{10}](OH)_2$

#### V.2.2.b. Toile et couche(s) de préparation

La couche de préparation joue un rôle important dans le rendu final d'une peinture, car elle influence non seulement l'absorption des couches supérieures, mais aussi leur couleur.

Il faut ici préciser que les deux tableaux ont également été rencollés avec une colle animale, caractéristique des techniques italiennes de rentoilage. C'est-à-dire qu'une nouvelle toile a été fixée au dos de la toile existante avec un adhésif à base de colle animale dans le passé, ce qui complique l'analyse de la couche de préparation. Une proportion de la colle peut en effet provenir d'une source différente. L'opportunité d'analyser en parallèle deux échantillons provenant de deux peintures apparentées (réalisées à la même époque par le même peintre, sans doute avec la même technique) permet toutefois de comparer les deux couches préparatoires pour en déduire leurs similitudes et différences.

Les fibres de la toile (de lin) sont facilement identifiées sur l'échantillon Pp1 : des ions caractéristiques de la cellulose sont détectés dans des zones ovales très bien définies de quelques dizaines de micromètres. Ces ions de formule connue donnent des pics intenses utiles pour affiner l'étalonnage de la masse des ions organiques. Autour de ces fibres se trouve une couche préparatoire d'une couleur beige clair. Les spectres de masse en polarité positive provenant de ROI tracées dans et autour des fibres ont permis d'attribuer les ions, notamment les différents fragments d'acides aminés. Même si la structure de l'échantillon Pg3 est difficile à comprendre, on y retrouve des zones partageant la même composition que la couche préparatoire de l'échantillon Pp1. Les mêmes fragments sont donc détectés dans les deux échantillons Pp1 et Pg3 (voir Figure 1 du Chapitre III), ce qui indique que le même type de liant protéique a été utilisé pour la préparation des deux *Bacchanales d'Enfants*. Ceci est cohérent avec une proximité temporelle et technique entre les deux peintures. Comme les deux tableaux ont été rencollés à des époques différentes, les colles ajoutées à ces étapes seraient de natures différentes. Cela indiquerait plutôt que les couches de préparation peuvent être originales.

La partie supérieure de la couche de préparation apparaît de couleur marron plus foncée. Parmi les fragments d'acides aminés détectés, des différences existent avec la partie beige autour des fibres, ce qui suggère que des matériaux protéiques différents ont pu être utilisés. Une seconde différence est une détection d'ions phosphates dans la couche marron. Avec les spectres et les images acquis en mode BA + DE paramétré sur de petites zones après préparation de la surface au microtome, les conditions de détection sont optimisées pour les marqueurs organiques. Il est alors possible d'approfondir la comparaison entre ces deux régions spécifiques car les pics des fragments d'acides aminés sont plus intenses et mieux résolus. Les différents fragments d'acides aminés détectés sont listés en fonction des couches de la coupe stratigraphique dans la Table 54.

Le matériau protéique autour des fibres contient des fragments de la lysine, de la proline et de l'asparagine. D'après la Table 40 du Chapitre II, la lysine, la proline et l'asparagine ne sont pas spécifiques d'une colle animale particulière. Dans les régions contenant du calcium, les ions  $\text{Ca}^+$ ,  $^{44}\text{Ca}^+$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m\text{Ca}^+$ ,  $\text{CO}_2\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ca}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Ca}_2\text{OH}^+$ ,  $^{44}\text{CaCaO}^+$ , et  $\text{CaCO}_3\text{H}^+$  sont détectés, mais les ions sulfates en mode ions négatifs ne sont pas localisés dans ces régions, indiquant la seule présence de carbonate de calcium. La préparation autour des fibres est donc constituée de carbonate de calcium mélangé à une colle, probablement une colle animale, dont l'origine exacte ne peut être attribuée avec certitude en l'état actuel des analyses.

La partie brune de la préparation se situe à l'interface avec la couche picturale verte. Quelques fibres de plus petit diamètre (5 – 10 µm) sont présentes, ainsi que du carbonate de calcium. Des fragments d'acides aminés sont détectés localement :  $C_3H_9N_3^+$ ,  $C_4H_{10}N_3^+$ ,  $C_5H_8N_3^+$  (fragments d'arginine), et  $C_8H_{10}N^+$  et  $C_8H_{10}NO^+$ , respectivement, fragments de phénylalanine et de tyrosine (Table 54). Ces deux derniers fragments sont également détectés dans les colles animales, avec l'ion  $C_8H_{10}NO^+$   $m/z$  136,08 plus faiblement détecté dans la colle de peau que dans les colles d'os et de poisson (Table 40 du Chapitre II). La détection des ions phosphates se fait aussi principalement dans cette couche brune (ainsi que dans les particules de noir d'os ou d'ivoire, et en surface, voir parties V.2.2.a et V.2.2.c). Si cette distribution était le résultat de la fragmentation des phospholipides présents dans le jaune d'œuf, des acides gras devraient également être détectés. Cependant, la détection de jaune d'œuf peut se heurter à l'inhomogénéité du matériau lui-même, et l'absence d'acide gras peut ne pas suffire à exclure ce liant, et les critères supplémentaires identifiés en Chapitre II ont permis de renforcer la conclusion. Une autre hypothèse possible est que ces résidus phosphatés soient dus à une dégradation bactérienne de la colle. Les colonies de bactéries sont en effet détectables par les fragments d'ADN. D'autres explications peuvent être une lixiviation du phosphate de calcium présent dans le pigment noir de la couche verte, ou une dégradation thermique pendant un travail ultérieur sur le support. La Figure 79 récapitule la stratigraphie de l'ensemble fibre/préparation.

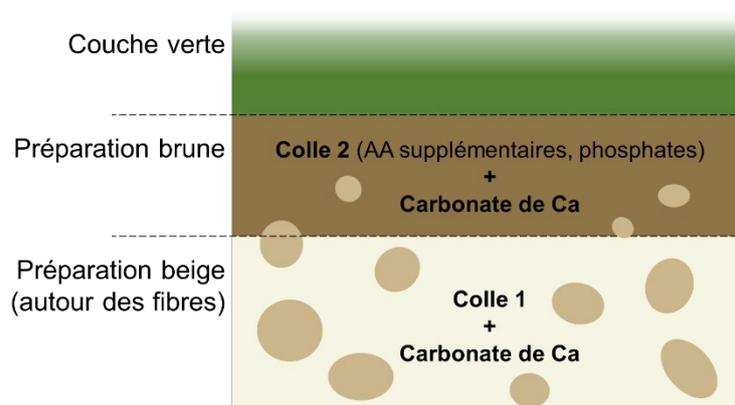


Figure 79 : Schéma des couches de préparation de l'échantillon Pp1 (les ovales marron clair sont les fibres). La colle 2 possède des fragments d'acides aminés supplémentaires par rapport à la colle 1.

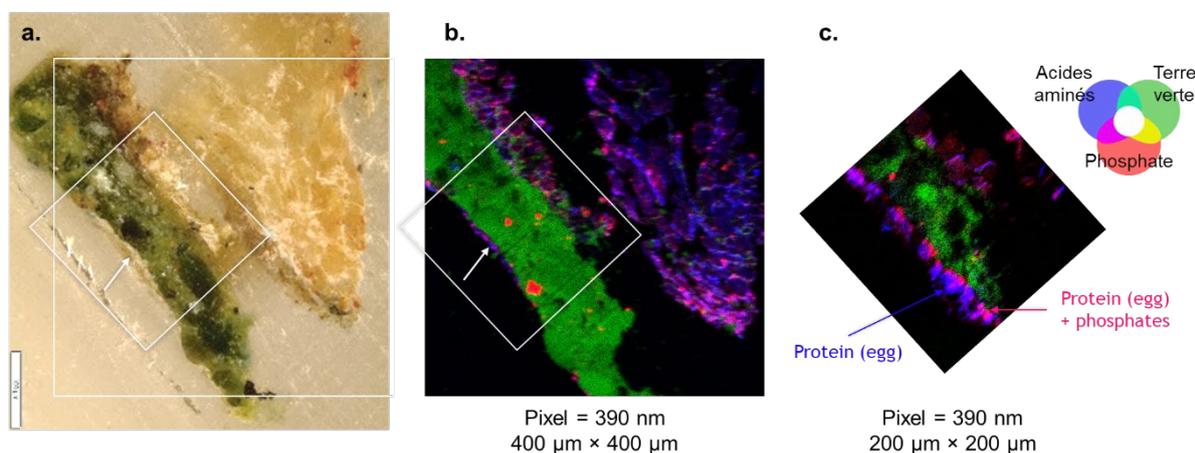
A l'époque de Poussin, utiliser deux couches de préparations différentes sur les toiles est une pratique commune, après un encollage (parfois avec l'inclusion de matériaux, ici le carbonate de calcium). Ici, les deux couches contiennent du carbonate de calcium. La différence entre ces couches est seulement une légère variation de la nature chimique du liant. Bien que la préparation sur la toile ne soit pas d'origine certaine, si on part du principe que la partie brune de la couche a cette composition différente à cause d'une dégradation bactérienne ou à cause de sa proximité avec la couche verte, il y aurait un ensemble de couches de préparation à la colle sur la toile. Or, cela rendrait la préparation plus poreuse et absorbante. Dans ces conditions, même si le liant de la couche verte est de l'huile, elle serait en partie absorbée vers la profondeur par ces couches de préparation. Optiquement, la couche verte pigmentée aurait un aspect rugueux et inégal, mimant l'effet d'un liant maigre. Autrement dit, la présence de

couches de préparation liées à la colle directement sur la toile peut expliquer que l'aspect de cette peinture à l'huile ressemble à celui donné par la technique « *a guazzo* ».

### V.2.2.c. Fine couche supérieure organique

Des fragments d'acides aminés, et en particulier de lysine, d'isoleucine et peut-être de proline (Table 54) sont détectés dans la fine couche d'environ 10  $\mu\text{m}$  en surface de la couche verte sur l'échantillon Pp1. Cela peut indiquer la présence d'albumine provenant du blanc d'œuf. Certains des fragments d'acides aminés détectés dans cette couche sont également détectés dans les couches de préparation, comme à  $m/z$  56,05 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$ ),  $m/z$  84,09 ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ ),  $m/z$  86,11 ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$ ),  $m/z$  98,09 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$ ),  $m/z$  70,03 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}^+$ ), et  $m/z$  70,07 ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$ ), ainsi que l'ion  $m/z$  22,97 ( $\text{Na}^+$ ).

L'aspect de la fine couche sur l'image optique est inhomogène. La partie inférieure apparaît plus blanche que la partie la plus externe (Figure 80a). Une plus grande pénétration ou agression de la résine d'enrobage pourrait expliquer cette différence, mais sur les images ioniques après optimisation locale des paramètres d'analyse pour maximiser la détection de cette couche, une différence de composition est observée entre les deux parties. Les fragments généraux d'acides aminés en polarité négative ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{CH}_2\text{NO}^-$  et  $\text{C}_2\text{HN}^-$ ) sont détectés dans toute la couche, mais des ions phosphates ( $\text{PO}_2^-$ ,  $\text{PO}_3^-$ ) sont détectés seulement dans la partie frontalière avec la couche pigmentée verte située en dessous (Figure 80b et c). En polarité positive, la distribution des ions est aussi différente : les fragments d'acides aminés sont principalement situés dans la partie supérieure, tandis des ions inorganiques détectés dans le spectre de référence du blanc d'œuf sont colocalisés avec les ions phosphate en polarité négative.



**Figure 80 :** (a) Image microscopique de la coupe stratigraphique Pp1 enrobée en résine, de la « Petite Bacchanale » avec les zones analysées en double faisceau et sur petite zone. Superpositions 3 couleurs sur l'analyse en double faisceau des images ioniques en polarité négative des ions phosphates (rouge), fragments d'acides aminés (bleu), et d'un ion aluminosilicate de la terre verte  $\text{AlSi}_2\text{O}_6^-$   $m/z$  172,92 (vert) pour (b) l'analyse en double faisceau sur  $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$  et (c) l'analyse optimisée sur  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ .

Cela peut signifier qu'une fine couche contenant du blanc d'œuf est superposée à une couche plus épaisse contenant des phosphates, qui pourraient être des résidus de jaune d'œuf. Le blanc d'œuf servait de vernis protecteur temporaire (voir partie II.4.3.a). Toutefois, ces couches étant à l'extrême surface d'une peinture vieille de plusieurs siècles, il est difficile de savoir si elles sont intentionnelles. Elles peuvent être le témoin d'une dégradation, suggérée par

la concentration de sodium, potassium et oxalates, ou encore un résidu de vernis récent. Dans tous les cas, ces deux fines couches de quelques micromètres d'épaisseur se trouvent à la surface du tableau et peuvent donc en modifier l'aspect final.

Sachant que certains auteurs ont suggéré l'œuf plutôt que la colle pour l'hypothèse de technique « *a guazzo* » en s'appuyant sur l'aspect de la peinture [6], on peut s'interroger sur la possibilité d'une distribution inhomogène des marqueurs du jaune d'œuf après un séchage de quatre siècles.

**Table 54 : Fragments d'acides aminés détectés dans l'échantillon Pp1 en polarité positive (200 µm × 200 µm, BA+DE)**

Localisation	<i>m/z</i> mesuré	<i>m/z</i> théorique	Déviatiion standard (ppm)	Attribution	Acides aminés possibles
Autour des fibres de la toile & Partie brune de la préparation	28,020	28,018	71	CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	Tous les acides aminés
	60,046	60,044	33	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup>	Tous les acides aminés (sérine ion iminium)
	65,963	65,959	61	S <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
	68,046	68,049	-44	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup>	Lysine, Proline
	70,062	70,065	-43	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	Asparagine, Lysine, isoleucine, Leucine, Valine, Méthionine, Thréonine, Proline (ion iminium)
	72,080	72,081	-14	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	Acide Aspartique, Lysine, isoleucine, Leucine, Valine (valine ion iminium)
	81,963	81,954	109	S <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	
	84,048	84,044	48	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup>	Asparagine, Threonine
	84,086	84,081	59	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	Asparagine, Lysine
	86,065	86,060	58	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sup>+</sup>	Hydroxyproline (ion iminium)
Partie brune de la préparation uniquement	87,082	87,079	34	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Arginine
	100,088	100,087	10	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Arginine
	110,067	110,072	-45	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Arginine, Histidine (ion iminium)
	120,085	120,081	33	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	Phénylalanine (ion iminium)
	136,078	136,076	15	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sup>+</sup>	Tyrosine (ion iminium)
Couche de surface	28,017	28,018	-36	CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup>	Tous les acides aminés
	30,032	30,034	-67	CH <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	Tous les acides aminés (glycine ion iminium)
	41,035	41,039	-97	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Tous les acides aminés
	44,052	44,049	68	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup>	Tous les acides aminés (alanine ion iminium)
	46,062	46,065	-65	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	Tous les acides aminés
	56,052	56,049	-54	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup>	Tous les acides aminés
	58,066	58,065	17	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	Tous les acides aminés
	60,049	60,044	83	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup>	Tous les acides aminés (serine ion iminium)
	68,045	68,049	-59	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup>	Lysine, Proline
	70,062	70,065	-43	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	Asparagine, Lysine, isoleucine, Leucine, Valine, Méthionine, Thréonine, Proline (ion iminium)
	72,047	72,044	42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup>	
	72,079	72,080	-14	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	Acide Aspartique, Lysine, isoleucine, Leucine, Valine (ion iminium)
	73,026	73,028	-27	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Tous les acides aminés
	73,062	73,064	-27	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Arginine
		73,065	-41	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>	Valine
	80,049	80,049	<10	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	Nombreux acides aminés
	82,067	82,065	24	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	Nombreux acides aminés
	82,079	82,078	12	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>	Nombreux acides aminés
	84,048	84,044	46	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>+</sup>	Asparagine, Thréonine
	84,085	84,081	48	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	Asparagine, Lysine
	84,095	84,093	24	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup>	Nombreux acides aminés
	86,065	86,060	58	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sup>+</sup>	Hydroxyproline (ion iminium)
	86,100	86,096	46	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sup>+</sup>	Isoleucine, Leucine (ion iminium)
	87,085	87,079	67	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	Arginine
		87,080	57	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> O <sup>+</sup>	Arginine
	95,058	95,060	-21	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Arginine, Histidine, Lysine
	104,994	105,000	-57	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	
	118,077	118,065	101	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>	Phénylalanine, Tryptophane, Tyrosine
	120,081	120,084	-25	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sup>+</sup>	Phénylalanine (Phénylalanine ion iminium)
	121,087	121,088	-8	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sup>+</sup>	Phénylalanine
147,114	147,113	7	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Glutamine	

### V.2.3 Conclusion de l'étude des *Bacchanales d'Enfants* de Nicolas Poussin

En optimisant les conditions de détection pour atténuer les effets induits par l'inhomogénéité de la structure d'une peinture, l'imagerie TOF-SIMS permet d'extraire simultanément un maximum d'informations analytiques pour apporter des éléments de réponses fiables et complémentaires concernant les liants organiques et les pigments inorganiques, au sein de couches et structures aussi fines que quelques micromètres. D'autre part, l'analyse en double faisceau utilisée de façon adéquate est un outil très utile pour aller encore plus loin dans la localisation et l'identification de particules micrométriques de pigments en mélange. La palette utilisée par Poussin pour la couche pigmentée à l'origine de la nuance vert sombre a été ainsi décrite [2].

Dans le cas du liant, les informations analytiques sont en contradiction avec les sources historiques, ce qui mène à des questionnements. Le liant identifié ici n'est ni la colle, ni l'œuf, mais l'huile. Or, les tableaux peints « *a guazzo* » en France par Poussin auraient été peints à la colle, comme la plupart des tableaux éphémères, ou de procession religieuse. Cela encourage à se demander si on n'observe pas les conséquences de phénomènes plus complexes, comme un séchage inégal de résidus de jaune d'œuf ou des migrations de molécules utilisées comme marqueurs entre les surfaces et la profondeur. C'est en partie ce type d'interrogation qui a mené au travail sur l'œuf présenté en Chapitre II.

La concertation avec des experts de l'artiste, de l'histoire de l'art, des restaurateurs et des conservateurs a guidé l'interprétation des résultats vers des conclusions historiquement pertinentes. L'ensemble des données obtenues permet alors de formuler des théories sur le décalage entre l'aspect mat des peintures et la nature du liant identifié, l'huile de lin. La finition insaturée des couleurs peut s'expliquer par la présence d'une fine couche de matière protéique à la surface de la peinture, contenant des ions caractéristiques du blanc d'œuf. Elle peut également être la conséquence des propriétés absorbantes de la couche de préparation à la colle qui rendent l'effet final plus mat et proche de celui de la technique « *a guazzo* », alors que la plupart des tableaux de Poussin ont une préparation à l'huile. La seconde hypothèse est plus probable d'après la porosité des couches de peintures observée avec l'œil expert des restauratrices.

Il est important de préciser que dans ces analyses, un seul échantillon de chaque peinture a été étudié. Déduire catégoriquement la composition de l'ensemble des couches appliquées sur la toile entière d'après les résultats obtenus sur un micro-prélèvement n'est pas possible. Ces résultats gagnent à être combinés avec les connaissances passées et actuelles sur l'œuvre, ainsi qu'avec les autres données obtenues, comme celles issues de l'observation par microscopie de la surface peinte.

L'importance qu'accordaient les peintres à la relation entre le rendu et la manipulation de la peinture implique que la structure de la stratigraphie témoigne de leurs intentions. Comme le rappelle l'épithaphe par Chateaubriand (1768 – 1848) gravée sur le tombeau moderne de Nicolas Poussin (Basilique San Lorenzo in Lucina, Rome), bien que l'artiste soit mort, il vit et parle à travers ses tableaux (Figure 81). Pouvoir au 21<sup>ème</sup> siècle clarifier le message avec des techniques

analytiques de pointe comme l'imagerie TOF-SIMS illustre ce que la coopération des disciplines peut apporter pour mieux déchiffrer l'héritage du passé.

a.



b.

PARCE PIIS LACRIMIS VIVIT PUSSINUS IN URNA  
*Epargne-toi de pieuses larmes : Poussin vit dans cette urne,*  
VIVERE QUI DEDERAT NESCIUS IPSE MORI  
*lui qui avait dit qu'il vivait en ignorant la mort.*  
HIC TAMEN IPSE SILET SI VIS AUDIRE LOQUENTEM  
*Pourtant, ici, il garde le silence. Si tu veux l'entendre parler,*  
MIRUM EST IN TABULIS VIVIT ET ELOQUITUR  
*c'est merveilleux : il vit et parle par ses tableaux.*

Tombeau de Nicolas Poussin  
François René de Chateaubriand (1768-1848)  
Basilique San Lorenzo in Lucina  
Rome

Figure 81 : (a) Photographie de la sépulture de Nicolas Poussin conçue au 19<sup>ème</sup> siècle par Chateaubriand (©Alain Brunelle) ; (b) Retranscription et traduction de l'inscription en latin (traduction Muriel Labonnelie).

### V.3. Etude des liants de *La Transfiguration* de Giovanni Bellini

#### V.3.1 Contexte et questions analytiques

##### V.3.1.a. Présentation de l'œuvre

Giovanni Bellini (Venise, vers 1430 – Venise, 1516) est un peintre vénitien qui a joué un grand rôle dans les développements des techniques de la peinture italienne de la fin du 15<sup>ème</sup> siècle au début du 16<sup>ème</sup> siècle. Il a laissé une vaste production, dont l'un des chefs-d'œuvre est *La Transfiguration* (Figure 82a) conservé au Musée de Capodimonte (Naples, Italie), daté de la fin des années 1470, vers 1480. La scène représentée montre le passage de la Bible où Jésus Christ révèle son apparence divine à trois de ses apôtres (Pierre, Jacques et Jean) sur le mont Tabor. Son apparence est transfigurée, comme l'illustre la lumière émise par son visage.

##### V.3.1.b. L'utilisation des liants par Giovanni Bellini

Les études historiques et chimiques des techniques des peintres italiens des 15<sup>ème</sup> et 16<sup>ème</sup> siècle ont permis d'approfondir pendant ces dernières décennies la compréhension de l'utilisation des pigments et des liants [7]–[9]. L'identification des liants reste cependant le plus souvent assez difficile à accomplir. Or, leur utilisation précise et réfléchie, notamment en mélanges, est à la base des effets artistiques recherchés par les peintres. Comme l'explique la partie II.4.4.a., le 15<sup>ème</sup> siècle fut le théâtre d'un changement progressif des techniques picturales enclenché par le développement des huiles siccatives, associé à l'usage présumé de la technique mixte « *tempera grassa* ».

L'huile est un liant qui offre la capacité de travailler la lumière pour approcher un aspect réaliste. *La Transfiguration* est un témoignage de la maîtrise acquise par Bellini dans l'utilisation de l'huile comme liant : des études du dessin sous-jacent ont montré que les couches de peintures ont été construites en prenant en compte leur transparence [10] et certains détails présentent un mélange des couches inférieures et supérieures (technique « *wet-in-wet* ») qui est possible en tirant profit du séchage lent d'une huile. De plus, le travail des couleurs foncées démontre une utilisation des reliefs laissés par le pinceau (d'après l'étude des macrophotographies en lumière rasante) et donc une peinture à la viscosité spécifiquement ajustée. Cela peut par exemple se faire en modifiant la recette de l'huile pour qu'elle devienne plus épaisse, par exemple en y ajoutant une résine ou de l'œuf [11]. L'addition d'une très petite quantité d'œuf dans un mélange huile / pigment change en effet complètement sa dureté, comme expliqué par une étude basée sur les principes de la chimie des colloïdes [12].

L'imagerie TOF-SIMS a été appliquée sur trois coupes stratigraphiques prélevées sur *La Transfiguration* pour apporter de nouvelles informations analytiques sur les liants des couches de peintures, notamment sur un éventuel mélange d'huile avec un liant protéique, et ainsi essayer de contribuer à la connaissance de la technique et des matériaux utilisés par le peintre. Les zones des prélèvements sont localisées sur la Figure 82a : dans le ciel bleu (mb138), et deux dans l'herbe, l'une dans l'ombre à gauche du chemin (mb139), et l'autre dans la zone éclairée du pré en bordure droite (mb137). Les images au microscope optique et les représentations schématiques avec les noms utilisés pour désigner les couches se trouvent en Figure 82b à g. La comparaison entre les stratigraphies des deux zones d'herbes mb137 et mb139 est un point

intéressant pour mieux comprendre le travail des ombres. L'identification et la distribution des pigments entre les couches a également été réalisée.

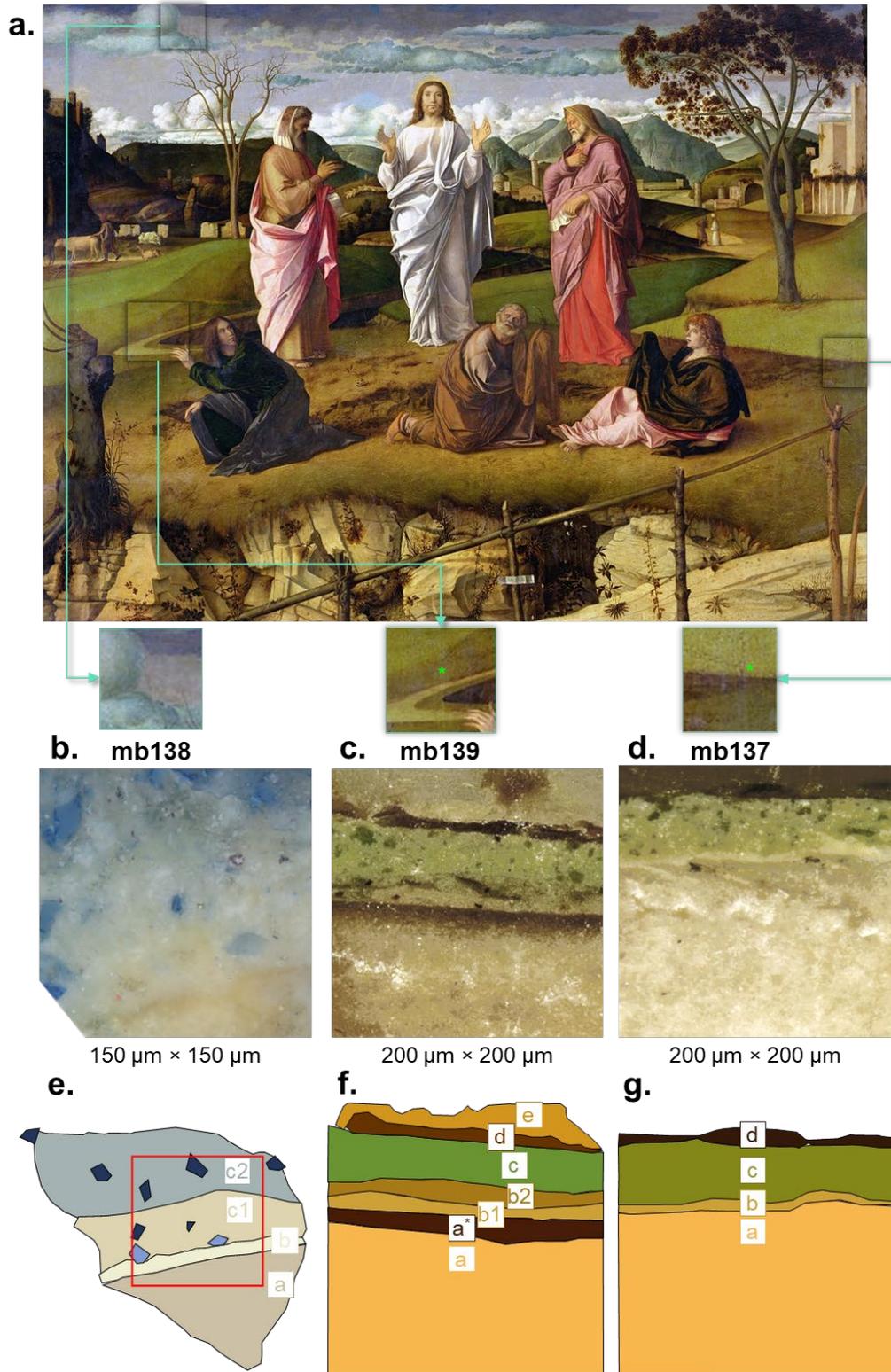


Figure 82 : (a) *La Transfiguration*, Giovanni Bellini (1425 ou 1433-1516), vers 1480, Musée de Capodimonte, Naples, Italie, 115 cm × 152 cm (© Musée de Capodimonte) et zones de prélèvement des coupes stratigraphiques en encart. Images au microscope optique des zones analysées en imagerie TOF-SIMS sur les coupes (b) mb138, (c) mb139 et (d) mb137 et représentations schématiques respectives avec les noms utilisés pour identifier les couches en (e), (f) et (g). Le carré rouge en (e) indique la zone d'analyse.

On peut noter que les couches sont nombreuses, fines (quelques 10  $\mu\text{m}$ ), planes et d'épaisseur très régulières, un aspect différent de ce qui est observé sur les coupes issues des *Bacchanales d'Enfants* de Nicolas Poussin (Figure 1 du Chapitre III).

### V.3.2 Interprétation des résultats

#### V.3.2.a. Couches de préparation et de fonds, « imprimatura »

Cette œuvre a été réalisée sur panneau de bois. La comparaison des couches constitutives de la préparation du panneau au niveau de chaque prélèvement apporte des informations sur la construction de l'ensemble de la peinture.

##### V.3.2.a.i. Le gesso

Les couches de *gesso* sont notées **(a)** sur la Figure 82. Pour les trois coupes stratigraphiques, elles sont d'une épaisseur de plus de 100 micromètres et sont constituées d'un mélange de sulfate de calcium avec une colle animale.

Dans le cas de l'échantillon mb137, la partie supérieure du *gesso* est très semblable à ceux de mb139 et mb138, mais la partie plus profonde se distingue à la fois optiquement et chimiquement. Cela évoque une méthode traditionnellement décrite sur la préparation d'une surface régulière pour la peinture sur panneaux des 15<sup>ème</sup> et 16<sup>ème</sup> siècles, qui consiste à appliquer deux couches successives, à la colle, de sulfate de calcium de finesse différente [8].

La surface du *gesso* de l'échantillon de l'herbe sombre (mb139) est marquée par la présence d'une couche marron foncé d'apparence diffuse vers la profondeur, notée **(a\*)**. Les acides aminés détectés dans cette couche sont différents de ceux détectés dans le *gesso*, ce qui suggère une colle de composition différente. Comme elle n'apparaît pas dans les autres prélèvements et contient également quelques particules de terres, identifiées par la détection d'oxydes de fer, on peut faire la supposition qu'il s'agit d'une couche translucide marron qui peut avoir servi à poser le modelé des ombres. Un dessin sous-jacent a été réalisé au noir de carbone, comme l'indiquent les analyses par réflectographie infrarouge sur d'autres zones de la toile [10], mais ce pigment n'a pas pu être observé dans ces échantillons en imagerie TOF-SIMS. Aucun grain n'est visible dans les zones analysées, qui représentent des portions de paysages, sans dessin figuratif.

##### V.3.2.a.ii. Plusieurs types de couches « d'imprimature »

Les couches notées **(b)** sur la Figure 82 sont situées au-dessus des couches de *gesso* (et de la couche **(a\*)** pour mb139) et correspondent aux couches d'apprêt ou « d'imprimature » (voir partie II.2.). Bien que les trois échantillons proviennent de la même œuvre, il est très intéressant de noter que ces couches varient en nombre et en composition selon les prélèvements, en particulier dans les deux zones de l'herbe. L'une étant dans une partie éclairée et l'autre dans une partie sombre, cela suggère que le modelé des ombres et de la lumière dans les prairies du paysage a également été construit lors de cette étape préparatoire.

La composition de ces couches **(b)** pour les trois échantillons est donnée dans la Table 55. Les valeurs des rapports P/S et O/S ont été mesurées localement dans des ROI dessinées sur les couches et les erreurs locales associées ont été calculées. On peut noter que les valeurs O/S sont

en dehors des gammes définies en Figure 2 du Chapitre IV. On s'intéressera donc uniquement à la variation du rapport selon les couches d'une même coupe stratigraphique.

Le prélèvement dans l'herbe éclairée (mb137) possède une seule couche **(b)** épaisse de 5  $\mu\text{m}$  et constituée de blanc de plomb et d'huile de noix, alors que le prélèvement dans l'herbe à l'ombre (mb139) présente deux couches de 10 à 15  $\mu\text{m}$  superposées. La plus profonde, notée **(b1)**, est de nuance jaune. Elle contient du blanc de plomb en mélange avec du jaune de plomb et d'étain et des particules rondes (de quelques micromètres de diamètre) d'un pigment vert riche en cuivre. La valeur des rapports indique une huile de lin, peut-être de noix. La suivante, notée **(b2)** a une nuance plus verte et plus foncée et contient les mêmes pigments que **(b1)** mais avec en plus de grosses particules de terre marron. Il existe donc une pigmentation supplémentaire dans les deux couches d'apprêt au niveau des ombres de l'herbe, en comparaison avec la zone éclairée. Le liant de **(b2)** a des caractéristiques très proches de celui **(b1)**, suggérant cependant davantage une huile de noix.

Table 55 : Détails des couches d'apprêt (b) identifiées pour les trois prélèvements

Echantillon	Herbe éclairée mb137	Herbe à l'ombre mb139		Ciel mb138
Couche	(b) unique	(b1) inférieure	(b2) supérieure	(b) unique
Epaisseur	$\approx 5 \mu\text{m}$	$\approx 10 \mu\text{m}$	$\approx 15 \mu\text{m}$	5 – 10 $\mu\text{m}$
<i>P normalisée</i>	5,97 coups/ $\mu\text{m}^2$	2,32 coups/ $\mu\text{m}^2$	4,30 coups/ $\mu\text{m}^2$	18,09 coups/ $\mu\text{m}^2$
<i>O normalisée</i>	1,68 coups/ $\mu\text{m}^2$	0,38 coups/ $\mu\text{m}^2$	0,54 coups/ $\mu\text{m}^2$	6,71 coups/ $\mu\text{m}^2$
<i>S normalisée</i>	1,60 coups/ $\mu\text{m}^2$	1,15 coups/ $\mu\text{m}^2$	1,72 coups/ $\mu\text{m}^2$	4,64 coups/ $\mu\text{m}^2$
P/S	3,74 $\pm$ 0,22	2,03 $\pm$ 0,12	2,53 $\pm$ 0,15	3,90 $\pm$ 0,23
O/S	1,06 $\pm$ 0,06	0,33 $\pm$ 0,02	0,32 $\pm$ 0,02	1,45 $\pm$ 0,09
Liant(s) identifiés	Huile (noix)	Huile (lin ou noix)	Huile (noix ou lin)	Mélange homogène huile/œuf, ou œuf
Pigment(s) identifiés	• Blanc de plomb	• Blanc de plomb • Jaune de Pb Sn • Verts au cuivre	• Blanc de plomb • Jaune de Pb Sn • Verts au cuivre • Terres	• Blanc de plomb

Enfin, le prélèvement dans le ciel (mb138) a une couche **(b)** de composition encore différente. Le seul pigment identifié est le blanc de plomb comme pour mb137, mais les ions caractéristiques du jaune d'œuf sont détectés dans les deux polarités (carboxylates d'acides gras, fragments de phospholipides, d'acides aminés, et minéraux), ce qui est en accord avec les rapports P/S et O/S plus élevés. La valeur de P/S est un peu trop grande pour le jaune d'œuf seul, ce qui suggère un mélange avec de l'huile, de noix par exemple. Cette hypothèse est également soutenue par une détection relativement plus élevée de palmitate et stéarate par rapport à la couche supérieure identifiée comme liée à l'œuf (voir partie V.3.2.b.ii), comme observé dans des reconstructions de peinture huile + œuf avec une proportion plus élevée d'huile de lin faites dans la littérature [13, p. 481]. D'après les données TOF-SIMS, la couche **(b)** de l'échantillon mb138 contient un mélange de liant qu'on peut approcher de celui utilisé pour la technique du type *tempera grassa*. La couche d'apprêt est alors plus absorbante que celles des zones de l'herbe car le liant est moins gras. Comme expliqué dans la partie V.2.2.b, cela augmente la rugosité des couches de peinture appliquées par-dessus pour la couleur bleue

du ciel, donc la diffusion de la lumière sur les grains de pigments (ici de lapis lazuli). D'un point de vue technique, ce jeu de lumière se traduit par un aspect plus vapoureux du ciel (communication interne par Helen Glanville).

#### V.3.2.b. Couches pigmentées et « *tempera grassa* »

Les couches notées (c) sur la Figure 82 sont celles qui sont responsables de la couleur de base, verte ou bleue. Les liants et leur distribution dans les couches (c) ont été étudiés, ainsi que les mélanges de pigment. Leurs éventuelles influences sur la détection des liants sont discutées.

##### V.3.2.b.i. Mélange vert pour l'herbe

Il est remarquable que les deux couches (c) des échantillons mb137 et mb139 ont un aspect et une composition semblables, alors que les deux zones de prélèvements n'ont pas la même nuance de vert. Cela rejoint le résultat de la partie précédente : le modelé de la lumière est construit par d'autres moyens.

Les pigments identifiés sont les mêmes dans les deux échantillons. Il s'agit de blanc de plomb mélangé avec du jaune de plomb et d'étain (de type I *a priori*, d'après l'absence d'agrégats contenant du silicium), de la malachite et du vert-de-gris (acétate de cuivre).

