

***Etude des résines
naturelles
susceptibles d'être
employées dans les
verniss picturaux
anciens : taxonomies
botanique
& chimique***



Chapitre 1

*Mise au point d'un
protocole d'étude
et
élaboration d'un
corpus analytique
(recherche de
marqueurs
terpéniques)*



Chapitre 2

***Icônes post-
byzantines
conservées
au mont Athos :
identification de
verniss***



Chapitre 3

***Caractérisation des
couches colorées
dans les peintures
byzantines :
identification des
techniques et
matériaux de la
peinture athonite
(étude par
microanalyse X)***



Chapitre 4



Académie d'Aix Marseille
Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

Année 2001

THESE de DOCTORAT

à l'UNIVERSITE d'AVIGNON et des PAYS de VAUCLUSE
Faculté des Sciences

Spécialité : Chimie Organique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE D'ICONES ET
DE PEINTURES POST-BYZANTINES
PAR DIFFERENTES TECHNIQUES
CHROMATOGRAPHIQUES ET SPECTROSCOPIQUES**

Présentée par

Marie-Stéphen PISTRE

en vue de l'obtention du grade de **DOCTEUR EN SCIENCES**

soutenue le 21 décembre 2001 devant la commission composée de :

M. GRAMAIN J.C.	Professeur à l'Université Clermont-Ferrand	Examineur
M. PIOVETTI L.	Professeur à l'Université de Toulon et du Var	Rapporteur
M. PUCCI B.	Professeur à l'Université d'Avignon et des pays de Vaucluse	Président du jury
M. TCHAPLA A.	Professeur à l'IUT d'Orsay	Rapporteur
M. CHAPOULIE R.	Maître de Conférences à l'Université Michel de Montaigne Bordeaux III	Examineur
Mme VIEILLESCHAZES C.	Maître de Conférences à l'Université d'Avignon et des pays de Vaucluse	Directrice de thèse
M. MARTINET G.	Directeur Général du LERM, Arles	

*Avec le soutien de la Région Provence Alpes Côtes d'Azur et
le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux*



Avant-propos

Byzance à travers les âges

Il m'est apparu opportun de resituer l'histoire de l'Empire Byzantin et de retracer l'évolution de son art au cours des siècles.

*L*orsque l'on m'a proposé de faire cette thèse en relation avec un programme européen, le sujet portait sur des vernis d'icônes byzantines conservées dans différents monastères du mont Athos (cf. annexe). J'ai immédiatement accepté car étant de formation physico-chimiste et ayant suivi des cours d'histoire de l'art et d'archéologie, je tiens à associer ces deux formations dans mon travail.

Après des recherches sur la composition des vernis et la chimie des résines, je me suis intéressée au côté plus artistique du sujet.

Je situais vaguement le mont Athos à l'ouest de la Grèce (fig. 1 et 2), peut-être quelque parenté avec les Météores, et je pensais un peu comme tout le monde, que les icônes étaient des peintures religieuses faites sur bois et associées généralement au patrimoine russe. Quant à Byzance, Istanbul avait depuis longtemps investi la place, et on ne retenait de l'Empire que sa chute en 1453 face aux Turcs.

Rapidement, je me suis passionnée pour ce que je lisais et j'ai été fascinée par l'histoire de l'Empire Byzantin et surtout par son art. Cette fascination m'a conduite à "dévorer" toutes sortes de livres, ce qui engendra aussi quelques réflexions parfois aux intonations de reproche.

Je me suis alors rendue compte que je me trompais : les Russes n'ont pas la primeur de cet art et Byzance symbolise un vaste empire aussi glorieux que celui de Rome.

Si au début du XVIII^e siècle, certains philosophes français comme Montesquieu se permirent, par jalousie ou sans doute par ignorance, de qualifier la cour byzantine de lieu de débauche où régnait la luxure, les recherches archéologiques et les témoignages artistiques mis au jour ont restitué toute sa splendeur et son prestige à l'Empire Byzantin.

Contrairement à la pars occidentalis, la pars orientalis a survécu à la division (partage entre les deux fils de Théodose I^{er} après sa mort en 395), aux guerres intestines, aux pillages et aux invasions barbares. Le monde byzantin connaît un incomparable rayonnement : il s'inscrit dans un vaste espace méditerranéen et balkanique dont les frontières se gonflent et se réduisent au gré des succès et des revers militaires. Son art, marqué par de nombreuses étapes, n'a rien à envier à l'art classique ou aux canons grecs, les historiens d'art s'accordent même à dire qu'il a influencé les débuts de l'art médiéval occidental.

A mon tour j'aimerais vous faire partager cette découverte d'un monde qui ne rime en rien avec décadence mais qui s'associe plus avec "magnificence".

Situation géographique du mont Athos



Figure 1 : carte géographique de la Grèce.



Figure 2 : carte géographique du mont Athos.

Le 11 mai 330 Byzance, ancienne colonie grecque, devient Constantinople – la ville de Constantin – capitale de l'Empire Romain. Ce choix stratégique offre à la Nouvelle Rome une ouverture naturelle sur la mer Méditerranée et la mer Noire, et la rapproche des centres commerciaux importants (Ephèse, Antioche et Alexandrie). Cela permet aussi à Rome d'avoir un regard sur le Danube.

Avec la prise de pouvoir par Constantin, la religion chrétienne acquiert un statut public officiel. L'Eglise passe sous le contrôle de l'Empire ce qui va faciliter sa réunification. Eglise et Empire ne seront alors plus jamais isolés ; l'empereur est à la fois chef de l'Etat et de l'Eglise.

Grâce à la paix de l'Eglise et le transfert de l'Empire Romain sur les rives du Bosphore, l'Empire va dominer pendant plus d'un millénaire tout le bassin méditerranéen. Il va évoluer, se dissoudre et s'enrichir, sans jamais subir de véritables ruptures. Malgré les vicissitudes d'une vie politique et économique plus ou moins tourmentée, Byzance reste fidèle à ses origines, aussi bien romaines du point de vue politique (ils en adoptent les institutions et les lois), que classiques et hellénistiques du point de vue culturel.

Byzance demeure le centre d'une civilisation florissante qui rayonne sur l'Empire et ses provinces, mais elle est aussi au carrefour de deux mondes que tout oppose. Au XV^e siècle, la haine entre Orient et Occident l'emporte, et l'Empire se meurt alors que les Turcs sont aux portes de la cité.

Si l'Europe occidentale a longtemps ignoré la civilisation byzantine, celle-ci se rappelle à nous par de nombreux témoignages, et pas seulement des conciles pour alimenter des discussions théologiques. L'héritage culturel légué occupe une place privilégiée car les Byzantins se sont distingués dans tous les domaines : en littérature, en architecture, en peinture, dans les arts dits "injustement" mineurs...

“C’est par la diversité de son art qu’il nous attire, par son originalité qu’il nous passionne” (citation de Coche de La Ferté).

A lors que les vestiges archéologiques de l’art profane sont très lacunaires, nombreux sont ceux de l’art religieux à être parvenus jusqu’à nous pour témoigner de la richesse artistique de Byzance. Cette importance vient du fait que l’art religieux était étroitement lié à l’art impérial, car n’oublions pas que les Byzantins n’ont jamais fait de distinction entre le sacré et le séculier (héritage de l’Antiquité).

Les monuments de Constantinople ont énormément souffert des destructions et remaniements successifs. Le plus connu est sans contexte Sainte-Sophie qui fut si souvent “restaurée” qu’elle n’est plus que l’ombre de son passé glorieux. Heureusement, il n’en est pas de même dans les provinces de l’Empire où les édifices religieux s’offrent encore à nous comme le reflet de la création artistique monumentale de l’Empire Byzantin. Quelques exemples que je trouve exceptionnels se situent en Syrie du nord, dans le massif calcaire, loin de tout.

A ses débuts, l’architecture byzantine reprend le plan longitudinal des basiliques italiennes puis, au X^e siècle, l’empire adopte un nouveau plan qui se caractérise par la mise en place de quatre bras voûtés supportant en leur milieu un dôme. Ce plan central s’accorde mieux avec la vision de l’univers que développe l’Eglise d’Orient. Un très bel exemple de cette architecture est la Basilique de Saint-Syméon-le-Stylite en Syrie, où les architectes, les sculpteurs et tous les artistes ont voulu asseoir la suprématie de leur foi face à l’avancée des croyances rivales.

Peu de sculptures ont été produites par l’Empire Byzantin, les plus courantes sont de petites tailles. Les œuvres des arts “mineurs” (ivoires, émaux, orfèvrerie, manuscrits...) fleurissent dans la haute société de Constantinople.

Elles nous renvoient le reflet du raffinement et du goût de la métropole et en même temps elles sont les témoins de l'esprit artistique byzantin qui passe des canons antiques à l'iconographie chrétienne de façon somptueuse. Les latins sont si émerveillés devant de tels trésors que de nombreuses œuvres ont pris le chemin de l'Occident au temps des Croisades.

C'est dans le domaine de l'art pictural que les byzantins atteignent les exigences de leur recherche esthétique : la création artistique n'est plus qu'accessoire, seule la force spirituelle prévaut, éclairée par la gloire de Dieu.

La monarchie orientale de l'Empire a pour référence l'Antiquité classique dont elle adapte les principes hellénistiques à ses goûts, ses programmes, et surtout à sa vision chrétienne de l'art. Cet art chrétien du Bas-Empire Romain acquiert au IV^e siècle un statut public officiel.

A l'idéal de beauté plastique de l'Antiquité se substitue un idéal de beauté spirituelle, de luminosité intérieure. Le style symbolise le Divin, l'Absolu, il traduit de façon impersonnelle la théologie orthodoxe en restant fidèle aux codes iconographiques définis dès le VI^e siècle. Cet art va devenir par la suite un art pilote pour le monde chrétien, particulièrement pour le monde orthodoxe qui trouve dans la peinture une façon d'exprimer l'Imaginaire orthodoxe, la splendeur du royaume de Dieu (Popova C., Smirnova E., Cortesi P.).

A ses origines, deux tendances stylistiques caractérisent l'art byzantin. La fidélité à l'idéal antique est attestée au V^e et au VI^e siècles, aussi bien dans les plus anciennes mosaïques de Thessalonique que dans les premières peintures des monastères coptes de la vallée du Nil. D'autres monuments de la même époque marquent les principaux jalons d'une production artistique inspirée de l'Orient. Elle se manifeste dans le décor des grottes de Latmos, montagne austère d'Anatolie, où des moines ermites ont peint les parois "aux couleurs de leur croyance".¹

¹ Lugol N.