Les liants identifiés dans les deux échantillons sont également de caractéristiques très proches. L'huile de noix est identifiée comme liant majoritaire, mais il y a aussi une détection localisée d'ions caractéristiques d'œuf sous forme de petite régions rondes de forme circulaire et de quelques micromètres de diamètre. La présence d'œuf est cohérente avec les valeurs élevées des rapports P/S et O/S moyennés sur la couche, indiqués en Table 56. L'aspect de ces couches sur les images ioniques pour les deux échantillons suggère que les marqueurs de jaune d'œuf sont détectés sous forme de gouttelettes dans la peinture à l'huile. C'est en particulier visible sur les reconstructions 3D de l'extrême surface obtenues grâce à des analyses en double faisceau ( $3 \times 10^{12} \text{ Ar}_{2000}^+ / \text{cm}^2$ , 10 keV, entre chaque scan) (Figure 83d). Cela ressemble à une émulsion où des globules d'œufs sont dispersés dans une phase grasse, l'huile, et un tel mélange peut être associé au résultat de la technique « *tempera grassa* ».

Cependant, il a été prouvé dans la littérature qu'une émulsion d'œuf dans de l'huile (phase aqueuse dans phase grasse) n'est pas stable du point de vue colloïdal et ne peut pas être considérée chimiquement comme une émulsion [12]. Au contraire, les émulsions d'huile dans l'œuf sont facilement formées et très stables. Les interactions chimiques et de surface avec les particules de pigments présentes multiplient le nombre d'explications possibles sur la nature de ces globules et une autre explication pourrait être l'ajout d'un peu d'œuf sur la palette, ou le broyage des pigments avec l'œuf et l'huile.

De plus, en s'appuyant sur ce qui a été dit en parties II.4.3.b et II.4.4, l'imagerie TOF-SIMS permet d'accéder aux structures micrométriques formés par les composants organiques et minéraux issus de l'huile ou de l'œuf et à leur emplacement après séchage au sein de la couche. Or, d'après les spectres de références locaux obtenus sur le jaune d'œuf (voir partie II.5.9.b), les globules observés dans les couches (c) de ces coupes stratigraphiques ont une composition similaire à des petites zones spécifiques en forme de grains dans le jaune d'œuf. Le spectre d'une ROI 1 dessinée sur un globule de la couche verte de l'échantillon mb139 est comparé en

Figure 83 avec deux spectres issus respectivement d'un de ces grains (ROI 2) et des granules riches en phosphates (ROI 3) du jaune d'œuf (voir Figure 30 et 31 du Chapitre II). Les grains de la ROI 2 sont riches en triglycérides et en fragments  $C_nH_m^+$ , relativement pauvres en ions caractéristiques des phospholipides ( $C_5H_{12}N^+$  et  $C_5H_{15}NO_4P^+$ ), mais riches en fragments d'acides aminés de leucine, dont les fragments sont plus stables au fil du vieillissement, contrairement aux phospholipides [13], [14]. Il apparaît logique que ces ions soient bien détectés après longtemps. Attention, il faut bien noter que les grains de la ROI 2 ne sont pas les granules du jaune d'œuf présentés en partie II.4.3.b.

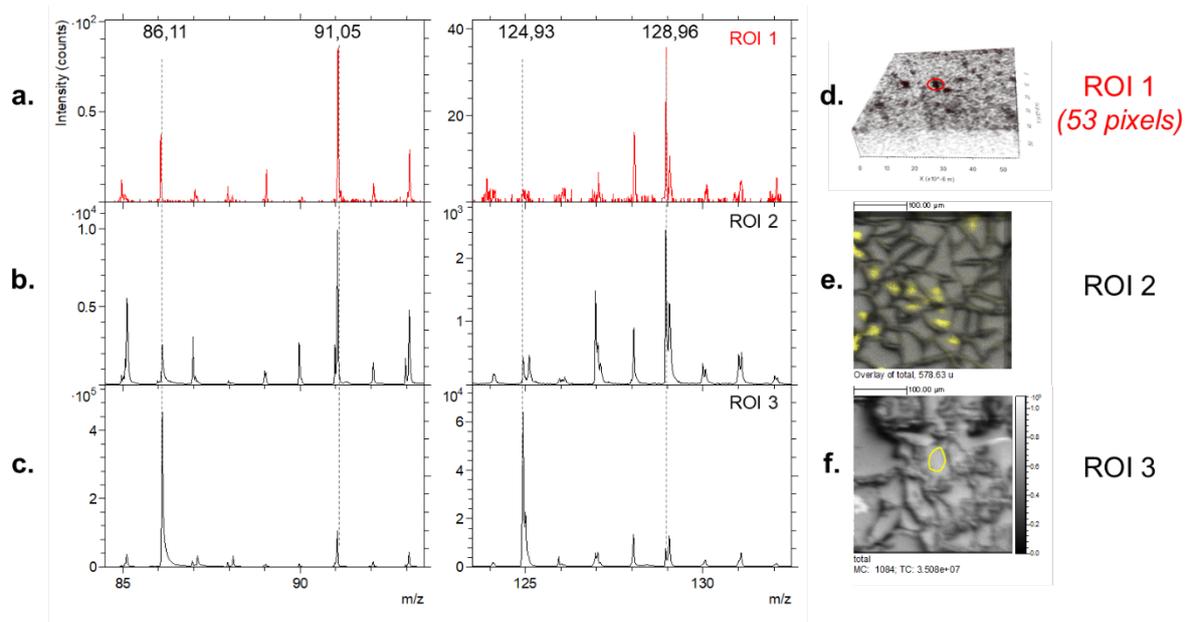


Figure 83 : Ions  $m/z$  86,11  $C_5H_{12}N^+$ ,  $m/z$  91,05  $C_7H_7^+$ ,  $m/z$  124,93  $Na_2PO_3^+$  et  $m/z$  128,96  $Na_2H_3SO_3^+$  sur (a) le spectre de masse reconstruit depuis la ROI 1 dessinée dans un globule de la couche verte de l'échantillon mb139 (d) ; (b) depuis la ROI 2 dessinée dans les grains riches en fragments de triglycérides (ion  $m/z$  578,63 en jaune superposé sur l'image ionique totale en gris) du jaune d'œuf (e) ; et (c) reconstruit depuis la ROI 3 sur un granule riche en phosphate du jaune d'œuf (en jaune) (f) Les trois ROIs ont des aires comparables.

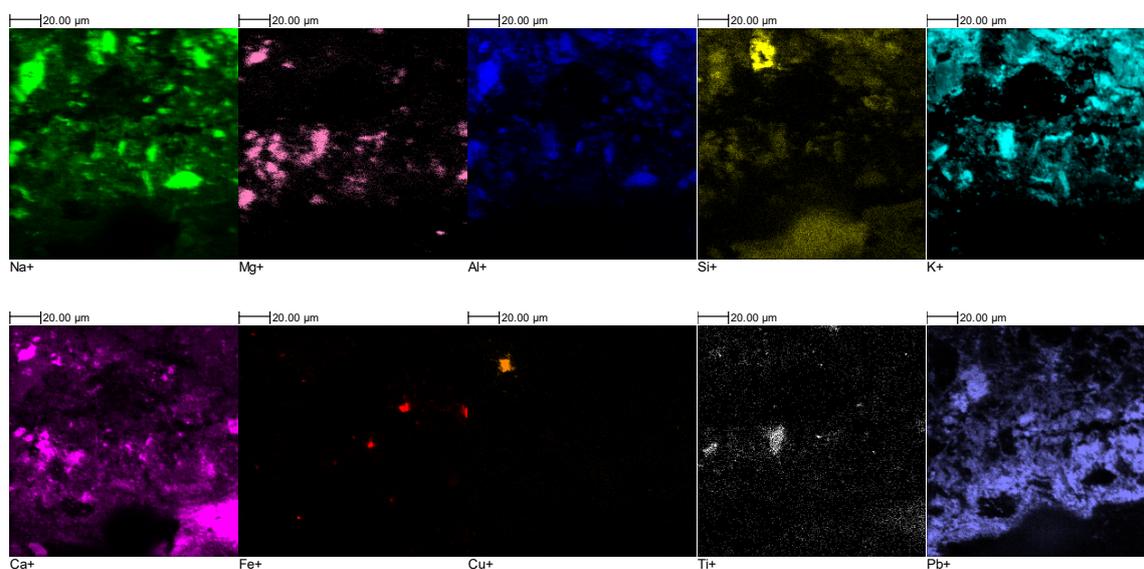
Cette observation prouve l'intérêt d'une décomposition spatiale des spectres de références d'un matériau inhomogène comme le jaune d'œuf, en particulier quand on sait qu'on va devoir le chercher en mélange dans une structure elle-même inhomogène (comme une couche de peinture), et après dégradation. En particulier, les pigments présents dont les ions caractéristiques dominant le spectre des couches (c) sont à base de plomb et de cuivre. Ils se sont avérés être associés à une détection et une distribution relative des fragments d'acides aminés modifiées dans le cadre d'analyses TOF-SIMS de coupes de peinture à l'œuf, notamment le vert-de-gris [13, p. 501]. Il faut ajouter à cela l'interférence des pigments au plomb, notamment du jaune de plomb et d'étain, sur la distribution relative des marqueurs d'huile suite à la formation de savons et à la ségrégation du plomb et de l'étain [15], [16]. Afin de mieux caractériser l'interférence combinée des pigments au cuivre, au plomb et à l'étain sur les spectres des liants, les films présentés en partie IV.2.3.a.iv et réalisés à base d'huile de lin, d'œuf et de ces pigments seuls ou en mélange ont été analysés. L'inhomogénéité de distribution des marqueurs de l'œuf est retrouvée dans les échantillons modèles. Une étude à plus long temps de séchage sur ces films est à prévoir.

### V.3.2.b.ii. Mélange bleu pour le ciel

La couleur bleue du ciel est donnée par deux couches distinctes, notées **(c1)** et **(c2)** de la profondeur vers la surface sur la Figure 82. La couche **(c1)** est composée d'un mélange principalement blanc avec quelques grains bleus anguleux de 5 à 15 micromètres. La couche **(c2)** est similaire mais avec un plus grand nombre de ces particules bleues de tailles généralement plus petite entre quelques gros grains très bleus longs de plus de 20 micromètres.

Les pigments identifiés dans les deux couches sont le blanc de plomb, et l'outremer naturel (lapis lazuli) d'après les spectres de masse extraits des diverses particules bleues et alentours et en s'appuyant sur la caractérisation des impuretés naturelles du lapis lazuli en partie II.5.4.b. Une particule isolée d'azurite est identifiée, à l'interface entre **(c1)** et **(c2)**. Les particules de lazurites sont reconnaissables par la détection des séries d'ions aluminosilicates, et quelques particules de pyrite  $\text{FeS}_2$  et de dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  ont notamment été identifiées. La Figure 84 présente les images ioniques de la surface de l'échantillon mb138 pour les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ti}^+$  et  $\text{Pb}^+$  en polarité positive.

La différence relative de taille des particules de lazurite et la présence d'impuretés dans la couche **(c1)** suggère que la qualité du pigment est différente entre les deux couches : un pigment plus gris a servi pour faire la base, tandis qu'un pigment de nuance bleue plus intense a été appliqué par-dessus, peut-être afin de rendre mieux l'effet transparent des nuages.



**Figure 84** : Images ioniques de la surface de l'échantillon mb138 pour les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ti}^+$  et  $\text{Pb}^+$  en polarité positive.

Dans les deux couches, des acides gras sont détectés. Les rapports P/S et O/S ont des valeurs variables selon les zones, surtout dans la couche **(c2)**, qui donne des valeurs moyennes respectivement de 3,8 et 1,5. Cette variabilité est liée à la présence d'une zone où les carbonates de plomb sont concentrés, ce qui influence la distribution et la détection relatives des acides gras. Des fragments d'acides aminés et des fragments de phospholipides sont également détectés, surtout dans la couche **(c2)** et aussi localement sous la forme de globules, comme pour

les couches vertes. Ces valeurs indiquent de l'huile de noix avec la présence d'œuf, comme s'il s'agissait d'un mélange de jaune d'œuf et d'huile.

**Table 56 : Détails des couches pigmentées (c) identifiées pour les trois prélèvements**

Echantillon	Herbe éclairée mb137	Herbe à l'ombre mb139	Ciel mb138	
Couche	(c) unique	(c) unique	(c1) inférieure	(c2) supérieure
Epaisseur	50 $\mu\text{m}$	35 $\mu\text{m}$	$\approx 100 \mu\text{m}$	$> 100 \mu\text{m}$
<i>P normalisée</i>	11,75 coups/ $\mu\text{m}^2$	15,31 coups/ $\mu\text{m}^2$	8,23 coups/ $\mu\text{m}^2$	*
<i>O normalisée</i>	2,91 coups/ $\mu\text{m}^2$	1,98 coups/ $\mu\text{m}^2$	3,29 coups/ $\mu\text{m}^2$	*
<i>S normalisée</i>	2,88 coups/ $\mu\text{m}^2$	4,72 coups/ $\mu\text{m}^2$	2,01 coups/ $\mu\text{m}^2$	*
P/S	4,08 $\pm$ 0,24	3,24 $\pm$ 0,19	4,09 $\pm$ 0,25	*
O/S	1,01 $\pm$ 0,06	0,42 $\pm$ 0,03	1,63 $\pm$ 0,10	*
Liant(s) identifiés	Huile (noix) + globules œuf	Huile (noix) + globules œuf	Huile (noix) + globules œuf	Jaune d'œuf (+ huile ?)
Pigment(s) identifiés	• Blanc de plomb • Jaune de Pb Sn • Malachite • Vert-de-gris	• Blanc de plomb • Jaune de Pb Sn • Malachite • Vert-de-gris	• Blanc de plomb • Lapis Lazuli	• Blanc de plomb • Lapis Lazuli

\* rapports très inhomogènes selon la zone, détails en partie V.3.2.b.ii.

### V.3.2.b.iii. Conclusion sur l'identification de *tempera grassa* ?

Les images ioniques des acides gras, des fragments d'acides aminés et des fragments de phospholipides qui sont caractéristiques des différents liants organiques, sont présentées en partie V.3.3.

Dans les trois prélèvements, la composition chimique des liants est très inhomogène. Les rapports d'intensité des acides gras et la présence de fragments de protéines, en tenant compte du fait que la valeur des rapports est susceptible d'être influencée localement par la présence de cuivre, de plomb et d'étain, indiquent un liant à base d'huile de noix mêlée à du jaune d'œuf. L'imagerie TOF-SIMS 3D a permis d'identifier des globules de diamètre inférieur à 10 micromètres, dont la composition serait celle d'une partie spécifique du jaune d'œuf. Ce dernier point est une illustration des capacités de l'imagerie TOF-SIMS en ce qui concerne l'étude des liants organiques dans les couches de peinture.

Une émulsion de jaune d'œuf dans de l'huile est un système instable, et en présence de pigments avec des affinités particulières pour les acides gras ou les acides aminés, on peut imaginer que le mélange va s'organiser lors du séchage. Les corrélations entre les valeurs de P/S et O/S, la détection des fragments d'acides aminés sous forme de globule et la nature du pigment détecté localement ont été étudiées, et sont à mettre en parallèle avec les données obtenues sur les autres coupes stratigraphiques étudiées lors de cette thèse, ainsi qu'avec celles obtenues sur les échantillons modèles. L'imagerie TOF-SIMS permet d'accéder à l'état final, après séchage, d'une telle couche inhomogène, et donc de mieux comprendre ce qu'a pu être le mélange initial qu'on qualifie de « *tempera grassa* », et comment il a pu se stabiliser.

### V.3.2.c. Couches de surface

Les couches notées **(d)** sur la Figure 82 sont particulièrement intéressantes car elles sont différentes entre les coupes mb137 et mb139, indiquant qu'elles peuvent correspondre à la construction de l'ombre dans le pré. Il faut préciser que les zones de prélèvements des coupes stratigraphiques sont des zones endommagées. Ainsi, il n'est pas exclu que les couches de surface contiennent des matériaux issus de restaurations ou de contaminations, et il convient donc rester très prudent dans les conclusions.

#### V.3.2.c.i. Cas de l'herbe à l'ombre, échantillon mb139

Ces couches sont fines d'environ 5  $\mu\text{m}$ , plus irrégulières que les autres couches et d'aspect marron foncé, mais la couche **(d)** de mb139 (dans l'ombre) se distingue sur les images ioniques car elle est elle-même composée de deux parties distinctes (Figure 85) : la partie supérieure **(d2)** étant plus riche en particules de terres (riches en ions à base de K, Na, Mg, Al et Si) que la partie inférieure **(d1)**. Dans les deux sous-couches, des ions caractéristiques de vert-de-gris et d'acétate de cuivre sont détectés. Ainsi, la couleur d'origine de la couche inférieure **(d1)** aurait été verte, tandis que la couche **(d2)** aurait été plus foncée grâce à l'addition de terre dans le mélange. Des fragments de phospholipides et d'acides aminés sont détectés dans les deux sous-couches. C'est une indication de la présence de jaune d'œuf dans le liant, qui est soutenue par les valeurs des rapports P/S et O/S indiqués en Table 57. Les pigments à base de cuivre, les particules de terres et le jaune d'œuf ont pu former des produits de dégradation et la couleur verte a viré au marron.

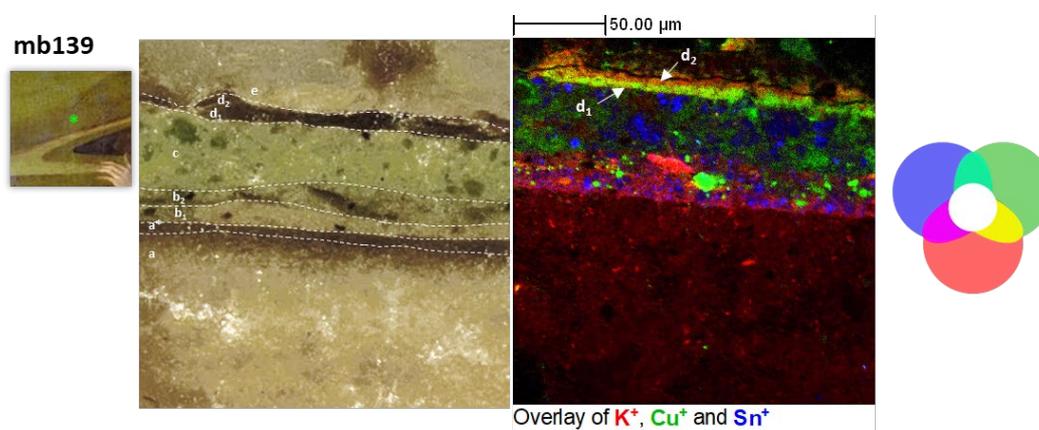


Figure 85 : Superposition trois couleurs entre les images ioniques sur la surface de l'échantillon mb139 des ions potassium (rouge), cuivre (vert) et étain (bleu), faisant ressortir la délimitation entre les couches d1 et d2.

Comme les intensités des marqueurs organiques sont relativement élevées par contraste avec les autres couches, on peut considérer que les couches **(d1)** et **(d2)** sont riches en matières organiques et contiennent peu de pigments. Ces couches translucides vertes très fines, la couche supérieure étant plus foncée, ont été appliquées avec précision au-dessus de la couche épaisse **(c)** pour moduler l'ombre, ce qui évoque des glacis successifs. Bien que l'application et les propriétés d'une couche de glacis à l'œuf sur une peinture riche en huile ne soient pas pratiques, ni traditionnellement recommandées, l'utilisation de glacis au jaune d'œuf a déjà été reporté dans l'œuvre de Bellini par Mancuso et Gallone [17]. Dans le cas de *La Transfiguration*,

l'apparence de la surface transparente de la peinture évoque toutefois plutôt une succession de glacis liés à l'huile.

De plus, d'après l'usage traditionnel du vert-de-gris, l'absence d'huile dans cette couche spécifique est surprenante car il apparaît plus terne dans le jaune d'œuf que dans l'huile [13, p. 511]. Le vert-de-gris est en effet également détecté dans la couche **(c)** en présence d'huile. A moins que le peintre ait volontairement voulu rendre ces couches superficielles moins brillantes, il est possible qu'une proportion d'huile soit présente dans le liant initial, mais qu'elle soit mal détectée en TOF-SIMS à cause de la différence des pigments présents. En effet, **(d1)** et **(d2)** sont les seules couches au-dessus du *gesso* qui ne contiennent pas de plomb, dont l'association avec une détection intense des acides gras a déjà été mentionnée. Une autre explication est une diminution relative des signaux issus des acides gras libres dans les couches supérieures des coupes stratigraphiques à cause de phénomènes de migration, comme reporté dans la littérature [14], et en cohérence avec les observations faites au fil de ce travail sur différentes coupes stratigraphiques d'origines et d'époques variées. Cela suggère que dans le cas des couches proches de la surface, les critères de reconnaissance des liants doivent être ajustés en fonction des modifications moléculaires liées à la proximité du mélange avec l'air. Les effets de facteurs environnementaux sur la composition des couches de surface des peintures ont récemment été étudiées par analyse TOF-SIMS dans le cas de l'œuf [18].

Néanmoins, on peut souligner les données particulières associées aux couches de surfaces des échantillons mb137 et mb139. Il y a une forte détection des ions caractéristiques organiques de l'œuf, un rapport O/S relativement plus élevé, mais des marqueurs distribués de façon homogène, sans microstructure telle que les globules observés dans les couches sous-jacentes **(c)** contenant de l'huile.

Il existe enfin une dernière couche superficielle notée **(e)** sur la Figure 82 et sans équivalent sur l'échantillon mb137. Elle est malheureusement infiltrée par la résine d'enrobage, ce qui explique sa forme irrégulière. Des oxalates de calcium sont détectés, ainsi que des acides gras avec un rapport P/S moyen de 2,26.

#### V.3.2.c.ii. Cas de l'herbe éclairée, échantillon mb137

La couche **(d)** de l'échantillon mb137 est riche en carbonates et oxalates de calcium et contient également de grandes particules de pigments terrestres. Du cuivre est détecté mais contrairement à l'échantillon mb139, aucun ion caractéristique du vert-de-gris n'est détecté ici. En revanche, des acides gras sont détectés, ainsi que des ions contenant du plomb. De plus, les valeurs des rapports P/S et O/S (Table 57) et la détection de fragments d'acides aminés, de fragments légers de phospholipides (mais pas du fragment lourd phosphocholine  $m/z$  184,07  $C_5H_{15}NO_4P^+$ ) et d'ions inorganiques détectés dans les références d'œuf indiquent ici aussi la présence de jaune d'œuf. Ces ions sont particulièrement détectés à l'interface avec la couche **(c)**. Il semble donc que la couche **(d)** de la zone d'herbe éclairée soit très proche de la couche **(d2)** observée dans la zone d'herbe à l'ombre. Le fait que cette couche soit directement à la frontière avec la résine d'enrobage, et donc était à l'air, peut expliquer les différences observées sur les spectres de masse de cette couche **(d)** en comparaison des couches **(d1)** et **(d2)** de l'échantillon mb139 qui sont protégées par la couche **(e)**.

L'épaisseur de cette couche est variable, quelques micromètres à certains endroits et environ 10 micromètres à d'autres. Son aspect fragmenté peut laisser penser qu'il s'agit d'une couche de surface utilisée pour marquer une brindille ou un brin d'herbe.

### V.3.2.c.iii. Conclusion sur les couches de surface

La Table 57 compare les observations faites par imagerie TOF-SIMS pour les couches de surface des échantillons mb137 et mb139. Comprendre ces zones des stratigraphies est important car il s'agit du travail final du peintre pour moduler l'effet recherché. Ce sont des couches très fines et leur position superficielle peut impliquer des modifications dans les espèces moléculaires utilisées pour caractériser les liants. Des discussions sont en cours pour préciser les conclusions en s'appuyant sur les connaissances en conservation.

**Table 57 : Détails des couches de surface (d) identifiées pour les deux prélèvements de l'herbe (la couche superficielle de l'échantillon mb138 n'a pas été analysée lors de ce travail).**

Echantillon	Herbe éclairée	Herbe à l'ombre	
	mb137	mb139	
Couche	(d) unique	(d1) inférieure	(d2) supérieure
Epaisseur	5 à 10 $\mu\text{m}$	$\approx 3 \mu\text{m}$	$\approx 3 \mu\text{m}$
<i>P</i> normalisée	4,71 coups/ $\mu\text{m}^2$	6,81 coups/ $\mu\text{m}^2$	6,41 coups/ $\mu\text{m}^2$
<i>O</i> normalisée	1,43 coups/ $\mu\text{m}^2$	1,44 coups/ $\mu\text{m}^2$	1,84 coups/ $\mu\text{m}^2$
<i>S</i> normalisée	1,31 coups/ $\mu\text{m}^2$	2,29 coups/ $\mu\text{m}^2$	2,38 coups/ $\mu\text{m}^2$
P/S	3,59 $\pm$ 0,22	2,97 $\pm$ 0,18	2,69 $\pm$ 0,16
O/S	1,09 $\pm$ 0,07	0,63 $\pm$ 0,04	0,77 $\pm$ 0,05
Liant(s) identifiés	Huile (noix), traces d'œuf	Jaune d'œuf	Jaune d'œuf
Pigment(s) identifiés	• Terre d'ombre • Terre de Sienne	• Vert-de-gris (dissout)	• Terre d'ombre • Terre de Sienne

### V.3.3 Conclusion de l'étude de *La Transfiguration* de Giovanni Bellini

La Figure 86 récapitule les différents liants identifiés dans les trois échantillons prélevés sur *La Transfiguration* de Bellini.

Les analyses TOF-SIMS ont permis de confirmer l'utilisation par le peintre de plusieurs liants au sein des couches, et selon les couches, en caractérisant chimiquement des structures micrométriques par imagerie. La possibilité de comparer des microéchantillons prélevés à trois endroits différents de la même toile renforce les conclusions, par comparaison avec l'étude des *Bacchantales d'Enfants*. Certaines couches sont identifiées comme à l'huile seule, d'autres à *tempera* à l'œuf et certaines, en particulier les couches pigmentées, sont réalisées avec un mélange d'huile et d'œuf. L'imagerie TOF-SIMS offre la possibilité de voir que c'est une petite quantité de jaune d'œuf qui a été ajouté à une peinture formulée à l'huile, et non l'inverse, ni que sa présence est le résultat de la superposition de deux couches distinctes qui auraient communiqué. Les cartographies moléculaires en haute résolution, et les profils en profondeur de la proche surface par imagerie 3D, permettent en effet de démontrer que ce dernier liant est bien employé comme un mélange (ou comme une émulsion) de jaune d'œuf dans de l'huile.

L'identification de couches de surface de glacis peint à la *tempera* dans les prélèvements issus de l'herbe est surprenante au-dessus de couches de peinture à l'huile, et n'est pas cohérent

avec l'aspect de la peinture. Il pourrait s'agir d'une technique pour appliquer des détails fins en surface de la peinture à l'huile, car les glacis à l'œuf vont sécher plus vite et garder un relief. Cela rejoint l'idée que la couche (d) de l'échantillon mb137 sert à dépeindre un brin végétal.

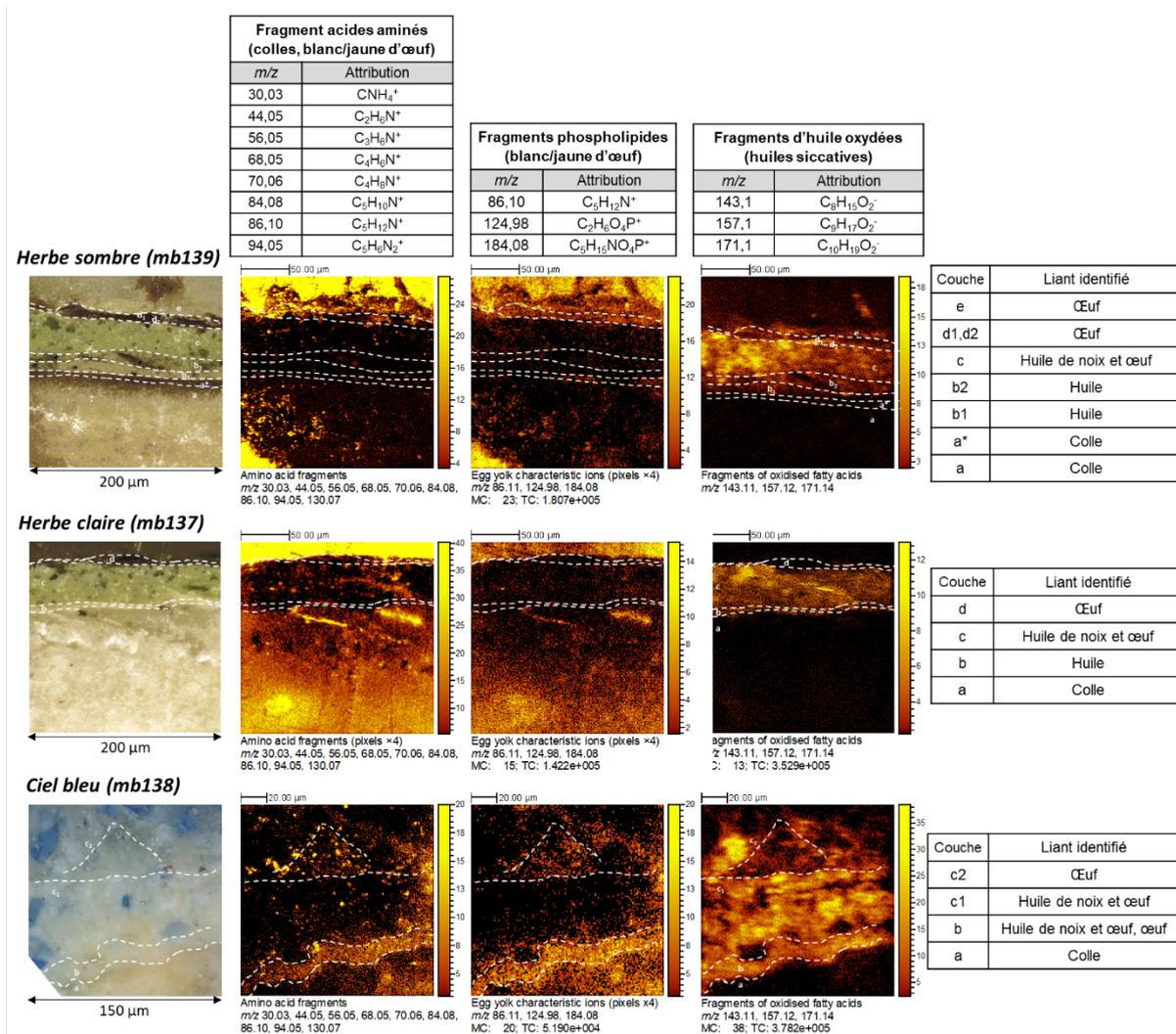


Figure 86 : Images au microscope optique et ioniques des échantillons mb139, mb138 et mb137 montrant la localisation des fragments d'acides aminés, de phospholipides et d'huile siccative oxydée. Chaque couche est indiquée par des pointillés blancs et les tables à droite résument le liant qui a été identifié localement. La résine d'enrobage apparait sur les images car beaucoup de fragments sont isobares en masse ou proches.

Cette étude montre la complexité de la pratique de Giovanni Bellini, à l'image de la technique italienne de la fin du 15<sup>ème</sup> siècle. On sait qu'il a intégré l'huile dans sa technique vers 1475-1476, et manipulait dans les années 1480 à la fois l'huile, la *tempera* et la technique mixte *tempera grassa*. Il n'aurait donc pas immédiatement abandonné la *tempera* pour l'huile et aurait plutôt essayé de jouer avec les propriétés de chacun des liants pour adapter les peintures à un usage particulier dans la construction de *La Transfiguration*. La *tempera grassa* va en effet avoir des propriétés intéressantes intermédiaires entre l'huile, lisse et souple, et la *tempera* pure pâteuse et au séchage rapide. Les propriétés optiques de la couche obtenue avec de la *tempera grassa* permettraient une peinture moins opaque que la *tempera*. La proportion de la surface de l'échantillon occupée par les globules de jaune d'œuf dans les couches (c) a été estimée à 6% par un rapport de pixels sur l'image ionique des ions détectés dans ces derniers. Cette recherche

de liant aux propriétés novatrices a continué dans les siècles suivants avec différents mélanges de matériaux (comme les huiles et les résines).

L'imagerie TOF-SIMS, avec ses performances sub-micrométriques et le profilage en profondeur des marqueurs moléculaires spécifiques de certaines fractions des liants, donne accès à une richesse d'informations localisées sur les mélanges complexes dans les couches de peinture. Cela donne des clés pour mieux comprendre l'histoire des pratiques artistiques, le vieillissement des peintures, en particulier les modifications dans les couches superficielles, et pour préciser les critères analytiques utilisés pour identifier les liants. En effet, la façon dont la localisation relative des différents liants identifiés dans les couches actuelles se rapporte au film de peinture initial est une question importante, notamment quand les conclusions sont en contradiction avec la manipulation traditionnelle des peintures. Ainsi, non seulement les données TOF-SIMS permettent d'accéder à la composition moléculaire localisée de chaque couche, mais aussi de mieux comprendre le devenir des matériaux après séchage à l'échelle micrométrique pour chercher à adapter les critères d'identifications en conséquence.

## V.4. Etude de l'*Ecce Homo* de Titien

### V.4.1 Contexte et questions analytiques

#### V.4.1.a. Présentation de l'œuvre



Figure 87 : *Ecce Homo*, Titien (1488 ou 1490 – 1576), 1547, Musée du Prado, Madrid, Espagne, 69 cm × 56 cm (© Musée du Prado)

Ce tableau a été réalisé vers 1547 par Tiziano Vecellion dit Titien (Pieve di Cadore, 1488-1490 – Venise, 1576), peintre majeur de l'école vénitienne du 16<sup>ème</sup> siècle. Il représente Jésus Christ couronné d'épines, les mains liées et vêtu d'un manteau rouge, sur un fond sombre. Le titre de l'œuvre, *Ecce Homo*, fait référence au mots latin prononcés par Ponce Pilate d'après la Bible quand il présente le condamné à la foule. C'est le seul travail de Titien connu réalisé sur ardoise, support nouvellement à la mode à Rome à cette période [19]. Le style de la représentation se démarque des codes habituels pour cette scène, notamment car Jésus n'apparaît pas de face, et par le travail des ombres qui donne un aspect imposant à la composition, accentuée par l'expression de son visage.

L'œuvre est conservée au Musée du Prado, à Madrid, depuis 1821, au sein de la collection royale. L'histoire du tableau est singulière car elle a été offerte par le peintre lui-même au roi Carlos V (Charles Quint) en 1548, et le tableau est resté en Espagne depuis. De plus, il est supposé que Titien aurait commencé le travail à Rome, avant de voyager vers Venise où il l'aurait terminé.

#### V.4.1.b. Accéder à la technique de Titien

Plusieurs échantillons ont été prélevés, enrobés en résine, et fournis par le musée. Deux d'entre eux ont été analysés par imagerie TOF-SIMS et sont présentés dans cette partie (Figure 88). Le premier, noté **TIAL2** a été prélevé au niveau de la goutte de sang coulant sur la clavicle droite, et le second, noté **TIAL4**, dans les ombres des plis du manteau rouge.

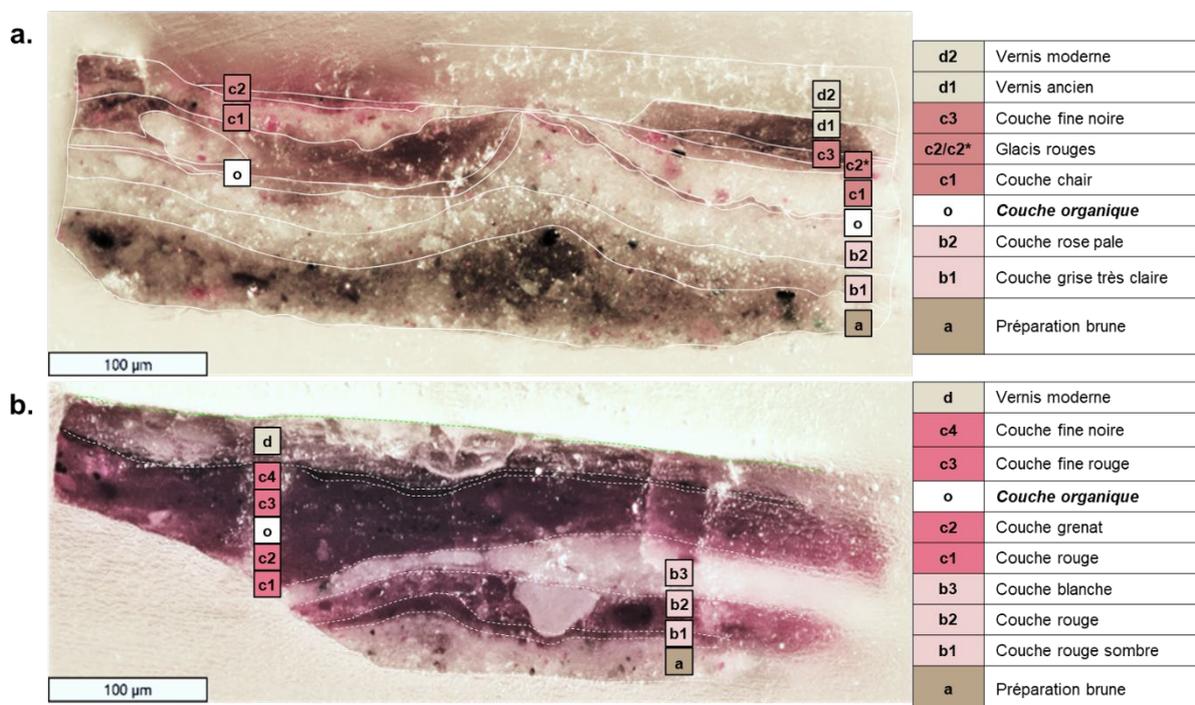


Figure 88 : Images au microscope optique des échantillons (a) TIAL2 et (b) TIAL4 et description des couches avec numérotation.