*Turquie : artistes et ermites, premiers chrétiens du Latmos.
Archéologia. juillet - août 2000, n°369, pp. 40-47.*

Certains auteurs se réfèrent aux peintures des catacombes pour situer la naissance de l'iconographie chrétienne, mais les historiens d'art remontent aux premières représentations au Moyen-Orient des peintures juives. Ils considèrent les peintures de Doura-Europos, ville romaine oubliée en 257 sur les rives de l'Euphrate en Syrie du Nord, comme une sorte de « précurseur » de l'art byzantin. Ces peintures sont aujourd'hui conservées au Musée de Damas.

Des liens incontestables entre ces œuvres conservées au Moyen Orient et le décor du monastère du Sinaï, fondé entre 548 et 562, qui se rapproche des mosaïques de Ravenne (525 - 550) engagent à admettre une unité d'origine.

Les deux traditions, hellénistique et orientale, se superposent puis finissent par se confondre pour constituer un ensemble harmonieux et homogène, typique du monde byzantin, dont l'intention n'est pas de représenter la beauté, mais au contraire de dépasser l'esthétique pour que s'exprime sans limite le mystère de Dieu.

C'est dans la conception des icônes que les artistes répondent aux attentes de l'Eglise et réalisent leur plus grand achèvement esthétique.

Le terme « icône », du mot grec *eikon* signifiant « image », a fini par désigner une peinture religieuse, le plus souvent peinte par un moine sur un panneau de bois. Considérées de nos jours comme des objets d'art ou des images de dévotion que l'on expose dans les églises, les icônes sont avant tout des objets de culte, fidèles à des critères esthétiques consacrés par la tradition. Dotées d'une valeur pédagogique, elles sont toujours peintes en deux dimensions car elles sont une fenêtre par laquelle les fidèles peuvent approcher le Mystère de Dieu. Une autre caractéristique de la peinture d'icônes est la perspective inversée, ce qui permet une vision en profondeur : le monde spirituel s'ouvre au fidèle.

Vers la fin de l'Antiquité, l'art des icônes va se répandre dans tout le monde méditerranéen chrétien, de la Syrie à l'Egypte, de l'Orient byzantin à l'Occident carolingien.

Lorsque la chrétienté assume le statut de religion d'état au IV^e siècle, Byzance fait sien le culte rendu aux images. La tradition antique des masques funéraires de l'Egypte ptolémaïque (I^e siècle avant J.C. – IV^e siècle après J.C.) dont les portraits dits du Fayoum, est une des sources d'inspiration les plus importantes des premières icônes chrétiennes. Cet art du portrait amené par les grecs et perpétué par les romains devait prendre fin sous cette forme avec le règne de Théodose I^{er} (379-395), par l'instauration du christianisme et l'interdiction des cultes païens.

Les peintres adoptent aussi la technique de l'encaustique, qui consiste à mélanger les pigments finement broyés à de la cire chauffée. Au VIII^e siècle, c'est la détrempe (couleurs délayées dans de l'eau additionnée d'un liant protéique) qui devient la technique habituelle de la peinture d'icônes. Ce fait est remis en question par les recherches scientifiques réalisées depuis.

L'iconographie chrétienne emprunte ses thèmes à la peinture romaine : la tradition païenne voulait que l'on réalise les portraits des hommes illustres et vertueux. Désormais on représentera les saints martyres, puis le Christ, la Vierge et les apôtres. La plupart des icônes qui témoignent de ces débuts sont conservées au monastère Sainte-Catherine-du-Sinaï, en Egypte. Elles sont malheureusement très rares, mais elles expriment déjà le style iconographique codifié plus tard par les conciles de l'Eglise. Selon la tradition, l'icône participe de la substance de Dieu : c'est le lieu où Dieu est présent, le lieu de la rencontre avec Lui.

Le culte des reliques et la vénération des icônes jouent un rôle essentiel dans le processus d'unification de l'Eglise chrétienne. Ceci conduit à un culte de plus en plus fervent qui amène à la multiplication des icônes. La distinction entre image et prototype tend à s'effacer : l'icône ne représente plus une

personne, elle est son essence même. Cette dévotion particulière entraîne l'apparition de légendes sur leur origine, comme celle des icônes dites "acheiropoietos", non peintes par la main de l'homme, et qui seraient donc d'origine miraculeuse. La tradition attribue à l'évangéliste Luc trois portraits de la Vierge, qu'il aurait lui-même exécuté d'après nature¹. Cette scène de Luc peignant l'icône de la Vierge à l'Enfant se retrouve dans les thèmes picturaux.²

Au milieu du VI^e siècle, de telles pratiques finissent par conduire à des excès. Les hommes attribuent aux icônes des vertus et des pouvoirs magiques. Après le premier âge d'or des icônes des VI^e et VII^e siècles, l'Empereur ordonne en 726 le retrait de toutes les représentations dans les églises.

L'art byzantin traverse alors une profonde crise provoquée par la querelle des images : d'un côté, les iconoclastes qui interdisent la fabrication et le culte des icônes, et de l'autre, les iconodoules qui défendent avec le peuple ces images.

Pendant plus d'un siècle, de 730 à 843, l'Empire est secoué par une crise violente où toute représentation est interdite et lourdement condamnée. Les adorateurs d'images trouveront refuge dans les monastères reculés de l'Orient chrétien ou dans des communautés coptes où un art aux formes rudes et primitives apparaît.

Les origines et les motivations de ce brutal changement sont largement religieuses mais pas uniquement. C'est aussi une manœuvre politique de la part des empereurs, manœuvre dictée par l'hostilité traditionnelle du judaïsme et de l'islam qui réprouve toute représentation humaine (Dossiers d'Archéologie).

¹ Les pèlerins viennent toujours au monastère de Sednaya, au nord de Damas, en Syrie, pour y vénérer une icône de la Vierge peinte par saint Luc.

² Par exemple : Rogier Van der Weyden, *Saint Luc peignant la Vierge*. Bois transposé sur toile, XV^e siècle, Musée de l'Ermitage, Saint-Pétersbourg, Russie.

Le 11 mars 843, le culte des images est à nouveau autorisé. Cette défaite de l'iconoclasme est une étape décisive dans l'histoire de l'Art Byzantin, et aussi une victoire de la spiritualité byzantine traditionnelle. Aujourd'hui encore l'Eglise d'Orient continue de fêter cette date comme le triomphe de l'orthodoxie.

La peinture d'icônes va connaître un nouvel âge d'or durant le règne des Macédoniens (867-1056) puis celui des Comnènes (1059-1204). C'est à cette époque que le concept de « prototype », forgé au IV^e siècle par saint Basile, reçoit son acceptation définitive. Les artistes doivent se conformer aux canons iconographiques fixés par le VII^e concile œcuménique réuni à Nicée en 787, et rassemblés dans un ouvrage intitulé Hermeneia. Souvent recopié, ce manuel est utilisé par tous les artistes. Mais cela n'exclut pas l'évolution des styles.

Ce retour aux modèles du premier art chrétien, à un style plus austère et aux canons plus stricts, s'accompagne d'un puissant retour à la peinture classique. Les icônes des XI^e et XII^e siècles sont plus minutieuses, les attitudes sont plus raffinées (ce qui conduira à une sorte de maniérisme), et en même temps plus réalistes et spirituelles, la dimension intérieure prend plus d'importance. Cette tendance pour les détails est marquée par l'influence des miniatures. L'une des plus belles représentations du plus pur style des Comnènes est la Vierge Eleousa ("miséricordieuse" ou "de la Tendresse"), communément appelée "la Vierge de Vladimir" (Moscou, galerie Tretiakov). Cette image de la Mère songeant au martyr futur de l'Enfant est sans doute l'icône la plus célèbre de cette époque.

Cette période est artistiquement très riche mais aussi très complexe. Au classicisme raffiné s'ajoute la tradition monumentale des peintures murales : les attitudes sont austères, les figures massives, les expressions dramatiques. Ce goût pour le monumentalisme se retrouve dans les icônes en mosaïques, où la tendance classique y apparaît à la fin du XIII^e siècle dans l'usage de tesselles de plus en plus petites, ce qui permet de subtils effets de couleur.

La prise de Constantinople par les Croisés au XIII^e siècle (croisade tragique au cours de laquelle des chrétiens occidentaux affrontèrent des chrétiens orientaux) influença aussi la typologie des icônes.

La peinture d'icônes va atteindre son paroxysme à l'époque des Paléologues (1261-1453). Art désormais "majeur", elle évolue parallèlement à la peinture murale, les artistes étant souvent les mêmes. A la même époque, les icônes prennent place dans l'iconostase qui devient un véritable mur d'icônes. Nombreuses sont aujourd'hui les orphelines de leur iconostase.

Le répertoire iconographique s'enrichit : les artistes associent aux figures sacrées des personnages profanes, de nouvelles scènes sont représentées, comme l'échelle de Climaque.

Dans cette opulence, deux courants assez nettement différenciés sont décelables.

Au style maniériste des Comnènes s'oppose au XIII^e siècle un style plus solennel et monumental. Une réaction dogmatique liée au mouvement hésychaste (doctrine mystique privilégiant la contemplation et la prière) engendre une série d'icônes aux visages sévères et aux couleurs sombres.

Alors que parallèlement la tradition antique est conservée : les couleurs se font plus vives, l'expression des visages plus douce, les formes plus raffinées. Les icônes du XIV^e siècle se distinguent par le souci de traduire l'émotion, le sentiment de compassion, suscité par l'image du Christ crucifié ou incarné par la Vierge (la "Dormition de la Vierge" devient le sujet favori des Paléologues). Ce courant artistique est aussi marqué par la recherche de réalisme, d'humanisme.

En s'emparant de Constantinople en 1453, les Turcs mettent fin à l'activité des ateliers impériaux. Si la chute de Constantinople marque la fin de l'Art Byzantin, elle ne freine en rien la production d'icônes artisanales. Les historiens parlent alors d'art post-byzantin.


Après l'iconoclasme, beaucoup de peintres byzantins sont partis se réfugier dans les provinces de l'Empire où la technique des icônes s'est répandue. Puis les guerres et les invasions ont incité les populations à émigrer, suivies par les religieux et les artistes qui résistent en préservant leurs traditions, celles-ci finissent par subir les influences des particularités locales. Cette fuite de plusieurs artistes suscita l'essor de nombreuses écoles de peintres (en Serbie, dans les Balkans, à Thessalonique, Novgorod...). Dans les anciens territoires de l'Empire, la tradition artistique survécut ainsi sous la forme d'un art « post-byzantin ».

La Russie, convertie au christianisme autour de l'an mil, est la dernière à connaître l'art des icônes. Entre le XI^e et le XIII^e siècles, la Géorgie dans le Caucase, abrite de nombreuses écoles artistiques mêlant les traditions locales aux modèles grecs. Moscou devient au XV^e siècle la principale école de peintures d'icônes, dont les représentants les plus connus sont le maître Denys et Andreï Roublev dont la Trinité de l'Ancien Testament fait partie des chefs-d'œuvre de l'art russe (détrempe sur bois, début du XV^e siècle, Moscou, galerie Tretiakov). Les russes ont assimilé les leçons et ils les ont adaptées à leurs propres traditions.