Le premier objectif de cette étude est de caractériser les liants des différentes couches en utilisant les capacités d'imagerie en haute résolution de l'instrument. On peut voir que les coupes stratigraphiques contiennent chacune une dizaine de couches d'épaisseurs comprises entre quelques dizaines de micromètres et moins de dix micromètres. Certaines ont des formes particulières, en particulier dans l'échantillon **TIAL2** dans lequel les couches forment une vague dès la préparation. Comme pour *La Transfiguration*, les deux échantillons sont issus de la même œuvre, ce qui permet de renforcer les conclusions sur le lien entre les stratigraphies et le rendu.

L'une des couches en particulier est très fine, de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ , et d'apparence organique (notée **(o)** à la fois sur **TIAL2** et **TIAL4**). La caractériser par imagerie TOF-SIMS est une façon de mieux comprendre son origine et son rôle dans la stratigraphie. Une hypothèse est qu'il s'agit de résidus d'un vernis protecteur appliqué par le peintre au moment de son voyage vers Venise. Si tel est le cas, une caractérisation des pigments en-dessous et au-dessus de cette couche sera réalisée pour voir si un lien peut être établi entre la composition et l'origine géographique du pigment.

Les pigments sont en effet également d'intérêt dans cette étude. Tout d'abord, la composition des couches de préparation est particulière dans ce tableau. On peut voir qu'en comparaison des œuvres précédemment analysées, cette couche n'est pas blanche et unie, mais

grise et pleine de grains de pigments de couleurs variées. Ensuite, les deux prélèvements ont été réalisés dans des zones rouges mais les nuances sont différentes. La goutte de sang est d'un rouge brillant tandis que le manteau apparaît plus clair. Bien que les couleurs soient difficilement comparables sous le microscope, les stratigraphies présentées en Figure 88 n'ont pas la même allure. Pour la goutte de sang (**TIAL2**), le rouge est donné par les couches de surface : la couche (**c1**) contenant quelques grains d'un pigment rouge vif, recouverte d'une fine couche en surface, complètement rouge (**c2**), ou brune (**c2\***). Les couches sous-jacentes sont celles construisant la carnation de la peau et les ombres sur cette dernière. Pour l'échantillon prélevé dans le manteau (**TIAL4**) au contraire, le rouge est donné par une succession de couches complètement rouges sombre ((**c1**) à (**c4**)). Leur apparence suggère un pigment laqué.

#### *V.4.1.c. Analyses effectuées, nouveaux développements instrumentaux*

Les deux échantillons ont été analysés une première fois il y a trois ans par Sebastiaan Van Nuffel, et par imagerie en double faisceau, ce qui a permis de cerner les problématiques analytiques relatives au TOF-SIMS et d'obtenir des données sur les pigments.

Des analyses par imagerie standard ont été ensuite réalisées en mode BA+DE sur des petites zones de 200  $\mu\text{m}$   $\times$  200  $\mu\text{m}$  avec des paramètres optimisés, comme décrit au Chapitre III, ce qui a permis d'accéder à la composition organique de chaque couche depuis l'ardoise jusqu'au vernis sans risquer une perte sélective de certaines populations d'ions secondaires, en particulier dans les fines couches organiques d'intérêt.

Enfin, des analyses ont été réalisées sur la nouvelle génération d'instrument du constructeur IONTOF. Le M6 offre une résolution en masse permettant en particulier de mieux distinguer les ions portant un azote, comme les fragments d'acides aminés, et une résolution spatiale augmentée, ainsi que la possibilité de faire de la spectrométrie de masse tandem TOF-MS/MS. Le M6 Hybrid SIMS (équipé d'un analyseur Orbitrap) d'autre part permet d'atteindre une résolution en masse au-delà de 200 000. Ces performances dépassent de beaucoup les limites du TOF-SIMS IV, lesquelles peuvent empêcher de conclure avec certitude sur la nature de certains ions caractéristiques clés pour identifier des composés précis, en particulier l'œuf et les colorants rouges. Plus généralement, les prudences nécessaires évoquées dans les chapitres précédents liées aux incertitudes concernant l'identification des liants pourraient ne plus être utiles. Cette étape montre ce qu'apportent les nouveaux développements instrumentaux en permettant de pousser bien plus loin la compréhension des échantillons du patrimoine, en particulier en ce qui concerne les mélanges organiques vieilliss.

### **V.4.2 Interprétation des résultats**

#### *V.4.2.a. Support et couche brune d'apprêt*

La couche de préparation (notée (**a**)) est la même dans les deux échantillons, on peut donc supposer qu'elle a été appliquée sur l'ensemble de la pierre. Le mélange est brun et contient de nombreux pigments, identifiés par comparaison entre le spectre d'une ROI et un spectre de référence. On peut lister le noir d'os ou d'ivoire, le carbonate de plomb (hydrocérusite), l'oxyde de plomb (possiblement du minium, uniquement dans TIAL4), le carbonate de calcium (Bianco San Giovanni), quelques particules de gypse ou d'anhydrite (indifférenciées en TOF-SIMS), de

l'azurite, du vert-de-gris, une terre, des traces de laque rouge, et quelques grains de vermillon. Il est intéressant de noter que ce dernier est ici bien détecté si on dessine une ROI sur les grains, mais uniquement en polarité négative, alors que strictement aucun ion caractéristique n'est détecté en polarité positive.

Etonnamment, cette couche de préparation (**a**) contient un liant protéique identifié comme du jaune d'œuf, avec des zones de 5 à 20 µm de diamètre riche en savons de plomb et en huile (de noix, d'après la valeur des rapports d'intensité d'acides gras). On détecte également dans la couche les ions caractéristiques formés par le mélange entre le jaune d'œuf et le vert-de-gris. Une telle préparation, épaisse et riche en pigments liés par ce qui semble être une émulsion d'huile dans de l'œuf, joue un rôle important car elle fixe la composition sur le support. Un morceau d'ardoise a en effet été trouvé attaché sous la couche (**a**) de l'échantillon **TIAL2** et aucune couche n'a été identifiée entre l'ardoise et la préparation. Le liant utilisé a donc été pensé dans ce but. C'est cohérent avec le chapitre traitant de la peinture à l'huile sur pierre dans les écrits de Giorgio Vasari [20, p. 238], qui stipule qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une couche de préparation à la colle sur la pierre, bien qu'il parle d'un apprêt à l'huile.

A partir de la première couche au-dessus de l'apprêt brun (**a**), les deux échantillons diffèrent. Les couches sont donc décrites par échantillon dans les paragraphes ci-dessous, en distinguant ce qu'on qualifiera de « stratigraphie initiale » (sous la couche organique (**o**) suspectée d'être un vernis temporaire) et la « stratigraphie finale » (après la couche organique (**o**), donc possiblement réalisée à Venise).

#### *V.4.2.b. Stratigraphie initiale sous la carnation et la goutte de sang (TIAL2)*

Les couches numérotées (**b1**) et (**b2**) sont respectivement grise et rose pale, (**b1**) étant plus fine. Les pigments identifiés sont le blanc de plomb et le carbonate de calcium, avec des traces de vermillon et de laque rouge (ici identifiée par le mordant). Le liant est identifié comme de l'huile de noix avec des traces de jaune d'œuf colocalisées avec la détection de cuivre.

La couche rose (**b2**) a une forme particulière, avec un relief prononcé au centre de l'échantillon. Ce relief ne se répercute cependant pas sur la surface de l'échantillon qui est plane. Les pigments identifiés sont les mêmes que dans la couche grise (**b1**), avec une concentration plus importante en pigments rouges. Le liant est également identifié comme de l'huile de noix, encore avec des petites régions riches en protéines. Ces deux couches sont donc très similaires, différant seulement en teinte et en planéité.

#### *V.4.2.c. Stratigraphie initiale sous le manteau (TIAL4)*

Les couches numérotées (**b1**), (**b2**) et (**b3**) forment la base blanche/rose sur laquelle les couches rouges suivantes ont été appliquées.

La couche (**b1**), rouge foncée et plus fine (environ 10 µm), est liée au jaune d'œuf et contient une laque rouge. Des grains de vermillon sont également détectés, situés sur l'interface avec la couche brune (**a**), qui n'est pas plane.

La couche (**b2**) au-dessus est également rouge mais plus pale et son épaisseur varie entre 20 et 40 micromètres. Une laque rouge et du vermillon sont également détectés, avec en plus

du blanc de plomb et du carbonate de calcium. Le liant est identifié comme de l'huile de noix, ici aussi avec des petites régions riches en protéines, avec des pics caractéristiques de jaune d'œuf. La couche (**b2**) est donc semblable à la couche (**b2**) de **TIAL2**, avec plus de pigment rouge. Un gros grain blanc la traverse. Ce grain est riche en carbonate de plomb, en acides gras, et en savons de plomb. Son origine est incertaine. Il peut s'agir d'un grain de pigment, bien qu'il soit particulièrement gros, ou d'un amas de savons de plomb, bien que peu de déformation ne soit observé dans les couches alentours.

Enfin, la couche (**b3**) est une couche épaisse d'environ 20 à 40 micromètres, de couleur blanche et d'interfaces à l'aspect irrégulier. On distingue des longs grains blancs enrobés d'un mélange rouge, qui provient probablement des couches alentours (**b2**) et (**c1**). Ces grains blancs sont des carbonates de plomb, avec une détection plus importante de chlorures et sulfates de plomb par comparaison avec les autres couches. C'est aussi dans cette couche (**b3**) que les acides gras sont détectés le plus intensément, ce qui est cohérent avec une proportion plus importante de plomb dans le mélange. Le liant est identifié comme de l'huile de noix. Cela rend la couche 4 plus transparente, permettant de faire ressortir l'effet des sous-couches rouges. Il est intéressant de noter que la distribution des différents marqueurs des huiles polymérisées est très inhomogène, avec en particulier une différence entre les couches (**b2**) et (**b3**). Cela peut être la conséquence de l'action siccative du blanc de plomb.

Les couches suivantes, numérotées (**c1**) et (**c2**), sont d'aspect similaire à la couche (**b1**), rouge sombre et homogène. Le liant identifié est le jaune d'œuf seul. La couche (**c1**) contient quelques particules de blanc de plomb, possiblement une contamination de la couche (**b3**), mais autrement le pigment identifié est une laque rouge, avec quelques particules de terres riches en oxydes de fer.

La couche (**c2**) au-dessus est semblable à la couche (**c1**) mais contient en plus des particules anguleuses de 5 à 10 micromètres qui ont un spectre de masse distinctif qui présente les ions caractéristiques de l'outremer naturel. Ce dernier confère à la couche une nuance plus violette.

Du cuivre est détecté de façon diffuse dans ces deux couches (**c1**) et (**c2**), sans que cela ne soit lié à la présence des ions caractéristiques du pigment vert-de-gris. Il peut s'agir d'un ajout dans le liant, par exemple de sulfate de cuivre et de fer (respectivement vitriol bleu et vert), pour éviter qu'il ne moisisse. Des ions du type  $CN_xCu_y^-$  sont également identifiés dans des zones rondes de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre.

D'après les données TOF-SIMS, la construction de la peinture sous le manteau présente des couches avec des liants variés, contrairement à ce qui était attendu. Dans **TIAL2**, deux couches au blanc de plomb liées à l'huile de noix se trouvent directement au-dessus de la préparation (**a**), alors que dans l'échantillon **TIAL4**, une couche de laque rouge liée au jaune d'œuf et une autre couche rouge liée à l'huile de noix se trouvent entre la préparation (**a**) et une couche de blanc de plomb à l'huile de noix (**b3**). Dans **TIAL4**, des couches très fines liées au jaune d'œuf sont ensuite appliquées par-dessus cette préparation à l'huile, ce qui va à l'encontre de la règle traditionnelle « gras sur maigre ». Pourquoi Titien aurait-il choisi ce liant pour appliquer des couches à la laque est une question à résoudre. L'identification du jaune d'œuf repose sur la détection de fragments d'acides aminés combinés avec l'absence relative de détection des

acides gras (Figure 89 et Figure 90), et supportée par les rapports P/S et O/S et la présence de minéraux présents dans le jaune d'œuf. L'hypothèse que la présence de laque, particulièrement du mordant, peut influencer la détection de l'huile a été évaluée en comparant les spectres de masse d'un film d'huile seule et un film de la même huile broyée avec de l'alun ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Les acides gras étaient bien détectés dans les deux cas. Toutefois ces films n'avaient que quelques semaines d'âge, et il serait donc souhaitable de les analyser de nouveau après quelques mois, voire quelques années. La possibilité que les composés azotés détectés puissent être issus de l'ammoniaque ajoutée lors de la précipitation du pigment sur l'alun est également une piste à explorer.

La Figure 89 et la Figure 90 montrent la superposition des images ioniques de l'ion palmitate avec le fragment général  $\text{CNO}^-$  des protéines en polarité négative pour les deux échantillons. On constate que la couche (b2) de TIAL2 et les couches (b2) et (b3) de TIAL4 se distinguent des autres par leur contenance en acides gras. Il est ici important de noter que, bien que la couche (b3) de TIAL4 soit la seule contenant uniquement un pigment au plomb et aussi celle où les acides gras sont détectés avec le plus d'intensité, l'ion  $\text{Pb}^+$  est détecté dans toutes les couches de TIAL2 et dans les couches (a) à (c1) dans l'échantillon TIAL4, donc y compris dans les zones où quasiment aucun acide gras n'est détecté. Cette répartition des marqueurs des liants n'est donc pas la conséquence de la présence ou de l'absence de plomb dans le mélange.

#### V.4.2.d. *Caractérisation de la couche organique intermédiaire*

La fine couche est à la fois présente sur les deux échantillons, notée (o) dans TIAL2 ou TIAL4. Elle apparaît par-dessus 6 couches dans TIAL4 contre 3 couches seulement dans TIAL2. Cela suggère qu'au moment d'appliquer cette couche organique (o), le rouge du manteau était déjà posé. La possibilité de comparer deux échantillons pour identifier la composition de la couche (o) est une chance, car elle représente une surface de l'ordre de seulement 1% de l'image totale, donc les spectres reconstruits depuis les ROI sont très peu intenses et avec de faibles rapports signal sur bruit. Elle est d'aspect discontinu par endroits, et épaisse et mal définie à d'autres (notamment sur la partie gauche de TIAL2, où elle est polluée par du PDMS, donc inexploitable). Une résolution spatiale sub-micrométrique est donc indispensable pour tracer des ROIs parmi les pixels avec une contribution minimale de l'information chimique issue des couches alentours, et la couche est de l'ordre de seulement 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en moyenne.

Son identification est plus facile dans l'échantillon TIAL2 car elle est située entre deux couches à l'huile, tandis que dans l'échantillon TIAL4, elle est au milieu d'une succession de fines couches de laque liées à l'œuf. L'imagerie en double faisceau a permis la distinction entre les couches fines (c1) à (c4) grâce à l'effet de pulvérisation, mais avec un risque accru de perdre certaines populations d'ions secondaires formés dans des conditions moins favorables. C'est dans cette situation que les performances de l'instrument M6 ont permis d'accéder à une image assez résolue pour pouvoir situer la couche (o) sans ambiguïté (Figure 90), et d'en extraire le spectre local. Les spectres de masse obtenus présentent une détection d'ions sulfates et phosphates de sodium et de potassium dans les deux échantillons, qui sont des minéraux retrouvés dans l'œuf. Des protéines sont identifiées, mais aucun marqueur d'acide gras, ni des

phospholipides du jaune d'œuf. Cela suggère du blanc d'œuf, matériau dont l'usage efficace comme vernis temporaire a été reporté dans les écrits anciens et dans la littérature moderne, comme décrit en partie II.4.3.a. Ces résultats soutiennent l'hypothèse d'un vernis temporaire appliqué par le peintre pour protéger l'état de sa peinture inachevée, et l'empêcher de trop sécher pendant son voyage de Rome à Venise. Cette couche a ensuite vraisemblablement été retirée, c'est pourquoi il n'en reste que quelques résidus, surtout dans les cavités de la surface originale et dans les fissures.

C'est aussi dans cette couche (**o**) qu'ont été détectés des polluants intrigants, au travers d'ions attribuables à des benzosulfonates, également détectés dans le blanc d'œuf moderne et dont l'origine est discutée en partie II.4.3.e. Un autre fait intéressant est l'infiltration de PDMS depuis le vernis de surface par des craquelures. Ce polluant commun n'est pas issu de la composition du vernis moderne (communication du laboratoire du musée du Prado) ni de la résine d'enrobage où il n'est pas détecté, et reste localisé au niveau des craquelures, même après nettoyage à l'argon. Cela suggère que ce composé est effectivement présent en profondeur de la coupe stratigraphique. Une observation similaire a été faite par imagerie TOF-SIMS sur un échantillon du triptyque *Le Martyre de sainte Julie* peint en 1497 par Jérôme Bosch, et les auteurs ont fait l'hypothèse d'une pénétration de matériau de protection pour le support [21]. Une hypothèse est que le vernis s'est infiltré par les craquelures, y compris le vernis au blanc d'œuf de l'époque car la craquelure atteint la couche (**a**) dans l'échantillon **TIAL4**, ce qui a créé des canaux de diffusion chimique pour les polluants depuis la surface de la peinture.

L'analyse par imagerie TOF-SIMS a donc permis d'isoler la composition d'une couche fine organique de quelques micromètres, discontinue, et intercalée entre des couches également organiques avec des marqueurs similaires. Ce résultat montre la précision des informations qui peuvent être extraites des images ioniques avec cette technique d'imagerie, et à plus forte mesure avec les instruments à haute résolution en masse les plus récemment développés.

#### *V.4.2.e. Stratigraphie finale pour la goutte de sang (TIAL2)*

Les côtés gauche et droit de l'échantillon **TIAL2** sont séparés par un relief, au-dessus de la couche (**b2**), elle-même au-dessus d'une bosse dans la couche (**a**). La dissemblance se retrouve dans la construction, car au-dessus de la couche (**c1**), la stratigraphie est différente. La couche (**c1**) est similaire des deux côtés.

Du côté gauche, il existe une région épaisse de composition proche de celle de la couche (**o**), mais avec des polluants (comme le PDMS, visiblement infiltré par les fissures de la couche de vernis (**d1**)). La couche (**c1**) est rose, elle représente la carnation, comme l'indique le mélange de pigment (vermillon, laque rouge, terres rouge et d'ombre, et carbonate de plomb). Au-dessus se trouve la couche (**c2**), un glacis fin rouge où seul du vermillon et de l'œuf sont détectés, avec quelques grains de laque rouge.

Du côté droit : la couche (**o**) est fine et discontinue, sous la couche (**c1**). Celle-ci est recouverte d'une couche brun-rouge, notée (**c2\***), contenant blanc de plomb, du vermillon et de la laque rouge liés dans l'œuf ; elle-même recouverte de la couche (**c3**), une fine couche sombre contenant noir d'os/ivoire et pas de plomb, également avec détection d'œuf. L'œuf seul est détecté dans les couches (**c2**), (**c2\***) et (**c3**). Bien qu'elles soient recouvertes de couches de

verniss (ancien et moderne), ce sont les couches de surface, donc le phénomène mentionné en partie V.3.2.c d'appauvrissement du signal des acides gras détecté en surface des coupes stratigraphiques doit aussi être considérée. Les couches de glacis (**c2**) et (**c3**) sont également les seules où le plomb est absent. Aucune preuve de l'absence de blanc d'œuf n'a été trouvée lorsque le jaune d'œuf est détecté dans cet échantillon. C'est pourquoi la mention "œuf" a été utilisée, pour désigner le jaune d'œuf seul ou l'œuf entier. Les verniss sont peut-être sous la résine d'enrobage à gauche, et ne sont pas atteints par l'analyse. L'analyse des verniss a permis d'identifier la résine utilisée (dammar) et l'absence d'huile dans le verniss. Il ne s'agit donc pas d'un verniss gras.

La couche (**c1**) a un liant au comportement différent du reste de l'échantillon, car elle est inhomogène et son signal est modifié lors de la pulvérisation par l'argon (disparition relative du signal des acides gras avec conservation du signal des protéines). Ceci a été compris comme un indicateur d'un mélange de jaune d'œuf et d'huile, comme expliqué en partie III.5.2.c. Il peut s'agir de *tempera grassa*, ou de mélange des couches car elles ont été appliquées avant que la première ne sèche (« wet-in-wet »). Des savons de plombs sont également détectés dans cette couche.

L'usage de fines couches de glacis pour faire les ombres sur la peau (glacis noir, (**c3**)) et le sang de la goutte (glacis rouge, (**c2**)) correspond aux dernières étapes du travail du peintre. Le vermillon est particulièrement bien détecté dans cet échantillon, sous la forme de grains de 5 à 10 µm de diamètre. Sa présence dans la goutte de sang n'est pas surprenante, car ce pigment est écarlate, vif et opaque.

La composition du pigment contenant du plomb est différente pour les couches (**a**), (**b1**), (**b2**) par rapport aux couches (**c1**) et (**c2\***). Les deux dernières contiennent plus de chlore. Les chlorures de plomb sont détectés avec les oxydes de plomb, principalement dans les couches situées au-dessus de la couche (**o**). Il existe également une corrélation avec les zones contenant des savons au plomb et des sulfates de plomb. Les particules de carbonate de plomb sont surtout détectées dans les couches situées sous la couche (**o**). L'ion  $\text{PbOK}^+$  semble être associé avec la présence de jaune d'œuf. La présence de chlorures de plomb peut être une preuve de l'utilisation d'une autre qualité ou origine de blanc de plomb, ou le témoin d'une dégradation par pénétration graduelle de chlore par la surface depuis un environnement riche en ce dernier [21].

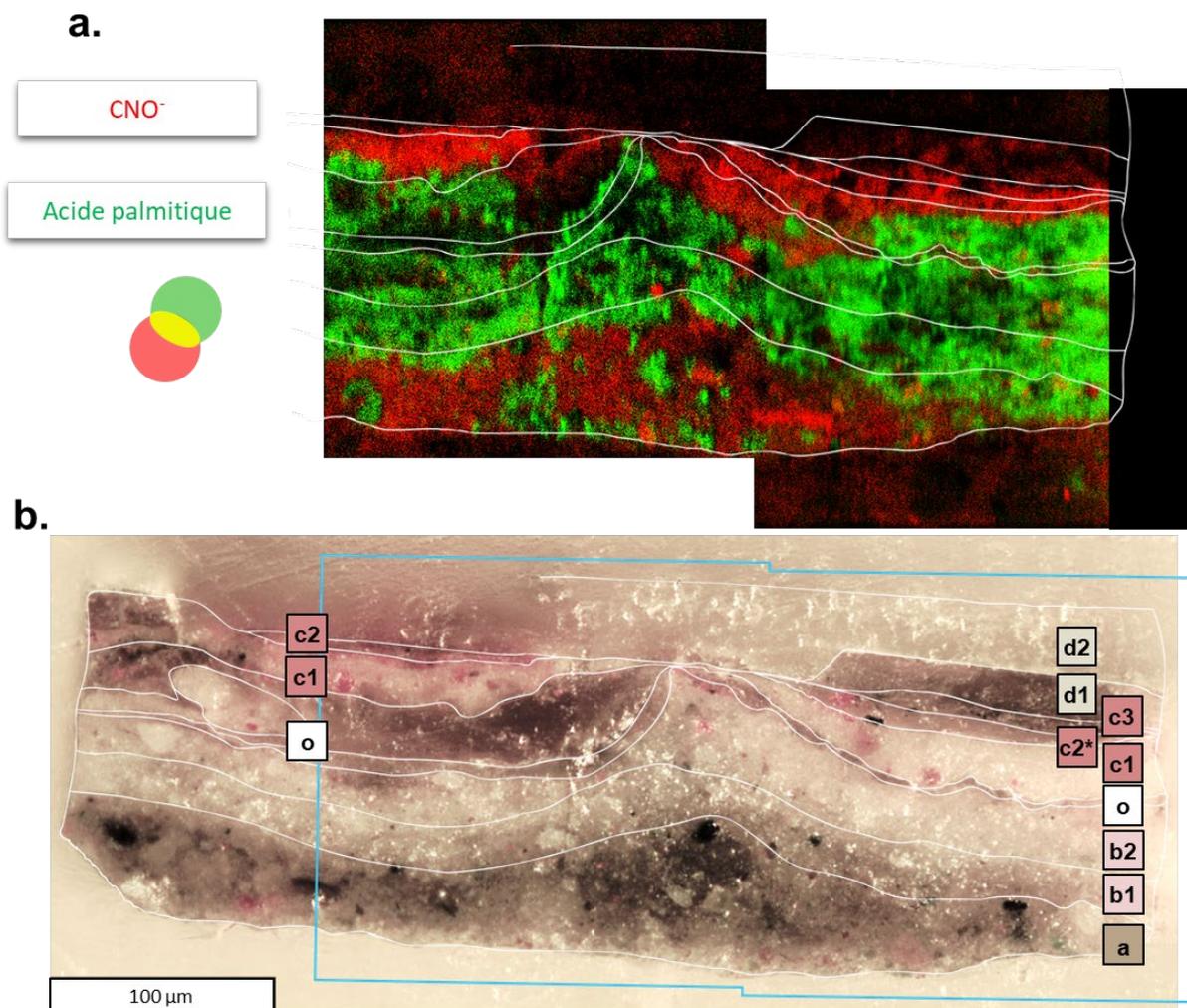


Figure 89 : (a) Images ioniques superposées de l'ion  $\text{CNO}^-$   $m/z$  42,00 caractéristique des protéines (en rouge) et de l'ion palmitate  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$   $m/z$  255,2 caractéristique des acides gras (en vert), sur la zone analysée en surface de l'échantillon TIAL2 représentée en (b). Les couches identifiées sont indiquées par des pointillés blanc et notées de (a) à (d). Images acquises sur le TOF-SIMS IV du LAMS.

#### V.4.2.f. Stratigraphie finale pour le manteau (TIAL4)

Au-dessus de la couche (o) se trouvent deux fines couches, épaisses d'environ 10 µm, et recouvertes de plusieurs vernis, anciens puis moderne.

La première, numérotée (c3), est une couche de laque rouge liée à l'œuf, de nouveau en présence de cuivre dissout sans lien avec des particules de pigment. Elle est recouverte d'une fine couche sombre de noir d'os ou d'ivoire, liée à l'œuf et sans plomb. Cette dernière, numéroté (c4), est très semblable à la couche (c3) de TIAL2, et ces deux couches font probablement partie de la structure originale de la peinture.

L'ensemble est recouvert d'une couche marron épaisse de plus de 50 µm composée de différents vernis, numérotée (d). La partie la plus profonde est identifiée comme un vernis dammar, sans huile, comme pour l'échantillon prélevé dans la goutte de sang. Des sulfates de sodium et de potassium sont détectés dans des grains localisés de quelques 5 micromètres, ce qui peut avoir pour origine une impureté déposée sur le vernis ancien. Enfin, un vernis moderne recouvre le tout.

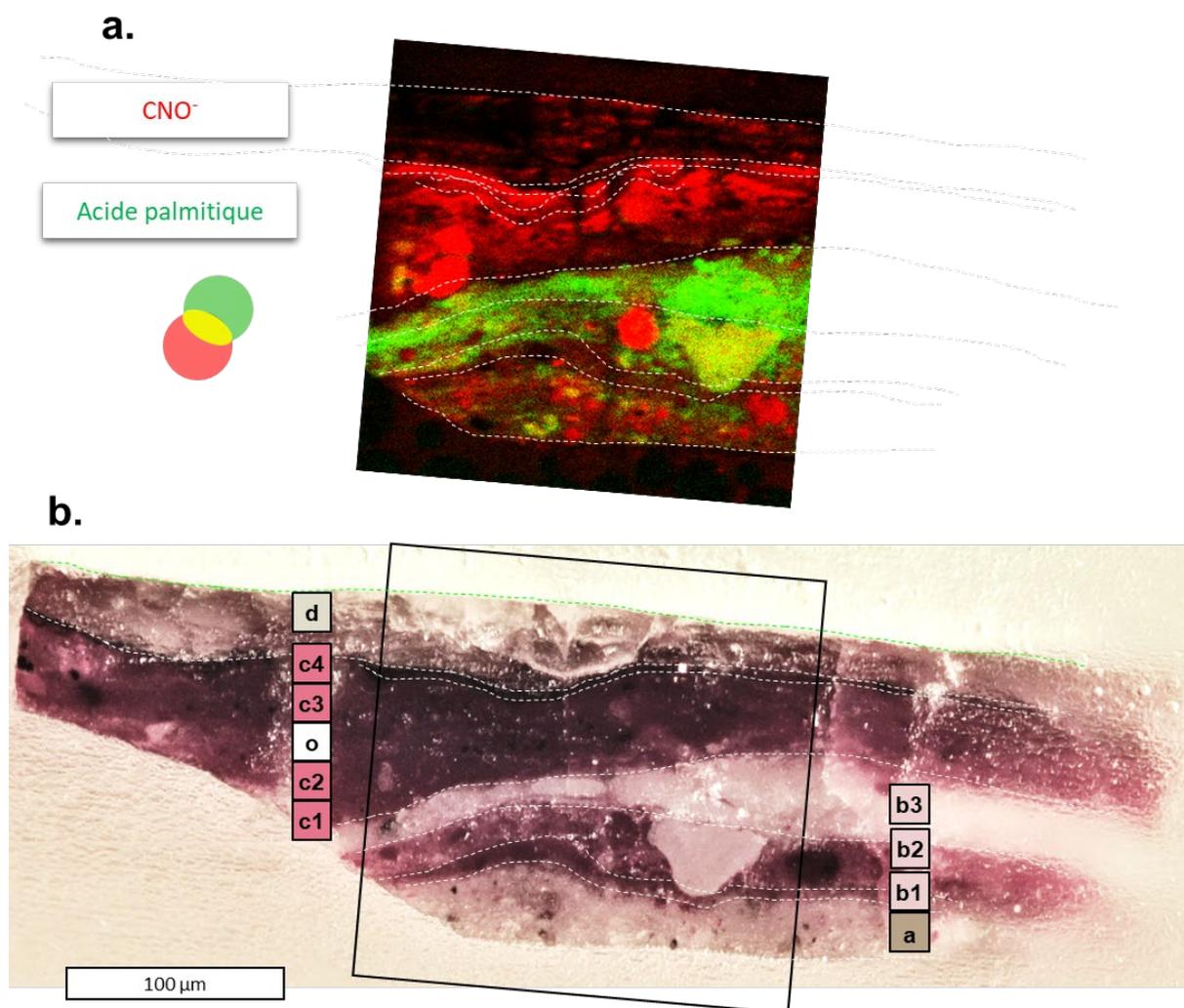


Figure 90 : (a) Images ioniques superposées de l'ion  $\text{CNO}^-$   $m/z$  42,00 caractéristique des protéines (en rouge) et de l'ion palmitate  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$   $m/z$  255,2 caractéristique des acides gras (en vert), sur la zone analysée en surface de l'échantillon TIAL4 représentée en (b). Les couches identifiées sont indiquées par des pointillés blanc et notées de (a) à (d). Images acquises sur le M6 (IONTOF GmbH, Münster).

#### V.4.2.g. Apport du M6 et M6 Hybrid SIMS (Orbitrap)

##### V.4.2.g.i. Une plus grande certitude sur l'identification des liants

L'imagerie TOF-SIMS a permis d'identifier les molécules associées aux liants dans chaque couche des échantillons TI-AL 2 et TI-AL 4, comme pour les parties V.2 et V.3. Les informations analytiques obtenues sont surprenantes pour deux raisons. Premièrement, on ne s'attendait pas à trouver d'œuf dans ces peintures, et deuxièmement, l'utilisation d'œuf au-dessus d'une préparation à base d'huile est contraire aux règles basiques de manipulation de la peinture. Il semblait donc important d'essayer de chercher à renforcer la conclusion en utilisant des instruments plus performants que le TOF-SIMS IV comme les M6 et M6 Hybrid SIMS. Cependant seules des analyses en mode négatif on pour l'instant pu être effectuées avec l'instrument M6 Hybrid SIMS, par manque de disponibilité de l'appareil utilisé chez le constructeur à Münster pour les démonstrations. Celles-ci ont pu néanmoins répondre à quelques questions, dont les résultats sont présentés ici.

### V.4.2.g.ii. Identification de la laque rouge

Les premières analyses sur le TOF-SIMS IV en mode BA+DE ont permis d'identifier la présence de laque surtout par le biais du mordant inorganique. La détection du colorant a été possible en dessinant une ROI sur un grain de grand diamètre, mais le spectre obtenu était très bruité et le pic caractéristique de la molécule colorante très mal résolu.

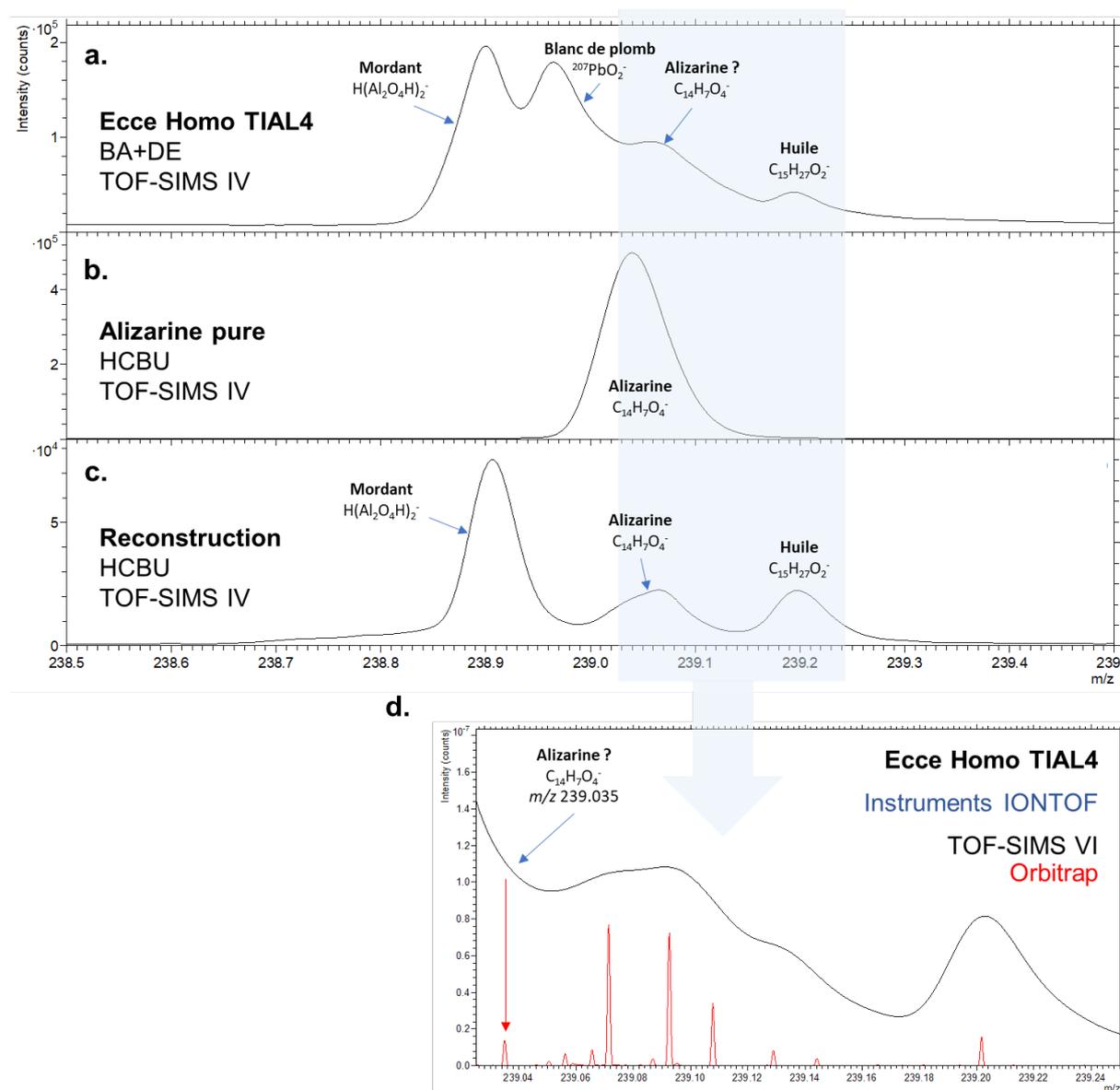


Figure 91 : (a) Spectre de masse en mode BA+DE pour la masse 239 de l'échantillon TIAL4 ; (b) de l'alizarine pure en mode HCBU ; et (c) d'une reconstruction de peinture faite par Raquel Marques contenant de la laque rouge de garance et de l'huile de lin en mode HCBU, tous sur le TOF-SIMS IV. (d) Spectres de masse en mode BA+DE pour la masse 239 de l'échantillon TIAL4 sur le TOF-SIMS IV d'IONTOF (en noir) et sur le M6 Hybrid SIMS d'IONTOF (en rouge). La flèche indique l'ion  $C_{14}H_7O_4^-$  à  $m/z$  239,035.

Afin de préciser ces observations, une analyse sur le SIMS-Orbitrap d'IONTOF a été réalisée. Cela a permis d'obtenir une résolution en masse d'environ 200 000 assurant l'identification des molécules détectées. La Figure 91 montre l'identification de l'ion  $C_{14}H_7O_4^-$  à  $m/z$  239,035 dans l'échantillon TIAL4. L'acide carminique et l'acide kermésique n'étant pas identifiés, ce résultat suggérerait une laque de garance. Or, comme décrit en Chapitre II,

l'alizarine déprotonée peut être un fragment d'acide carminique. En effet, on sait que Titien utilisait plutôt de la laque de cochenille à cette époque, notamment à Venise. Il serait donc intéressant d'essayer d'aller plus loin dans la caractérisation des laques de ces échantillons, en particulier en fonction de la position par rapport à la couche de vernis temporaire.

Bien que l'identification soit permise par le spectre de masse, il faut noter que l'image associée est peu résolue spatialement (taille de pixel de 2  $\mu\text{m}$ ), car les ions primaires utilisés pour l'analyse étaient des agrégats d'argon. Cette image est surprenante car la laque est localisée dans une seule zone ronde de quelques dizaines de micromètres de diamètre dans la couche (c1), et dans la couche (d), mais pas ailleurs (Figure 92). C'est par ailleurs également la zone où les ions  $\text{CN}_x\text{Cu}_y^-$  sont détectés, ainsi que des fragments d'acides aminés. Une hypothèse pour expliquer cela serait que cette zone ronde est une fibre de laine vue en coupe et que la laque a été préparée à base de résidus de tissus, comme cela a déjà été observé par le passé dans l'analyse d'une œuvre de Rembrandt [22].

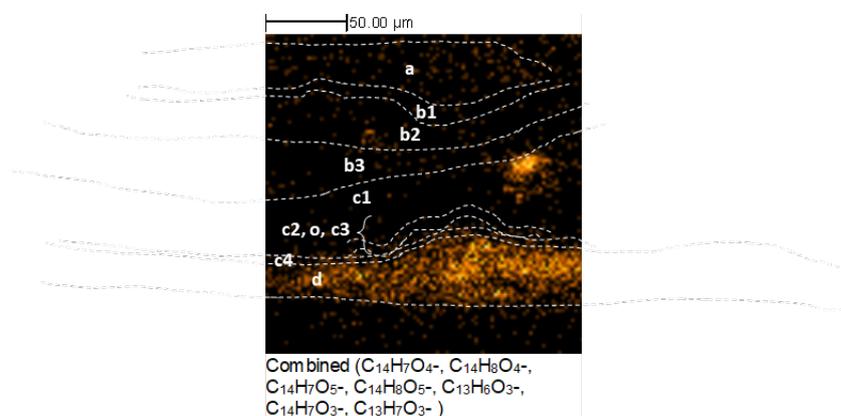


Figure 92 : Image ionique obtenue avec l'instrument Hybrid SIMS (IONTOF GmbH, Münster) des fragments caractéristiques des molécules d'alizarine ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ ) et de purpurine ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ )

Quoiqu'il en soit, cette analyse montre l'apport du SIMS-Orbitrap pour répondre au besoin de détecter un ion organique précis qui donne un pic peu intense sur des échantillons complexes.

#### V.4.2.g.iii. Distinction approfondie entre les carbonates de plomb

Différencier les carbonates de plomb grâce aux détections relatives des séries ioniques associées est déjà possible avec l'imagerie TOF-SIMS. On peut identifier les grains de carbonate de plomb selon qu'ils émettent majoritairement des ions du type  $\text{Pb}(\text{PbO})_n^+$ ,  $(\text{PbO})_n^+$  ou  $\text{HPb}(\text{PbO})_n^+$  en polarité positive, et du type  $\text{O}(\text{PbO})_n^-$ ,  $(\text{PbO})_n^-$  ou  $\text{HO}(\text{PbO})_n^-$  en polarité négative. Cependant, même en optimisant la résolution en masse en TOF-SIMS, il est impossible de distinguer par exemple les ions  $^{207}\text{PbO}_n^-$  et  $^{206}\text{PbO}_n\text{H}^-$  (pour  $n=1$ ,  $m/z$  227,9713 et 222,9777, respectivement  $\Delta m=0,0064$ ). En revanche, avec l'Hybrid SIMS d'IONTOF, on peut distinguer les agrégats Pb-O des agrégats Pb-O hydratés, et on peut localiser les particules concernées. Ce sont des informations précieuses pour identifier la cérusite et l'hydrocérusite.

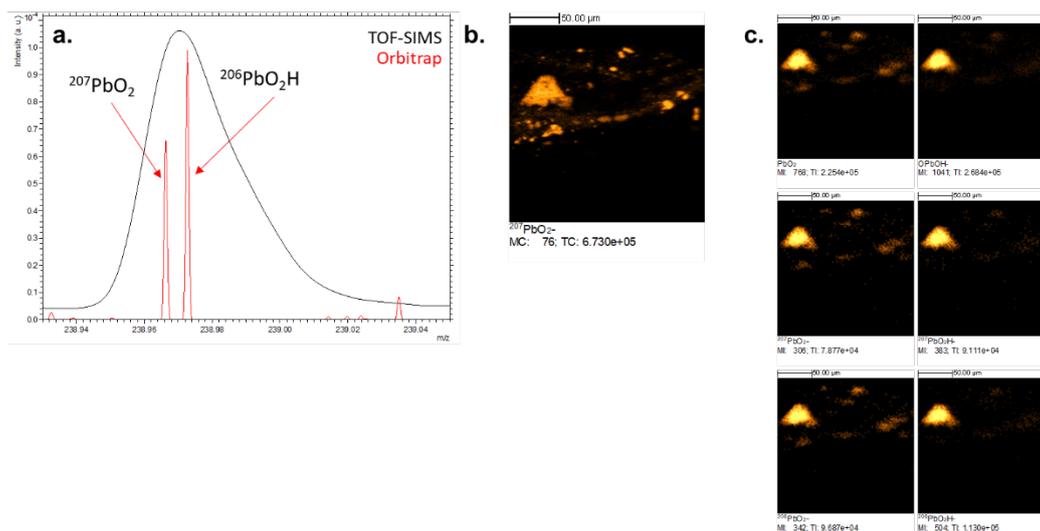


Figure 93 : (a) Spectres de masse de l'échantillon TIAL4 à  $m/z$  239 acquis sur le TOF-SIMS M6 en noir et sur l'Hybrid SIMS en rouge (IONTOF GmbH, Münster) et images ioniques respectivement associées en (b) et en (c). Les images d'isotopes apparentés sont également montrées en (c).

Il est intéressant de noter le lien entre la distribution des ions non hydratés et celle des fragments d'huile siccative oxydée (Figure 93 et Figure 94). On accède ainsi à des informations très détaillées sur la nature de grains de pigments, mais aussi sur la forme sous laquelle se trouve le plomb selon les couches à l'échelle sub-micrométrique.

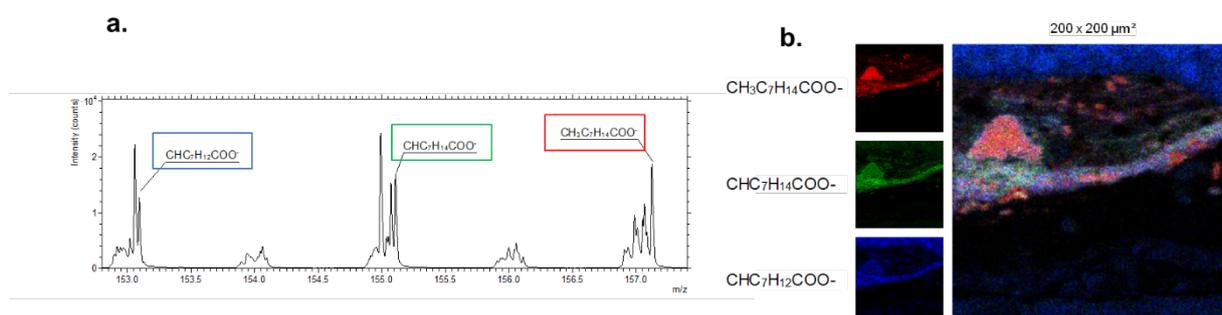


Figure 94 : (a) Spectre de masse TOF-SIMS acquis sur le M6 (IONTOF GmbH, Münster) de l'échantillon TIAL4 entre les masses 153 et 157 avec les fragments d'huiles polymérisées, dont les images sont superposées en (b).

### V.4.3 Conclusion de l'étude de l'Ecce Homo de Titien

Les analyses par imagerie TOF-SIMS appliquée aux échantillons prélevés respectivement dans la goutte de sang et dans le manteau du Christ ont permis d'obtenir des informations chimiques localisées aidant à mieux comprendre la construction de l'*Ecce Homo* de Titien.

La distribution des liants au sein des couches suggère que le peintre a mélangé les techniques, ce qui est surprenant car cette peinture était considérée comme peinte uniquement à l'huile. L'usage de glacis à l'œuf en surface est suspecté, comme sur *La Transfiguration* de Bellini. La forme des couches cependant se distingue de la technique de Bellini par leur rugosité et leur épaisseur variable, comme si elles avaient été appliquées sans attendre que la couche sous-jacente ne soit sèche.

La structure de la stratigraphie a été mise en relation avec des faits historiques concernant les lieux où la peinture a été commencée puis terminée, à savoir Rome et Venise, et un niveau

de détail inégalé a été atteint grâce à l'utilisation d'instruments à la pointe du développement. En particulier, la présence d'un colorant rouge a été démontrée. En combinant l'imagerie 3D et les données issues d'instruments obtenant une meilleure résolution en masse, il est possible de renforcer la confiance sur des marqueurs accessibles sur le TOF-SIMS IV.

## V.5. Etude de la *Madone du Divin Amour* de Raphaël

### V.5.1 Contexte et questions analytiques



Figure 95 : *Madonna del Divino Amore*, Raffaello Sanzio (1483 – 1520), 1516 - 1518, Musée de Capodimonte, Naples, Italie, 140 cm × 109 cm (© Angela Cerasuolo)

Ce tableau, peint par Raffaello Sanzio dit Raphaël (Urbino, 1483 – Rome, 1520) entre 1516 et 1518 est conservé au Musée de Capodimonte à Naples.

L'échantillon analysé a été prélevé au niveau du sol (numéro 4 sur la Figure 95) où de fines brindilles et de petites feuilles sont dessinées. La coupe stratigraphique, numérotée mb191/11, est présentée en Figure 96. Les régions analysées y sont dessinées.

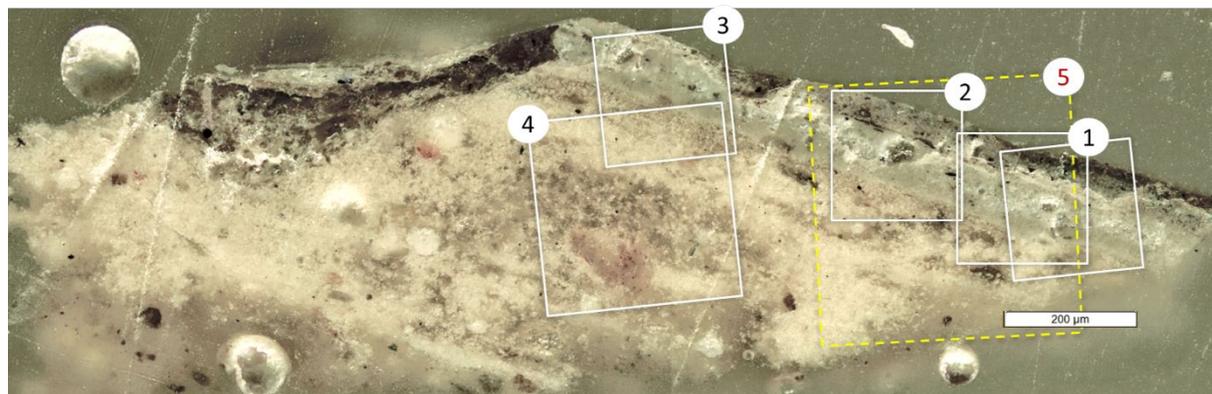


Figure 96 : Localisation des aires analysées sur la surface de la coupe stratigraphique mb191/11 avec en jaune la zone 5 utilisée pour les analyses en double faisceau dans les deux polarités.

Quatre zones carrées de 200 µm ou 300 µm de côté ont été analysées pour couvrir la surface de la coupe stratigraphique qui est relativement grande. De plus des analyses en double faisceau adaptées avec une dose d'argon faible ont été réalisées après les images sur les petites zones, pour permettre une analyse approfondie des pigments présents. Ces analyses en double faisceau ont été faites sur une aire de 400 µm de côté couvrant toutes les couches.

## V.5.2 Interprétation des résultats

La Figure 97 délimite les couches observées et indique leurs noms.

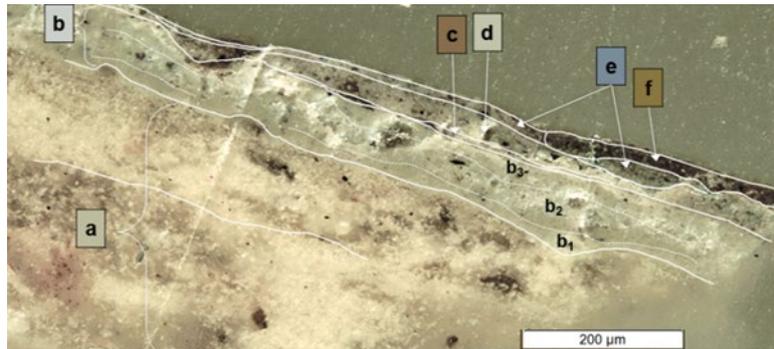


Figure 97 : Coupe stratigraphique mb191/11 avec les noms des couches, délimitées par des pointillés blancs

### V.5.2.a. Couches de préparation et fonds

#### V.5.2.a.i. Le gesso

La couche de *gesso* notée **(a)** en Figure 97 est épaisse de plus de 300 µm et d'aspect inhomogène. Dans le mélange, du sulfate de calcium est détecté (gypse ou anhydrite), ainsi que de grosses particules (diamètres de 10 à 20 µm) de terres d'ombre et d'ocre rouge, quelques particules riches en silice, des particules de carbonate de calcium riches en magnésium et en strontium (caractéristiques du marbre) ainsi que des petites régions d'environ 5 µm de diamètre, riches en phosphate de calcium. La partie haute de la couche est plus riche en chlore. Le liant de l'ensemble est une colle animale. Les particules riches en silice ont été identifiées comme des particules de quartz (voir V.5.2.a.ii).

Les particules de phosphates de calcium proviennent probablement de colonies de bactéries qui s'attaquent à la colle animale. En effet, aucune raison technique ne justifie la présence de noir d'os dans le *gesso*. Comme cette observation a également été faite dans les couches correspondantes de *La Transfiguration* de Bellini, il est prévu de faire une image en double faisceau localisée sur un de ces grains pour visualiser la répartition des marqueurs phosphatés, et pouvoir conclure s'il s'agit d'un grain minéral avec des bords finis ou d'une zone avec une concentration diffuse de composés organiques.

#### V.5.2.a.ii. Couches de fonds

La couche notée **(b)** en Figure 97 constitue la couche du fond, ou « d'imprimature ». Elle peut être subdivisée en trois sous-couches **(b1)**, **(b2)** et **(b3)** d'après les images ioniques. Dans les trois cas, le liant est l'huile de noix d'après les valeurs des rapports P/S et O/S. Cependant, le processus de séchage des couches **(b1)** et **(b3)** semble avoir été différent de celui de la couche **(b2)**, car les fragments d'huiles détectés sont différents.

La couche la plus profonde, notée **(b1)**, est épaisse d'environ 10 µm et contient des carbonates de plomb, des sulfates de plomb et des chlorures de plomb. Ces derniers sont détectés de façon particulièrement intense à l'interface avec le *gesso*. Il a d'ailleurs été observé lors de ce travail sur les différentes coupes stratigraphiques que le chlore était souvent localisé au niveau des interfaces entre des couches de natures différentes. De nombreuses particules de

terres d'ombre ou d'ocre jaune, ainsi que des particules de verre d'une dizaine de micromètres de diamètre sont également présentes. Enfin, de très fines particules (de diamètre micrométrique) riches en fer ou en manganèse sont identifiées. Aucune trace d'étain n'a été détectée dans cette couche. Le rapport P/S vaut 3,5.

La couche intermédiaire notée **(b2)** est celle où sont détectés la plupart des marqueurs d'huile siccative polymérisés. Le rapport P/S vaut 4,1. Elle contient également des carbonates de plomb, sous forme de grains plus gros d'une quinzaine de micromètres de diamètre, des sulfates et des chlorures de plomb, ces derniers étant plus faiblement détectés par rapport à la couche **(b1)**. Des savons de plomb sont détectés de façon localisée dans cette couche **(b2)**. Les particules de terres d'ombre ou d'ocre jaune et de verre sont également présentes.

Enfin, la couche la plus haute notée **(b3)** est très semblable à la couche **(b1)**, avec cependant un rapport P/S de 4,3.

Les argiles des terres et/ou les particules de quartz et de verre sont détectées depuis le *gesso* jusqu'aux couches les plus élevées. Les particules des couches **(b)** sont identifiées comme du verre broyé grâce à leur teneur en sodium et en potassium (et par la présence des ions  $\text{Si}_2\text{O}_2\text{K}^-$  ( $m/z$  126,90) et  $\text{Si}_2\text{ONa}^-$  ( $m/z$  94,94), tandis que les particules du *gesso* ne contiennent que de la silice et sont donc attribuées au quartz.

Les différences observées dans les spectres des trois sous-couches **(b)** sont liées à la structure de l'huile une fois séchée. On note également une plus grande détection d'acides gras dans la couche **(b2)**. Les ions caractéristiques des acides gras avec le plomb ne sont pas répartis différemment selon les couches, ce qui suggère que la quantité de plomb n'est pas responsable de ces différences spectrales.

Il semble que les couches ayant plus de particules de verre pilé (et donc moins de blanc de plomb) ont un mode de séchage spécifique, diminuant la détection du marqueur habituel de l'huile polymérisée comme l'acide palmitique. La plupart des marqueurs d'huile séchée polymérisée sont détectés dans **(b2)**, tandis que les pics ioniques caractéristiques d'un réseau moins polymérisé d'huile séchée sont relativement plus intenses dans les couches **(b1)** et **(b3)**. Plus de détails sont donnés en parties V.5.2.d et V.5.2.e.

#### *V.5.2.b. Couche fine noire, une possible trace du dessin*

La couche notée **(c)** en Figure 97 est très fine et discontinue, de l'ordre de quelques micromètres. Elle contient du phosphate de calcium, qui peut ici être identifié comme du noir d'os ou d'ivoire.

Certaines portions de la couche contiennent des marqueurs d'huile de noix, tandis que d'autres contiennent les marqueurs du jaune d'œuf. A cause de sa forme et de sa finesse, il est assez difficile de délimiter les interfaces de la couche **(c)** donc les marqueurs d'huiles peuvent venir des couches sous-jacentes ou supérieures. Le rapport P/S moyen de la couche **(c)** vaut 3,8 ce qui est cohérent avec la valeur d'une huile de noix localement diminuée par la présence de jaune d'œuf.

Ces caractéristiques indiquent qu'il peut s'agir d'une couche de lavis exécuté à la *tempera* et appliqué par-dessus la préparation pour former le dessin ou les ombres.

#### V.5.2.c. *Stratigraphie de surface*

Les couches notées **(d)**, **(e)** et **(f)** forment donc les couches picturales. L'échantillon provient du sol avec quelques brins d'herbes, on peut donc s'attendre à une couleur marron avec des ajouts localisés de détails vert. Cela serait cohérent avec la forme des couches, qui ne parcourent pas la totalité de la coupe stratigraphique mais se chevauchent.

La couche **(d)** est la plus continue. De couleur claire, elle contient des carbonates de plomb, des sulfates de plomb et de nombreuses particules de terres d'ombre ou d'ocre jaune, ainsi que des particules de verre d'une dizaine de micromètres de diamètre, ce qui la rend très similaire aux couches **(b)**. Le liant est identifié comme de l'huile de noix. Cette couche représente donc la base du sol en pierre beige sous les pieds de la Vierge.

La couche **(e)** est de couleur bleu-vert sombre et constitue la couleur de fond de l'herbe. Elle est plus fine, son épaisseur moyenne est d'environ 15  $\mu\text{m}$ , et elle est assez discontinue. Les mêmes pigments que dans la couche **(d)** sont identifiés ici, avec en plus un nombre important de particules d'azurite de quelques micromètres de diamètre. Une particule de sulfate de baryum triangulaire et longue d'une dizaine de micromètres est également identifiée dans cette couche. Le liant est identifié également comme de l'huile de noix, avec un rapport P/S plus faible (Figure 99).

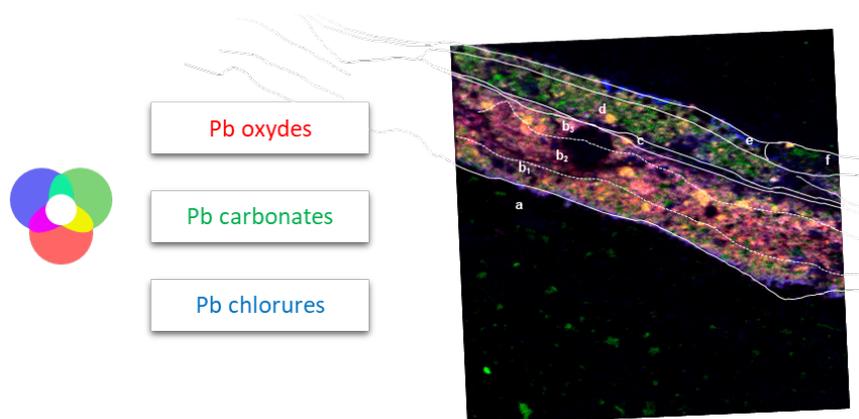
La couche **(f)** est très également fine et discontinue, d'épaisseur moyenne autour de 20 micromètres. Elle apparaît vert foncé, virant sur le marron, et modèle l'ombre sur les feuilles de la végétation. Quelques grains de carbonates de plomb sont identifiés, accompagnés de particules de terre riche en fer, de chlorures de plomb et de chlorures de cuivre. Ces derniers sont surtout détectés à l'interface avec la couche **(e)**, ce qui rejoint le commentaire sur la localisation du chlore ci-dessus. En conclusion, la couche **(e)** est une couche fine riche en azurite sur le dessus de la couche **(d)**. Elle est séparée de la couche **(f)** par une couche très fine (environ 5  $\mu\text{m}$ ) riche en chlore et en cuivre.

Les ions caractéristiques du vert-de-gris et du mélange vert-de-gris / jaune d'œuf sont détectés de façon diffuse dans toute la couche, ainsi que des particules micrométriques de jaune de plomb et d'étain. Le liant contient du jaune d'œuf, d'après les ions caractéristiques identifiés, avec des traces possibles d'huile. Le rapport P/S vaut 2,7. La couche **(f)** est donc une couche jaune mélange de vert-de-gris et de jaune de plomb et d'étain, avec une forme biseautée. Du fer est également identifié.

Bien qu'elle disparaisse sur le côté gauche, la fine couche de séparation riche en chlorure de cuivre semble se poursuivre au-dessus de la couche **(e)**. Dans le creux juste au-dessus de la couche **(f)**, une très petite région présente le spectre caractéristique de la résine de mastic. Les résidus de vernis sont identifiés avec une intensité telle qu'il doit s'agir d'un résidu de vernis plutôt récent. Au-dessus de tout cela cependant, une couche de 2  $\mu\text{m}$  riche en calcium et en chlore est la dernière couche détectée. Comme il s'agit de l'extrême surface d'un objet ancien, son origine est difficile à déduire.

### V.5.2.d. Cartographie des composés au plomb

Les différents composés identifiés contenant du plomb sont montrés sur la superposition trois couleurs en Figure 98. On constate une différence notable entre la composition des couches d'apprêt (**b**) et celle de la couche supérieure. Cela peut être dû à des différences dans la composition du blanc de plomb : l'hydrocérusite et la cérusite, les deux carbonates de plomb constitutifs du blanc de plomb.

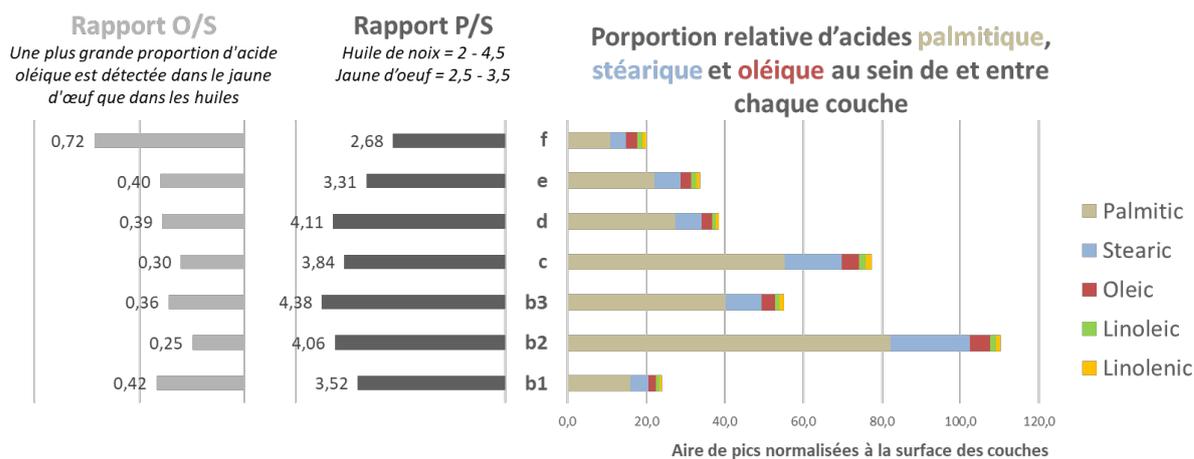


Canal coloré	Ions	Attribution
<b>Rouge</b>	$(\text{PbO})_n\text{O}^-$ , $n=1-5$ + isotopes $(\text{PbO})_n\text{OH}^-$ , $n=1-5$ + isotopes	Fragments oxydes
<b>Vert</b>	$\text{CO}_3^-$ , $\text{CO}_4^-$ $\text{Pb}(\text{O})(\text{CO}_3)_n^-$ , $n=1-3$ $(\text{PbO})_n\text{CO}_3^-$ , $n=2-3$ $(\text{PbO})_2\text{C}_2\text{O}_2^-$ $(\text{H})\text{PbCO}_n^-$ , $n=3-4$ + isotopes $(\text{PbO})_n\text{OHCO}_3^-$ , $n=1-4$ + isotopes $(\text{H})\text{PbO}_n(\text{CO}_3)_2^-$ , $n=1-2$ $\text{HPb}_n(\text{CO}_3)_2^-$ , $n=3-4$	Carbonates de Pb
<b>Bleu</b>	$\text{PbCl}_2\text{OH}^-$ $\text{PbCl}_n^-$ , $n=1-3$ + isotopes $(\text{PbO})_n\text{Cl}^-$ , $n=1-4$ + isotopes	Chlorure de Pb

Figure 98 : Images TOF-SIMS superposées des ions oxydes de plomb (en rouge), des ions carbonates de plomb (en vert) et des ions chlorures de plomb (en bleu) pour la zone 5. Les particules de carbonate de plomb apparaissent en jaune sur la superposition, le blanc de plomb riche en Cl apparaît en rose/orange.

### V.5.2.e. Réflexion sur le degré de polymérisation de l'huile

La Figure 99 montre un diagramme des proportions relatives d'acides gras dans chaque couche, les rapports P/S et O/S de chaque couche, avec un tableau contenant les intensités normalisées aux surfaces de chaque couche afin de pouvoir les comparer. Les acides palmitique et stéarique sont les acides gras stables que l'on trouve dans les réseaux polymérisés, tandis que les acides linoléique et linoléique sont censés être consommés pendant le processus de séchage.



	Palmitic	Stearic	Oleic	Linoleic	Linolenic
<i>m/z</i>	255	283	281	279	277
<b>Layer</b>	Ion peak intensities normalised to the layer areas				
<b>f</b>	10.8	4.0	2.9	1.4	0.8
<b>e</b>	22.1	6.7	2.7	1.3	1.0
<b>d</b>	27.4	6.7	2.6	1.1	0.7
<b>c</b>	55.4	14.4	4.4	1.8	1.5
<b>b3</b>	40.3	9.2	3.3	1.2	1.1
<b>b2</b>	82.2	20.2	5.0	1.6	1.2
<b>b1</b>	16.1	4.6	1.9	0.8	0.8

Figure 99 : Diagramme montrant pour chaque couche de (b1) à (f) les valeurs des rapports P/S et O/S, avec les aires relatives de chaque pic des acides gras (normalisées à l'aide de chaque couche). La table associée donne les valeurs.

Le jaune d'œuf a été identifié comme liant dans les couches (c) et (f), en s'appuyant sur la détection des ions caractéristiques (fragments d'acides aminés et de phospholipides). On remarque que les proportions relatives des acides gras dans la couche (f) sont différentes des autres couches. Cette couche contient majoritairement des ions caractéristiques identifiés dans le jaune d'œuf. Encore une fois, il s'agit de la couche de surface, bien qu'elle soit protégée par un vernis.

La couche (c) présente cependant une faible valeur d'O/S. Il faut souligner que cette couche est discontinue et d'une épaisseur d'environ 10 pixels sur les images, ce qui rend l'imprécision de l'intensité plus élevée que pour les autres couches. De plus, les marqueurs d'huile sont présents de façon discontinue, comme si la couche était mélangée, ou bien comme si s'agissait d'une émulsion des deux liants.

### V.5.3 Conclusion de l'étude de la *Madone du Divine Amour* de Raphaël

Le tableau est majoritairement réalisé avec de la peinture à l'huile. Celle-ci contient une grande proportion de verre broyé, dont le rôle sur la siccativité et l'usage par Raphaël sont étudiés par ailleurs. Le rôle du verre broyé dans les préparations d'une peinture à l'huile est de créer une surface diffusant mieux la lumière au-dessus d'une couche blanche (le *gesso*), et a été observé dans des œuvres des 15<sup>ème</sup> et 16<sup>ème</sup> siècle de la National Gallery, notamment dans le travail de Raphaël [23].

Seules deux couches se distinguent par leur liant, et il s'agit de deux couches particulières : la première est ce qui est possiblement un fin dessin à la *tempera* réalisé avant l'application des couches picturales. Cette pratique est commune car l'œuf sèche plus vite que l'huile. La seconde

est la couche sous le vernis, qui est pigmentée avec du vert-de-gris dissout et du jaune de plomb et d'étain. Ce mélange évoque la couche superficielle de glacis vert identifiée dans l'échantillon mb139 de *La Transfiguration* de Bellini. Ici encore, l'association de jaune d'œuf et de vert de gris est intrigante et pousse à s'interroger sur l'absence systématique de détection d'huile en surface des coupes stratigraphiques.

L'étude de cet échantillon a enfin mené à une étude approfondie du degré de polymérisation de l'huile au sein de chaque couche pour faire le lien avec les pigments et les additifs à l'action siccatrice, en particulier le verre broyé et le type de blanc de plomb.

## **V.6. Conclusion générale sur l'analyse par imagerie TOF-SIMS de coupes stratigraphiques de peintures anciennes**

Les différentes études présentées dans ce chapitre montrent comment l'imagerie TOF-SIMS 2D et 3D, utilisée dans des conditions adaptées aux contraintes des échantillons, permet d'accéder à des données détaillées sur la composition de chaque couche d'une peinture (images, profils en profondeur et spectres).

Ces données doivent être interprétées en prenant compte les influences qu'elles subissent, comme schématisées en Figure 100. Tout d'abord, il faut s'assurer que tous les ions émis en surface sont détectés de façon équivalente, comme détaillé dans le Chapitre III. Ensuite, l'émission relative des ions secondaires elle-même est modifiée par les effets de matrices qui peuvent exister entre les ingrédients des couches de peinture. Connaître et décrire ces effets repose sur l'étude d'échantillons modèles, et également en identifiant les ions dont les détections sont corrélées de façon récurrente sur les coupes stratigraphiques étudiées. Similairement, comprendre et connaître les modifications chimiques des liants et pigments après vieillissement et/ou dégradation est nécessaire pour pouvoir interpréter leur distribution dans la stratigraphie. Enfin, l'imagerie TOF-SIMS accède à l'échelle micrométrique, donc la répartition des composés en surface est impactée par l'hétérogénéité de construction des mélanges de peinture, voire des mélanges de liants.

La comparaison des données obtenues par imagerie TOF-SIMS sur plusieurs échantillons de coupes stratigraphiques permet d'identifier des modifications récurrentes des critères d'identification des liants et des pigments, et d'améliorer les conclusions. En discutant parallèlement avec les conservateurs et historiens de l'art, il est possible d'évaluer des conditions d'utilisation et la robustesse des critères analytiques. Ce dialogue est essentiel pour se prémunir de surinterprétations qui mèneraient à des conclusions historiquement peu pertinentes.

L'identification de fines couches de glacis liées à l'œuf sur plusieurs coupes stratigraphiques étudiées dans ce chapitre est par exemple à l'origine de questionnements. Les couches le plus superficielles des peintures sont à la fois d'importance pour le style artistique, très fines, mais aussi les plus exposées aux agressions extérieures. L'imagerie TOF-SIMS est particulièrement adaptée pour réaliser une cartographie des matériaux organiques et inorganiques de ces couches, mêmes lorsqu'elles font seulement quelques micromètres d'épaisseur. L'exploitation de ces données se poursuit, en concertation avec les conservateurs concernés.

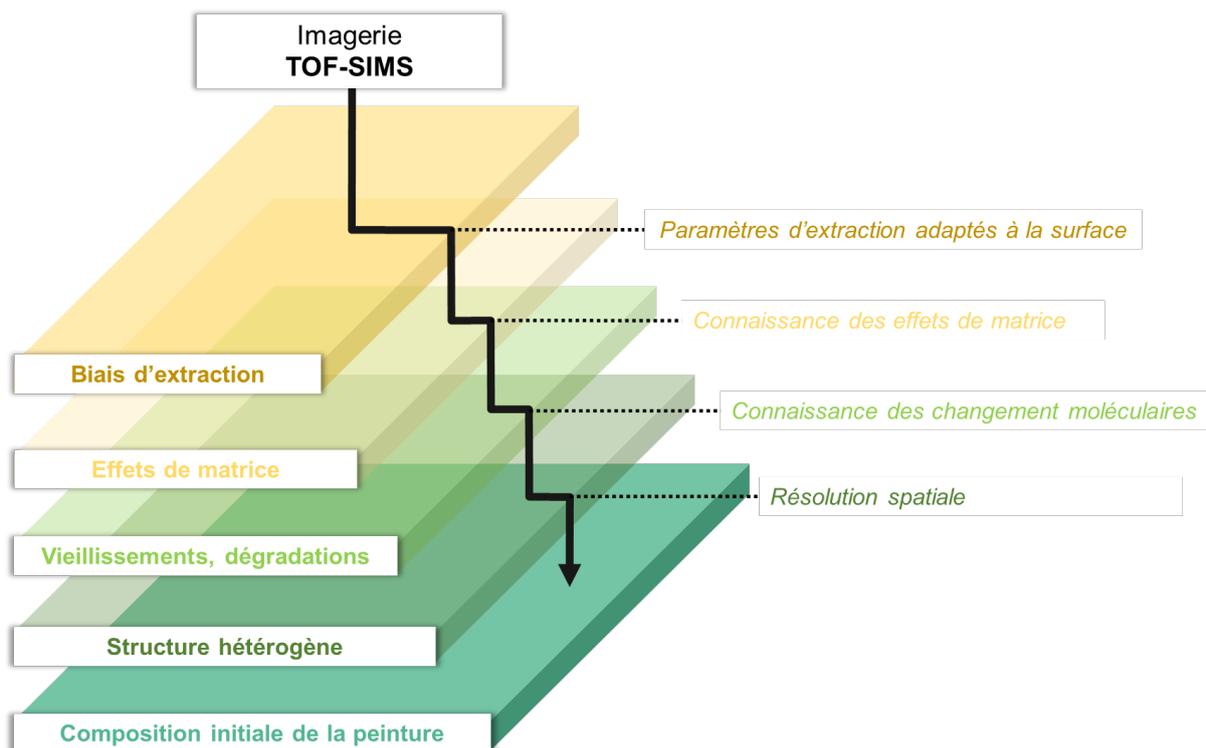


Figure 100 : Représentation de la nécessité de prendre en compte la qualité d'extraction, les effets de matrices, les effets des vieillissements et dégradations et la structure hétérogène de l'échantillon pour interpréter les données d'imagerie TOF-SIMS avec le plus de fidélité envers la composition initiale de la peinture.