Les icônes post-byzantines considérées comme les plus belles dans le domaine artistique proviennent de l'école crétoise où les peintres, alliés en corporation, associent traditions byzantines et influences des modèles italiens (la Crète est sous domination vénitienne). Son représentant le plus célèbre est Théophane le Grec (il serait né à Thessalonique), qui réalisa bon nombre de ses œuvres en Russie. Il y apporta le style byzantin du XIV^e siècle à la fois raffiné et austère. Dans ses icônes, il allie force et finesse et donne un modelé savant aux visages tandis que, dans ses peintures murales, son art monumental se limite volontairement aux traits essentiels.

Les œuvres de Théophane le Grec témoignent d'une rare maîtrise technique, maîtrise que l'on retrouve dans les peintures du mont Athos où de nombreux artistes trouvèrent refuge.

Le mont Athos est, depuis la dynastie Paléologue et particulièrement durant les années d'occupation turque, le plus grand centre artistique du monde byzantin.

elon la légende, le bateau transportant la Vierge Marie accompagnée de saint Jean l'Évangéliste échoua sur l'Athos après un terrible orage. Cette visite conféra à la presqu'île son statut de Jardin de la Vierge, et depuis plus d'un millénaire aucune femme n'est admise à fouler cette montagne entièrement dédiée à la Mère de Dieu (règles de l'avaton). La montagne fut baptisée Aghion Oros (la Sainte Montagne) en 1045 dans une chrysobulle promulguée par l'empereur Constantin Monomaque.

Dès le milieu du IX^e siècle, des communautés monastiques d'ermite investissent les lieux. Mais le véritable monachisme du mont Athos date de l'année 963 qui marque la fondation du premier monastère par saint Athanase : Meghisti Lavra.

Si d'un point de vue politique le mont Athos appartient à la Grèce, il dépend en termes de spiritualité du patriarche œcuménique de Constantinople. Depuis plus de mille ans, c'est dans cette presqu'île, traversée par les torrents, que des monastères orthodoxes grecs, bulgares, russes ou serbes, se dressent comme des forteresses isolées du monde (Kadas S.).

C'est en ces lieux saints et sereins, que les moines ont choisi de planter les racines du ciel. Pour exprimer leur foi et célébrer Dieu, ces moines se sont faits artistes et réalisèrent de superbes peintures.

Alors que l'Occident à partir du XV^e siècle ne produit plus que des œuvres picturales sur toile, au mont Athos au contraire le patrimoine est composé d'une multitude d'excellentes icônes peintes sur bois.

Influencés par deux tendances : l'école crétoise, plus conservatrice, et l'école macédonienne, représentée par Manuel Pansélinos (Chatzidakis M.), ces moines-artistes ont hérité de l'art byzantin dont ils sont aujourd'hui les gardiens.

Quels que soient l'époque ou le style, le thème ou le support, ces “décors” d'églises sont l'expression des dogmes de l'église, dogmes inchangés durant tout le millénaire de l'art byzantin et toujours présents dans la vie quotidienne de ces hommes du XXI^e siècle.

Si durant plusieurs siècles, l'art byzantin a connu ses heures de jeunesse, de maturité, de décadence aussi parfois, il a su trouver sa voie. D'ascendance romaine et chrétienne, de culture classique et hellénique, il a su se construire pour offrir un art original et varié, marqué par des influences orientales. Image du triomphe de l'Empire, il a su guider des milliers de croyants sur les chemins de l'orthodoxie. Quel plus beau support de propagande que des images : les icônes. Elles occupent une place privilégiée dans la vie religieuse, à la fois privée et publique.

Nous ne devons pas percevoir une icône comme le travail d'un homme, mais comme une manifestation d'un archétype divin. Peindre une image est un acte liturgique qui demande abstinence et consécration des matériaux, pour que l'objet ne soit plus quelque chose de matériel, mais la manifestation d'une présence spirituelle.

Sur la Sainte Montagne, ces traditions font partie du quotidien des athonites. L'ordre et les archétypes établis par Byzance sont toujours suivis par ces moines-artistes qui continuent de peindre leurs icônes sur du bois, et des scènes religieuses sur leurs murs. Si la restauration d'œuvres d'art a connu, d'un point de vue scientifique et technologique, un développement rapide, la restauration d'icônes reste un secteur à part. Depuis dix ans, des travaux de conservation sont entrepris par les moines. Le regard du restaurateur se porte souvent sur la valeur esthétique de l'œuvre et non sur sa portée historique, et encore moins sur sa signification religieuse.

Je considère que la chimie est un formidable outil mis à disposition des médecins, des biologistes, de divers industriels..., mais aussi des conservateurs-restaurateurs. Le chimiste passe alors derrière sa paillasse pour répondre aux questions des restaurateurs, mais elle ne doit pas être un obstacle. Si nos échantillons ne sont pas plus gros qu'une tête d'épingle, les œuvres d'où ils ont été prélevés "pèsent lourd". Les icônes ont plus qu'un

poids pécuniaire, elles ont une richesse émotionnelle qui ne se chiffre pas mais qui se vit.

Ces phrases, qui ne sont après tout que des mots mis bout à bout, comme une peinture qui n'est qu'une superposition de couches, vous donneront peut-être envie de dépasser la matière. Comme le disait André Malraux : "Une œuvre d'art, c'est un objet, mais c'est aussi une rencontre avec le temps". Je fais le vœu que lorsque vous regarderez une icône, vous ne restiez pas impassible devant la beauté et la sagesse qu'elle symbolise, qu'elle sera pour vous une fenêtre ouverte sur plus de mille ans d'histoire. Ceci n'est pas une affaire de croyance mais de sensibilité.

Si nous revenons au point de départ, vous constaterez que le sujet a tout naturellement évolué. Je ne me suis plus contentée d'étudier les vernis, j'ai tenu à y inclure les autres couches picturales et leurs divers constituants (pigments, liants...). Ceci m'a permis de continuer à utiliser des techniques apprises précédemment, notamment pour l'identification des composés minéraux, et ainsi de ne pas perdre mes acquis. Et puis, compte tenu de la datation des œuvres et des classements en histoire de l'art, la période d'étude fut mieux définie : les icônes sont post-byzantines et non byzantines.

Le nombre d'icônes a augmenté mais il y a une chose qui n'a pas changé : elles proviennent toujours du mont Athos où elles sont restaurées, conservées et vénérées.

Table des Matières

Remerciements	7
Avant-propos	11
Table des matières	29
Abréviations	35
Liste des figures	36
Liste des tableaux	43

Introduction générale	47
Introduction	47
Constat d'état	50
Problématique	54

1° chapitre : Etude des résines naturelles susceptibles d'être employées dans les vernis picturaux anciens

I - histoire et découverte des résines naturelles	62
II - taxonomie botanique des résines naturelles végétales	63
II - a problème de définition des matières résineuses	63
II - b quelques résines entrant dans la fabrication des vernis picturaux	66
II-b-1 résines de Conifères	69
❖ colophane	69
❖ sandaraque	70
❖ copals	71
II-b-2 résine de Conifères fossile	71
II-b-3 résines d'Angiospermes	72
❖ dammar	73
❖ mastic	74
❖ copals africains	75
❖ laque du Japon	75
II-b-4 gomme-laque ou shellac	75
III - taxonomie chimique des résines naturelles végétales	76
III - a les monoterpènes et les sesquiterpènes	79
III - b les diterpènes	81
III-b-1 les molécules au squelette de l'abiétane	82
III-b-2 les molécules au squelette du pimarane	84
III-b-3 les molécules au squelette du labdane	84
III - c les triterpènes	86
IV - tableau récapitulatif	89

2° chapitre : Mise au point d'un protocole d'étude et élaboration d'un corpus analytique (recherche de marqueurs terpéniques) 91

A - la chromatographie liquide à haute performance : technique séparative 67

I – le type de chromatographie employé pour notre recherche	96
II - mise en œuvre et optimisation : étude comparative de deux colonnes - recherche d'un gradient	98
II - a phase stationnaire : étude comparative de deux colonnes	98
II - b phase mobile : recherche d'un gradient	101
II-b-1 colonne Superspher®	102
II-b-2 colonne Nova-PaK	109
II - c bilan : quel protocole	114
III - double détection	116
III - a détecteur spectrophotométrique UV/visible	117
III - b détecteur spectrofluorimétrique	120
III-b-1 choix des longueurs d'onde d'émission et d'excitation	120
III-b-2 application de cette recherche à une résine de conifères	123
III-b-3 bilan : quelles conditions d'analyse pour la fluorescence	126
IV- conclusion : protocoles d'analyse par CLHP	127

B - élaboration d'un corpus analytique à partir de résines standards fraîches 130

I - spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	131
I - a spectre IR des résines diterpéniques	132
I - b spectre IR des résines triterpéniques	132
I - c autres substances : les lipides et les protéines	133
I-c-1 les lipides	133
I-c-2 les protéines	134
II - chromatographie liquide à haute performance avec double détection	135
II - a analyses préliminaires de composés purs	136
II-a-1 les molécules au squelette de l'abiétane	136
❖ spectrométrie UV classique	136
❖ CLHP avec double détection	136
II-a-2 les molécules au squelette du pimarane	138
❖ spectrométrie UV classique	138
❖ CLHP avec double détection	139
II-a-3 les molécules au squelette du labdane	141
II-a-4 les molécules triterpéniques	141
II-a-5 tableau récapitulatif	141
II - b les résines diterpéniques	142
II-b-1 la colophane	142
II-b-2 la térébenthine de Venise	143
II-b-3 la sandaraque	144
II-b-4 les copals	145
❖ copal d'Indonésie	146
❖ copal du Mexique	146
❖ copal kauri	146

II - c les résines triterpéniques	148
II-c-1 la mastic	148
II-c-2 la dammar	149
II - d résine non exclusivement terpénique : la gomme-laque	150
C - stabilité à la lumière de quelques résines	151
I - préparation de plaquettes à partir de recettes anciennes	152
I - a recettes anciennes : choix des résines	152
I - b préparation : réalisation de plaquettes	153
I - c expérimentation : chambre de vieillissement	153
II - étude de l'évolution chromatique des résines en cour de vieillissement : résultats et interprétation	154
II - a écarts de teinte ΔH^*	155
II - b écarts de clarté ΔL^*	157
III - étude de la stabilité des résines à la lumière : observation de la dégradation par chromatographie liquide avec double détection	158
III - a les résines de Conifères	158
III-a-1 térébenthine de Venise et colophane	159
III-a-2 sandaraque	160
III - b les résines dammar et mastic	161
D - conclusion générale	163