## Références

- [1] Giovanni Pietro Bellori, *Le vite de' pittori, scultori e architetti moderni*. Rome: Mascardi, 1672.
- [2] C. Bouvier, H. Glanville, L. de Viguerie, C. Merucci, P. Walter, et A. Brunelle, « Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Imaging of Cross Sections from the Bacchanals Paintings of Nicolas Poussin », *Anal. Chem.*, vol. 93, n° 10, p. 4463-4471, mars 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.0c04471.
- [3] L. de Viguerie, P. Walter, et H. Glanville, « Some Preliminary Remarks on Nicolas Poussin's Painting Technique in L'Orage: Complementary X-ray Fluorescence and X-ray Diffraction Study », *Kermes arte e Tec. del restauro*, vol. 94/95, p. 97-106, 2015.
- [4] A. Fanost *et al.*, « Revisiting the identification of commercial and historical green earth pigments », *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 584, n° September 2019, p. 124035, 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124035.
- [5] H. Glanville, H. Rousselière, L. de Viguerie, et P. Walter, « Mens Agitat Molem : New Insights into Nicolas Poussin's Painting Technique by X-ray Diffraction and Fluorescence Analyses », in *Science and Art: The Painted Surface*, A. Sgamellotti, B. G. Brunetti, et C. Miliani, Éd. The Royal Society of Chemistry, 2014, p. 314-335. doi: 10.1039/9781839161957-00314.
- [6] C. Merucci et C. Seccaroni, « Qualche osservazione sui Bacchanali di putti della Galleria Nazionale d'Arte Antica in Palazzo Barberini », *Kermes arte e Tec. del restauro*, vol. 94/95, p. 38-42, 2015.
- [7] M. Hochmann, *Colorito, La technique des peintres vénitiens à la Renaissance*. 2015.
- [8] A. Cerasuolo et H. Glanville, *Literature and Artistic Practice in Sixteenth-Century Italy*. Brill, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=wtzzDQAAQBAJ>
- [9] P. Walter et L. De Viguerie, « Materials science challenges in paintings », *Nat. Mater.*, vol. 17, n° 2, p. 106-109, 2018, doi: 10.1038/nmat5070.
- [10] A. Cerasuolo, « A Close Look at the Capodimonte Transfiguration », in *La Trasfigurazione : Giovanni Bellini*, Venezia : Marsilio, oct 2016., 2016, p. 74-98.
- [11] L. de Viguerie, G. Ducouret, F. Lequeux, T. Moutard-Martin, et P. Walter, « Historical evolution of oil painting media: A rheological study », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 10, n° 7, p. 612-621, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2009.08.006>.
- [12] P. Dietemann, W. Neugebauer, L. Lutz, C. Beil, I. Fiedler, et U. Baumer, « A colloidal description of tempera and oil paints, based on a case study of Arnold Böcklin's painting Villa am Meer II (1865) », *e-Preservation Sci.*, vol. 11, p. 29-46, 2014.
- [13] K. deGhetaldi, « From Egg To Oil: The Early Development of Oil Painting During the Quattrocento », University of Delaware, 2016. [En ligne]. Disponible sur: <http://udspace.udel.edu/handle/19716/23610>
- [14] Z. E. Voras, K. deGhetaldi, B. Baade, E. Gordon, G. Gates, et T. P. Beebe, « Comparison of oil and egg tempera paint systems using time-of-flight secondary ion mass spectrometry », *Stud. Conserv.*, vol. 61, n° 4, p. 222-235, 2016, doi:

10.1179/2047058414Y.0000000154.

- [15] C. Higgitt, M. Spring, et D. Saunders, « Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films containing Red Lead or Lead-tin Yellow », *Natl. Gall. Tech. Bull.*, vol. 24, p. 75-95, 2003, [En ligne]. Disponible sur: [https://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/higgitt\\_spring\\_saunders2003](https://www.nationalgallery.org.uk/technical-bulletin/higgitt_spring_saunders2003)
- [16] Y. C. K. Chen-Wiegart *et al.*, « Elemental and Molecular Segregation in Oil Paintings due to Lead Soap Degradation », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11525-1.
- [17] C. M. Mancuso et A. Gallone, « Giovanni Bellini and his workshop : a technical study of materials and working methods », in *Giovanni Bellini and the art of devotion*, Indianapolis, Ind., 2004, p. 124-152.
- [18] Z. E. Voras, « Binding Medium Alteration and Its Effect on Fine Art Paintings as Observed by surface Analysis », University of Delaware, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://udspace.udel.edu/handle/19716/23038>
- [19] C. J. Nygren, « Titian's ecce homo on slate: Stone, oil, and the transubstantiation of painting », *Art Bull.*, vol. 99, n° 1, p. 36-66, janv. 2017, doi: 10.1080/00043079.2017.1265285.
- [20] G. Vasari, G. B. Brown, et L. S. Maclehorse, *Vasari on technique*. London: J.M. Dent, 1907. [En ligne]. Disponible sur: [//catalog.hathitrust.org/Record/000365730](http://catalog.hathitrust.org/Record/000365730)
- [21] M. Iorio *et al.*, « Mapping at the nanometer scale the effects of sea-salt derived chlorine on cinnabar and lead white by using delayed image extraction in ToF-SIMS », *Analyst*, vol. 146, n° 7, p. 2392-2399, 2021, doi: 10.1039/d0an02350g.
- [22] J. Sanyova, S. Cersoy, P. Richardin, O. Laprèvote, P. Walter, et A. Brunelle, « Unexpected materials in a Rembrandt painting characterized by high spatial resolution cluster-TOF-SIMS imaging », *Anal. Chem.*, vol. 83, n° 3, p. 753-760, 2011, doi: 10.1021/ac1017748.
- [23] M. Spring, « Colourless Powdered Glass as an Additive in Fifteenth- and Sixteenth-Century European Paintings », *Natl. Gall. Tech. Bull.*, vol. 33, p. 4-26, 2012.

# **Conclusion**



## Conclusion générale

L'objectif de la thèse était d'évaluer les capacités de l'imagerie TOF-SIMS 3D à devenir un outil de premier plan dans l'étude de coupes stratigraphiques de peintures anciennes. Le premier travail réalisé a été la construction d'une base de données de matériaux de référence susceptibles d'être retrouvés dans les échantillons de peintures anciennes.

En plus des ions caractéristiques identifiés pour de nombreux pigments et liants, des spécificités ont été observées dans certain cas, par exemple dans le cas du jaune d'œuf où l'imagerie TOF-SIMS a permis de caractériser l'inhomogénéité de la distribution des différents ions caractéristiques. Un effort pour préciser la structure de l'œuf a permis d'isoler des groupes d'ions secondaires caractéristiques indépendants. L'imagerie 3D a également permis de réaliser un travail préliminaire sur les huiles en cours de séchage et les mélanges œuf / huile. Cette première étape a permis un gain de temps conséquent sur l'interprétation des données.

Dans le cas des échantillons de peintures anciennes, il est apparu qu'il existait des différences de comportement conséquentes lors de la pulvérisation par la source d'agrégats d'argon entre les différentes parties des surfaces organiques-inorganiques multicouches. Sans prendre en compte ce phénomène, il existe un risque de conclusion erronée issu de la perte sélective des ions secondaires préférentiellement pulvérisés et de la modification graduelle de l'état de surface.

Même sans pulvériser, les différences de propriétés physiques entre les différentes couches font qu'il est préférable d'adapter les paramètres d'extraction localement sur des petites zones (100  $\mu\text{m}$  – 200  $\mu\text{m}$ ) plutôt que régler le tout pour l'ensemble de la surface, afin de maximiser l'extraction et donc la détection de tous les composés présents, malgré leurs natures et localisations hétérogènes.

Une préparation minutieuse de la surface reste une étape cruciale pour la qualité des données, mais elle peut se révéler insuffisante pour avoir une certitude plus grande d'avoir détecté avec un rendement suffisant les marqueurs émis par la surface, en particulier organiques. Cela permet, avec l'appui des spectres de références, une meilleure fiabilité dans l'information chimique obtenue et d'évaluer la robustesse des critères utilisés pour identifier les liants. Dans ces conditions optimisées, avec l'identification des matières organiques vieilles de plusieurs siècles, des pigments, et des produits de dégradation éventuels, leur cartographie contient alors le maximum d'informations analytiques concernant les liants organiques et les pigments inorganiques, en particulier des indices fiables et complémentaires pour identifier les matières organiques.

Interpréter au mieux ces informations pour en déduire la nature précise des liants nécessite un dialogue avec les experts en histoire de l'art et des techniques et avec les conservateurs. En effet, il faut prendre en compte la pertinence historique des conclusions formulées et, dans le cas où il existe une divergence, cela peut mettre en lumière une limite analytique et permettre de réfléchir à comment la dépasser, ou encore cela peut pousser à se demander si on n'observe pas les conséquences de phénomènes plus complexes que ceux cherchés, comme la question du

séchage du jaune d'œuf et des migrations entre la surface et les couches sous-jacentes. En effet, l'accès à l'échelle micrométrique de la composition des couches de peintures apporte des informations qui sont liées au séchage des liants, aux interactions dans les mélanges et aux dégradations.

La résolution en masse de l'instrument utilisé ( $M/\Delta M < 8000$ , FWHM) limite les conclusions dans certains cas, en particulier pour analyser les fragments d'acides aminés pour en déduire l'origine d'un liant protéique. La caractérisation des liants polymères anciens est également une question qui va être abordée dans un nouveau projet de doctorat basé sur l'analyse multimodale combinant le TOF-SIMS et la chromatographie gazeuse à deux dimensions (GC-2D).

L'imagerie TOF-SIMS se place donc comme un outil de choix très adapté pour analyser des échantillons de peintures anciennes, et plus généralement de matériaux complexes anciens. Avec l'appui d'une base de données de spectres de références et une bonne pratique de l'adaptation des conditions analytiques aux spécificités locales de l'échantillon, il devient possible de réaliser rapidement l'analyse et l'interprétation d'échantillons hétérogènes et complexes par imagerie TOF-SIMS. L'imagerie 3D peut s'avérer très utile pour l'analyse de petites structures inorganiques, à partir du moment où les limitations associées à l'utilisation de la source d'argon sur une surface multicouche hétérogène sont considérées et anticipées.

L'imagerie TOF-SIMS permet une immersion dans la composition de la matière, à la manière d'une démarche d'investigation. Travailler avec cette technique sur des échantillons de structure, de chimie et d'histoire complexes est une tâche extrêmement stimulante, associée à des données d'une richesse immense et qui ouvre une multitude de pistes de réflexion.

## Liste des figures

Figure 1 : a. Peinture *Bacchantales d'enfant*. Nicolas Poussin, vers 1626, Galerie Nationale d'Art Ancien, Palazzo Barberini, Rome, Italie (56 cm × 76 cm) (photo Alain Brunelle, avec la permission du *Museo Nazionale d'Arte Antica*). Schématisation d'un scalpel au point de prélèvement de la coupe stratigraphique. b. Image vue du dessus au microscope optique de la coupe stratigraphique enrobée dans de la résine, barre d'échelle = 100 µm, et schéma de l'échantillon dans le bloc de résine d'enrobage. c. Vue schématique du dessus de la coupe stratigraphique avec chaque couche annotée. .... 17

Figure 2 : Schéma indicatif classant les liants de peintures les plus communs en fonction de leur composition chimique. .... 19

Figure 3 : Schéma de l'analyseur par temps de vol de l'instrument TOF-SIMS IV (documentation ION-TOF) ..... 26

Figure 4 : Schéma de la source LMIG [61]..... 28

Figure 5 : (a) Spectre de masse total (somme des spectres de chaque pixel) et (b) images ioniques associées à des  $m/z$  précis (ici 38,96 pour  $K^+$  ; 55,93 pour  $Fe^+$  ; 207,97 pour  $Pb^+$ ). Min et Max représentent le nombre d'ions détectés respectivement au pixel le moins et le plus intense. .... 31

Figure 6 : Schéma vu en coupe transversale des couches retrouvées fréquemment dans une peinture..... 50

Figure 7 : Schéma décrivant la préparation des échantillons de pigments en poudre pour l'analyse par TOF-SIMS ..... 69

Figure 8 : Schéma en coupe des différents aspects de la surface selon le mode d'application de l'huile..... 71

Figure 9 : Schéma en coupe d'une surface d'huile fraîche (a) ; en début de séchage (b) ; et après mise sous vide si une migration différentielle se produisait (c). Une proportion importante d'acides gras saturés est indiquée en rouge, celle des acides gras insaturés en vert, et la composition initiale de l'huile (avant séchage) en marron clair. .... 72

Figure 10 : Origines possibles de l'ion à  $m/z$  86.10 ( $C_5H_{12}N^+$ ), les encadrés verts indiquent la position du fragment dans les acides aminés leucine et isoleucine, l'acide aminé lysine, et la phosphatidylcholine du jaune d'œuf. .... 75

Figure 11 : Evolution de la proportion estimée de lipides et de protéines dans du jaune d'œuf avant et après séchage ..... 80

Figure 12 : (a) Schéma du protocole de prélèvement de blanc et jaune d'œuf pour les références ; (b) images au microscope optique des échantillons secs, après analyse sous vide (barres d'échelle 500 µm pour B et 200 µm pour B+J et J)..... 81

Figure 13 : Schéma représentant les cinq étapes du protocole pour analyser un œuf cru, liquide et tel qu'il est « fermé » en imagerie TOF-SIMS afin d'obtenir des spectres et images ..... 82

Figure 14 : (a) Schéma du protocole de mélange de blanc et jaune d'œuf avec l'huile de lin pour les références ; (b) Schémas des échantillons. Un seul œuf a servi pour tous les échantillons.....	85
Figure 15 : Formule semi-développée du palmitate de myricyle, composant principale de la cire d'abeille.....	86
Figure 16 : Exemple de spectre de masse en polarité négative pour l'ocre dorée n°40220, avec les différentes séries d'ions détectés indiquées par les secteurs colorés.....	88
Figure 17 : Comparaison de la gamme $m/z$ 158 – 166 pour (a) Sienne-K40400, (b) Ocre-K40220, (c) Sienne Brûlée-K40430 et (d) Venise-K40510.....	89
Figure 18 : Comparaison de l'intensité relative des ions $Al^+$ et $Si^+$ sur les spectres de masse en polarité positive pour chaque région analysée des terres vertes G1,C2, G3, C4 et C6. Aires normalisées par rapport à celle de l'ion $K^+$ .....	91
Figure 19 : Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarités positives et négatives pour le Bianco San Giovanni ( <i>Bianco SG-K11415</i> ). Les pics en gras sont les plus caractéristiques.....	93
Figure 20 : Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarités positives et négatives pour le Blanc de coquille ( <i>Blanc coquille-K11410</i> ) et comparaison avec le Bianco San Giovanni ( <i>Bianco SG-K11415</i> ). Les pics en gras sont les plus caractéristiques.....	94
Figure 21 : Spectres ATR-IR des références de <i>Gypse-K58340</i> et <i>Anhydrite-K58320</i> (64 scans, 4 $cm^{-1}$ ).....	95
Figure 22 : Pics caractéristiques des spectres en mode positif pour le noir d'os (phosphate de calcium).....	96
Figure 23 : Spectres de masse (gamme de $m/z$ 100 à 300) des références Malachite-K10300 (vert) et Vert-de-gris-K44450 (bleu) en polarités (a) positive et (b) négative avec les ions caractéristiques distinctifs de deux pigments.....	99
Figure 24 : Image ionique totale de la référence de Lapis-K10562 et pour les ions $Na^+$ , $Ca^+$ , $Al^+$ , $Si^+$ , $Fe^+$ , $K^+$ en polarité positive ; et image ionique totale et pour les ions $AlO_2^-$ , $SiO_2^-$ , $S_2^-$ et $F^-$ en polarité négative.....	101
Figure 25 : Superposition trois couleurs pour les ions $Na^+$ , $K^+$ et $Ca^+$ .....	101
Figure 26 : Massifs isotopiques pour les ions $Zn_5O_6^-$ et $HZn_5O_6^-$ .....	102
Figure 27 : (a) Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarité positive pour le Blanc Kremser-K46000. Les pics en gras sont les plus caractéristiques. (b) Spectre de masse associé avec les massifs isotopiques correspondants.....	103
Figure 28 : (a) Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarité négative pour le Blanc Kremser-K46000. Les pics en gras sont les plus caractéristiques. (b) Spectre de masse associé avec les massifs isotopiques correspondants. L'étoile violette ★ représente une pollution d'origine organique.....	104

Figure 29 : Comparaison des ions détectés entre la cérusite et le carbonate de plomb basique en polarité positive. BDP : Blanc de Plomb (carbonate de plomb basique) et C : cérusite (carbonate de plomb)..... 104

Figure 30 : (a) Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarité positive pour la Litharge-K43010. Les pics en gras sont les plus caractéristiques. (b) Spectre de masse associé avec les massifs isotopiques correspondants..... 105

Figure 31 : Structure et masse mono isotopiques des molécules d'acide carminique, d'alizarine et de purpurine, avec les modifications structurales qui les différencient en rouge. .... 107

Figure 32 : (a) Pics caractéristiques identifiés des spectres en polarité positive pour l'acide carminique pur et (b) spectre de masse associé et (c) molécules associées aux pics observées à  $m/z$  492, 654 et 816. .... 107

Figure 33 : Molécule colorante de l'indigo ( $C_{16}H_{10}N_2O_2$ )..... 108

Figure 34 : (a) Spectre de masse en polarité positive d'un jaune d'œuf bio avec la représentation moléculaire du phospholipide majoritaire du jaune d'œuf et (b) d'un blanc d'œuf bio. Les ions indiqués en rouges sont les fragments iminiums des acides aminés. Les pics indiqués par des diamants noirs (♦) sont des ions inorganiques (contenant du sodium ou du potassium). .... 109

Figure 35 : Images ioniques de la surface d'un œuf congelé cru sur plaque de silicium en mode « stage scan » 4 mm × 8 mm (a) en polarités négative et (b) positive ; avec les régions sélectionnées pour des analyse HCBU sur 500 µm numérotées 1 : jaune d'œuf ; 2 : grains jaunes d'œuf ; 3 : membrane ; et 4 : blanc d'œuf. La flèche rouge indique la zone du blanc d'œuf contenant l'ion à  $m/z$  311. (c) Images optiques des structures analysées à la caméra de l'instrument, avec les zones analysées de 300 µm ou 500 µm de côté, délimitées en blanc, et images ioniques totales associées en polarités (d) négative et (e) positive. .... 111

Figure 36 : (a) Images ioniques totales en polarité négative pour les zones 1, 2, 3 et 4 définies en Figure 29 et des ions (b)  $m/z$  255,23  $C_{16}H_{31}O_2^-$ , (c)  $m/z$  281,25  $C_{18}H_{33}O_2^-$ , (d)  $m/z$  283,26  $C_{18}H_{35}O_2^-$ , (e)  $m/z$  42,00  $CNO^-$  et (f)  $m/z$  62,96  $PO_2^-$ . .... 113

Figure 37 : (a) Images ioniques totales en polarité positive pour les zones 1, 2, 3 et 4 définies en Figure 29 et des ions (b)  $m/z$  86,10  $C_5H_{12}N^+$ , (c)  $m/z$  184,07  $C_5H_{15}NO_4P^+$  et (d)  $m/z$  70,07  $C_4H_8N^+$ . .... 114

Figure 38 : Ions  $m/z$  86,10  $C_5H_{12}N^+$  et  $m/z$  184,07  $C_5H_{15}NO_4P^+$  sur (a) le spectre de masse reconstruit depuis la ROI 1 dessinée dans les interfaces entre les bulles dans la zone 1 ; (b) depuis la ROI 2 dessinée dans une des bulles dans la zone 1 et (c) reconstruit depuis la ROI 3 sur un grain de la zone 2. (d) Image ionique totale de la zone 1 et (e) de la zone 2. Les trois ROIs ont des aires comparables. .... 114

Figure 39 : (a) et (b) Superposition trois couleurs des ions P ( $m/z$  255,23  $C_{16}H_{31}O_2^-$ ), O ( $m/z$  281,25  $C_{18}H_{33}O_2^-$ ) et S ( $m/z$  283,26  $C_{18}H_{35}O_2^-$ ) pour les Zones 1 et 2, respectivement. (c) et (d) : Rapports P/S et O/S moyens sur les zones (en rouge) et calculés dans les régions A, B, C, D et E. .... 115

Figure 40 : Bacchanales d'Enfants, Nicolas Poussin, peintes vers 1626, Gallerie Nationale d'Art Ancien, Palazzo Barberini, Rome, Italie. (a) « Petite Bacchanale », 56 cm × 76 cm; (b) « Grande Bacchanale » 74 cm × 84 cm. © Alain Brunelle et Palais Barberini ; (c) image microscopique de la coupe stratigraphique Pp1 enrobée en résine, de la « Petite Bacchanale » ; échelle 100  $\mu\text{m}$  ; (d) image microscopique de la coupe stratigraphique Pg3 enrobée en résine, de la « Grande Bacchanale » ; échelle 200  $\mu\text{m}$ . ..... 131

Figure 41 : Vue schématique de la coupe stratigraphique Pp1 et des couches qui la constituent ..... 132

Figure 42 : Schéma de la préparation avec un microtome d'une coupe stratigraphique enrobée en résine (adapté de [9]) ..... 134

Figure 43 : Schéma d'un bloc de résine enrobant une coupe stratigraphique, recouvert d'une fine couche de carbone amorphe (quelques nanomètres). La zone indiquée en rouge a servi pour évaluer la dose et le temps nécessaire pour traverser la couche de carbone, la zone indiquée en bleu a servi pour évaluer l'applicabilité sur un échantillon. .... 136

Figure 44 : (a) Profils ioniques des ions  $\text{C}_n^-$  ( $n = 1$  à  $12$ ) pour la couche de carbone, les ions  $\text{HC}_n^-$  ( $n = 8, 10$  à  $14$ ) observés à l'interface avec la résine, des ions caractéristiques de la résine d'enrobage  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}^-$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_2^-$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2^-$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2^-$ , de l'ion palmitate ( $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ ) et de tous les ions secondaires en pointillés noirs. (b) Reconstructions 3D des ions  $\text{C}_n^-$  ( $n = 1$  à  $12$ ) pour la couche de carbone,  $\text{HC}_n^-$  ( $n = 8, 10$  à  $14$ ) pour l'interface avec la résine et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}^-$ ,  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}^-$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}_2^-$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2^-$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2^-$  pour la résine. (c) Superposition 3D montrant les 3 couches identifiées..... 137

Figure 45 : Retrait de la couche de carbone amorphe en surface de la coupe stratigraphique mb137 issue de *La Transfiguration* de Bellini (voir Chapitre V) (a) par pulvérisation avec des agrégats d'argon sur une zone de 1 mm × 1 mm (pointillés jaunes), la couche brillante de carbone apparaît en blanc et la résine transparente apparaît foncée par contraste au microscope optique (éclairage en réflexion); (b) puis par polissage avec un papier abrasif. La frontière entre la résine et la coupe stratigraphique est délimitée par les pointillés bleus. .... 138

Figure 46 : Images ioniques totales en surface de la couche verte sur l'échantillon Pp1 préparée par polissage avec papier abrasif (a) et analysée sur une petite zone (150  $\mu\text{m}$ , pixels de 585 nm), (b) et analysée en double faisceau (400  $\mu\text{m}$ , pixels de 390 nm) ; et (c) préparée par microtomie (200  $\mu\text{m}$ , pixels de 390 nm). ..... 139

Figure 47 : Superposition deux couleurs des images ioniques de l'échantillon Pp1 de la somme des ions carbonates de calcium (rouge) et des fragments d'acides aminés détectés (vert) et portions du spectre de masse reconstruit depuis une ROI dessinée entre les fibres de 1182 pixels montrant les ions  $m/z$  70,07  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$  et  $m/z$  86,06  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}^+$  caractéristiques de la proline et l'hydroxyproline de la colle animale pour (a-c) l'analyse en BA+DE double faisceau ; (d-e) l'analyse en mode BA+DE sur une petite zone de 100  $\mu\text{m}$  de côté et (g-i) l'analyse en BA+DE après préparation au microtome sur 200  $\mu\text{m}$  de côté. Les paramètres des analyses sont listés dans la Table 46..... 140

Figure 48 : Images de la surface de l'échantillon Pp1 enregistrées par la caméra du TOF-SIMS (a) au début et à la fin de l'analyse BA+DE en double faisceau en polarité positive et (b) en polarité négative. La surface n'a pas été repolie entre les deux analyses..... 143

Figure 49 : Méthode pour estimer les différences de hauteur entre les couches après l'analyse en double faisceaux sur l'échantillon Pp1 représenté schématiquement en (a). Images de la surface au microscope optique (b) avant analyse et (c) après analyse sans modification de la position de la platine du microscope (décalage latéral observé de 4 µm), avec les zones utilisées pour estimer les hauteurs notées A et B. Le logiciel du microscope permet d'indiquer les pixels au point en blanc, (d) captures d'écrans depuis le logiciel pour chaque mise au point correspondant aux couches représentées avec leurs profondeurs respectives depuis le grain de pigment le plus haut (e). \* La hauteur de la résine intacte a été estimée sur une zone hors A et B car il fallait se décaler de 500 µm, il y a donc une incertitude liée à l'inclinaison du bloc de résine. .... 144

Figure 50 : Vues schématiques verticales de la coupe stratigraphique Pp1 cross section. Chaque couche est annotée avec son propre taux de pulvérisation  $y_i$ . (a) Avant pulvérisation par les agrégats d'argon et (b) après pulvérisation par les agrégats d'argon. Les lignes pointillées représentent la hauteur initiale de la surface, sous la couche de pollutions superficielles, et les profondeurs de pulvérisation estimées. .... 145

Figure 51 : Profils ioniques issus de l'analyse en mode BA+DE double faisceau de l'échantillon Pp1. Les ions sélectionnés représentent les différentes matières organiques présentes :  $C_4H_5O_2^+$  (en jaune) pour la cellulose des fibres de la toile ;  $C_5H_9^+$  (en noir) pour l'huile siccative ;  $CNH_4^+$  (en bleu) pour les protéines ;  $C_5H_{12}N^+$  (en vert) pour les protéines riches en leucine/lysine ou pour le fragment choline (voir Figure 5 du Chapitre II) ; et la résine d'enrobage est représentée par l'ion  $C_8H_5O_3^+$  (en pointillés rouges). Données lissées sur le logiciel SurfaceLab avant exportation..... 146

Figure 52 : Vue schématique de la surface de l'échantillon Pp1. Les régions indiquées en blanc sont celles où les matières organiques sont détectées de façon stable lors de l'analyse en double faisceau (ce sont des zones majoritairement organiques comme la couche superficielle, la résine d'enrobage, les fibres de la toile) ; les régions indiquées en grisé sont celles où il existe une perte de l'intensité des ions issus du liant au fil de l'analyse..... 146

Figure 53 : Profils ioniques issus de la région d'intérêt dessinée dans la couche verte (voir Figure 41) sur l'image en polarité positive de l'analyse en mode BA+DE double faisceau de l'échantillon Pp1. Les ions sélectionnés représentent les différents ingrédients identifiés dans cette couche :  $Fe^+$  (en jaune) pour les particules de terre verte ;  $C_5H_9^+$  (en noir) pour l'huile siccative ;  $Pb^+$  (en bleu) pour les composés au plomb (blanc de plomb, jaune de Naples et litharge) et  $Ca^+$  (en vert) pour le carbonate de calcium et le noir d'os dans le mélange vert. Données lissées sur le logiciel SurfaceLab avant exportation. .... 147

Figure 54 : Profils ioniques issus de la région d'intérêt dessinée dans la couche de préparation et la toile (voir Figure 41) sur l'image en polarité positive de l'analyse en mode BA+DE double faisceau de l'échantillon Pp1. Les ions sélectionnés représentent les différents ingrédients identifiés dans ces couches :  $Fe^+$  (en jaune) pour les particules d'hématite ( $Fe_2O_3$ )

colorant la préparation ;  $\text{CNH}_4^+$  (en noir) pour les protéines de la colle ;  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^+$  (en bleu) pour la cellulose des fibres de la toile et  $\text{Ca}^+$  (en vert) pour le carbonate de calcium dans la préparation. La résine d'enrobage infiltrée dans la couche est représentée par l'ion  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$  (en pointillés rouges). Données lissées sur le logiciel SurfaceLab avant exportation..... 148

Figure 55 : Schéma représentant la surface d'un échantillon monté sur le porte échantillon à la masse et la circulation des charges résiduelles en surface dans le cas d'un échantillon conducteur (a) et dans le cas d'un échantillon isolant (b), dans le cas d'une analyse en polarité négative (tension de l'extracteur = + 2000 V)..... 149

Figure 56 : Schéma représentant la surface d'un échantillon monté sur le porte échantillon à l'extraction des ions secondaires de polarité négative vers l'analyseur sans compensation de charge (CC) dans le cas d'un échantillon conducteur (a) et dans le cas d'un échantillon isolant (b), et pour l'analyseur avec compensation de charge (CC) dans le cas de l'échantillon isolant (c). La polarisation induite par le champ d'extraction est schématisée sur l'échantillon isolant. .... 150

Figure 57 : Vue schématique de la surface de l'échantillon Pp1 et aspects des images ioniques totales en nuances de gris aux valeurs de potentiel ( $\varepsilon + 20$  V) où la détection est perdue pour chaque couche. Les énergies cinétiques ( $E_c$ ) effectives des ions secondaires issus de chaque couche sont calculées ( $E_c = q.U$ , avec  $q=1$  et  $U = 2000 - \varepsilon$ )..... 151

Figure 58 : Spectres de masses en mode HCBU entre  $m/z$  244 et 268 avec l'ion palmitate  $m/z$  255,23 sur l'échantillon Pp1 poli manuellement (a) avant nettoyage par pulvérisation avec des agrégats d'argon, le potentiel de surface vaut + 415 V ; (b) après nettoyage sans corriger la valeur du potentiel de surface ; (c) après nettoyage en corrigeant la valeur du potentiel de surface qui vaut + 384 V. Images ioniques totale, de l'ion palmitate ( $m/z$  255,23,  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ ) caractéristique des matières grasses comme l'huile et de l'ion  $m/z$  42,00,  $\text{CNO}^-$  caractéristique des protéines (d) avant nettoyage par pulvérisation avec des agrégats d'argon, le potentiel de surface vaut + 415 V ; (e) après nettoyage sans corriger la valeur du potentiel de surface ; (f) après nettoyage en corrigeant la valeur du potentiel de surface qui vaut + 384 V. Les lignes en pointillés blancs indiquent la position de la couche verte. .... 152

Figure 59 : Gammes de masses des ROIs « jaune de Naples » (400 pixels) sur l'échantillon Pp1 avec les massifs isotopiques des ions caractéristiques  $\text{Sb}^+$  ( $m/z$  120,90),  $\text{SbO}^+$  ( $m/z$  136,90),  $\text{PbSbO}_2^+$  ( $m/z$  360,85) et  $\text{Pb}_2\text{SbO}_3^+$  ( $m/z$  584,80) (a) en mode BA+DE sur une petite zone de 150  $\mu\text{m}$  de côté après polissage au papier abrasif (dose =  $1 \times 10^{12}$   $\text{Bi}_3^+/\text{cm}^2$ ) ; (b) en mode BA+DE sur une petite zone de 200  $\mu\text{m}$  de côté après coupe au microtome (dose =  $1 \times 10^{12}$   $\text{Bi}_3^+/\text{cm}^2$ ) et (c) en BA+DE et double faisceau sur zone de 400  $\mu\text{m}$  de côté après polissage au papier abrasif (dose/cycle =  $5 \times 10^{12}$   $\text{Bi}_3^+/\text{cm}^2$ ). (d) Spectre de référence du Jaune de Naples (Kremer n°43130) en mode HCBU (dose =  $5 \times 10^{11}$   $\text{Bi}_3^+/\text{cm}^2$ ). .... 156

Figure 60 : Représentation schématique d'un grain de pigment piégé dans un liant (a) sur la surface initiale, (b) après la moitié des cycles de pulvérisation et (c) après la fin de l'analyse en double faisceau ; images ioniques des ions  $\text{Pb}_n\text{Sb}_m\text{O}_p^+$  associées aux cycles (d) 1 à 50, (e) 50 à 100 et (f) 100 à 150 ; et (g)-(i) gammes de masses associées entre  $m/z$  358 et 364 avec les

proportions des 5 isotopes majoritaires de l'ion  $\text{PbSbO}_2^+$ . (j) Image ionique des ions  $\text{Pb}_n\text{Sb}_m\text{O}_p^+$  et (k) profil isotopique de  $\text{PbSbO}_2^+$  sur tous les scans. .... 157

Figure 61 : Images ioniques des sommes d'ions caractéristiques (a)  $\text{Ca}_n\text{O}_m\text{PO}_2^+$  ( $n=m=1-6$  and  $n=1-6, m=n-1$ ) du noir d'os ou d'ivoire ; (b)  $\text{Co}^+, \text{CoO}_2^+, \text{CoOH}^+$  et  $\text{Ni}^+$  du smalt ; (c)  $\text{Fe}_n\text{O}_m^+$  ( $n=1-3 ; m=2-3$ ) de l'ocre rouge ; (d) du réalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) ; (e)  $\text{Pb}_n\text{O}_m^+$  ( $n=1-3 ; m=2-3$ ) du blanc de plomb. Exemple de comparaison entre (f) le spectre de masse de la ROI dessinée sur une particule de pigment sur l'échantillon et (g) le spectre de la référence de noir d'os (Kremer n°47100). (h) Image construite par superposition des images (a), (b), (c) et (e) avec l'image de la somme des ions caractéristiques du jaune de Naples (Figure 60j) et l'image de l'ion  $\text{Al}^+$  pour représenter la terre verte..... 158

Figure 62 : Schéma simplifié des réactions impliquées dans la polymérisation d'une huile au cours de son séchage, d'après [1], [2]. .... 168

Figure 63 : (a) Gamme de valeurs du rapport P/S et nature du liant associé selon J.S. Mills, Stud. Conserv. 11 (1966) 92 ; (b) Gamme de valeurs indicative du rapport O/S et nature du liant associé selon Colombini *et al.* (2000) ..... 170

Figure 64 : Indication des positions des doubles liaisons pour (a) l'acide oléique  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  ; (b) l'acide linoléique  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  ; (c) l'acide  $\alpha$ -linoléique  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$  et (d) l'acide  $\gamma$ -linoléique  $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ . .... 175

Figure 65 : Spectres de masse sur la gamme de  $m/z$  253-286 des échantillons d'huile crue pure (a)-(b) séchée 60 heures et encore liquide et (c)-(d) séchée 280 heures et sèche, respectivement avant et après pulvérisation ; (e) image au microscope optique de la goutte analysée sur deux zones différentes de  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  (échelle  $500 \mu\text{m}$ ) ; (f) Comparaison des aires (normalisées au nombre total de coups) des pics des acides gras polyinsaturés ( $\alpha$ -linoléique et linoléique) et monoinsaturé (oléique) relativement aux saturés (palmitique et stéarique) avant et après séchage..... 179

Figure 66 : Comparaison des aires (normalisées au nombre total de coups) des pics des acides gras polyinsaturés ( $\alpha$ -linoléique et linoléique) et monoinsaturé (oléique) qui disparaissent relativement aux saturés (palmitique et stéarique) lors du séchage pour les huiles de lin (a) crue et (b) cuite séchées 60 heures et encore liquides et (c) crue et (d) cuite séchées 280 heures ; dans chaque cas, avant et après pulvérisation à l'argon. .... 180

Figure 67 : Spectres ATR-IR des huiles (a) de lin HL et (b) de noix HN analysées, crues, cuites pures et cuites à la litharge, deux heures à  $150^\circ\text{C}$  (64 scans,  $4 \text{ cm}^{-1}$ ) entre 2008 et 2013, avec des teneurs en litharge étiquetées à 1%, 5% et 20% en masse. La bande centrée sur  $1745 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaisons  $\text{C}=\text{O}$  des esters  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{ester}}$  et la bande centrée sur  $1520 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation asymétrique de la liaisons  $\text{C}=\text{O}$  des savons de plomb  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{savons asym}}$ . Les gammes en bleu délimitent les aires utilisées pour calculer le taux de saponification. .... 182

Figure 68 : Images au microscope optique. (a) Film d'huile de lin + 5% PbO (grossissement  $\times 4$ ) ; (b) Film d'huile de lin + 20% PbO (grossissement  $\times 10$ ). Les carrés rouges sont des exemples de zones analysées de  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ..... 184

Figure 69 : Comparaison des aires (normalisées au nombre total de coups) des pics des acides gras avant et après pulvérisation(s) pour (a) l'huile de lin cuite pure après 280 heures de séchage ; l'huile de lin cuite additionnée de (b) 1%, (c) 5% et (d) 20% en masse de PbO après 60 heures de séchage. .... 184

Figure 70 : Image optique du film d'huile crue enregistrée à la caméra du TOF-SIMS (a) avant l'analyse sur la surface intacte et (b) avant l'analyse sur la surface pulvérisée et images ioniques totales correspondantes (c) avant et (d) après pulvérisation. .... 186

Figure 71 : (a) Image ionique totale de la surface d'huile de lin crue séchée 280 heures non pulvérisée sur laquelle sont dessinées les régions d'intérêt (b) ROI 1 contenant les zones circulaires et (c) ROI 2 contenant le reste. Aires (normalisées au nombre total de coups) des pics des acides gras dans (d) la ROI 1, (e) la ROI 2 et (f) la surface après pulvérisation. .... 187

Figure 72 : (a) Représentation schématique d'un film d'huile de  $30 \mu\text{m}$  d'épaisseur (lin + 20% PbO) appliquée sur une lame de verre ; (b) prélèvements au scalpel de deux morceaux de films pour l'analyse de leur surface par imagerie TOF-SIMS 3D et (c) dépôt des prélèvements, l'un à l'endroit, l'autre à l'envers, sur une plaque de silicium pour l'analyse. 189

Figure 12 : Profils des ions palmitate ( $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ ), oléate ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2^-$ ), stéarate ( $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2^-$ ),  $\text{PbOC}_{12}\text{H}_{33}\text{O}_2^-$ ,  $\text{Pb}^-$  et  $\text{Cl}^-$  (et du nombre de coups total) avec les reconstructions 3D ( $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ , échelle de profondeur arbitraire) associées après analyses en double faisceau des surfaces de films d'huile de lin additionnée de 20% PbO (a) sec ; (b) du morceau à l'endroit du film test et (c) du morceau à l'envers du film test. (Pour (a) et (b) 1 data point = 2s de pulvérisation)..... 190

Figure 74 : Représentation schématique d'un film d'huile sur papier aluminium et lame de verre (a) coupé en deux au scalpel ; (b) l'un des morceaux obtenus est retourné et (c) le papier aluminium est retiré avec précaution. .... 191

Figure 75 : Evolution de la technique de Nicolas Poussin avec quelques exemples de peintures réalisées pendant sa carrière ..... 200