3° chapitre: Icônes post-byzantines conservées au mont Athos : identification de vernis **165**

I - présentation des monastères et des échantillons	169
I - a liste des échantillons de vernis	169
I - b les icônes	170
I - c les prélèvements	171
II - première approche par spectroscopie infrarouge : regroupement par familles et identifications	173
II - a nature des vernis	174
II - b regroupement par familles	177
II-b-1 Simon Petra	177
II-b-2 Meghisti Lavra	178
II-b-3 Nea Skiti	178
II-b-4 Xenophontos	179
II-b-5 Xeropotamou	179
II - c conclusion des analyses par IRTF	179
III - analyses et identifications par CLHP avec double détection	181
III - a icônes du monastère de Simon Petra	182
III-a-1 analyses et résultats par CLHP	182
❖ famille A : RS2, RS6, RS7, RS8 et RS10	183

❖ famille B : RS4 et RS9	185
❖ RS1 et RS11	186
❖ RS5	187
III-a-2 compléments d'analyse par CPG	187
III - b icônes des autres monastères : Meghisti Lavra, Nea Skiti, Xenophontos et Xeropotamou	188
III-b-1 ressemblances	189
III-b-2 dissemblances	190
❖ CLHP – détection UV	190
❖ CLHP – détection fluorimétrique : $\lambda_{EX}=280\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=330\text{nm}$	191
IV - bilan des résultats d'identification	194

4° chapitre : Caractérisation des couches colorées dans les peintures byzantines : identification des techniques et matériaux de la peinture athonite (étude par microanalyse X) 197

I - étude scientifique de deux peintures murales	206
I - a les grands courants picturaux athonites	206
I-a-1 l'école macédonienne	207
I-a-2 l'école crétoise	208
I-a-3 le retour aux anciens modèles	209
I - b peinture sur les murs du réfectoire du monastère de Stavronikita	211
I-b-1 histoire du monastère de Stavronikita	211
I-b-2 analyse des prélèvements	213
❖ l'enduit	214
❖ les liants	215
❖ les couleurs	216
I-b-3 conclusion	227
I - c chapelle historiée par le moine Denys de Fournà	228
I-c-1 histoire du moine Denys de Fournà et sa chapelle	228
I-c-2 analyse des prélèvements	230
❖ l'enduit	230
❖ les liants	233
❖ les couleurs	233
I-c-3 conclusion	246
I - d conclusion sur l'étude de ces deux peintures murales	246
II - étude scientifique d'icônes de différentes époques	247
II - a saint Théodore et l' <i>Hodigitria</i> : icône de procession du XIII° siècle	250
II-a-1 analyse des prélèvements sur la face représentant saint Théodore	250
❖ l'enduit	250
❖ les liants	251
❖ les couleurs	252
II-a-2 analyse des prélèvements sur la face représentant la Vierge <i>Hodigitria</i> ..	259
❖ l'enduit	259
❖ le liant	259
❖ les couleurs	260

II-a-3 conclusion sous forme d'un tableau récapitulatif	265
II - b Christ Pantocrator : icône de la première moitié du XV ^e siècle	266
❖ l'enduit	267
❖ les couleurs	268
II - c saint Nicolas et saint Georges terrassant le dragon : deux icônes d'un artiste de la seconde moitié du XVI ^e siècle	274
II-c-1 analyse des prélèvements sur l'icône représentant saint Georges	275
II-c-2 analyse des prélèvements sur l'icône représentant saint Nicolas	282
II-c-3 conclusion sur l'évolution de la palette de l'artiste entre ces deux peintures	286
II - d conclusion sur la peinture d'icône	287
III – bilan : la palette des écrivains d'images et l'évolution des techniques picturales athonites	288

Bilan et perspectives

295

Bibliographie	303
Annexes	321
Annexe 1 : partie expérimentale et informations complémentaires	322
Annexe 2 : le mont Athos : la Sainte Montagne	335
Annexe 3 : les icônes du programme Platon	338
Annexe 4 : RS16 :rapports d'étude d'un vernis ancien	352
Annexe 5 : localisation d'écailles picturales	357
Résumé et mots-clefs	364
Abstract and keywords	364

Liste des abréviations

BSE	<i>backscattering electron</i> (électrons rétrodiffusés)
CLHP	chromatographie liquide à haute performance
CPG	chromatographie en phase gazeuse
CPG/SM	chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse
EDS	spectrométrie de rayons X en énergie dispersive
IR	infrarouge
IRTF	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
J. P.	photo réalisée par John Paganis, restaurateur grec
λ_{EM}	longueur d'onde d'émission
λ_{EX}	longueur d'onde d'excitation
λ_{Max}	longueur d'onde d'absorption maximale
MEB	microscope électronique à balayage
MO	microscope optique
MOLN	microscope optique en lumière dite naturelle sur section polie
MOLR	microscope optique en lumière réfléchie sur section polie
M.S. P.	photo réalisée par Marie-Stéphen Pistre
PDA	<i>photodiodes array detector</i>
PGi	numérotation des échantillons prélevés sur des icônes pour identification des pigments et des liants
PGm	numérotation des échantillons prélevés sur des peintures murales pour identification des pigments et des liants
R. B.-D.	photo réalisée par Robert Bougrain-Dubourg, fondateur de RSF
RS	numérotation des échantillons de vernis du programme Platon
RSF	<i>“Restaurateurs Sans Frontières”</i> , organisation culturelle
SE	<i>secondary electron</i> (électrons secondaires)
SEI	<i>secondary electron image</i>
SM	spectrométrie de masse
UV	ultraviolet
WDS	<i>wavenumber dispersive spectrometry</i>

Liste des figures

- Figure 1. *carte géographique de la Grèce.*
Figure 2. *carte géographique du mont Athos.*
Figure 3. *encens.*
Figure 4. *myrrhe de Somalie (M.S. P.).*
Figure 5. *colophane de gemme (M.S. P.).*
Figure 6. *sandaraque (M.S. P.).*
Figure 7. *diverses variétés de résines d'Araucariacées (M.S. P.).*
Figure 8. *dammar d'Indonésie (M.S. P.).*
Figure 9. *mastic (M.S. P.).*
Figure 10. *deux variétés de copals exsudés par des Césalpiniacées (M.S. P.).*
Figure 11. *shellac de diverses couleurs (M.S. P.).*
Figure 12. *exemples de molécules monoterpéniques présentes dans les huiles essentielles.*
Figure 13. *exemple d'une molécule sesquiterpénique présente dans l'huile de cade.*
Figure 14. *formation de composés tricycliques diterpéniques.*
Figure 15. *structure chimique des principales molécules tricycliques présentes dans des résines diterpéniques.*
Figure 16. *structures des 4 acides majoritaires au squelette abiétane.*
Figure 17. *schéma d'oxydation et de polymérisation suivies par les acides abiétanes.*
Figure 18. *structure du rétène.*
Figure 19. *molécules au squelette pimarane.*
Figure 20. *structures de quelques molécules labdanes de résines de Légumineuses*
Figure 21. *structures de quelques molécules labdanes de résines de Conifères.*
Figure 22. *structure du squalène.*
Figure 23. *cation dammarane issu de l'époxysqualène à l'origine des triterpènes pentacycliques.*
Figure 24. *squelette des triterpènes tétracycliques.*
Figure 25. *squelettes des triterpènes pentacycliques.*
Figure 26. ***structures moléculaires de composés présents dans la dammar.***
Figure 27. ***structures moléculaires de composés présents dans la mastic.***
Figure 28. ***schéma classique d'une CLHP avec un détecteur à barrettes de diode.***
Figure 29. *aspect éclaté d'une colonne standard à cartouche avec précolonne.*
Figure 30. *acides diterpéniques.*
Figure 31. *courbes de viscosité de mélanges aqueux (données Merck).*
Figure 32. *profil 1.*
Figure 33. *profil 2.*
Figure 34. *profils 3 et 4 successivement.*
Figure 35. *chromatogramme à 240nm d'un mélange d'acides abiétique et néoabiétique selon le gradient 4.*
Figure 36. *profil 5.*
Figure 37. *chromatogrammes à 205 et 250nm de la résine colophane avec le gradient 5.*
Figure 38. *profil 6.*
Figure 39. *chromatogrammes superposés à 240nm de l'acide abiétique et de l'acide néoabiétique selon le gradient 6.*
Figure 40. *profil 7.*
Figure 41. *chromatogramme à 205nm de la colophane (gradient 7).*

- Figure 42. *profil 8.*
- Figure 43. *chromatogramme à 205nm de la résine dammar (gradient 8).*
- Figure 44. *profil 1.1 et chromatogramme de la colophane à 240nm.*
- Figure 45. *profil 1.2 et chromatogramme de la colophane à 240nm.*
- Figure 46. *profil 1.3 et chromatogramme de la colophane à 240nm.*
- Figure 47. *profil 2.2 et chromatogramme de la colophane à 240nm.*
- Figure 48. *profil 2.3 et chromatogramme de la colophane à 240nm.*
- Figure 49. *chromatogrammes de la dammar à 205nm à deux débits différents.*
- Figure 50. *profil 9.*
- Figure 51. *représentation d'un enregistrement tridimensionnel.*
- Figure 52. *chromatogrammes à différentes longueurs d'onde d'une solution contenant deux composés A et B.*
- Figure 53. *spectres UV des composés A et B respectivement.*
- Figure 54. *spectres UV de deux acides diterpéniques (protocole 3 d'analyse).*
- Figure 55. *structures moléculaires de trois pimaradiènes et leur spectre UV.*
- Figure 56. *spectre de fluorescence de l'acide déhydroabiétique ($\lambda_{EX}=271nm$).*
- Figure 57. *chromatogramme de la colophane à $\lambda_{EX}=271nm$ et $\lambda_{EM}=576m$.*
- Figure 58. *instrumentation pour la chromatographie liquide à haute performance dans la première configuration (M.S. P.).*
- Figure 59. *instrumentation pour la chromatographie liquide à haute performance avec double détection (M.S. P.).*
- Figure 60. *photos de quelques résines étudiées (M.S. P.).*
- Figure 61. *spectre IR d'une résine diterpénique (pastille de KBr).*
- Figure 62. *spectre IR d'une résine triterpénique (pastille de KBr).*
- Figure 63. *spectre IR d'une huile végétale (pastille de KBr).*
- Figure 64. *spectre IR d'une cire d'abeille (pastille de KBr).*
- Figure 65. *spectres IR entre 2000 et 1000cm⁻¹ des colles et de la caséine (pastille de KBr).*
- Figure 66. *chromatogramme fluorimétrique de l'acide déhydroabiétique ($\lambda_{EX}=271nm$, $\lambda_{EM}=576nm$).*
- Figure 67. *chromatogramme fluorimétrique de l'acide pimarique à ($\lambda_{EX}=290nm$, $\lambda_{EM}=360nm$).*
- Figure 68. *chromatogramme fluorimétrique de l'acide sandaracopimarique à ($\lambda_{EX}=280nm$, $\lambda_{EM}=310nm$).*
- Figure 69. *comparaison des chromatogrammes de l'acide oléanolique (a) et de l'acide ursolique (b) à $\lambda_{EX}=300nm$ et $\lambda_{EM}=360nm$.*
- Figure 70. *spectres UV associés aux pics principaux du chromatogramme de la colophane.*
- Figure 71. *chromatogramme de la térébenthine de Venise à 240nm.*
- Figure 72. *chromatogramme de fluorimétrique de la térébenthine de Venise avec $\lambda_{EX}=271nm$ et $\lambda_{EM}=573nm$.*
- Figure 73. *chromatogramme à 280nm de la sandaraque.*
- Figure 74. *spectre UV du composé majoritaire dont $t_R=25min$.*
- Figure 75. *spectres UV des composés caractéristiques de la sandaraque.*
- Figure 76. *spectres UV des composés majoritaires du copal d'Indonésie.*
- Figure 77. *composés présents dans le copal du Mexique.*
- Figure 78. *spectres UV des composés à 24 et 44min présents dans le copal kauri.*
- Figure 79. *chromatogramme de fluorescence du copal d'Indonésie avec ($\lambda_{EX}=280nm$, $\lambda_{EM}=330nm$).*
- Figure 80. *spectre UV du composé qui flouresce à 19min dans le copal kauri et le copal d'Indonésie.*
- Figure 81. *spectres UV de deux composés caractéristiques de la mastic.*
- Figure 82. *chromatogramme de fluorimétrie de la mastic ($\lambda_{EX}=300nm$, $\lambda_{EM}=360nm$).*