Figure 76 : Images ionique de l'ion palmitate  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$   $m/z$  255,2 détecté dans différentes conditions analytiques. (a) Analyse en double faisceau sur toute la surface ( $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ ,  $1024 \times 1024$  pixels de 390 nm), maximum : 2 (MC). Le carré bleu est la zone analysée en (b), avec des paramètres adaptés localement sur la surface préparée par polissage ( $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$ ,  $256 \times 256$  pixels de 590 nm), maximum : 8 (MC). (c) Paramètres adaptés localement sur la surface préparée par microtomie ( $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ,  $512 \times 512$  pixels de 390 nm), maximum : 8 (MC). .... 201

Figure 77 : (a) Spectre de masse obtenu dans les conditions optimisées avec adaptation locale des paramètres d'extraction, reconstruit depuis la région d'intérêt dessinée entre les particules vertes de la couche pigmentée sur Pp1, montrée en (b). (b) Superposition trois couleurs des ions caractéristiques du blanc de plomb ( $\text{PbO}_2^-$   $m/z$  239,97, noté  $\blacklozenge$ ), de la terre

verte ( $m/z$  137,9 et  $m/z$  178,9 notés  $\blacklozenge$ ), et des acides gras, la ligne blanche délimite la ROI utilisée pour reconstruire le spectre de masse. .... 202

Figure 78 : Rapports des ions  $Al^+$  et  $Si^+$  sur les spectres de masse en polarité positive pour la terre verte de l'échantillon Pp1, dans plusieurs conditions analytiques. Comparaison avec les valeurs moyenne obtenues pour les minéraux de références glauconite et céladonite. Barre d'erreur  $\pm 0,2$ . .... 203

Figure 79 : Schéma des couches de préparation de l'échantillon Pp1 (les ovales marron clair sont les fibres). La colle 2 possède des fragments d'acides aminés supplémentaires par rapport à la colle 1. .... 206

Figure 80 : (a) Image microscopique de la coupe stratigraphique Pp1 enrobée en résine, de la « Petite Bacchanale » avec les zones analysées en double faisceau et sur petite zone. Superpositions 3 couleurs sur l'analyse en double faisceau des images ioniques en polarité négative des ions phosphates (rouge), fragments d'acides aminés (bleu), et d'un ion aluminosilicate de la terre verte  $AlSi_2O_6^-$   $m/z$  172,92 (vert) pour (b) l'analyse en double faisceau sur  $400 \mu m \times 400 \mu m$  et (c) l'analyse optimisée sur  $200 \mu m \times 200 \mu m$ . .... 207

Figure 81 : (a) Photographie de la sépulture de Nicolas Poussin conçue au 19<sup>ème</sup> siècle par Chateaubriand (©Alain Brunelle) ; (b) Retranscription et traduction de l'inscription en latin (traduction Muriel Labonnelie). .... 210

Figure 82 : (a) *La Transfiguration*, Giovanni Bellini (1425 ou 1433-1516), vers 1480, Musée de Capodimonte, Naples, Italie,  $115 \text{ cm} \times 152 \text{ cm}$  (© Musée de Capodimonte) et zones de prélèvement des coupes stratigraphiques en encart. Images au microscope optique des zones analysées en imagerie TOF-SIMS sur les coupes (b) mb138, (c) mb139 et (d) mb137 et représentations schématisées respectives avec les noms utilisés pour identifier les couches en (e), (f) et (g). Le carré rouge en (e) indique la zone d'analyse. .... 212

Figure 83 : Ions  $m/z$  86,11  $C_5H_{12}N^+$ ,  $m/z$  91,05  $C_7H_7^+$ ,  $m/z$  124,93  $Na_2PO_3^+$  et  $m/z$  128,96  $Na_2H_3SO_3^+$  sur (a) le spectre de masse reconstruit depuis la ROI 1 dessinée dans un globule de la couche verte de l'échantillon mb139 (d) ; (b) depuis la ROI 2 dessinée dans les grains riches en fragments de triglycérides (ion  $m/z$  578,63 en jaune superposé sur l'image ionique totale en gris) du jaune d'œuf (e) ; et (c) reconstruit depuis la ROI 3 sur un granule riche en phosphate du jaune d'œuf (en jaune) (f) Les trois ROIs ont des aires comparables. .... 216

Figure 84 : Images ioniques de la surface de l'échantillon mb138 pour les ions  $Na^+$ ,  $Mg^+$ ,  $Al^+$ ,  $Si^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^+$ ,  $Fe^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ti^+$  et  $Pb^+$  en polarité positive. .... 217

Figure 85 : Superposition trois couleurs entre les images ioniques sur la surface de l'échantillon mb139 des ions potassium (rouge), cuivre (vert) et étain (bleu), faisant ressortir la délimitation entre les couches d1 et d2. .... 219

Figure 86 : Images au microscope optique et ioniques des échantillons mb139, mb138 et mb137 montrant la localisation des fragments d'acides aminés, de phospholipides et d'huile siccatrice oxydée. Chaque couche est indiquée par des pointillés blancs et les tables à droite résumant le liant qui a été identifié localement. La résine d'enrobage apparaît sur les images car beaucoup de fragments sont isobares en masse ou proches. .... 222

Figure 87 : <i>Ecce Homo</i> , Titien (1488 ou 1490 – 1576), 1547, Musée du Prado, Madrid, Espagne, 69 cm × 56 cm (© Musée du Prado).....	224
Figure 88 : Images au microscope optique des échantillons (a) TIAL2 et (b) TIAL4 et description des couches avec numérotation. ....	225
Figure 89 : (a) Images ioniques superposées de l'ion $\text{CNO}^-$ $m/z$ 42,00 caractéristique des protéines (en rouge) et de l'ion palmitate $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ $m/z$ 255,2 caractéristique des acides gras (en vert), sur la zone analysée en surface de l'échantillon TIAL2 représentée en (b). Les couches identifiées sont indiquées par des pointillés blanc et notées de (a) à (d). Images acquises sur le TOF-SIMS IV du LAMS. ....	232
Figure 90 : (a) Images ioniques superposées de l'ion $\text{CNO}^-$ $m/z$ 42,00 caractéristique des protéines (en rouge) et de l'ion palmitate $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2^-$ $m/z$ 255,2 caractéristique des acides gras (en vert), sur la zone analysée en surface de l'échantillon TIAL4 représentée en (b). Les couches identifiées sont indiquées par des pointillés blanc et notées de (a) à (d). Images acquises sur le M6 (IONTOF GmbH, Münster).....	233
Figure 91 : (a) Spectre de masse en mode BA+DE pour la masse 239 de l'échantillon TIAL4 ; (b) de l'alizarine pure en mode HCBU ; et (c) d'une reconstruction de peinture faite par Raquel Marques contenant de la laque rouge de garance et de l'huile de lin en mode HCBU, tous sur le TOF-SIMS IV. (d) Spectres de masse en mode BA+DE pour la masse 239 de l'échantillon TIAL4 sur le TOF-SIMS IV d'IONTOF (en noir) et sur le M6 Hybrid SIMS d'IONTOF (en rouge). La flèche indique l'ion $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4^-$ à $m/z$ 239,035. ....	234
Figure 92 : Image ionique obtenue avec l'instrument Hybrid SIMS (IONTOF GmbH, Münster) des fragments caractéristiques des molécules d'alizarine ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ ) et de purpurine ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ ) .....	235
Figure 93 : (a) Spectres de masse de l'échantillon TIAL4 à $m/z$ 239 acquis sur le TOF-SIMS M6 en noir et sur l'Hybrid SIMS en rouge (IONTOF GmbH, Münster) et images ioniques respectivement associées en (b) et en (c). Les images d'isotopes apparentés sont également montrées en (c). ....	236
Figure 94 : (a) Spectre de masse TOF-SIMS acquis sur le M6 (IONTOF GmbH, Münster) de l'échantillon TIAL4 entre les masses 153 et 157 avec les fragments d'huiles polymérisées, dont les images sont superposées en (b).....	236
Figure 95 : <i>Madonna del Divino Amore</i> , Raffaello Sanzio (1483 – 1520), 1516 - 1518, Musée de Capodimonte, Naples, Italie, 140 cm × 109 cm (© Angela Cerasuolo) .....	238
Figure 96 : Localisation des aires analysées sur la surface de la coupe stratigraphique mb191/11 avec en jaune la zone 5 utilisée pour les analyses en double faisceau dans les deux polarités. ....	238
Figure 97 : Coupe stratigraphique mb191/11 avec les noms des couches, délimitées par des pointillées blancs .....	239
Figure 98 : Images TOF-SIMS superposées des ions oxydes de plomb (en rouge), des ions carbonates de plomb (en vert) et des ions chlorures de plomb (en bleu) pour la zone 5. Les	

particules de carbonate de plomb apparaissent en jaune sur la superposition, le blanc de plomb riche en Cl apparaît en rose/orange. .... 242

Figure 99 : Diagramme montrant pour chaque couche de (b1) à (f) les valeurs des rapports P/S et O/S, avec les aires relatives de chaque pic des acides gras (normalisées à l'aide de chaque couche). La table associée donne les valeurs. .... 243

Figure 100 : Représentation de la nécessité de prendre en compte la qualité d'extraction, les effets de matrices, les effets des vieillissements et dégradations et la structure hétérogène de l'échantillon pour interpréter les données d'imagerie TOF-SIMS avec le plus de fidélité envers la composition initiale de la peinture. .... 246

## Liste des tables

Table 1 : Comparaison des techniques présentées dans le paragraphe I.1.4 et bibliographie associée..... 21

Table 2 : Comparaison des techniques d'imageries par spectrométrie de masse sur quelques caractéristiques ..... 21

Table 3 : Ions majoritaires détectés en présence de liant gras dans les deux polarités (M : ion moléculaire)..... 35

Table 4 : Conclusions sur le type d'ions détectés localement dans des couches d'huile avec du plomb [34]..... 36

Table 5 : Ogres jaunes et rouges et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS ..... 53

Table 6 : Ocre riche en manganèse et référence analysée pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS ..... 53

Table 7 : Terres vertes et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS..... 54

Table 8 : Contenance indicative dans une coquille d'œuf (en %) [21] ..... 55

Table 9 : Blancs à base de calcium et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS ..... 55

Table 10 : Terres noires et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS..... 55

Table 11 : Pigments à l'arsenic et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS ..... 56

Table 12 : Pigments cinabre et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS..... 58

Table 13 : Jaune de Pb, Sn, Sb et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS ..... 59

Table 14 : Jaunes de Bristol et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS.....	59
Table 15 : Rouge et jaune de plomb et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	60
Table 16 : Bleus et verts au cuivre et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	62
Table 17 : Bleu-vert-violet de synthèse et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	63
Table 18 : Lapis Lazuli / outremer et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	64
Table 19 : Bleu et vert de cobalt et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	65
Table 20 : Blancs de plomb et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	66
Table 21 : Blancs sans plomb et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	67
Table 22 : Les différents insectes utilisés dans la fabrication de laques [6] .....	68
Table 23 : Colorants organiques et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	69
Table 24 : Liste des acides gras majoritaires dans les huiles siccatives, nombre d'insaturation et température de fusion.....	72
Table 25 : Présentation des huiles de noix, de lin et d'œillettes [2].....	72
Table 26 : Procédés d'extraction, traitements et fournisseurs des différents types d'huiles analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS .....	73
Table 27 : Références de colles analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS.....	74
Table 28 : Fragments d'acides aminés cités dans la littérature pour identifier le jaune et/ou le blanc d'œuf.....	76
Table 29 : Répartition des acides gras majoritaire dans l'huile de lin, l'huile de noix, le jaune d'œuf et ses phospholipides .....	77
Table 30 : Protéines, lipides, vitamines et minéraux présents dans le jaune et le blanc d'œuf frais [21], [89] .....	78
Table 31 : Conclusion sur la détection de l'ion $m/z$ 311,17 selon les régions de l'œuf, depuis l'extérieur jusqu'au blanc.....	83
Table 32 : Résines et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS.....	86

Table 33 : Cire d'abeille et références analysées pour la base de données de spectres de masse TOF-SIMS.....	87
Table 34 : Echantillons de terres vertes naturelles, respectivement glauconite ou céladonite .....	90
Table 35 : Comparaison des ion caractéristiques en TOF-SIMS de la glauconite et de la céladonite .....	90
Table 36 : Résumé des principales observations faites en mode négatif sur les différentes terres analysées, comparaisons.....	91
Table 37 : Pics caractéristiques des spectres en polarités positives et négatives pour le Cinabre-K10624.....	97
Table 38 : Minéraux naturellement associés à la lazurite et ions détectables dans chacun .....	100
Table 39 : Pics requis des spectres en polarité positives et négatives pour le blanc de zinc .....	101
Table 40 : Comparaison des spectres de masse des oxydes de plomb et carbonates de plomb en mode positif.....	106
Table 41 : Comparaison des spectres de masse des oxydes de plomb et carbonates de plomb en mode négatif.....	106
Table 42 : Fragments de phospholipides (PL) et d'acides aminés détectés dans le jaune ou le blanc d'œuf (× signifie détecté, (×) signifie faiblement détecté).....	110
Table 43 : Comparaison des intensités / pixel pour les acides P, S et O, et rapports P/S et O/S dans chaque région.....	115
Table 44 : Ions iminium des principaux acides aminés détectés dans trois colles animales : à base d'os, de poisson ou de peau. ....	116
Table 45 : Comparaison de l'aire et de la résolution en masse des pics des ions $m/z$ 70,07 $C_4H_8N^+$ et $m/z$ 86,06 $C_4H_8NO^+$ caractéristiques de la proline et l'hydroxyproline mesurées sur les spectres reconstruit depuis des ROIs dessinées entre les fibres, toute ayant 1182 pixels. Les aires sont normalisées au nombre total de coups dans la ROI. ....	140
Table 46 : Paramètres des analyses réalisées sur les échantillons Pp1 et Pg3 au fil de la démarche présentée dans ce chapitre (les étapes 2 et 5 ne concernent que l'échantillon Pp1). .....	154
Table 47 : Paramètres de la gamme de masse utilisés pour calculer les rapports P/S et O/S ( $m_{th,X}$ : masse théorique de X).....	173
Table 48 : Séries de pics issus de la fragmentation du réseau réticulé d'une huile siccativ, selon le nombre d'insaturations.....	176
Table 49 : Taux de saponification et % massiques estimés en plomb pour les huiles analysées.....	183

Table 50 : Images ioniques en polarité négative de la surface de l'échantillon d'huile de lin crue séchée avant et après pulvérisation pour les ions $C_{16}H_{31}O_2^-$ (255,3), $C_{18}H_{29}O_2^-$ (277,3), $C_{18}H_{31}O_2^-$ (279,3), $C_{18}H_{33}O_2^-$ (281,3) et $C_{18}H_{35}O_2^-$ (283,3). Les images avant pulvérisation ont une échelle de 0 à 50 coups ; après pulvérisation une échelle de 0 à 40 coups. ....	187
Table 51 : Détails des œuvres analysées .....	199
Table 52 : Rapports P/S et O/S pour les couches pigmentées des deux <i>Bacchanales d'Enfants</i> (valeur moyennées).....	202
Table 53 : Inventaire de la détection de terre vertes dans des peintures de Nicolas Poussin, techniques analytiques, localisation et mélanges de pigments associés.....	204
Table 54 : Fragments d'acides aminés détectés dans l'échantillon Pp1 en polarité positive (200 $\mu\text{m}$ $\times$ 200 $\mu\text{m}$ , BA+DE) .....	208
Table 55 : Détails des couches d'apprêt (b) identifiées pour les trois prélèvements .....	214
Table 56 : Détails des couches pigmentées (c) identifiées pour les trois prélèvements...	218
Table 57 : Détails des couches de surface (d) identifiées pour les deux prélèvements de l'herbe (la couche superficielle de l'échantillon mb138 n'a pas été analysée lors de ce travail). ....	221

# **Annexe**

## Communications orales

06/2021 • Journées françaises de Spectrométrie de Masse 2021

*Approfondir la connaissance de la technique d'un grand peintre du XVII<sup>ème</sup> siècle grâce à une mise en œuvre optimisée de l'imagerie TOF-SIMS*

04/2021 • RICE University **SIMS Workshop**

*High resolution TOF-SIMS imaging of cross-sections from old paintings: accessing the composition of organic-inorganic fine and complex layers on which the artistic effect is built*

03/2021 • 10<sup>ème</sup> réunion des **utilisateurs Francophone ToF-SIMS / IONTOF**

*Analyse par imagerie TOF-SIMS d'une peinture ancienne : méthodologie, optimisation et application*

12/2020 • Journée scientifique du **Club Jeunes de la SFSM**

*TOF-SIMS imaging of cross-sections from ancient paintings : how to efficiently analyze organic binders?*

11/2020 • 10<sup>th</sup> International **Round Table on Ancient Polychromy**, Berlin

*The polychromy and wax finishing of an Imperial colossal statue from Thougga in the Bardo Collection (Tunisia)*

10/2020 • Journées de l'**ED 397** (Physique et Chimie des Matériaux)

*TOF-SIMS Imaging of Cross-Sections from Ancient Painting*

11/2019 • Journées de l'Institut des Matériaux de Paris Centre (**IMPC**)

*TOF-SIMS imaging of cross-sections from paintings by Nicolas Poussin: extraction bias between different layers*

10/2019 • 22<sup>nd</sup> International Conference **SIMS 22**, Kyoto

*TOF-SIMS imaging of cross-sections from the Bacchanals paintings of Nicolas Poussin*

## Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry Imaging of Cross Sections from the Bacchanals Paintings of Nicolas Poussin

Caroline Bouvier, Helen Glanville, Laurence de Viguerie, Chiara Merucci, Philippe Walter, and Alain Brunelle\*

Cite This: *Anal. Chem.* 2021, 93, 4463–4471

Read Online

ACCESS |



Metrics &amp; More

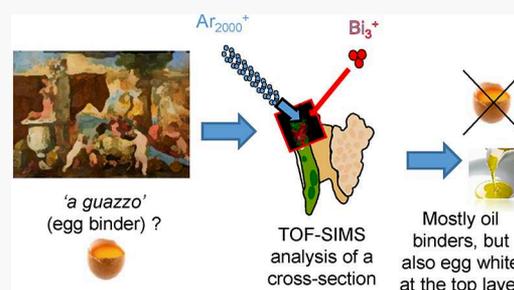


Article Recommendations



Supporting Information

**ABSTRACT:** The two paintings *Infant Bacchanals* (Museo Nazionale d'Arte Antica, Palazzo Barberini, Rome, Italy) executed by Nicolas Poussin (Les Andelys, 1594–Rome, 1665) in around 1626 are thought to have been painted “a guazzo”, which means either with a glue or with an egg binding medium. To date, this has never been confirmed through analysis. Dual-beam time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS), using a bismuth cluster liquid metal ion gun and an argon gas cluster ion beam, allows the mapping of organic and inorganic matter on paintings cross sections, with the possibility to acquire submicrometer-resolution mass spectrometry images of the sample, together with high mass resolution using a delayed extraction of secondary ions. The surfaces of cross sections from both paintings were prepared beforehand either by polishing or by microtome cutting and then cleaned with the gas cluster ion beam directly inside the vacuum chamber of the instrument. The nature of the binders in the two paintings was investigated by TOF-SIMS analyses. By considering the uneven physical properties of the heterogeneous analyzed surfaces, several high-resolution images were recorded with different instrument settings. The detection of lipids seems to point toward an oil-containing medium, rather than a glue-binding medium. An emulsion made of oil and glue is another hypothesis to be explored to better understand the artist's working methods in his early career.



A painting is made of a support covered with one or more preparation layers, above which pictorial layers containing pigments in organic binder(s) are applied to achieve the optical effects sought by the painter. An organic varnish sometimes covers the whole. Analyzing such an object comes with constraints since the material itself is a layered heterogeneous mixture of compounds that have interacted with each other in uncontrolled environments over centuries. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) imaging allows the mapping of these compounds to bring out indications relating to their nature, origin, or state of preservation.<sup>1–6</sup> Not only can TOF-SIMS imaging give the localization and identification of pigments, in the same way as scanning electron microscopy energy-dispersive X-ray (SEM-EDX),<sup>4,7</sup> but it can also localize and identify organic material, such as the painting medium and the varnish.

Two paintings with the title *Infant Bacchanals* (Figure 1) hang alongside each other in the Museo Nazionale d'Arte Antica, Palazzo Barberini, Rome, Italy. They represent two bacchanalian scenes, which are Roman religious celebrations in honor of Bacchus (Dionysus in Greek), god of wine and fertility. Nicolas Poussin (Les Andelys, 1594–Rome, 1665) painted both around 1626, shortly after arriving in Rome, which makes them the earliest of his known works to have been executed in Italy. The colors have chalky unsaturated finish similar to fresco, an effect most likely sought by the artist, perhaps by the means of a lean medium,<sup>8</sup> giving the

roughness needed to scatter incident light. His friend and biographer Giovanni Pietro Bellori (who wrote *Le vite de' pittori, scultori e architettimoderni*, 1672),<sup>9</sup> mentions “Bacchanal paintings” painted at this time with the painting technique “a guazzo”—that is pigments bound with glue or egg rather than oil. Both the paintings were also lined (with an animal glue paste, characteristic of Italian lining techniques) onto new canvas in the past, which adds further complexity to the analyses. The two paintings in Palazzo Barberini are thought to be the ones cited by Bellori; however, the painting technique has never been verified through analysis.

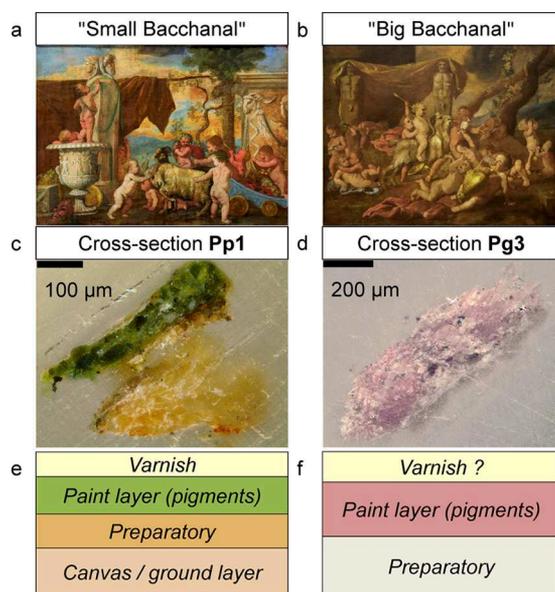
Cross sections are highly suited for a simultaneous analysis of all of the layers of a painting: a sub-millimeter-scale sample is removed with a blade with the aid of a binocular magnifier. Such samples are small and fragile, in addition to being rare and unique and are embedded in resin blocks to be able to cut them to expose their layer structure. Even if the sampling step is invasive, the purpose is to keep the cross section as intact as possible to allow subsequent analyses with different techniques.

Received: October 22, 2020

Accepted: February 22, 2021

Published: March 4, 2021





**Figure 1.** Infant Bacchanals paintings. Nicolas Poussin, painted around 1626, National Gallery of Ancient Art, Palazzo Barberini, Rome, Italy. (a) “Small Bacchanal”, 56 cm × 76 cm; (b) “Big Bacchanal” 74 cm × 84 cm; (c) optical microscopy image of cross section Pp1, embedded in resin, from small Bacchanal; scale bar = 100  $\mu\text{m}$ ; (d) optical microscopy image of cross section Pg3, embedded in resin, from big Bacchanal; scale bar = 200  $\mu\text{m}$ ; and (e, f) schematic views of the layers in the cross sections (c) and (d), respectively. Painting photographs: Copyright A. Brunelle and courtesy of Museo Nazionale d’Arte Antica.

TOF-SIMS is a surface-sensitive analytical method requiring the sample surface to be flat and clean, because the mass spectrum quality depends on it. If the surface is contaminated, for example, by exogenous lipids, hydrocarbons, and/or silicones (in particular, polydimethylsiloxane [PDMS]), the ions detected will mostly come from these compounds, which can obscure the ion signal expected from the sample itself, if one of them creates a matrix effect. Moreover, if the surface has irregularities (protruding grains, porosity, steps, etc.), the secondary ions will be formed at different distances from the extractor, which will widen the ion peaks, or even lead to loss of signal. Microtome cutting has proven to be an effective way to achieve this, but it is a long and delicate step.<sup>10</sup>

The TOF-SIMS mass spectrometer used here is equipped, in addition to the liquid metal ion gun as a primary ion source, with an argon gas cluster ion beam (GCIB). The latter allows a gentle sputtering of the surface without damaging the underlying layers. In addition, the time-of-flight analyzer is equipped with delayed extraction (DE) of secondary ions, which offers the possibility of coupling a spatial resolution down to 400 nm, with a mass resolution of a few thousand.<sup>11</sup> The abrasion capabilities of the surface using GCIB were compared to the microtome cutting and dry polishing, and the data quality were assessed.

A new and dramatic improvement of the data acquisition method was implemented and is described: small areas having uneven physical surface properties were analyzed one after the other by optimizing the mass spectrometer settings for each one and thus maximizing the secondary ion collection.

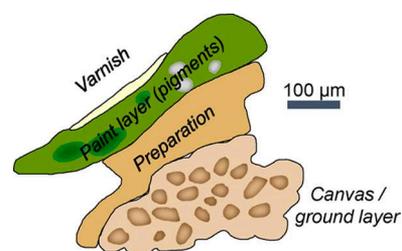
TOF-SIMS analyses were carried out on samples from the two paintings to bring new insights into Poussin’s working methods. More specifically, the binding medium of each layer

was investigated: given the common paint practices at that time, it can be oil, purely lipidic, egg yolk, containing both lipids and protein, or glue, which is also a proteinaceous material. The main question is to determine if lipids are present in the pigmented layer, and if so, to distinguish between drying oil and egg yolk. To do this, amino acid fragments are looked for to deduce the presence of proteinaceous materials. Establishing if the Infant Bacchanals were painted with or without oil will help the further understanding of the history and development of painting techniques. Moreover, the analysis of these two samples from two related paintings also makes it possible to compare the two preparatory layers, demonstrating similarities and differences.

## MATERIALS AND METHODS

The cross sections were sampled on the edge of the paintings. The one from the “small” Bacchanal and the one from the “big” one will be herein after be referred to as Pp1 and Pg3, respectively (Figure 1). Both samples were embedded in a polyester resin (SODY-33, ESCIL). By polishing it from the side, a cross section of all of the layers is apparent on the surface, thus allowing the imaging of all of the layers at one and the same time.

Pp1 was sampled on the greenish ground near the foot of the Putto turning its back. The main part of the cross section is a light brown-yellow layer containing canvas fibers (rounded shapes) mixed with a priming lightly tinted with fine red particles. The resin has notably infiltrated this layer, which has also split into two. The broken part, however, seems browner, suggesting a difference in composition. Above this is the green layer where large, well-defined bottle-green ovoid particles (about 50  $\mu\text{m}$ ) are discerned in a paler green layer containing whitish areas and grains of various colors (yellow, red, black). At the extreme surface of the painting lies a light brown transparent layer with a thickness of about 10  $\mu\text{m}$ , seemingly composed of two superimposed layers, one white and the other transparent. A schematic view of Pp1 sample is shown in Figure 2. Pg3 was sampled on the yellow and greyish plinth at



**Figure 2.** Schematic top view of cross section Pp1 and layers in it, embedded in resin SODY-33 and polished.

the bottom of the right edge of the painting. This cross section has no clear stratigraphy, and is very rough. Almost all of it is an off-white mixture with reddish inclusions. Even after the sample preparation, grains of several tens of micrometers outcropped the surface. Moreover, the embedding resin has severely infiltrated the sample. Despite the lower quality of this second sample Pg3, it is still very important to analyze it because sources refer to the two paintings as having been painted by the artist with the same technique and at the same time.<sup>9</sup> They belong to a homogeneous group regarding the technique used by the painter.

Because the sample had previously been prepared for SEM analysis, the surfaces were coated with amorphous carbon. To obtain new and clean surfaces, they were prepared either by polishing with a micromesh cloth grit 6000 (Sonus Music supply) or by removing 5  $\mu\text{m}$  thick sections with a microtome (HistoCore Multicut R, Leica, France) equipped with a tungsten carbide knife. The surface of the block was then directly analyzed. The quality of the data obtained after these surface preparation steps was compared in Table S1 and Figure S1. Microscopic images of both samples were recorded before and after analysis using an optical microscope (Olympus BX51, Rungis, France) equipped with a motorized scanning stage (Marzhauser Wetzlar GmbH, Wetzlar, Germany), an SC30 color camera, and monitored by the Olympus Stream Motion 1.9 software. Extended focal imaging (EFI) scanning mode was applied to improve the image quality.

The TOF-SIMS analyses were carried out on a TOF-SIMS IV (IONTOF GmbH, Germany) in the Laboratory of Molecular and Structural Archaeology (LAMS, CNRS—Sorbonne University, Paris, France). The raw data were acquired using surfaceLab 6.7 software (IONTOF GmbH, Germany) and processed with the later version SurfaceLab 7.0 after conversion of all of the raw files.

Once the sample is placed in the instrument, with the surface perpendicular from the extractor axis, the GCIB allows a smooth sputtering of the surface without damaging the underlying layers. The beam was chosen to emit 2000 Ar atom clusters with a kinetic energy of 10 keV (each atom bears 5 eV), and the lateral size of the sputtered area was selected to be more than twice that of the area analyzed. The contaminated surface was sputtered this way. The peak of the  $\text{SiC}_3\text{H}_9^+$  positive ion ( $m/z$  73.05) from PDMS was used to monitor the removal of the polluted surface.

In addition to cross sections, several reference samples of pigments and binders were analyzed (see Figures S2–S8 and Tables S2–S6, Supporting Information). Comparisons will be presented between the painting samples and the characteristic ion peaks from these reference samples.

## ANALYTICAL OPTIMIZATION

The TOF-SIMS primary ion source used for analysis is a liquid metal ion gun delivering a bismuth cluster pulsed ion beam (25 keV energy  $\text{Bi}_3^+$  ions) hitting the surface with an incidence angle of  $45^\circ$ . A low-energy electron flood gun is used between each analysis scan to neutralize the surface. In addition, when these thick samples are submitted to the extractor electrostatic field, they behave as a dielectric and a potential builds up on their surfaces. This unknown potential is dependent on the dielectric properties and on the thickness. As a result, the secondary ions undergo a fixed extraction voltage lowered by this surface potential, and therefore no longer have the expected kinetic energy of 2 keV. Since the ion path in the analyzer is tuned for secondary ions having this kinetic energy, it must be corrected according to the actual energy of the secondary ions to avoid both loss of transmission and resolution. This compensation method has already been described in detail elsewhere.<sup>12</sup> It is very important to keep in mind that this is inherent to all insulating surfaces and does not depend on the charge compensation by the electron flood gun, the latter only avoiding surface charging during the analysis. Here, for the resin-embedded sample, this tuning demonstrates that the kinetic energies of the secondary ions were around 1.6 keV instead of 2 keV. The resin and the

different layers of the samples also have diverse permittivity and have therefore different surface potential values. It is then recommended to compensate with the exact potential of the area of interest, just before each acquisition, so that the parameters of the analyzer can be tuned accordingly. Otherwise, there might be a selective loss of signal depending on the settings used. If the analyzed surface is so inhomogeneous as to have dramatically different dielectric properties, then the only way is to reduce the analyzed area into several smaller ones, each having its own proper tunings.

In this work, most of the analyses were made using the so-called “burst alignment with delayed extraction” (BA + DE) focusing mode, in which the beam diameter can be reduced down to 400 nm. In this mode, the long primary-ion pulses ( $\sim 100$  ns) are compensated by a delayed extraction (DE) of the secondary ions, as described in detail by Vanbellingen et al.<sup>11</sup> This delayed extraction weakens the dependence of mass resolution from the pulse width, enabling one to obtain ion images having both high mass and spatial resolutions. The “high current bunched” (HCBU) mode, in which primary ions are bunched in pulses of less than 1 ns, has also been used in some cases. It enables high mass resolution ( $M/\Delta M$ , full width at half-maximum, of a few thousands), with a beam diameter of 2–3  $\mu\text{m}$ , limiting spatial resolution, but with a primary ion current of 0.4 pA (at a frequency of 10 kHz) instead of 0.08 pA in the case of the BA + DE mode.

Several ion images were acquired in the BA + DE mode. First, dual-beam images in both polarities of the whole sample were recorded. Areas of  $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$  were analyzed choosing a number of pixels of  $1024 \times 1024$  so as to have a pixel size equal to 390 nm (because this pixel size is approximately equal to the primary ion beam size).<sup>11</sup> The  $\text{Bi}_3^+$  primary dose was  $5 \times 10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$ . A  $1 \text{ mm}^2$  area around the cross section was cleaned with a dose of  $1 \times 10^{15}$  ions/ $\text{cm}^2$  using 10 keV argon clusters of 2000 atoms prior to analysis, and soft sputtering runs ( $10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$ ) were made between each analysis scan. The measured mass resolutions were 3600 and 3000 for  $m/z$  208 for positive- and negative-ion modes, respectively. The heterogeneity of the surface might limit the mass resolution, preventing optimum secondary ion transmission. Cross-section heterogeneity must be taken into consideration to optimize the transmission of all ion species. To adapt the surface potential compensation to the area analyzed, smaller surface images were recorded:  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  to  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$  areas, with pixel sizes of 390–585 nm, and primary doses between  $5 \times 10^{11}$  and  $1 \times 10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$ . For these small image areas, a  $1 \text{ mm}^2$  area around the cross-section surface was cleaned prior to analysis with a dose of  $10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$  using 10 keV argon clusters of 2000 atoms.

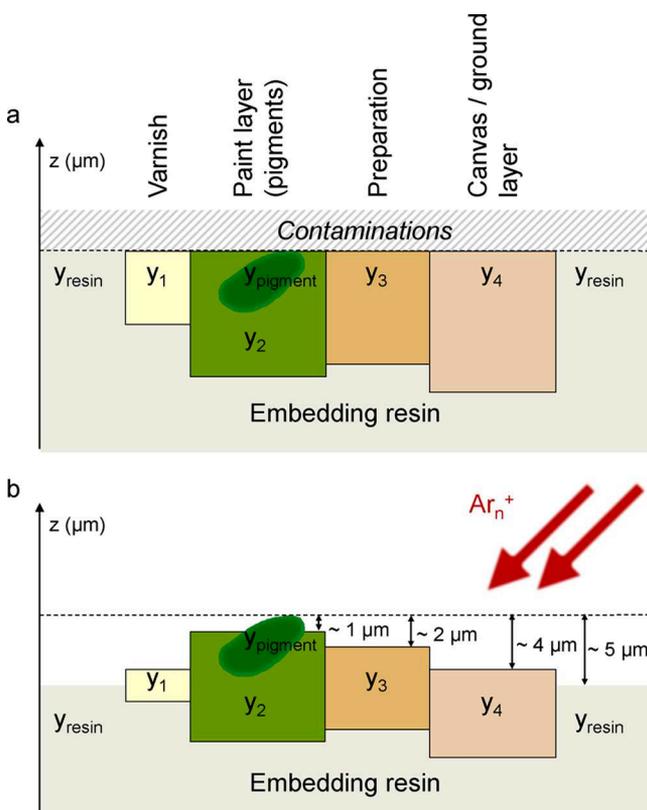
The surface prepared with the microtome was imaged using the BA + DE mode, again in both polarities. Both sample surfaces were cleaned over  $1 \text{ mm}^2$  around the cross-section surface prior to analysis with a dose of  $10^{14}$  ions/ $\text{cm}^2$  using 10 keV argon clusters of 2700 atoms. For sample Pp1, areas of  $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  with a pixel size of 390 nm and a primary ion dose of  $1 \times 10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$  were analyzed. For sample Pg3, areas of  $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$  with a pixel size of 489 nm and a primary ion dose of  $1 \times 10^{12}$  ions/ $\text{cm}^2$  were analyzed.

Figure S9 indicates the areas where the different ion images were recorded on the surface of sample Pp1.

When using the BA + DE mode, the relation between the time-of-flight and the square root of  $m/z$  is not linear anymore. The mass calibration needs to be refined using ion peaks like

$\text{Ca}_m\text{O}_n^+$  and  $\text{Pb}_m\text{O}_n^+$  in positive-ion mode and  $\text{Ca}_n\text{O}_m^-$  and  $\text{Pb}_n\text{O}_m^-$  in negative-ion mode ( $m > n$ ).

The number of detected secondary ions was lowered after each sputtering run during the dual-beam acquisitions, and cleaning/sputtering with argon affects the measured surface potential. Since the painting cross sections are made up of various layers with inorganic particles of several tens of microns diameter in diverse overall organic matrices, each compound and mixture have its own sputter yield, leading to an argon-induced roughness because of small height differences (Figure 3). By measuring these gaps, relative sputter



**Figure 3.** Schematic vertical views of Pp1 cross section. Each layer is annotated with its own sputter yield value  $y_i$ . (a) Before argon cluster sputtering and (b) after argon cluster sputtering. The dotted line represents the initial surface height, below the undesirable contamination layer, and the estimated sputtered depths.