- Figure 83. chromatogramme à 205nm de la dammar.
- Figure 84. spectres UV des composés présents dans la dammar.
- Figure 85. spectres UV des composés présents dans la fraction résineuse de la gomme-laque.
- Figure 86. disposition des porte-échantillons dans l'enceinte d'essais vue de dessus [152].
- Figure 87. représentation des mesures colorimétriques dans l'espace de chromaticité a^*b^* .
- Figure 88. cercle chromatique a^*b^* : mesures de la gomme-laque.
- Figure 89. schéma de la dégradation in situ de l'acide abiétique.
- Figure 90. chromatogrammes fluorimétriques de la térébenthine de Venise et de la colophane après 250h ($\lambda_{EX}=271nm$ et $\lambda_{EM}=576nm$).
- Figure 91. chromatogrammes fluorimétriques de la sandaraque fraîche et après 250h ($\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=310nm$).
- Figure 92. spectre UV du composé élué vers 46min dans la mastic et la dammar.
- Figure 93. chromatogrammes fluorimétriques de la mastic (a) et de la dammar (b) à $t=0h$ ($\lambda_{EX}=300nm$ et $\lambda_{EM}=360nm$).
- Figure 94. chromatogrammes fluorimétriques de la mastic (a) et de la dammar (b) à $t=150h$ ($\lambda_{EX}=300nm$ et $\lambda_{EM}=360nm$).
- Figure 95. Panaghio, icône russe (RS1) (J. P.).
- Figure 96. Panaghiario RS3 (J. P.).
- Figure 97. Panaghiario RS4 après restauration (J. P.).
- Figure 98. échantillons de vernis translucides clairs et foncés (M.S. P. sous MO).
- Figure 99. échantillon RS11 (M.S. P. sous MO).
- Figure 100. échantillon RS3 (M.S. P. sous MO).
- Figure 101. prélèvements de Nea Skiti (M.S. P.).
- Figure 102. présence de fibres dans RS16 (M.S. P. sous MO).
- Figure 103. comparaison du spectre IR de l'échantillon RS6 avec ceux d'une résine diterpénique et d'une huile végétale.
- Figure 104. échelle de températures de ramollissement.
- Figure 105. tests de coloration de l'échantillon RS16 (M.S. P. sous MO).
- Figure 106. comparaison du spectre IR de l'échantillon RS4 avec ceux d'une gomme-laque et d'une huile végétale.
- Figure 107. échantillon RS17 (M.S. P. sous MO).
- Figure 108. spectre IR de l'échantillon RS19.
- Figure 109. spectre IR de l'échantillon RS24.
- Figure 110. chromatogrammes superposés des vernis de la famille A à 254nm.
- Figure 111. chromatogrammes superposés des vernis de la famille B à 254 et 214nm.
- Figure 112. "Nativité de la Vierge".
- Figure 113. chromatogrammes de fluorescence de la colophane et de l'échantillon RS2 ($\lambda_{EX}=271nm$ et $\lambda_{EM}=576nm$).
- Figure 114. chromatogrammes de fluorescence d'un mélange de colophane et d'échantillon RS2 ($\lambda_{EX}=271nm$ et $\lambda_{EM}=576nm$).
- Figure 115. échantillons RS4 et RS9 respectivement.
- Figure 116. spectres UV des acides diterpéniques présents dans RS1 et RS11.
- Figure 117. chromatogramme par CPG de l'échantillon RS11 après méthylation et transestérification (document fourni par H. Ioakimoglou).
- Figure 118. chromatogramme par CPG/SM de l'échantillon RS5 (document fourni par H. Ioakimoglou).
- Figure 119. spectre UV du composé élué à 48min dans RS20.
- Figure 120. chromatogramme de fluorescence de l'échantillon RS15 avec en ligne de base l'éluant ($\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$).
- Figure 121. chromatogramme de fluorescence de l'échantillon RS18 avec en ligne de base l'éluant ($\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$).

- Figure 122. *chromatogramme de fluorescence de l'échantillon RS22 avec en ligne de base l'éluant ($\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$).*
- Figure 123. *chromatogramme de fluorescence de l'échantillon RS17 avec en ligne de base l'éluant ($\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$).*
- Figure 124. *chromatogramme de fluorescence de la mastic fraîche à $\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$.*
- Figure 125. *le saint guerrier Théodore, par Manuel Pansélinos. Protaton, Karyès, début du XIV^e siècle [6].*
- Figure 126. *la présentation de la Vierge, par Manuel Pansélinos. Protaton, Karyès, début du XIV^e siècle [6].*
- Figure 127. *saint Serge. Katholika, Stavronikita, XVI^e siècle [6].*
- Figure 128. *l'apôtre et évangéliste Matthieu, par Théophane le Crétois. Katholika, Stavronikita, XVI^e siècle [6].*
- Figure 129. *monastère de Stavronikita.*
- Figure 130. *aqueduc du monastère de Stavronikita.*
- Figure 131. *réfectoire du monastère de Stavronikita.*
- Figure 132. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de l'enduit.*
- Figure 133. *La Cène. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle (R. B.-D.).*
- Figure 134. *coupe stratigraphique du prélèvement vert (MOLR x400).*
- Figure 135. *spectre d'analyse élémentaire par EDS du prélèvement vert.*
- Figure 136. *image CAMEO sous microscope électronique (x1100) du prélèvement vert.*
- Figure 137. *image sous microscope électronique d'un vert-de-gris basique vert (x1940) [5].*
- Figure 138. *spectre infrarouge du prélèvement vert.*
- Figure 139. *La Pêche Miraculeuse. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle (R. B.-D.).*
- Figure 140. *coupe stratigraphique du prélèvement bleu (MOLR x100).*
- Figure 141. *image sous microscope électronique en mode électrons rétrodiffusés BSE (x270).*
- Figure 142. *l'Annonciation. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle (R. B.-D.).*
- Figure 143. *détail de l'Annonciation. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle (R. B.-D.).*
- Figure 144. *coupe stratigraphique de l'échantillon rouge PGm 07 (MOLR x100).*
- Figure 145. *spectre d'analyse élémentaire par EDS des rouges.*
- Figure 146. *Scène de la Vie de la Vierge. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle (R. B.-D.).*
- Figure 147. *spectre d'analyse élémentaire par EDS du brun.*
- Figure 148. *saint. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle (R. B.-D.).*
- Figure 149. *coupe stratigraphique de la dorure de l'auréole du saint.*
- Figure 150. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de couche jaune sous la dorure du coussin.*
- Figure 151. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche jaune sous la dorure de l'auréole du saint.*
- Figure 152. *Christ Anapesson (représentation du Christ jeune endormi). Denys de Fournas, Kellion St Jean Baptiste, XVIII^e siècle.*
- Figure 153. *"il ne dort ni ne sommeille, celui qui garde Israël". Manuel Pansélinos, Protaton à Karyès, XIV^e siècle.*
- Figure 154. *prélèvements de l'enduit présentant des fibres.*
- Figure 155. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de l'enduit.*
- Figure 156. *image sous microscope électronique en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon de noir (PGm 08 – x140).*
- Figure 157. *coupe stratigraphique du prélèvement gris (MOLR x40).*
- Figure 158. *coupe stratigraphie du prélèvement noir PGm 08 (MOLR x160).*