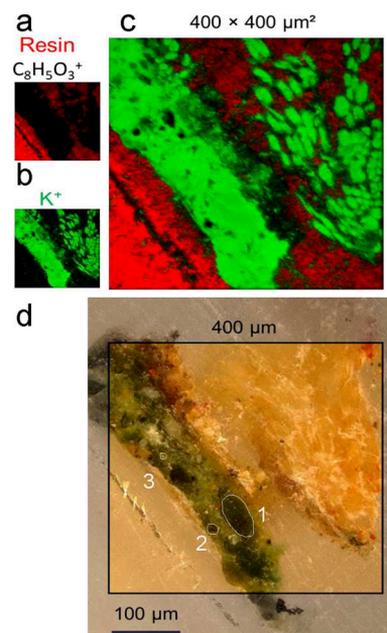
yield values could be estimated. The pigment particles stand 1–5  $\mu\text{m}$  above the organic surrounding level, depending on the layer. This order of magnitude is consistent with an estimation found in the literature.<sup>13</sup> This phenomenon combined with the heterogeneity of surface potentials can explain why dual-beam analysis leads to a loss of transmission for organic ions such as those in the green layer. The gradual modification of the surface state—and thus of the secondary ion transmission—between each analysis scan raises questions as to the applicability of dual-beam imaging with GCIB alone on such heterogeneous insulating materials. However, it still brings the advantage of improving the contrast for inorganic pigments, by summing the signal from successive images, and it is very helpful to image small pigment particles of size of a few micrometers, which can hardly be done with only one analysis, even on a very flat surface.

It must be noted that when using the dual beam and BA + DE, ion images in negative and positive modes have slight stigmatism differences, making any overlay between the two polarities impossible. During measurement, the negative image was seen to be dilated by about 3% along one axis compared to the positive one.

## RESULTS AND DISCUSSION

**“Small Bacchanal” Sample Pp1.** Since the analyzed surface is composed of pigment particles of diverse nature in a predominantly organic matrix, a careful examination of the data was carried out by defining several spatial regions of interest (ROIs), bringing out ion signals which would otherwise be overwhelmed in the total spectrum.

**Embedding Resin.** The resin mass spectrum was extracted from the total image using an ROI to identify its characteristic ion peaks. The most intense one is assigned to a phthalate (plasticizer) fragment ion  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$ ,  $m/z$  149.04, with some other characteristic ions in positive-ion mode ( $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ,  $m/z$  77.04,  $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ,  $m/z$  91.07,  $\text{C}_9\text{H}_7^+$ ,  $m/z$  115.06). The porosity of the painting materials results in an infiltration of the embedding resin into the sample, especially in the preparation layers. Figure 4a shows the images of the  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$  ion,  $m/z$



**Figure 4.** (a) Image of the  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$  ion,  $m/z$  149.04, characteristic of the phthalates in the resin; (b) image of the  $\text{K}^+$  ion,  $m/z$  38.96, which is detected in the overall sample; (c) two-color overlay of ion images of (a) (red) and (b) (green); field of view,  $400 \mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ ; (d) optical microscopy image of the sample Pp1. The black square shows the area analyzed by TOF-SIMS. Scale bar =  $100 \mu\text{m}$ . The regions of interest (ROIs) mentioned in the text are outlined with a white border. Images recorded in area “a” in Figure S9.

149.04, and Figure 4b shows the image of the  $\text{K}^+$  ion,  $m/z$  38.96, which is omnipresent in the sample and absent from the resin. Figure 4c, which shows the two-color overlay image between these two ions, allows one to observe where the resin has infiltrated. The resin ion peaks are intense, making it difficult to extract ion images of ions that have an  $m/z$  ratio close to that of a resin ion. Therefore, an ROI was created from the inverse of the image of the  $m/z$  149.04 ion assigned to

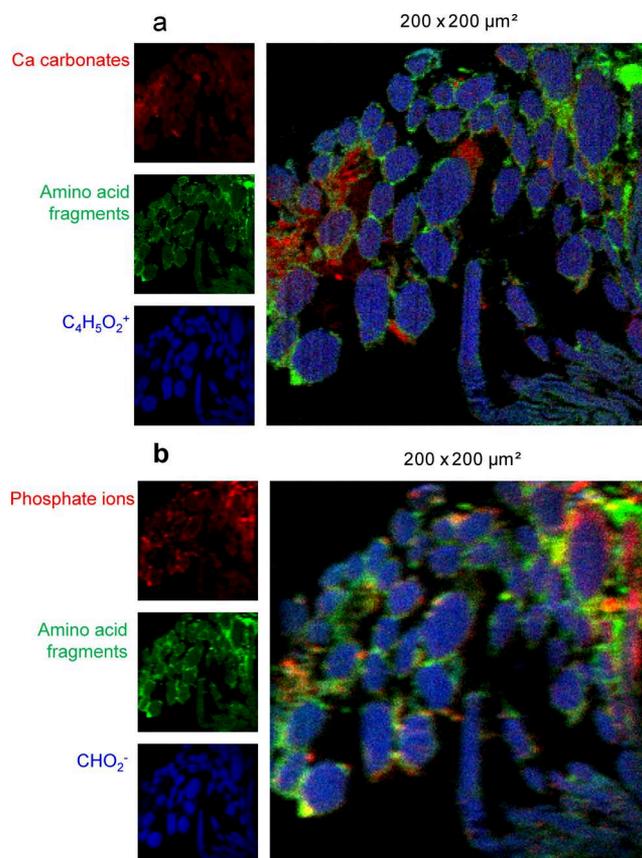
$C_8H_5O_3^+$ . This selection generates a mass spectrum built from the pixels, where this ion is not detected, i.e., where the embedding resin is mostly absent.

**Canvas and Preparation Layer.** Several ions characteristic of cellulose detected from this area can be used to help refine the mass calibration. Around the canvas fibers is a preparatory layer of a light brownish color. An examination of the positive-ion mass spectra from ROI drawn in and around the fibers was made to assign ions, which are likely to be different amino acid fragments. In addition to reference mass spectra from glues prepared in the laboratory, data from the ION-TOF spectra library included in the surfaceLab 7 software and data from the literature were used for comparison.<sup>6,14–16</sup>

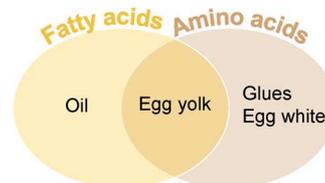
We observe that the same amino acid fragments are detected in the two samples, indicating that the same proteinaceous binder was used in the two paintings. We can thus deduce that the two Infant Bacchanal paintings share the same type of preparation. It must however be kept in mind that the paintings have been relined, i.e., a new canvas was attached to the back of the existing one with an animal glue-based adhesive, which could also explain the presence of proteins.

Among the detected amino acid fragments, some differences were observed between the browner part and the part around the fibers of the preparation layer, suggesting that different protein materials may have been used. With the images acquired in the BA + DE mode in small areas, it is possible to draw a clearer comparison between these two specific regions because the amino acid fragment ion peaks are more intense and better resolved from other compounds. Table S2 gives a summary of the detected amino acid fragments in the whole sample according to the layers. The protein material around the fibers (Figure 5) contains lysine, proline, and asparagine. In the calcium-containing regions,  $Ca^+$ ,  $^{44}Ca^+$ ,  $C_nH_mCa^+$ ,  $CO_2Ca^+$ ,  $Ca_2O^+$ ,  $Ca_2OH^+$ ,  $^{44}CaCaO^+$ , and  $CaCO_3H^+$  ions are detected, indicating the presence of calcium carbonate. The sulfate ions in negative-ion mode are not localized in these regions. The preparation is therefore made of calcium carbonate mixed with a glue, likely an animal glue, of which the exact origin is with the present analysis not possible to assign with certainty. In the brown part, closer to the pictorial layer, additional amino acid fragments are detected:  $C_3H_9N_3^+$ ,  $C_4H_{10}N_3^+$ ,  $C_5H_8N_3^+$  (arginine fragments), and  $C_8H_{10}N^+$  and  $C_8H_{10}NO^+$ , respectively, phenylalanine and tyrosine fragments, originating also from an animal glue. In Figure 5b, the detection of phosphate ions, which are shown in red (mostly in the top right part of the figure, named above the brown part), is intriguing. Although this could be the result of fragmentation of phospholipids, in that case, fatty acids should also be detected, and a possible hypothesis is that this is due to a bacterial degradation of the organic components, or leaching of calcium phosphate or a thermal degradation after a previous relining.

**Paint Layer.** According to contemporary sources, the two paintings were painted “a guazzo”,<sup>9</sup> a technique that refers to both glue-based paint and egg-tempera. Therefore, we looked for the ions characteristic of animal glue or egg. Fatty acids are detected in negative-ion mode and are evidence of the presence of triglycerides and/or phospholipids from oil and egg yolk, respectively. In positive-ion mode, proteins are detected through their amino acid fragments. Their detection confirms the presence of glue or egg yolk or egg white. Figure 6 summarizes this information.

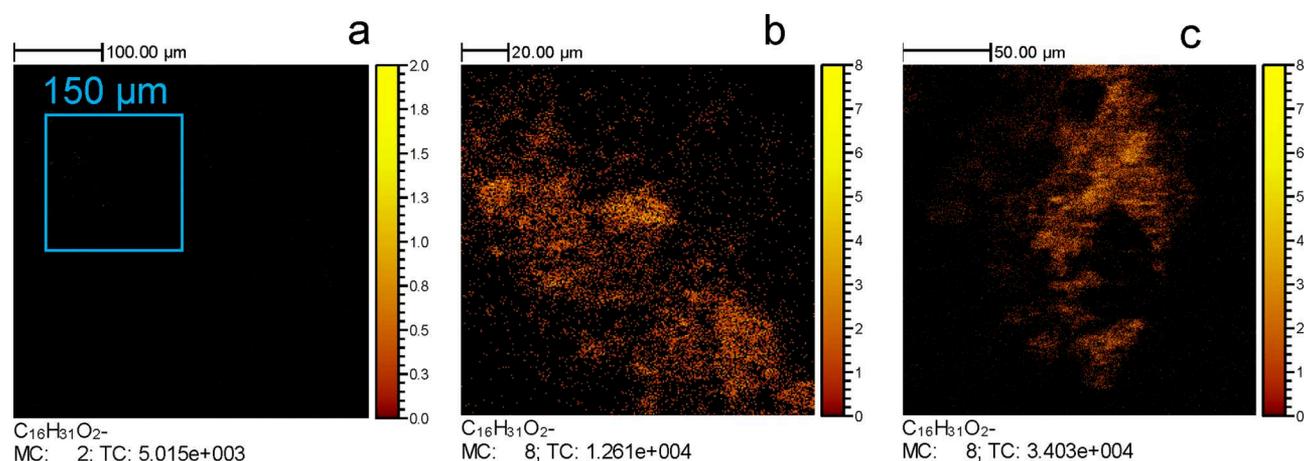


**Figure 5.** (a) Three-color overlay between ion images of sum of ion images of calcium carbonate ions (red), all detected amino acid fragments (green), and a cellulose fragment ion  $C_4H_5O_2^+$   $m/z$  85.03 (blue), all recorded in positive polarity. (b) Three-color overlay between ion images of phosphates (red), amino acid fragments (green), and a cellulose fragment ion  $CHO_2^-$ ,  $m/z$  45 (blue), all recorded in negative polarity. Images recorded in area “e” in Figure S9.



**Figure 6.** Schematic representation of the distinction between binders according to the detected ions: if fatty acids are detected in negative-ion mode, the binder can be oil- or egg yolk-based, and if amino acid fragment ions are detected in positive-ion mode, the binder can be glue- or egg-based. If both species are detected, the binder can be egg yolk or mixtures.

If glue is the binder, it would then be found both in the preparation layer (and the lining) and in the painting layer. Egg white can be identified by comparing the detected amino acid fragments with those of albumin. In contrast, egg yolk contains proteins and several lipids (Table S5 and Figure S6), including phosphatidylcholine, as characteristic fragments of glycerophospholipids ( $C_5H_{13}NPO_4^+$ ,  $m/z$  184.1;  $C_8H_{19}NPO_4^+$ ,  $m/z$  224.1) and cholesterol (characteristic ions  $C_{27}H_{45}O^+$ ,  $m/z$  385.3 and  $C_{27}H_{45}^+$ ,  $m/z$  369.4).<sup>17</sup> The amino acid fragments are detected around the fibers and in the thin surface layer, but not in the pigment layers. Therefore, glue or egg white are



**Figure 7.** Ion images of the palmitate ion  $C_{16}H_{31}O_2^-$ ,  $m/z$  255.2, recorded with different analytical conditions (see Figure S9 for localization on the sample surface). (a) Dual-beam depth profiling on the whole sample; area:  $400\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$ ,  $1024 \times 1024$  pixels; pixel size: 390 nm; color scale intensity: 2 (MC); recorded in area “a” in Figure S9. The blue square shows the area chosen for the ion image shown in (b). (b) Settings locally adapted on a dry-polished sample surface; area:  $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ ,  $256 \times 256$  pixels; pixel size: 590 nm; color scale intensity: 8 (MC); recorded in area “b” in Figure S9. (c) Settings locally adapted on a microtome-cut (tungsten blade) sample surface; area:  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ ,  $512 \times 512$  pixels; pixel size: 390 nm; color scale intensity: 8 (MC); recorded in area “c” in Figure S9.

unlikely to be binding this layer. Moreover, the characteristic ions of the egg yolk are not detected in the mass spectra, neither from the dual-beam analysis nor from the acquisitions on small areas, suggesting the absence of egg yolk as well.

In the spectra recorded during dual-beam BA + DE analyses, there is almost no detection of fatty acids. Only a weak signal is detected in the area where PDMS is detected, which could correspond to a poorly cleaned area. The absence of detection of lipids indicates again that the binder is unlikely to be egg yolk and suggests that it is not oil either. However, the absence of both signals corresponding to fragments of amino acids and fatty acids in the green layer is doubtful.

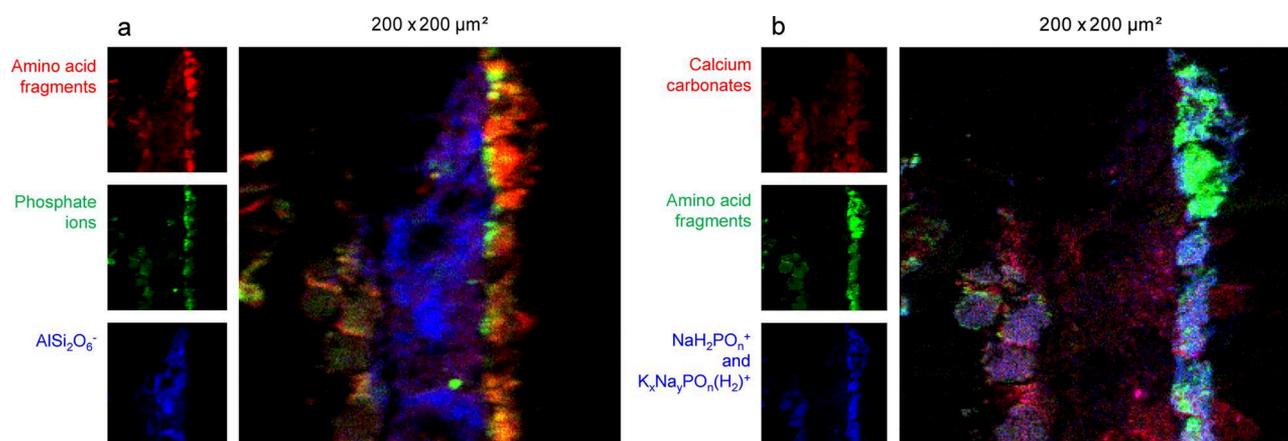
The spectra recorded in HCBU mode provide additional information. Fatty acids are detected, after cleaning of the surface, but only by tuning the surface potential compensation specifically for the green layer. Without this modification, fatty acids were hardly detected. Two hypotheses follow from this. First, the spectrum in dual-beam BA + DE mode was recorded after cleaning with argon and with a gentle cleaning between each analysis scan. It is therefore possible that cleaning with argon clusters sputtered away the organic compounds in the green layer, to the benefit of many inorganic compounds. This is consistent with the weak detection of ions at  $m/z$  255 and  $m/z$  283 in the very first scans of the analysis. This is not observed for the fibers, the resin, and the thin surface layer, which are almost composed only of organic compounds. Thus, during the analysis, the ion signals detected from the green layer were only coming from the compounds not sputtered by the argon clusters. As explained before, this leads to a difference in height between layers at the end of the acquisition (observable with an optical microscope) and explains the loss of signal depending on the secondary ion extraction parameters, simply because all of the layers are not anymore at the same height (Figure 3). The lipids detected in HCBU can then originate from an improperly cleaned surface contamination because of the difference in height. Second, the difference in detection, according to the value of surface potential correction in HCBU having been made on a newly polished surface, indicates that the cleaning modifies the surface potential of the surface. Therefore, this must be also

taken into account. The recording of smaller images in the BA + DE mode, made with specific surface potential corrections retuned in each case, is therefore mandatory if one is to reach a conclusion on the nature of the binder. Doing so, fatty acids are indeed detected (Figure 7). Finally, the sample prepared with the microtome gave even better images, thanks to the improved planarity, allowing one to distinctively perceive the shape of the layer. It should also be noted that the samples prepared by dry polishing also gave adequate results.

In summary, the dual-beam images of the whole sample surface in the BA + DE mode indicated no clear detection of amino acid fragments, as well as no fatty acids in other layers and the latter in the pigmented layer in the HCBU mode. The dual-beam BA + DE images alone, without considering the heterogeneous extraction of the secondary ions, could have led us to conclude that the Infant Bacchanals were indeed painted “a guazzo”, based on the absence of detection of oil. However, in the small BA + DE images, fatty acids are detected without any ambiguity. In contrast to expectation, the binder is oil. In this sample, the painting technique is therefore not “a guazzo”.

**Pigments Identified in the Green Layer.** The following section presents the different pigments identified in the Pp1 sample, by comparing the detected ions peaks with those from reference mass spectra recorded in the laboratory on pure pigments from Kremer Pigmente GmbH (see Figures S10–S19 and Tables S7 and S8, Supporting Information).

The detection of  $Al^+$ ,  $Si^+$ ,  $Fe^+$ ,  $Mg^+$ , and  $K^+$  ions in several round-shaped areas indicates a green earth, as previously observed on Poussin paintings.<sup>18,19</sup> It is a natural mineral green pigment, composed of celadonite  $K(Mg,Fe)(Fe,Al)[Si_4O_{10}](OH)_2$  and/or glauconite  $(K,Na)-(Fe^{III},Al,Mg)_2[(Si,Al,Fe^{III})_4O_{10}](OH)_2$ , depending on the geological origin. Large dark green particles with very precise edges are visible, in a lighter green mixture. A region of interest (ROI 1) has been drawn around these particles, and the spectrum extracted from this ROI was then compared to reference spectra of celadonite and glauconite minerals (Figure S20). The mass spectrum from ROI 1 contains intense ion peaks assigned to  $Fe_2^+$ ,  $m/z$  111.9,  $Fe_2O^+$ ,  $m/z$  127.9,  $Fe_2O_2^+$ ,



**Figure 8.** (a) Three-color overlay between ion images of phosphates (green), amino acid fragments (red), and an aluminosilicate fragment ion  $\text{AlSi}_2\text{O}_6^-$ ,  $m/z$  172.92 (blue), all recorded in negative polarity; image size,  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ . (b) Three-color overlay between ion images of sum of ion images of calcium carbonate ions (red), amino acid fragments (green), and sum of characteristic inorganic ions from egg white (Figure S7)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4^+$  ( $n = 1-4$ ),  $\text{K}_x\text{Na}_y\text{P}_n(\text{H}_2)^+$  ( $x = 0-2$ ;  $y = 3-0$ ;  $n = 3-4$ ) (blue), all recorded in positive polarity; image size,  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ . See Figure S9 for localization on the sample surface. Images recorded in area “d” in Figure S9.

$m/z$  143.9,  $\text{SiOFe}^+$ ,  $m/z$  99.9, and  $\text{FeOSiO}_2\text{H}^+$ ,  $m/z$  132.9, similarly to the spectrum of glauconite, even if the mass spectra of the two reference minerals are close. However, according to Fanost et al., the garland contains a celadonite-rich green earth.<sup>19</sup> Therefore, either Poussin used two kinds of green earth in the painting depending on the area, or TOF-SIMS would not be able to distinguish between glauconite and celadonite in mixtures.

The rest of the layer is a green-yellow mixture containing many pigment particles. Several ROIs were drawn around each to extract the associated mass spectra, in positive- and negative-ion modes. The extracted mass spectra were then compared to the reference mass spectra made with the pigments from Kremer Pigmente. We can list the identification of bone black (calcium phosphate rich charred animal bone) through the ion peaks assigned to  $\text{PO}_2(\text{CaO})_n^+$  ( $n = 1-7$ ); Naples yellow ( $\text{Pb}_3[\text{SbO}_4]_2$ ) through the ion peaks assigned to  $\text{Pb}_n\text{SbO}_m^+$  ( $n = 1-3$ ;  $m = 1-4$ ); smalt (CoOKSi glass, with Ni impurities) by detection of ion peaks assigned to  $\text{Co}^+$ ,  $\text{CoOH}^+$ , and  $\text{Ni}^+$ ; lead-based pigment; and iron-based red pigment, which is probably red ochre. Some particles are rich in As and are likely to be orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). All of the images and spectra are shown in Figures S21 and S22.

These results are entirely consistent with the mixed green used by Poussin, which is referred to as a “Claude mixture”, named after the painter Claude Gellée, known as “le Lorrain” (Chamagne, around 1600–Rome, 1682), who was a close friend of Poussin. It is actually a mixture of many green, black, yellow, white, and blue pigments. Burnstock lists the presence of the following pigments in the mixture (not all need to be present): green earth, lead white, yellow, and red ochre, umber, bone black, charcoal, chalk, quartz, copper green (verditer, malachite, verdigris), ultramarine, smalt, lead tin yellow, and Naples yellow.<sup>20</sup> In this work, calcium carbonate has also been detected in the green layer, as seen in Figure 8b.

The study of the ion image of the  $\text{Ca}^+$  ion enables us to isolate a particularly large particle rich in calcium (Figure S21a) and to draw ROI 2 around this area to extract the corresponding mass spectrum (Figure S21b). A series of  $\text{Ca}_n\text{O}_m\text{PO}_2^+$  ions ( $n = m = 1-6$  and  $n = 1-6$ ,  $m = n - 1$ ) are detected, which is characteristic of calcium phosphate contained in bone black, according to the corresponding

reference mass spectrum (Figure S21c). Bone black mixed with a compound containing As and S, and a green earth is likely. However, the comparison with the reference spectra of orpiment and realgar was inconclusive. The pigment in the cross section is probably degraded in an arsenic oxide and therefore very different from the modern references.

The identification of Naples yellow (lead antimonate)  $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$  is clear, even if it might be mixed with Sn-containing pigment (Figure S22).

Aluminum is present in the earth and also in mordants for lakes. Some very small particles are rich in aluminum, but are not a green earth large particle. An ROI was drawn around such a little particle to see if any organic molecule was localized here. We are looking, for instance, for a yellow lake, fixed on chalk or alumina. However, the size of the particle gives a reconstructed spectrum of very low intensity, overwhelmed by lead oxide ion peaks (Figure S23).

**Fine Organic Top Layer.** Fragments of lysine, isoleucine, and possibly proline (Table S2) are detected in the thin layer at the surface of the painting layer. This could indicate the presence of albumin from egg white. Some of the amino acid fragment ions detected in this layer are also detected in the fiber layer, at  $m/z$  56.05 ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$ ),  $m/z$  84.09 ( $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}^+$ ),  $m/z$  86.11 ( $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}^+$ ),  $m/z$  98.09 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+$ ),  $m/z$  22.97 ( $\text{Na}^+$ ),  $m/z$  70.03 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}^+$ ), and  $m/z$  70.07 ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$ ).

In the optical image, it seems that the deeper part of this top layer is whiter than the outmost part. It could be linked to the higher resin penetration at the very top. However, a three-color overlay in negative-ion mode between the sum of amino acid fragment ions and the phosphate ions shows that the amino acids are located at the top while phosphates are detected at the border between the fine layer and the green pigmented one underneath (Figure 8a). In the positive-ion mode, the layer is not homogeneous. The amino acid fragments are mostly located in the top part, while an ROI drawn around the deeper part brings out inorganic ions detected in the egg white reference spectrum (Figure S7) that share the location of the phosphate ions in negative polarity (Figure 8a,b). Then, it could mean that a fine layer containing egg white is superimposed onto a thicker layer containing phosphates, which could be remains of egg yolk. Egg white was indeed commonly used as a temporary varnish, a protective layer.

However, it should be kept in mind that this layer can be the result of a degradation (with characteristic peaks of Na, K, or oxalates), or a relining by animal glue, or even a residue of varnish.

**“Big Bacchanal” Sample Pg3.** This second sample is very rough with an unclear stratigraphy (Figure 1d), and the recorded data are very difficult to understand. However, it must be noted that the previous conclusions about the sample preparation step and the reduction in the size of the analyzed areas with the local tuning of the analyzer settings are also available with this sample, even if its composition gives it a gravelly and rough surface. In the preparation layer, and even if its shape is difficult to understand, areas sharing the same composition as the preparatory layer of Pp1 sample are found. This is consistent with a closeness in time and technique between the two paintings. In the pigmented layer, fatty acids were also detected, making the two Bacchanal paintings apparently not “a guazzo”. Same as for Pp1, using the dual-beam analysis alone would have led to the erroneous conclusion of the absence of fatty acids. Here, without a clear visualization of the stratigraphy as in Pp1, it would have been very conceivable to conclude to a glue or an egg binder because amino acids were detected. This demonstrates the complementarity of imaging techniques to bulk analyses. The roughness of this second sample makes the TOF-SIMS analysis rather unsuitable to identify small particles, as opposed to SEM.

## CONCLUSIONS

Contrary to what might have been expected, the two Infant Bacchanals painted by Nicolas Poussin at a very early stage of his Roman career are not “a guazzo”, that is, they are both executed with an oil binder. TOF-SIMS imaging revealed to be a valuable tool extracting this information, since it can map both organic and inorganic compounds, with known characteristic ions for each type of binder, amino- and fatty acids. The chalky unsaturated finish of the colors could be the result of a thin protein layer on the surface of the painting, containing egg white characteristic ions, or maybe the result of the absorbency of the ground layer, perhaps more likely if one considers the highly porous nature of the paint layers. These conclusions must however be circumscribed because only two samples were analyzed, even if these come from two paintings having been painted by the artist with the same technique and at the same time.

The structure of the painting made of a layered heterogeneous mixture of several organic and mineral compounds brought analytical difficulties not only because of its roughness and heterogeneity in composition but also because of its physical behavior during the analysis. It was then necessary to tune the instrument in accordance with each layer in order not to lose any part of the signal: the GCIB is a very useful tool to clean the samples and to improve the contrast of images, enabling the localization and identification of micrometric pigment particles. Many pigments were found in the pigment layer, which is consistent with the use of a “Claude mixture”. However, when it comes to organic materials, the unevenness of the sputtering can lead to analysis artifacts. Our results suggest that the microtome cutting preparation of the sample surface remains the best way to get high-quality ion images and mass spectra.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.0c04471>.

Details of sample preparation, mass spectra of reference compounds, ions detected in the samples and in the reference compounds (Tables S1–S8 and Figures S1–S23) (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

Alain Brunelle – Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, LAMS, 75005 Paris, France; [orcid.org/0000-0001-6526-6481](https://orcid.org/0000-0001-6526-6481); Email: [Alain.Brunelle@cnrs.fr](mailto:Alain.Brunelle@cnrs.fr)

### Authors

Caroline Bouvier – Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, LAMS, 75005 Paris, France; [orcid.org/0000-0002-4187-8317](https://orcid.org/0000-0002-4187-8317)

Helen Glanville – Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, LAMS, 75005 Paris, France

Laurence de Viguierie – Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, LAMS, 75005 Paris, France

Chiara Merucci – Museo Nazionale d'Arte Antica, 00184 Roma, Italy

Philippe Walter – Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, LAMS, 75005 Paris, France

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.0c04471>

### Author Contributions

C.B. designed the study, performed experiments and data analysis, and wrote the main manuscript. H.G., L.d.V., and C.M. assisted with experimental design and writing of the manuscript. H.G. and C.M. took the samples from the paintings. P.W. designed the study and wrote the main manuscript. A.B. designed the study, assisted in experiments and data analysis, and wrote the main manuscript.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

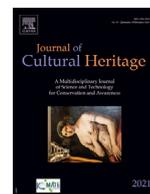
## ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Agence Nationale de la Recherche (grant ANR-2015-CE29-0007 DEFIMAGE). The authors thank Rémi Brageu (LAMS) for his help in processing photographs used.

## REFERENCES

- (1) Keune, K.; Boon, J. J. *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 1374–1385.
- (2) Keune, K.; Boon, J. J. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 4742–4750.
- (3) Sanyova, J.; Cersoy, C.; Richardin, P.; Laprévotte, O.; Walter, P.; Brunelle, A. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 753–760.
- (4) Richardin, P.; Mazel, V.; Walter, P.; Laprévotte, O.; Brunelle, A. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, *22*, 1729–1736.
- (5) Mazel, V.; Richardin, P. ToF-SIMS Study of Organic Materials in Cultural Heritage: Identification and Chemical Imaging. In *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*; Colombini, M. P.; Modugno, F., Eds.; Wiley, 2009; pp 433–458.

- (6) Noun, M.; Van Elslande, E.; Touboul, D.; Glanville, H.; Bucklow, S.; Walter, P.; Brunelle, A. *J. Mass Spectrom.* **2016**, *51*, 1196–1210.
- (7) de Viguierie, L.; Walter, P.; Glanville, H. *Kermes* **2015**, *94–95*, 97–106.
- (8) Rosenberg, P. *Nicolas Poussin, Les tableaux du Louvre, Catalogue raisonné*; Louvre Editions/Somogy: Paris, 2015.
- (9) Bellori, G. P. *Le vite de' pittori, scultori e architettimoderni*, Mascardi: Rome, 1672.
- (10) Mazel, V.; Richardin, P.; Touboul, D.; Brunelle, A.; Walter, P.; Laprèvote, O. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *570*, 34–40.
- (11) Vanbellingen, Q. P.; Elie, N.; Eller, M. J.; Della-Negra, S.; Touboul, D.; Brunelle, A. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2015**, *29*, 1187–1195.
- (12) Seyer, A.; Einhorn, J.; Brunelle, A.; Laprèvote, O. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 2326–2333.
- (13) Vermeulen, M.; Poleunis, C.; Delcorte, A.; Bertrand, P.; Sanyova, J. *Surf. Interface Anal.* **2014**, *46*, 781–785.
- (14) Kawecki, M.; Bernard, L. *Surf. Sci. Spectra* **2018**, *25*, No. 015002.
- (15) Taylor, M. J.; Zhang, K. Y.; Graham, D. J.; Gamble, L. J. *Surf. Sci. Spectra* **2018**, *25*, No. 025001.
- (16) Sanni, O. D.; Wagner, M. S.; Briggs, D.; Castner, D. G.; Vickerman, J. C. *Surf. Interface Anal.* **2002**, *33*, 715–728.
- (17) Benetti, F.; Perra, G.; Damiani, D.; Atrei, A.; Marchettini, N. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *392*, 111–117.
- (18) Glanville, H.; Seccaroni, C. *Kermes* **2015**, *94/95*, 4–131.
- (19) Fanost, A.; Gimat, A.; de Viguierie, L.; Martinetto, P.; Giota, A.-C.; Clemancey, M.; Blondine, G.; Gaslain, F.; Glanville, H.; Walter, P.; Meriguet, G.; Rollet, A.-L.; Jaber, M. *Colloid Surf., A* **2020**, *584*, No. 124035.
- (20) Burnstock, A. *The Application of Scanning Electron Microscopy (SEM) to the Examination of Painting Materials with Special Reference to Cleaning and Blanching*. Ph.D. Thesis, University of London, 1991.



## Original article

## Wax finishing in Roman polychrome statuary: Ganosis on the colossal head from Dougga (Tunisia)



Elisabetta Neri<sup>a,1,\*</sup>, Caroline Bouvier<sup>b,1</sup>, Laurence de Viguerie<sup>b</sup>, Alain Brunelle<sup>b</sup>, Nesrine Nasr<sup>c</sup>, Fathi Béjaoui<sup>c</sup>, François Baratte<sup>d</sup>, Philippe Walter<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Centre Européen d'Archéométrie, U.R. Art, Archéologie et Patrimoine, IPNAS, Sart Tilman B15, Université de Liège, 4000 Liège, Belgium

<sup>b</sup> Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, LAMS, Paris, France

<sup>c</sup> Institut National du Patrimoine (INP), 04, place du château, Tunis 1008, Tunisia

<sup>d</sup> Sorbonne Université, CNRS, Orient & Méditerranée, UMR 8167, Paris, France.

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 18 January 2021

Accepted 24 June 2021

Available online 25 July 2021

## Keywords:

Beeswax

Ganosis

Statues

TOF-SIMS

## ABSTRACT

The material evidence for the wax finish on ancient marble statues, known as ganosis, is scarce and controversial, although Greek and Latin sources describe the recipes and cultural value of this treatment. The surface treatment of a colossal Roman head from the Roman theatre of Dougga (Tunisia), dated to the end of the second century CE, is studied by a multi-analytical protocol (video-microscope, cross section, and time-of-flight secondary ion mass spectrometry of one sample). The results of this physico-chemical analysis and the comparison with ancient recipes, prove the use of ganosis on a Roman statue and explore, for the first time, the application of the recipes described in ancient sources. This result shows the potential of the Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry analysis, detecting at the same time organic and inorganic materials and their stratigraphy, to study the ancient recipes.

© 2021 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

## 1. Introduction

The polychromy of Roman statues is increasingly documented thanks to remarkable work carried out in the last 20 years, which has revealed the original appearance of painted statues thanks to the analysis of the pigments [1,2]. Conversely, the binders are less well documented; egg, proteinaceous and beeswax binders are rarely detected on the statues [3,4] although many Greek and Latin written sources (Plutarch, *Quaest. Rom.*, 287 b-d; Ovid, *Fasti* III, 831; Lucian, *Imagines* 23; Eusebius, *Vita Costantini*, I, 13) describe the use of wax, and a technique called ganosis. This wax finishing was specifically employed to fix a chromatic rendering, offering a weather-resistant protection for the statues which frequently stood out of doors. In particular, Pliny the Elder and Vitruvius offer further details about the type of wax employed and the recipes followed for the application of the wax on the wall and on the statues, and these have been long interpreted and debated [5–7]. Pliny distinguishes two older methods (*Naturalis Historia*, 35, 41) and one invented by Carthaginians for ships, the so-called “Punic wax”. The first two methods consist in applying the hot wax in its molten state using a kind of broad-ended iron spatula-like tool

(cauterium) or a punch (cestrum). The third method requires the application of the cold wax as a saponified emulsion. According to the recipe for the preparation of this emulsion (*Naturalis historia*, 21, 149), the wax is made soluble by boiling it in sea water with nitrum, a sodium carbonate. The process for its application on the statues is referred to in Vitruvius (*De architectura*, 7, 9, 3–4) and repeated by Pliny (*Naturalis Historia* 33, 122): punic wax and oil were mixed and applied with a brush, then charcoal was used to heat the surface and partially melt the coating to guarantee a better penetration and, finally, it is polished using candles and a white cloth. Greek sources attribute a ritual importance to the act of covering statues with wax [8]. Some sources, such as Plutarch (*Moralia*, 287b-c et d), consider it as a ritual procedure (*therapeia*) reserved to statues which are part of religious rites, and carried out before religious holidays. However, Vitruvius and Pliny, referring to the application of ganosis to wall painting, do not specify whether this practice was still ongoing as part of ritual care.

Despite this specific ancient literature and the detailed descriptions, material evidence relating to the use of Punic wax on statues has not been recognised with any certainty. The use of encaustic painting with Punic wax, widely documented in the series of portraits of the Fayum [9], is now evaluated with greater caution because of evident contamination with elements deriving from restoration procedures [10]. Only in the statue of the “beauty of Palmyra” (190–210 CE), silicates and beeswax probably without

\* Corresponding author.

E-mail address: [eneri@uliege.be](mailto:eneri@uliege.be) (E. Neri).

<sup>1</sup> These two authors contributed equally

fatty acids have been detected by FT-IR. The absence of fatty acids is interpreted as the use of Punic wax, without being able to specify whether this is a binder or a surface finish [11]. Conversely, two Hellenistic statues testify to a hot beeswax application. The presence of a thick layer of wax without mineral addition is detected, by SEM-EDS, chromatography and FT-IR, on a head of Berenice II (3<sup>rd</sup> C. BC) at the Mariemont museum [12–14]. The same treatment is presumed for the “Sinnende Muse” of Dresden, but analytical results are still unpublished and just a mention is known [15]. In other Greek statues the detection of modern synthetic resin and oil mixed with wax suggests a modern conservative intervention [16,17]. Beeswax may be applied as a protective agent during a modern conservation treatment to confer water repellency to prevent degradation by salts.

### 1.1. Research aims

In this study we present the analysis of a colossal marble head from the theatre in Dougga, not restored after the discovery, in which the a multi-layered application of different types of beeswax is demonstrated for the first time. The complexity of multi-material (organic and inorganic) and multi-layered samples, as well shown for the gilding by Bonaduce and Boon [18], request a multi-analytical approach and an imaging technique such as the Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS), detecting at the same time organic and inorganic materials and their stratigraphy. In this paper we apply for the first time this technique to a polychromy remains of a roman statues and we compare our results with the roman recipes of ganosis described by Pliny and Vitruvius.

### 1.2. Material and methods

In the frame of the project « Corpus of the statues of the Bardo museum », directed by Francois Baratte and Fathi Bejaoui, an unpublished marble head from Dougga has been studied (Inv. 010326 14). This statue was discovered during the 1927 excavation by the « Direction des Antiquités », against the west wall of the theatre, at the main gate (Figs. 1 and 2). The position of the discovery and the dimension of the head (44.5 × 26 × 31 cm) indicate that it belonged to a colossal statue decorating the theatre, standing outside. After its entrance to the Bardo museum (on 13th May 1927), this head was not restored and has been stored in a museum warehouse in Carthage.