- Figure 159. *coupe stratigraphie du prélèvement noir PGm 14 (MOLR x40).*
- Figure 160. *coupe stratigraphie du prélèvement vert (MOLR x160).*
- Figure 161. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche verte.*
- Figure 162. *spectres d'analyse élémentaire par EDS dans la couche rouge du prélèvement vert.*
- Figure 163. *cartographie des éléments Ca, K, Mg, Si, Fe, S et Hg d'une zone dans le prélèvement vert.*
- Figure 164. *image sous microscope électronique en mode électrons secondaires SE des nodules d'oxyde de fer (x4000).*
- Figure 165. *coupe stratigraphique d'un prélèvement rouge, PGm 09 (MOLR x40).*
- Figure 166. *coupe stratigraphique d'un prélèvement rouge, PGm 11 (MOLR x40).*
- Figure 167. *images sous microscope électronique d'un prélèvement rouge, PGm 11 (MOLR x200).*
- Figure 168. *spectres d'analyse élémentaire par EDS d'un prélèvement rouge, PGm 11.*
- Figure 169. *spectres d'analyse élémentaire par EDS d'un prélèvement rouge, PGm 11.*
- Figure 170. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche superficielle d'un prélèvement rouge, PGm 11.*
- Figure 171. *coupe stratigraphique d'un prélèvement rouge, PGm 13 (MOLR x40).*
- Figure 172. *image en BSE d'un prélèvement rouge, PGm 13 (x200).*
- Figure 173. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche rouge, PGm 13.*
- Figure 174. *coupe stratigraphique d'un prélèvement rouge, PGm 16 (MOLR x40).*
- Figure 175. *cartographie des éléments Fe et S d'une zone dans le prélèvement de rouge PGm16.*
- Figure 176. *coupe stratigraphique d'un prélèvement dans le visage d'un saint (MOLR x40).*
- Figure 177. *spectres d'analyse élémentaire dans la matrice de la couche brune superficielle, prélèvement d'une carnation.*
- Figure 178. *saint Théodore. Icône de procession, XIII^e siècle (M.S. P.).*
- Figure 179. *analyse de l'enduit.*
- Figure 180. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de grains dans l'enduit de PGi 31.*
- Figure 181. *macrophotographie du prélèvement PGi 31.*
- Figure 182. *coupe stratigraphique de PGi 32 (MOLR).*
- Figure 183. *image électronique en mode BSE (x1800 – 25kV).*
- Figure 184. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche jaune dans PGi32.*
- Figure 185. *prélèvement d'un premier bleu PGi 34.*
- Figure 186. *prélèvement d'un deuxième bleu PGi 35.*
- Figure 187. *spectres d'analyse élémentaire par EDS dans la sous-couche noire.*
- Figure 188. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche bleue.*
- Figure 189. *microanalyse de l'échantillon PGi 35.*
- Figure 190. *coupe stratigraphique du prélèvement de rose PGi 38 (MOLR 20x1).*
- Figure 191. *coupe stratigraphique de PGi 39 (MOLR).*
- Figure 192. *image électronique en mode SE (x700-25kV).*
- Figure 193. *ange au-dessus de la Vierge Hodigitria. Icône de procession, XIII^e siècle (M.S. P.)*
- Figure 194. *image électronique en mode BSE d'un détail de l'enduit (x800-25kV).*
- Figure 195. *coupe stratigraphique du prélèvement PGi 41 (MOLR 20x1).*
- Figure 196. *prélèvement précédent PGi 41 en lumière naturelle (MOLR 20x1).*
- Figure 197. *spectre d'analyse élémentaire par EDS de grains dans la couche orange de PGi41.*
- Figure 198. *coupe stratigraphique du prélèvement PGi 43 (MOLR).*
- Figure 199. *cartographie des éléments Ca, Si, Al, S, Fe, K et Pb (PGi 43).*
- Figure 200. *images électroniques de la couche verte (x3000 – 25kV).*
- Figure 201. *image électronique en mode BSE du prélèvement PGi 44 (x500-25kV).*

- Figure 202. coupe stratigraphique du prélèvement PGi 44 (MOLN 20x1).
- Figure 203. coupe stratigraphique du prélèvement PGi 47 (MOLR 20x1).
- Figure 204. images électroniques du prélèvement PGi 47 (SE et BSE x 500 – 25kV).
- Figure 205. cartographie des éléments Ca, S, Al, K, Si et Na (PGi 47).
- Figure 206. Pantocrator, XV^e siècle (M.S. P.).
- Figure 207. macrophotographie près du visage du Christ.
- Figure 208. spectre d'analyse élémentaire par EDS de l'enduit.
- Figure 209. image électronique en mode SE (x900-15kV) de l'enduit.
- Figure 210. image électronique en mode SE d'un détail de l'enduit.
- Figure 211. macrophotographie où furent prélevés PGi 09 et PGi 10.
- Figure 212. images électroniques en mode BSE des prélèvements PGi 09 (x200) et PGi 10 (x300) respectivement.
- Figure 213. cartographies de l'élément cuivre respectivement dans les échantillons PGi 09 (x200) et PGi 10 (x300).
- Figure 214. macrophotographie où furent prélevés PGi 06 et PGi 07.
- Figure 215. images électroniques en mode BSE des prélèvements PGi 06 (x180) et PGi 07 (x300) respectivement.
- Figure 216. détail de la couche rouge de PGi 06 image électronique en mode SE (x3000-15kV).
- Figure 217. détail de la couche rouge de PGi 07 image électronique en mode SE (x3000-15kV).
- Figure 218. coupe stratigraphique du prélèvement PGi 02 (MOLR x 40).
- Figure 219. cartographie des éléments Ca, S, Pb, Al, Si et Fe (PGi 02).
- Figure 220. macrographie de l'endroit où fut PGi 03.
- Figure 221. coupe stratigraphique du prélèvement PGi 03 (MOLR x40).
- Figure 222. image électronique en mode BSE (x600 – 15kV).
- Figure 223. cartographie des éléments Ca, S, Pb, Al, Si et Fe (PGi 03).
- Figure 224. spectre d'analyse élémentaire par EDS dans la couche ③ (PGi 03).
- Figure 225. Saint Georges terrassant le dragon (M.S. P.).
- Figure 226. macrophotographies des bleus.
- Figure 227. image électronique en mode SE d'un détail de la couche bleue (PGi 12 – x1000 – 15kV).
- Figure 228. photographie sous microscope optique du prélèvement PGi 12 (MOLR x40).
- Figure 229. spectres d'analyse élémentaire par EDS de différents grains présents dans la couche bleue de l'échantillon PGi 12.
- Figure 230. spectre d'analyse élémentaire par EDS de grains rouges présents dans la couche bleue de l'échantillon PGi 12.
- Figure 231. coupe stratigraphique du deuxième prélèvement de bleu (MOLR x40).
- Figure 232. image électronique en mode BSE de l'échantillon PGi 13.
- Figure 233. carte de répartition du plomb dans l'échantillon PGi 13.
- Figure 234. coupe stratigraphique de PGi 15 (MOLR x40).
- Figure 235. cartographie des éléments Ca, Si, Cu, Pb et Fe (PGi 15).
- Figure 236. coupe stratigraphique (MOLR x40).
- Figure 237. coupes stratigraphiques de deux prélèvements rouges (MOLR x40).
- Figure 238. coupe stratigraphique du vert PGi 19 et zone de prélèvement (MOLR x40).
- Figure 239. macrophotographie du vert PGi 20 et sa coupe stratigraphique (MOLR x40).
- Figure 240. spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche verte discontinue.
- Figure 241. Nicolas porte le titre de "confesseur" (M.S. P.).
- Figure 242. coupe stratigraphique du rouge PGi 25 (MOLR x40).
- Figure 243. spectre d'analyse élémentaire par EDS d'une couche rouge.
- Figure 244. spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche orange.
- Figure 245. spectre d'analyse élémentaire par EDS d'une couche rouge.


- Figure 246. *macrophotographie de PGi 26.*
Figure 247. *détail de l'icône de saint Nicolas (M.S. P.).*
Figure 248. *macrophotographie de PGi 27.*
Figure 249. *image électronique en mode SE (x1000-25kV).*
Figure 250. *stratigraphie et zone de prélèvement de PGi 29.*
Figure 251. *macrophotographie et stratigraphie du PGi 28.*
Figure 252. *instrumentation pour la spectroscopie IRTF (M.S. P.).*
Figure 253. *représentation du solide des couleurs pour l'espace couleur $L^*a^*b^*$.*
Figure 254. *coordonnées polaires dans l'espace CIELAB.*
Figure 255. *écarts en coordonnées rectangulaires $L^*a^*b^*$ dans l'espace CIELAB.*
Figure 256. *écarts en coordonnées cylindriques L^*C^*h dans l'espace CIELAB.*
Figure 257. *termes permettant de décrire les écarts de saturation et de clarté.*
Figure 258. *RMN de la colophane.*
Figure 259. *RMN de la sandaraque.*
Figure 260. *RMN de la dammar.*
Figure 261. *RMN de la mastic.*
Figure 262. *carte de la grèce.*
Figure 263. *blason du mont Athos.*
Figure 264. *carte de l'Athos.*
Figure 265. *monastère de Simon Petra.*
Figure 266. *monastère de Simon Petra.*
Figure 267. *monastère de Xenophontos.*
Figure 268. *monastère de Xeropotamou.*
Figure 269. *monastère de Meghisti Lavra.*
Figure 270. *katholicon de Meghisti Lavra.*
Figure 271. *phiale de Meghisti Lavra.*
Figure 272. *Menologion icon.*
Figure 273. *Nativité de la Vierge.*
Figure 274. *Panaghiario recto et verso.*
Figure 275. *Panaghiario.*
Figure 276. *saint Antoine.*
Figure 277. *saint Georges.*
Figure 278. *Christ Pantocrator.*
Figure 279. *les Apôtre.*
Figure 280. *the First Ecumenical Council.*
Figure 281. *saints Anthony, Euthymios and Sabbas.*
Figure 282. *saints Stephen and Paul of Xeropotamou.*
Figure 283. *all saints.*
Figure 284. *les trois Hiérarques.*
Figure 285. *Vierge de la Miséricorde.*
Figure 286. *Pantocrator.*
Figure 287. *Apôtre.*
Figure 288. *saint John the Baptist.*
Figure 289. *analyse μ IRTF figure 1 – CNEP.*
Figure 290. *analyse μ IRTF figure 2 – CNEP.*
Figure 291. *chromatogramme CPG-SM – LRMH.*
Figure 292. *chapelle de Denys de Fournas : paroi sud.*
Figure 293. *chapelle de Denys de Fournas : paroi nord.*
Figure 294. *chapelle de Denys de Fournas : paroi ouest.*

La photographie présente sur les page-titre de ce manuscrit est un détail de l'icône représentant le Christ Pantocrator (M.S. P.).