The formal study [19] suggested that this head was reworked from a Julio-Claudian statue -because of the treatment of the hair- during the final part of the 2nd or at the beginning of the 3rd century CE. The features do not allow for its identification as an official portrait of the Emperor, and the identity of the character remains unknown. The formal treatment and the style of the head, make it close to the portrait of Probus in the Capitoline Museums [20, p. 139-141, n° 116, pl. 143-144].

This head was examined in situ with a video-microscope (Dino-lite 500-550 ×) in white light and UV light. A micro-sample was taken from the lips, embedded in an epoxy resin polished and observed with a Nikon Eclipse LV100ND microscope under different light conditions.

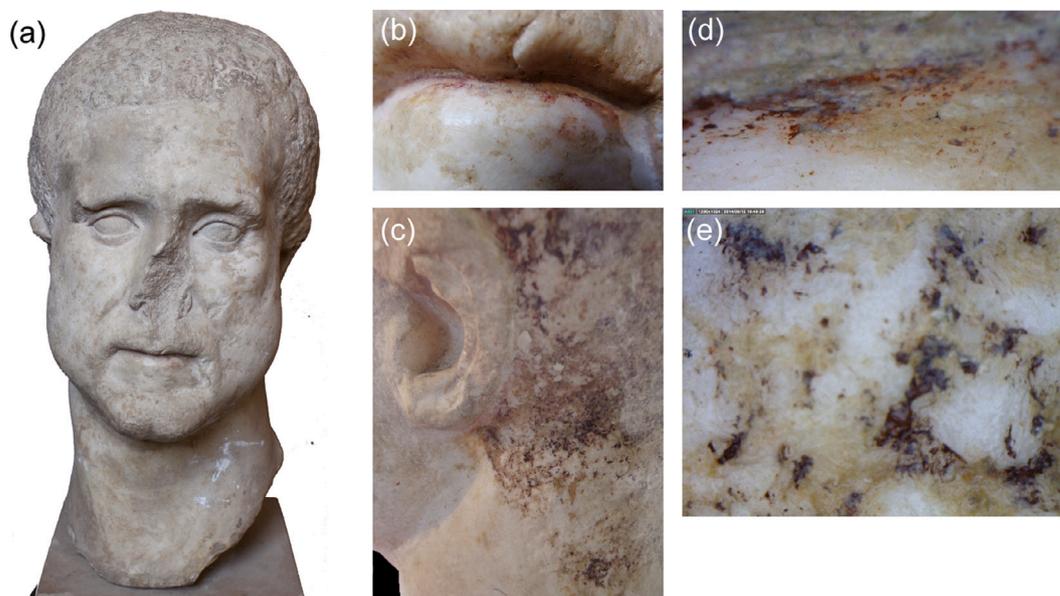
This sample was analysed by TOF-SIMS to investigate the nature of the pigments and binders in the different layers. Each layer can be examined independently thanks to the imaging abilities of the TOF-SIMS technique, giving simultaneous localisation and identification of both inorganic and organic materials from the analysed surface on a sub-micrometre scale. The mass spectrum allows identification, and in addition the imaging spatially separates the information, which gives the localisation of the identified compounds. Combining the two, we can then access the individual composition of each layer in a stratigraphy. The recorded ion images reveal spatial information with a 390 nm pixel size [21,22] and the mass spectra are generated with a mass resolution (that is  $M/\Delta M$ , FWHM) of a few thousands thanks to the delayed extraction of secondary ions with which the instrument is equipped [23]. Micrometre size pigment grains can be identified [24], and layers thinner than 10 µm are adequately resolved so their composition can be discriminated in the spectral data using regions of interest (ROIs).

The TOF-SIMS analyses were performed on a TOF-SIMS IV (IONTOF GmbH, Germany) in the Laboratory of Molecular and Structural Archaeology (LAMS, CNRS – Sorbonne University, Paris, France). The raw data were acquired using SurfaceLab 6.7 software (IONTOF GmbH, Germany) and processed with SurfaceLab 7.0. The instrument is equipped with two ion sources. A Liquid Metal Ion Gun (LMIG) serves as the primary ion source for analysis purposes, while an argon Gas Cluster Ion Beam (GCIB) allows one to gently sputter the surface without damaging the underlying layers.

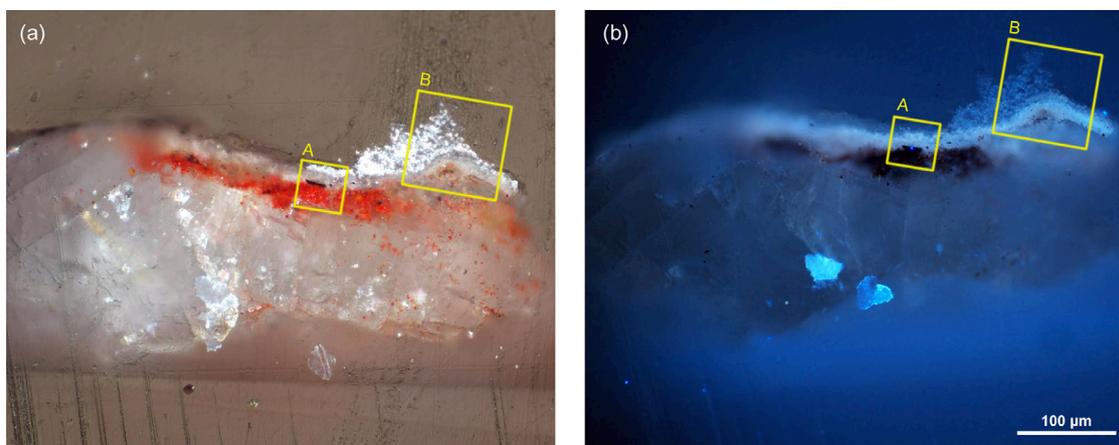
The GCIB was used to clean the sample surface in the instrument chamber prior to analysis. The source was tuned to emit a beam of 2000 Ar atoms clusters with a total kinetic energy of



Fig. 1. The context of the discovery of the statue analysed: the theatre of Dougga. (a) Plan drawn after the excavations; (b) view in 1931; the main entrance in the west wall, where the statue was discovered, is highlighted (Archives de la Planète - Collection Albert Kahn - photo F. Gadmer).



**Fig. 2.** (a) Head of male statue from Dougga (Inv. 010326 14) in its actual state of conservation; (b) macro-photography of the lips with traces of red and yellow painting and (c) black on the hair; micro-photography (Dino-lite  $\times 200$ ) of the same areas showing the stratigraphy: (d) on the lips yellow, red and white layer superposed; (e) on the hair yellow and black superposed.



**Fig. 3.** Cross-section of the sample (lips), (a) observed in visible light in cross-polarisation, showing the stratigraphy (from the bottom to the top): marble, red layer with pigment particles, white opaque layer and white translucent layer observed only on the right; (b) UV fluorescence confirms the stratigraphy: pigment layers appear black, and the two white layers have a fluorescence different to that of the marble. Yellow squares highlight the analysed areas (A) and (B).

10 keV, and the sputtered area was a square more than twice the size of the analysed area, to avoid border effects of the cleaning step. The contaminants on the surface were sputtered, as shown by the decrease of the signal associated to the  $\text{SiC}_3\text{H}_9^+$  ion ( $m/z$  73.05) coming from the recurring surface plastic additive polydimethylsiloxane (PDMS). After that step, the cleaned surface was analysed using the LMIG tuned to emit a bismuth cluster pulsed ion beam of 25 keV kinetic energy ( $\text{Bi}_3^+$ ), impacting the surface at an angle of  $45^\circ$ . A low energy electron flood gun neutralizes the residual charges on the surface between the various steps of the analysis.

The analyses were carried out with the so-called “burst alignment with delayed extraction” (BA+DE) focusing mode of the LMIG beam, giving the best spatial resolution on this instrument. The focusing mode termed “high current bunched” (HCBU) was used in parallel to calibrate the mass spectra, thanks to the linearity between the time-of-flight and the  $m/z$ , which is lost when using BA+DE. In this latter case, the mass calibration is refined by using known heavy ions peaks from the marble, like  $\text{Ca}_m\text{O}_n^+$  in positive ion mode and  $\text{Ca}_n\text{O}_m^-$  in negative ion mode ( $m > n$ ).

Two areas (see Fig. 3) were imaged with TOF-SIMS, spanning all the stratigraphy: marble, pigmented red layer, first finishing layer, second finishing layer. To help identify which secondary ions are to be sought in the sample spectra in order to then identify the ingredients, reference compounds were analysed in the same analytical conditions: modern beeswax, commercial Punic wax (Rami, Lavaris) and sodium carbonate (dehydrated natron, which was used in its natural hydrated form in Pliny’s recipe (Naturalis historia, 21, 49). Beeswax is an organic compound in which the major component is myricyl palmitate, a fatty acid ester. In the following, the presence of this molecule will be used as a wax marker.

BA+DE analyses of the statue sample were carried out on  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  square surfaces divided into  $256 \times 256$  pixels or  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  square surfaces divided into  $128 \times 128$  pixels. The primary ion dose was  $1.10^{12}$  ions per  $\text{cm}^2$ , below the so-called “static SIMS limit”, which ensures that the analysed surface is free of any damage during and after the measurement. HCBU analyses of the reference compounds were carried out with a primary ion dose of about  $1.10^{12}$  ions per  $\text{cm}^2$ , on  $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$  square surfaces divided into  $256 \times 256$  pixels.

**Table 1**  
Characteristic ions from reference mass spectra and detected in the sample.

Measured m/z $\Delta$ : standard deviation (ppm)		Characteristic ions for positive polarity (tentative assignments)	Detected in...	
m/z	$\Delta$ (ppm)		Reference Marble Kremer Pigmente n°58740	Sample Layer 1
39.96	15	Ca <sup>+</sup>		
56.96	-51	H(CaO) <sup>+</sup> and associated H(CaO) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (n=2-7) m/z 112.92, 168.88, 224.84, 280.79, 336.75, 392.71		
79.94	-15	Mg(CaO) <sup>+</sup> and associated Mg(CaO) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (n=2-7) m/z 135.90, 191.85, 247.83, 303.76, 359.73, 415.68		
95.92	40	Ca(CaO) <sup>+</sup> and associated Ca(CaO) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (n=2-5) m/z 151.88, 207.84, 263.80, 319.74		
55.93	-50	Fe <sup>+</sup>	Hematite Kremer Pigmente n°40510	Layer 2 (particles below 5 $\mu$ m)
111.87	30	Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>		
72.94	-14	FeOH <sup>+</sup> and associated H(FeO) <sub>n</sub> <sup>+</sup> (n=2-3) m/z 144.87, 216.80		
257.26	8	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Beeswax (pure)	Layer 2 Layer 3 Layer 4
285.26	-30	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO <sub>2</sub> HC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>		
355.29	-93	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO <sub>2</sub> H(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
369.34	-79	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO <sub>2</sub> H(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
383.32	-99	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO <sub>2</sub> H(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
353.35		C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> <sup>+</sup> Or O(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		
367.32			n=7 or m=23	
381.35			n=8 or m=24	
395.39			n=9 or m=25	
409.41			n=10 or m=26	
423.38			n=11 or m=27	
437.40			n=12 or m=28	
			n=13 or m=29	
451.41			(C <sub>30</sub> H <sub>61</sub> O <sup>+</sup> )	
465.43			n=14	
			n=15	
Measured m/z $\Delta$ : standard deviation (ppm)		Characteristic ions for negative polarity (tentative assignments)	Detected in...	
m/z	$\Delta$ (ppm)		Reference Beeswax (pure)	Sample Layer 2 Layer 3 Layer 4
297.26		C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> <sup>-</sup> Or O(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
311.28			n=3 or m=19	
325.30			n=4 or m=20	
339.32			n=5 or m=21	
353.34			n=6 or m=22	
367.36			n=7 or m=23	
381.37			n=8 or m=24	
395.39			n=9 or m=25	
409.46			n=10 or m=26	
423.41			n=11 or m=27	
437.44			n=12 or m=28	
			n=13 or m=29	
			(C <sub>30</sub> H <sub>61</sub> O <sup>+</sup> )	
451.45	55		n=14	
465.47	7		n=15	
479.48	83		n=16	
493.48	-88		n=17	
507.51	2		n=18	
673.67	78	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOC <sub>30</sub> H <sub>58</sub> <sup>-</sup>		
82.98	37	NaCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Beeswax (saponified)*	Layer 2 Layer 3
137.96	30	Na <sub>2</sub> CO <sub>5</sub> <sup>-</sup>		
154.97	63	Na <sub>2</sub> CO <sub>6</sub> H <sup>-</sup>		
162.96	35	NaO <sub>5</sub> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
178.96	37	Na <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> H <sup>-</sup>		
188.95	30	Na <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
294.90	-11	Na <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
334.91	25	Na <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH		
356.88	25	Na <sub>7</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O <sup>-</sup>		
66.98	7	NaCO <sub>2</sub> <sup>-</sup> and associated Na <sub>n</sub> CO <sub>m</sub> <sup>-</sup> (n=1-2; m=2-5) m/z 82.98, 89.98, 98.97, 105.97, 121.96, 137.96	Natron (pure)	Layer 2 Layer 3
156.95	-18	Na <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
268.91	43	Na <sub>7</sub> CO <sub>6</sub> <sup>-</sup>		
308.91	4	Na <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
334.90	-25	Na <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> OH		
356.89	-32	Na <sub>7</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O <sup>-</sup>		
400.87	5	Na <sub>7</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		

## 2. Results and discussion

The visual examination shows the remains of colours in lips (red), hair (black), nose (yellow). These traces of colour could also be observed with the video-microscope: black in the eyes and the eyebrows, red partially superimposed on yellow on the lips, brown and black in the hair with some blue points between the nape and the hair (Fig. 2). The skin displayed a yellow treatment. A slight fluorescence was observed under UV illumination in the skin, lips, hair and in the forehead. Some parts of the statue were particularly accentuated, such as the eyes, lips and hair.

The micro-sample taken between the lips shows a red layer above the marble layer, and two white layers on top of this one, slightly fluorescent (Fig. 3).

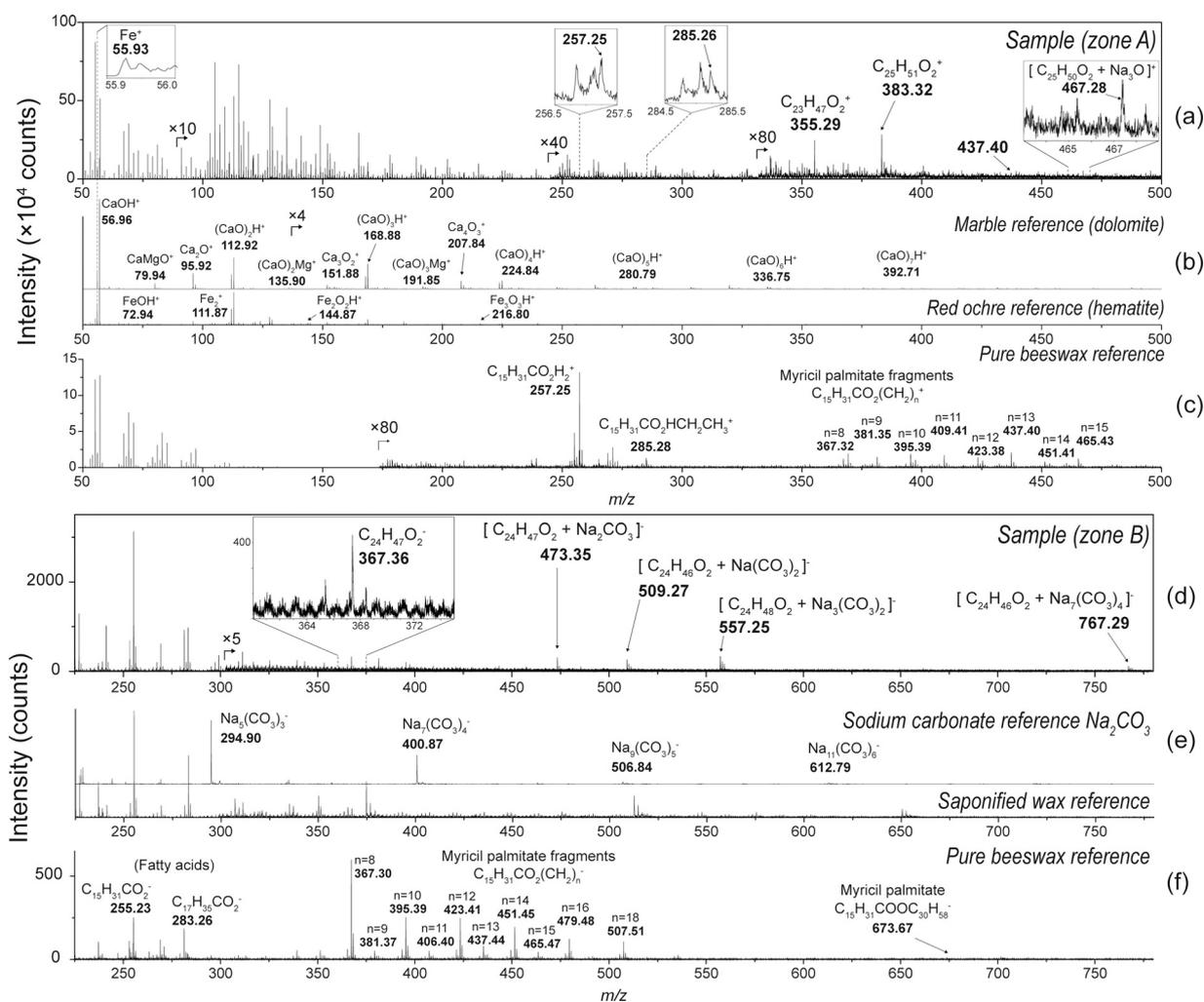
The TOF-SIMS data give access to the chemical composition and the stratigraphy of the different layers in the two areas analysed, which were chosen so as to include all the layers, from the marble to the uppermost surface. Their composition, identified by the detection of characteristic ions, attested also in the modern standard references with wellknown compositions, are described in Table 1.

The hematite is identified through iron peaks, the pure beeswax is identified through the detection of characteristic fragment ion

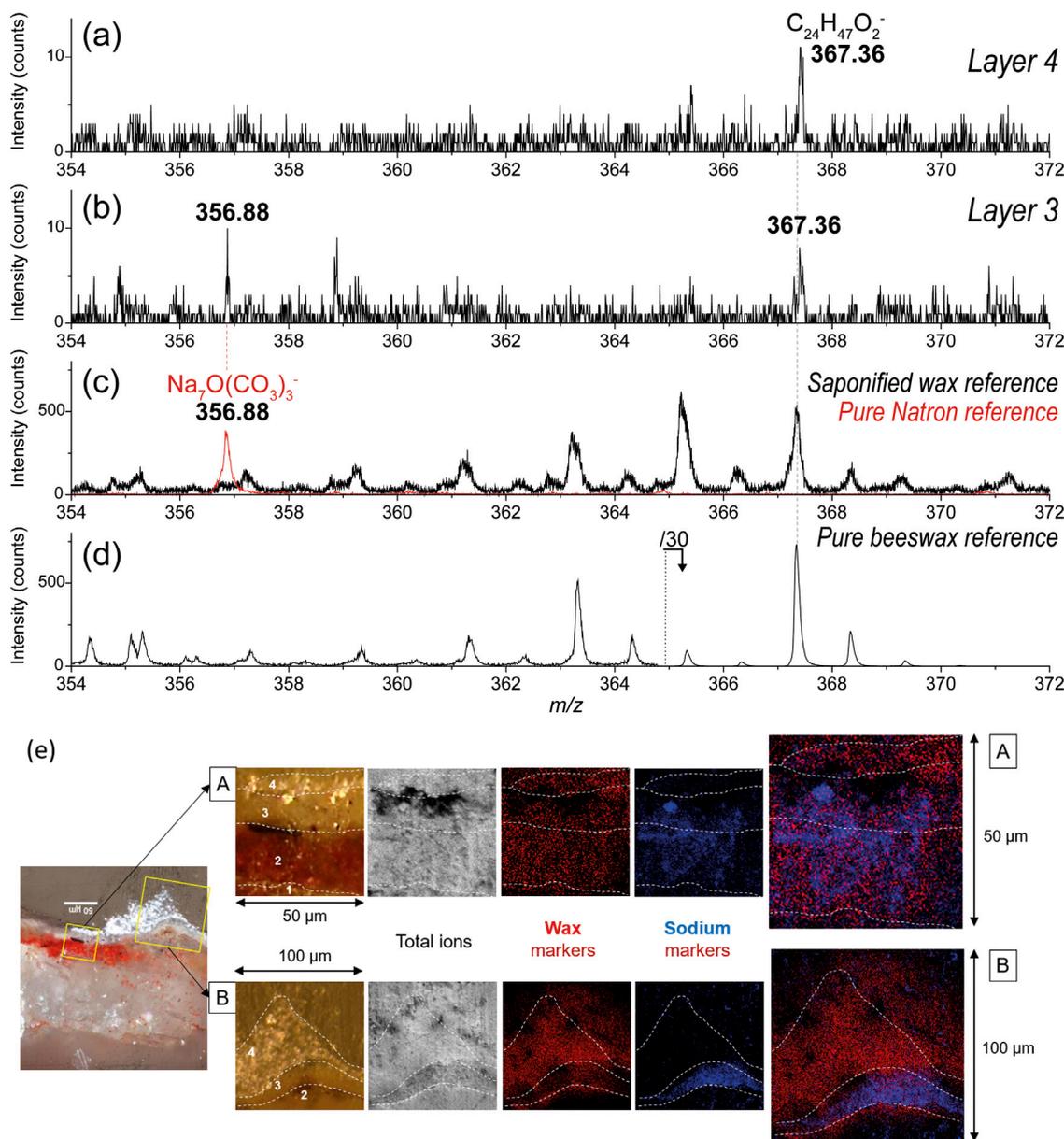
peaks of myricyl palmitate, which is its major component, as well as in Bonaduce and Boon [18]. Another type of beeswax, showing the same peaks, co-localized with the characteristic peaks of natron, could be the Punic wax. The same peaks have observed in the reference of modern “Punic wax” and according the Pliny recipes (Naturalis historia, 21, 149), the “Punic wax” is made boiling the common beeswax in sea water with nitrum. In this paper, we call “Punic wax” this peculiar beeswax mixed with salts, following the Pliny definition of “Punic wax”.

The analysis indicates that the marble is covered by a layer made of grains of haematite with “Punic wax” as the binder (Fig. 4). In the superficial white layers calcium and lead are not detected, which rules out the presence of white paint in these two layers. The red pigment layer is covered with a layer of “Punic wax” which is in turn covered with a layer of pure beeswax.

Comparing the reference mass spectra with those extracted from the different layers of the samples, as shown in Fig. 4, the spectra from both analysed areas (showing positive ions for area A and negative ions for area B), are comparable to the reference spectra of pure beeswax, haematite-rich ochre (Kremer Pigmente) and dolomite marble (Kremer Pigmente), in the positive ion mode; and pure beeswax, saponified wax and sodium carbonate (dehydrated natron), in the negative ion mode.



**Fig. 4.** Mass spectra from the analysed areas of the statue sample, and reference compounds: (a) positive ions, statue sample, zone (A) (see Fig. 3a), with inserts showing haematite, marble, beeswax and ions characteristic of Punic wax; (b) positive ions, dolomite reference (Kremer Pigmente n°58740) (blue) and red ochre reference (Kremer Pigmente n°40510) (red); (c) positive ions, pure beeswax reference. (d) negative ions, statue sample, zone (B) (see Fig. 3a), with beeswax and Punic wax characteristic ions; (e) negative ions, natron reference (dark red) and saponified wax (blue); (f) negative ions, pure beeswax reference.



**Fig. 5.** (a) Negative ion mass spectrum of layer 4; (b) Negative ion mass spectrum of layer 3; (c) negative ion mass spectrum of saponified wax reference, in red the negative ion mass spectrum of pure natron reference; (d) negative ion mass spectrum of pure beeswax reference; (e) Microscope image of the cross-section with the locations of the two analysed areas A and B. The four small images are from left to right, the optical, total ion images and images of characteristic ions from Table 1 for wax (red), and for natron (blue). The images on the right are their overlays. Images have a 50 µm side for zone A and a 100 µm side for zone B. The layers are delineated with dotted white lines to guide the eye.

Other ions like those at  $m/z$  473, 509, 557 and 767 are detected in the sample but not in the reference. As described by Stacey et al. [5], compounds like sodium carboxylate are formed in the preparation processes both in cases of Punic wax and alkali-treated wax, but the composition of the media is dependent on the treatments made. It is therefore difficult to link the detection of a compound to a specific processing technique. In this work, we show that the two layers containing wax are however distinguishable through the detection of sodium carbonate characteristic ions, only present in the deeper layer, suggesting a difference in preparation. As free fatty acids are also detected, it can suggest that the wax was not fully saponified, explaining why we are able to detect natron characteristic ions as well.

However, these ions mentioned in the previous paragraph can be attributed to the adducts of the beeswax characteristic ion  $C_{24}H_{57}O_2^-$  with several sodium-containing ions. Such compounds

could be explained by a long-term degradation process due to the reaction between wax molecules and natron, consistent with their absence in the reference. Regert et al. [25], whose study aimed at understanding the composition of ancient beeswax residues, make no mention of the apparition of such sodium-containing compounds, so another explanation could be that the wax used had a slightly different composition than the references, or that the natron contained some impurities.

The comparison between the negative ion mass spectra extracted from the two superficial layers and the reference mass spectra of beeswax, saponified wax and pure natron (Fig. 5a) allows one to discriminate the localisation of the Punic wax in the stratigraphy, thanks to the characteristic ions detected in the Punic wax and not in beeswax. These ions are detected in the paint layer and the one above it, while only the beeswax markers are detected in the uppermost layer.

The spatial distribution of the components corresponds to the stratigraphy observed in the cross section (marble, painting and two white layers) (Fig. 3; Fig. 5e), showing the localisation of Punic wax and beeswax respectively in the lower and upper white layer. The analysis suggests the use of Punic wax as the binder, since it is mixed with haematite in the paint layer, and as a protecting agent, notably in the surface. The presence and the distribution of Punic wax in these two layers are corroborated by the distribution of the markers of the sodium carbonate reference. The distribution of sodium-containing ions has in fact the same shape as these red and white layers superimposed on the marble. The use of hematite in the lower layer is consistent with the shadowing using brown-red pigments, as formerly observed by Delaney et. al on ancient techniques [27].

The analysis of this sample not only confirms the use of wax as a binder and a protecting agent, but also shows that the recipes described by Vitruvius and Pliny (De architectura, 7, 9, 3-4; Naturalis Historia 33, 122) are applied to this second-third-century African statue. According to the recipes, the Punic wax is applied at first with a brush on the pigment, and secondly a polishing with beeswax candles is performed. A change in the application technique can be deduced from the comparison between this treatment and the two other Hellenistic statues in which the presence of wax is attested [11–13]. If the wax is applied hot in the two Hellenistic statues, in the Dougga head it is the cold technique that is employed with the Punic wax. This proves that the recipe transmitted by the Roman Imperial written sources is not only a literary tradition, but that the recipe is actually followed in practice at least until the end of second century CE.

In the colossal head of Dougga the act of covering the painted surface of first covering the painted surface with Punic wax, and then again with Punic wax before a final polish with beeswax, is a remarkable effort, because paintings with wax were highly prized [26, p. 67]. Moreover, the finishing with wax has undoubtedly a practical function, as a fixing and protecting agent for the colour.

### 3. Conclusion

The chemical results highlight the importance of this statue, which stood outdoors, probably depicting an important private citizen. The dimensions of this statue and the finish evidence underline its high value. The analytical protocol adopted allows one to document with precision the waxing recipes followed, and to identify for the first time the new treatment of ganosis and to compare the stratigraphy of the samples with the gestures and the material described by Vitruvius and Pliny. Moreover, the analysis suggests a possible link between the archaeological materials and the recipes of Pliny and Vitruvius: a wax finishing with Punic wax and a polishing with wax from candles.

In the future, an increased number of identifications on statues of different chronologies and provenance will make it possible to understand further in which chronological period and which geographical area these ancient recipes have been used and how the Greek use of ganosis [27,28] evolves in the Roman period. By extending the analysis to statues of a different nature (cultural and decorative), it will be possible to understand if, as the sources state, the waxing had a socio-religious meaning.

### Acknowledgements

Faouzi Mahfoudh, director of INP at Tunis, and Fatma Nait Yghil, director of Bardo museum, are warmly acknowledged having authorized the in situ analyses and the micro-sampling. The authors are also grateful to Helen Glanville for sample preparation and for

reading and improving the manuscript, and Johanna Salvant who took the photographs of the sample under the microscope.

The fieldwork for this study was supported by the Coblarchoe program (Paris-Sorbonne: program Convergence 2016 at LAMS laboratory) and in the frame of the project “Corpus des sculptures du Musée du Bardo-Tunis”, headed by Francois Baratte and Fathi Bejaoui. This work was financially supported by the Agence Nationale de la Recherche (France, grant ANR-2015-CE29-0007 DEFIMAGE). This project has received funding from the European Union’s Horizon 2020 research and innovation programme (grant agreement “PolyCRomA: No. 89600 to EN). The funding organisation had no influence in the study design, data collection and analysis, decision to publish, or preparation of the manuscript.

### References

- [1] M.B. Abbe, Polychromy, in: E.A. Friedland, M.G. Sobocinski, E.K. Gazda (Eds.), *The Oxford Handbook of Roman Sculpture*, Oxford University Press, Oxford, 2015, pp. 173–188.
- [2] J.S. Østergaard, Polychromy of Greek and Roman sculptural, *The Oxford Classical Dictionary*, Oxford University Press, Oxford, 2018.
- [3] H. Breccoulaki, A. Andreotti, I. Bonaduce, M.P. Colombini, A. Lluveras, Characterization of organic media in the wall-paintings of the “Palace of Nestor” at Pylos, Greece: evidence for a secco painting techniques in the Bronze Age, *J. Archaeol. Sci.* 39 (2012) 2866–2876.
- [4] C. Bruns, K.L. Rasmussen, M. Melchiorre Di Crescenzo, R. Stacey, A. Lluveras-Tenorio, Painting the Palace of Apries I: ancient binding media and coatings of the reliefs from the Palace of Apries, Lower Egypt, *Herit. Sci.* 6 (2018) 2866–2876.
- [5] R.J. Stacey, J. Dyer, C. Mussell, A. Lluveras-Tenorio, M.P. Colombini, C. Duce, J.La Nasa, E. Cantisani, S. Prati, G. Sciutto, R. Mazzeo, S. Sotiropoulou, F. Rosi, C. Miliani, L. Cartechini, J. Mazurek, M. Schilling, Ancient encaustic: An experimental exploration of technology, ageing behaviour and approaches to analytical investigation, *Microchem. J.* 138 (2018) 472–487.
- [6] A. Freccero, Wax paint and Punic wax - research and experiment, in: S. Omarini (Ed.), *Encausto: Storia, Tecniche e Ricerche = Encaustic: History, Technique and Research*, Nardini, Firenze, 2012, pp. 105–113.
- [7] S. Omarini (Ed.), *Encausto: Storia, Tecniche e Ricerche = Encaustic: History, Technique and Research*, Nardini, Firenze, 2012.
- [8] E. Leka, La thérapéa des sculptures en Grèce ancienne: le témoignage des sources textuelles, in: B. Bourgeois, Thérapéa. Polychromie et restauration de la sculpture dans l’Antiquité (Techné, 40), Paris, pp. 61–68.
- [9] B. Ramer, The Technology, Examination and Conservation of the Fayum Portraits in the Petrie Museum, *Stud. Conserv.* 24 (1) (1979) 1–13.
- [10] C.G. Lalli, G. Lanterna, D. Andrash, F. Innocenti, The review of analytical data of te Fayum in the light of new investigations technique, in: S. Omarini (Ed.), *Encausto: Storia, Tecniche e Ricerche = Encaustic: History, Ed., Technique and Research*, Nardini, Firenze, 2012, pp. 114–122.
- [11] M.L. Sargent, R.H. Therkildsen, The Technical Investigation of Sculptural Polychromy at the Ny Carlsberg Glyptotek 2009–2010 – An Outline, in: *Tracking colour. The Polychromy and Greek and Roman Sculpture in the Ny Carlsberg Glyptotek. Report 2*, Copenhagen, 2010, pp. 11–27.
- [12] B. Bourgeois, Re)peindre, dorer, cirer. La thérapéa en acte dans la sculpture grecque hellénistique, in: B. Bourgeois (Ed.), Thérapéa. Polychromie et restauration de la sculpture dans l’Antiquité (Techné, 40), Paris, 2014, pp. 69–80.
- [13] N. Balcar, J. Langlois, Y. Vandenberghe, Caractérisation d’une cire d’abeille sur un portrait en marbre antique dit de Berenice II, in: B. Bourgeois (Ed.), Thérapéa. Polychromie et restauration de la sculpture dans l’Antiquité (Techné, 40), Paris, 2014, pp. 81–84.
- [14] B. Bourgeois, « Les vies d’une reine. A propos des remaniements antiques de polychromie sur le portrait de Bérénice II à Mariemont », in: R. van den Hoff, F. Queyrel, E. Perrin-Saminadayar (Eds.), *Eikones. Portraits en contexte. Recherches nouvelles sur les portraits grecs du Ve au Ier s. av. J.-C.*, Venosa: Osanna Edizioni, 2016, pp. 151–168.
- [15] P. Liverani, Per una ‘Storia del colore’. La scultura policroma romana, in: P. Liverani, U. Santamaria (Eds.), *Diversamente Bianco. La Policromia Della Scultura Romana*, Roma, 2014, pp. 9–23.
- [16] M. Scharff, R. Hast, N. Kalsbeek, J.S. Østergaard, Investigating the polychromy of a Classical Attic Greek marble female head NCG IN 283013, in: *Tracking colour. The Polychromy and Greek and Roman Sculpture in the Ny Carlsberg Glyptotek. Report 1*, Copenhagen, 2009, 13–40.
- [17] M.L. Sargent, L.R. Spaabek, M. Scharff, J.S. Østergaard, Documentation and investigation of traces of colour on the Archaic Sphinx NCG IN 1203 74, in: *Tracking colour. The Polychromy and Greek and Roman Sculpture in the Ny Carlsberg Glyptotek. Report 1*, Copenhagen, 2009, 74–88.
- [18] I. Bonaduce, J. Boon, An integrated mass spectrometric and molecular imaging analytical approach to identify and localise constituents in paintings applied to gilded multilayer structures from 14th to 16th works of art, in: M. P. Colombini & L. Tassi, *New Trends in Analytical, Environmental and Cultural Heritage Chemistry*, Transworld Research Network, 345–388.

- [19] F. Baratte, Fiche 73 - Tête-portrait masculine colossale, in: F. Baratte, N. de Chaisemartin, F. Béjaoui, Corpus Raisonné des Sculptures du Musée du Bardo, Ausonius, Bordeaux (forthcoming).
- [20] K. Fittschen, P. Zanker, Katalog der römischen Porträts in den Capitolinischen Museen und den anderen kommunalen Sammlungen der Stadt Rom. 1. Kaiser- und Prinzenbildnisse (Beiträge zur Erschließung hellenistischer und kaiserzeitlicher Skulptur und Architektur iii.), Von Zabern, Mainz, 1985.
- [21] J. Sanyova, S. Cersoy, P. Richardin, O. Laprèvote, P. Walter, A. Brunelle, Unexpected materials in a Rembrandt painting characterized by high spatial resolution cluster-TOF-SIMS imaging, *Anal. Chem.* 83 (2011) 753–760.
- [22] P. Richardin, V. Mazel, Walter P., O. Laprèvote, A. Brunelle, Identification of different copper green pigments in Renaissance paintings by cluster-TOF-SIMS imaging analysis, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 22 (2011) 1729–1736.
- [23] Q.P. Vanbellingen, N. Elie, M.J. Eller, S. Della-Negra, D. Touboul, A. Brunelle, Time-of-flight secondary ion mass spectrometry imaging of biological samples with delayed extraction for high mass and high spatial resolutions, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29 (2015) 1187–1195.
- [24] N. Noun, E. Van Elslande, D. Touboul, H. Glanville, S. Bucklow, P. Walter, A. Brunelle, High mass and spatial resolution mass spectrometry imaging of Nicolas Poussin painting cross-section by cluster-TOF-SIMS, *J. Mass Spectrom.* 51 (2016) 1196–1210.
- [25] M. Regert, S. Colinart, L. Degrand, O. Decavallais, Chemical alteration and use of beeswax through time: accelerated ageing tests and analysis of archaeological samples from various environmental contexts, *Archaeometry* 43 (4) (2001) 549–569.
- [26] A. Freccero, Encausto and ganosis. Beeswax as Paint and Coating during the Roman Era and its Applications in Modern Art, Craft and Conservation, *Göteborg Stud. Conserv.* 9 (2002).
- [27] Delaney J.K., Dooley K.A., I.Kakoulli R.Radpour, Macroscale multimodal imaging reveals ancient painting production technology and the vogue in Greco-Roman Egypt, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017) 15509.
- [28] E. Leka, L'emploi des huiles, des onguents et des parfums dans l'entretien des statues en Grèce ancienne, in: D. Frère, L. Hugot (Eds.), *Les huiles parfumées en Méditerranée occidentale et en Gaule (VIIIe siècle av. - VIIIe siècle apr. J.-C.)*, Centre Jean Bérard n° 38, Archéologie de l'artisanat antique, 6, eds., Presses Universitaires de Rennes, 2012, pp. 277–290.