Liste des tableaux

Tableau 1.	<i>sources des résines de conifères.</i>
Tableau 2.	<i>sources des résines d'Angiospermes.</i>
Tableau 3.	<i>résines susceptibles d'être employées dans des vernis.</i>
Tableau 4.	<i>caractéristiques des phases stationnaires.</i>
Tableau 5.	<i>étude de la polarité de deux colonnes : temps de rétention (min) en fonction du pourcentage de méthanol dans l'éluant isocratique.</i>
Tableau 6.	<i>critères auxquels doit répondre un solvant utilisable en chromatographie liquide.</i>
Tableau 7.	<i>synthèse sur la recherche des conditions fluorimétriques de deux acides diterpéniques.</i>
Tableau 8.	<i>conditions de fluorescence prometteuses.</i>
Tableau 9.	<i>absorption UV des différents abiétanes caractéristiques et du rétène.</i>
Tableau 10.	<i>analyse par CLHP des abiétanes caractéristiques.</i>
Tableau 11.	<i>analyse par CLHP du rétène.</i>
Tableau 12.	<i>analyse par spectrométrie UV des pimaranes caractéristiques.</i>
Tableau 13.	<i>analyse par CLHP des pimaranes caractéristiques.</i>
Tableau 14.	<i>récapitulatif des résultats d'analyse de quelques acides terpéniques</i>
Tableau 14.	<i>composés présents dans la mastic et la dammar à t=0h.</i>
Tableau 15.	<i>liste des échantillons de vernis.</i>
Tableau 16.	<i>synthèse des identifications faites par spectroscopie infrarouge.</i>
Tableau 17.	<i>présence de l'acide 7-oxodéhydroabiétique dans les vernis de la famille A.</i>
Tableau 18.	<i>résultats d'analyse des vernis RS12 à RS26.</i>
Tableau 19.	<i>synthèse des résultats d'identification des vernis.</i>
Tableau 20.	<i>tableau schématique des techniques picturales.</i>
Tableau 21.	<i>liste des échantillons provenant du réfectoire de Stavronikita.</i>
Tableau 22.	<i>liste des échantillons provenant de la chapelle.</i>
Tableau 23.	<i>liste des échantillons prélevés sur des icônes.</i>
Tableau 24.	<i>résumé des tests de coloration effectués sur trois prélèvements de saint Théodore.</i>
Tableau 25.	<i>récapitulatif des pigments identifiés sur les deux faces de l'icône de procession du XIII^e siècle.</i>
Tableau 26.	<i>liste des pigments présents sur la palette de couleur des peintres athonites.</i>
Tableau 27.	<i>liste des prélèvements de vernis du programme Platon.</i>

Introduction

 n 1997, avant qu'Avignon ne le soit à son tour, Thessalonique fut choisie comme capitale européenne de la Culture. Pour célébrer cet événement, le Musée de la Culture Byzantine organisa une exposition unique baptisée "les Trésors du mont Athos". L'occasion fut donnée au public grec et international de découvrir les multiples facettes de l'importance historique, spirituelle et artistique de l'Athos durant les siècles [134, @6].

Il faut savoir que l'Athos est le deuxième centre religieux le plus vénéré après la Terre Sainte.

Ce fut aussi une opportunité unique pour la gent féminine - à travers cette exposition - de parcourir les monastères athonites sans transgresser la loi. En effet une ordonnance impériale (chrysobulle de l'empereur Basile Ier le macédonien de 885) en interdit l'accès à tout être de sexe féminin et seuls les moines ont le droit de résider dans ce "Jardin de la Vierge" [101].

L'exposition s'articulait autour de quatre thèmes : la Nature, la Vie Quotidienne, l'Architecture et les Reliques. Ce dernier sujet représenta le cœur de l'évènement car il mettait à l'honneur les trésors des monastères athonites. Ils possèdent en qualité et en quantité la plus grande collection d'œuvres byzantines et post-byzantines de toute la Grèce. Les vingt monastères et leurs nombreuses dépendances (*skites*, cellules, ...) de la Montagne Sacrée renferment une vaste collection de *keimilia*, vingt milles icônes, plus de quinze milles manuscrits anciens, sans compter les peintures murales et les objets sacrés [134, @6].

A l'abri dans leurs forteresses dressées sur les flancs de l'*Aghion Oros* (la Sainte Montagne), les moines ont su trouver le silence propre à leur renoncement et leur ascétisme. Guidés par Dieu sur les chemins orthodoxes, ils se sont faits artistes pour exprimer leur foi. Au cours des âges, les hagiorites (les habitants de l'*Aghion Oros*) ont pu jouir de liens cultuels et culturels avec tout le bassin méditerranéen et les Balkans, ce qui leur permit d'enrichir leurs connaissances artistiques (techniques, iconographie...) et leur patrimoine [3, 8, 26, 30, 68, 69, 101, 127, 134].

Parmi ces objets testamentaires de leur héritage figuraient des icônes portables provenant de plusieurs monastères. Ces peintures anciennes et vénérables avaient malheureusement subi les ravages du temps, avec en particulier la dégradation des vernis (celle-ci s'accompagne d'un

jaunissement avec ou sans craquelures, auquel s'ajoutent les effluves d'encens brûlé lors des cérémonies orthodoxes). Afin qu'elles puissent être exposées et présentées au public, les organisateurs firent appel à des restaurateurs grecs et notamment à I. PAGANIS qui collaborera par la suite au projet. Alors que des spécialistes de l'iconographie se penchaient sur les œuvres, les restaurateurs procédaient à l'élimination ou à l'allègement des vernis pour leur rendre toute leur lisibilité.

Même si les restaurations furent faites dans l'urgence, des informations quant à la nature de ces vernis s'avéraient nécessaires.

En plus de données scientifiques permettant aux restaurateurs de planifier leur travail, une recherche plus ambitieuse fut envisagée.

*R*eclus dans leurs monastères, les hagiographes ont toujours eu le souci de préserver leurs icônes. Ils restauraient eux-mêmes celles ayant une dimension spirituelle importante ou ils les recopiaient et brûlaient l'original. La disparition de ces œuvres a entraîné bien évidemment une perte d'informations. La connaissance des matériaux et techniques originaux s'est volatilisée. De même, ils appliquaient le nouveau vernis sur l'ancien ou enlevaient partiellement le précédent avant ; comment alors être sûr de la nature originale de ces vernis.

Depuis quelques années, les moines s'ouvrent au monde et ils prennent conscience que leur coutume en matière de restauration n'est peut-être pas la mieux adaptée. Ils font appel aujourd'hui à des professionnels de la restauration et aussi à des scientifiques car ils veulent que des études complètes soient menées. Leur souci n'est pas simplement une restauration mais une étude s'inscrivant dans le programme de recherche d'un laboratoire spécialisé.

Avec les conservateurs-restaurateurs et les historiens d'art, ils virent dans cette restauration fortuite d'icônes l'opportunité d'étudier de façon rigoureuse les vernis des maîtres anciens, d'approfondir leurs connaissances sur les recettes picturales de l'époque byzantine et, de participer pleinement à une recherche scientifique pluridisciplinaire.

Ils confièrent les analyses de vernis au Professeur H. IOAKIMOGLU de l'Université d'Athènes qui, compte tenu de l'ampleur du sujet, souhaite participer à un projet européen **PLATON** en collaboration avec Madame C. VIEILLESCHAZES, Maître de Conférences à l'Université d'Avignon.

Le dossier pour ce programme d'actions intégrées franco-helléniques fut retenu en décembre 1997 par le Ministère des Affaires Etrangères et, après une nouvelle évaluation scientifique, reconduit par ce même ministère en janvier 1999.


Il donna lieu à un travail de thèse suivi dans le Laboratoire de Chimie Bioorganique et des Systèmes Moléculaires Vectoriels à la Faculté des Sciences d'Avignon.

*L*e point de départ de cette thèse fut l'identification des vernis anciens, puis le sujet évolua et prit de l'ampleur mais il resta toujours fidèle aux Trésors de l'Athos. Ne pouvant s'arrêter à la surface de telles œuvres, le doctorat s'introduisit dans les couches sous-jacentes au vernis pour découvrir un monde coloré fait de liants et de pigments.

Ce nouveau chapitre ne put être ajouté que grâce aux relations faites au cours de la thèse. Relations financières tout d'abord avec la participation à une bourse de deux ans d'une entreprise privée d'Arles, le Laboratoire d'Etudes et de Recherches des Matériaux (LERM), et de la région Provence – Alpes – Côte d'Azur. Spécialisé dans l'analyse des composés non organiques comme le sont les pigments, le LERM a mis à notre disposition son matériel et ses compétences. Dans son domaine d'activité, le LERM est le premier bureau d'études et laboratoire à être certifié ISO 9001 (reconnaissance internationale tant du point de vue scientifique que technique auprès de différentes institutions, de grands organismes et d'industriels).

Relations culturelles ensuite grâce auxquelles nous avons pu avoir accès à des échantillons de peintures. Par l'intermédiaire de monsieur R. BOUGRAIN-DUBOURG, fondateur de l'ONG culturelle Restaurateurs Sans Frontières (RSF), nous avons obtenu des échantillons provenant de peintures murales, et avec l'aide et l'accord du père P. POLITIS, higoumène de la skite de Saint-André sur l'Athos nous avons réalisé des prélèvements sur des icônes.

Constat d'état

epuis plusieurs décennies, la restauration d'œuvres d'art a connu d'un point de vue scientifique et technologique, un développement rapide. Pourtant, malgré la richesse des icônes présentes au mont Athos ou dans les pays de l'Est, leur restauration reste encore un secteur à part. Peut-être cela est-il dû à la vision que nous avons d'une icône.

Icône : objet de culte – objet d'art

Une icône est à la fois partie intégrante du rite orthodoxe et œuvre d'art.

Les croyants vénèrent les icônes car elles sont l'essence même de celui ou celle représenté. Ils rendent hommage à cette personne par l'encensement, les cierges, les prosternations, les baisers etc....

Du point de vue culturel, l'icône doit toujours être lisible pour celui qui vient se recueillir ou prier devant cette image. Elle est rénovée par les moines sans souci d'esthétisme ou de conservation, seule compte la dimension spirituelle de l'œuvre.

L'icône peut aussi être considérée comme une œuvre d'art sans dimension religieuse et à ce titre le conservateur - restaurateur tente d'appliquer les règles de la restauration, mais dans quelle limite ? Nombre d'entre eux ont apporté une réponse et l'attitude qu'ils prennent face à de telles œuvres leur est personnelle (Y. Bobrov, 1996 ; J. Mertens, 1998 ; K. Tsesmeloglou et G. Le Men, 1991 et 1998) [16, 93, 135, 136].

Aujourd'hui les théologiens et les iconographes ne sont plus les seuls à avoir pris conscience de l'importance d'un tel patrimoine.

Etudes scientifiques appliquées aux biens culturels

L'intérêt des scientifiques pour les objets du passé commence à la fin du siècle des lumières ("La chimie appliquée aux Arts" publié en 1807 par Chaptal).

En 1860, Napoléon III confie la première chaire consacrée à la physico-chimie appliquée aux arts à L. Pasteur qui réclame une "alliance possible et désirable de la Science et de l'Art". Ceci sera chose faite avec la fondation de laboratoires rattachés aux musées et le développement d'une nouvelle discipline : la science des biens culturels.

Les bases de cette science sont établies par le concepteur de l'Institut Centrale per il Restauro de Roma (C. Brandi en 1950), par le directeur du Laboratoire du British Museum (H. Plenderleith en 1956) et par le fondateur de l'Institut Royal du Patrimoine Artistique de Bruxelles (P. Coremans en 1957) [51].

La physico-chimie apporte son expérience et ses méthodes pour identifier des techniques disparues ou des matériaux anciens. Citons le chimiste A. Lucas qui, dans les années 1910, se consacra à l'étude des matériaux utilisés en Egypte Ancienne [77].

Elle est aussi sollicitée pour comprendre les processus d'altération et de dégradation, et trouver les moyens de sauvegarder les vestiges souvent fragiles de notre passé. Les méthodes scientifiques d'examen et d'analyse d'œuvres d'art et d'objets archéologiques ont joué un rôle décisif dans la découverte et la création de la notion de Patrimoine.

Depuis les années 1960, de nombreux scientifiques travaillant dans des laboratoires d'état ou instituts font de l'Art leur thème de recherche (J.S. Mills et R. White à la National Gallery de Londres, L. Masschelein-Kleiner de l'I.R.P.A., sans oublier J.P. Mohen directeur du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France et du Laboratoire de Recherche des Musées de France).

Phénomène de mode peut-être puisque aujourd'hui le Patrimoine est très valorisant auprès du public, de plus en plus de laboratoires universitaires ou privés s'ouvrent au domaine de l'Art.


Les pigments et les colorants ont fait l'objet de nombreuses études par différentes techniques (*Artist's pigments*, 1997) [5]. Les plus usuelles pour ce type d'échantillons sont la spectrométrie Raman (*C. Coupry*, 2000) [34] ou infrarouge (*T. Zorba et al.*, 1999) [151], et la spectroscopie de rayons X (EDS ou WDS) qui grâce au couplage avec un microscope électronique permet l'acquisition d'images et donc l'étude des stratigraphies complètes des échantillons (succession des couches picturales) (*S. Colinart et al.*, 1996 ; *E. Martin et al.*, 1996) [31, 84]. Dans cette dernière technique, la majorité des problèmes rencontrés réside dans l'interprétation des résultats (repeints, technique de l'artiste, accord avec l'époque...) et l'identification "absolue" d'un pigment avec un minéral (*F. Delamare*, 1987 ; *F. Delamare et al.*, 1990 ; *P. Ausset et al.*, 1990 . *F. Delamare et B. Guineau*, 1999) [38, 42, 41]. De plus, elle ne concerne pas les colorants naturels qui sont des composés organiques.

Dans le cas des matériaux organiques, ils ont longtemps été considérés comme difficiles à étudier car ils peuvent se dégrader très vite et ne subsister qu'en trop faibles quantités. De nos jours les techniques ont beaucoup évolué et il est désormais possible d'analyser de très petits échantillons.

Les premiers essais ont été réalisés par spectroscopie infrarouge. Cette technique analytique permet de classer les matériaux, organiques ou non, selon leur nature (protéines, terpènes, corps gras...) mais les interprétations restent relativement globales (*R. Newman, 1994 ; M.T. Doménech Carbó, 1996*) [98, 45]. Cette technique est plus adaptée à l'étude de composés purs.

D'autres techniques plus sophistiquées (CPG, CPG-SM, RMN, ICP-MS...) sont apparues dans les années 80 et elles furent appliquées sur des échantillons archéologiques ou artistiques avec succès. L'application de ces techniques analytiques de plus en plus sensibles et performantes nous permet de mieux appréhender les matériaux picturaux organiques dont les compositions chimiques sont très voisines. Leur couplage apporte des informations complémentaires qui nous aident à identifier des produits aussi variés que complexes (*W. Nowik, 1995 ; A. Casoli, 1996 ; A. Tchaplà, 1999 ; A. Tchaplà et al., 1999*) [99, 22, 129, 130].

L'identification de prélèvements effectués sur des peintures ou des objets archéologiques se fait souvent par comparaison d'empreintes avec une banque de données. Les chimistes adaptent ensuite leur protocole d'analyse selon la classification qu'ils font de la matière organique présente. Cela suppose cependant l'obtention de substances témoins, des références ou standards, ce qui n'est pas toujours facile en particulier dans le cas des résines végétales naturelles.

 une façon générale, un vernis se compose d'une matière résineuse dissoute dans un solvant liquide (essence, alcool, éther ou corps gras). Or chaque artiste a ses secrets de fabrication et le marché des résines comme tout produit naturel change avec les époques. La connaissance des matériaux fait aussi que les recettes évoluent pour un meilleur rendu esthétique ou une plus grande facilité d'utilisation. Pour les vernis anciens, les vieilles recettes que l'on trouve dans les livres "jaunis" sont encore les meilleures sources d'information (*Théophile, XII^e siècle ; Cennini, 1437 ; Turquet de Mayerne, 1620 ; Denys de Fournà, XVIII^e siècle*) [132, 25, 137, 44, 66].

Les résines naturelles font partie de nombreux thèmes de recherche. Le monde médical s'y est très tôt intéressé car elles ont des vertus dermatologiques comme par exemple la colophane qui est utilisée dans la pharmacopée chinoise (*B.L. Lee et al., 1997 ; S. Sadhra et al., 1997*) [75, 121].

La composition chimique de certaines résines est partiellement connue : nous savons depuis longtemps que ce sont des matériaux terpéniques et certaines molécules ont été identifiées et parfois même extraites comme la plus connue d'entre elles l'acide abiétique (*J.S. Mills et R. White, 1991 ; M.P. Colombini et al., 2000*) [94, 33].

Ces études portent sur des résines fraîches or dans un vernis la résine a subi des transformations. Des études sur les phénomènes de dégradation qu'elles subissent sont entreprises afin de mieux connaître les marqueurs de dégradation et ainsi être à même de les identifier dans des échantillons anciens (*E. René de la Rie, 1988 ; G.A. Van der Doelen, 1999 ; G.A. Van der Doelen et al., 1998 et 2000 ; P. Vandenabeele et al., 2000 ; K.J. Van den Berg et al., 1996 ; projet d'étude Mol'Art*) [113, 143, 142, 138, 140, 138, @1].

Problématique

Le point de départ de cette thèse est le programme européen Platon qui ne concerne que les vernis d'icônes post-byzantines. Ce premier objectif s'attache à la redécouverte des secrets de fabrication des moines athonites ; différentes techniques ont été mises en œuvre dont la chromatographie en phase liquide et la fluorimétrie qui nécessiterent la mise au point préalable des conditions d'analyse. Le deuxième objectif apparu au cours de l'avancée des travaux est la déformulation des couches colorées pour favoriser la connaissance des recettes anciennes. Ce manuscrit s'articule donc autour de deux thèmes essentiels.

Le souci majeur de ce doctorat n'est pas la seule recherche d'identification mais une quête d'informations sur la matière picturale qui suppose la mise au point de méthodes d'investigation de plus en plus sélectives, de plus en plus fines et de moins en moins destructives.

"L'accumulation des analyses scientifiques permet progressivement, sinon de percer le mystère des techniques de création, tout au moins de faire reculer l'ignorance dans ce domaine". ⁽¹⁾

Le laboratoire a travaillé pendant plus de quinze ans sur les résines végétales naturelles. Les recherches ont porté sur des matériaux résineux employés en Egypte durant l'Antiquité (C. Vieillescazes et al., 1995) [146], sur des encens (*olibans*) de provenances diverses (P. Archier et al., 2000) [2] ainsi que sur la composition de certaines résines entrant dans la composition de vernis picturaux.

La clarification des données botaniques relatives aux origines botaniques des résines naturelles et leur taxonomie chimique concernent le premier chapitre de ce manuscrit.

⁽¹⁾ Ségolène Bergeon. Editorial CoRé n°5 – 1998.

Les matériaux organiques d'origine artistique ne peuvent pas toujours être abordés dans leur généralité, c'est essentiellement à l'échelle moléculaire que nous sommes amenés à les étudier. Seule leur composition chimique peut nous permettre de les identifier. Nous avons donc choisi de les classer en première approche par familles selon la spectroscopie infrarouge, puis ensuite de les étudier avec une technique d'analyse séparative : la chromatographie liquide à haute performance.

Notre choix s'est porté sur la chromatographie en phase liquide préférentiellement à celle en phase gazeuse, même si la majorité des études relèvent de la CPG, car le laboratoire s'est depuis longtemps investi dans cette technique d'analyse, notamment dans l'étude des composés de la vigne et du vin (recherches menées par le professeur J.P. Roggero).

Les connaissances acquises furent le point de départ au programme Platon. Or nous nous sommes vite aperçus que les conditions d'analyse utilisées n'étaient pas parfaitement adaptées à notre type d'échantillons (verniss anciens). Une mise au point préalable des conditions d'analyse fut réalisée afin d'optimiser le protocole d'étude, c'est-à-dire pour obtenir une meilleure séparation des différents constituants de nos résines.

La chaîne d'analyse fut aussi enrichie d'un deuxième détecteur : en sortie du détecteur à barrette de photodiodes (UV), nous avons branché un fluorimètre "en ligne". Des données complémentaires ont ainsi été acquises afin de caractériser les résines naturelles en vue d'une meilleure identification ultérieure.

La mise en oeuvre de ce protocole d'étude concerne la première partie du second chapitre de ce mémoire.

Dans la partie méthodologie, nous avons vu que nous utilisions des techniques qui supposent une banque de données : des spectres de référence pour les comparaisons en spectrométrie infrarouge, des composés purs identifiables après séparation en CLHP grâce à leur spectre UV et leur temps de rétention sur les chromatogrammes.

Malheureusement les bibliothèques fournies par les constructeurs sont loin de correspondre à nos attentes. Nous avons donc réalisé notre propre référentiel à partir de résines fraîches standards (c'est-à-dire certifiées) : des constituants chimiques et des marqueurs furent répertoriés.

Or les verniss à étudier ont en moyenne 200 ans alors que les identifications vont devoir se faire à partir de standards de résines fraîches : cela ne correspond pas à la réalité. Au cours des âges, les verniss c'est-à-dire les résines se dégradent et il n'est pas sûr que nos marqueurs soient stables. Nous avons réalisé des études de stabilité à la lumière (vieillessement artificiel) sur certaines résines pour voir quel était le crédit accordé aux constituants moléculaires

caractéristiques des résines fraîches. Des phénomènes chimiques survenus au cours du vieillissement ont été proposés pour comprendre les différences existantes entre résines fraîches et résines anciennes.

L'élaboration d'un corpus analytique de références concerne la deuxième partie du second chapitre de ce mémoire.

Découlant des deux précédents chapitres, le troisième est l'aboutissement de ces recherches, la réponse aux restaurateurs et conservateurs : l'identification des résines naturelles employées dans la fabrication des vernis d'icônes post-byzantines conservées dans différents monastères sur le mont Athos.

L'identification de ces vernis anciens concerne le troisième chapitre de ce mémoire.

Le dernier volet de cette thèse s'attache à la deuxième thématique de mes recherches : les couches colorées dans des peintures athonites.

La technique employée est depuis longtemps connue et utilisée avec succès, il n'y a donc pas eu de recherche méthodologique. La réflexion s'est portée, après étude analytique et identification des pigments et des enduits, sur les rapports existant entre les peintures murales et celles de chevalet, sur la pérennité ou non de la palette de couleurs de ces écrivains d'images et, sur l'évolution des techniques picturales athonites au cours des siècles.

Nous avons aussi eu l'opportunité d'étudier la chapelle historiée par Denys de Fournas, moine qui rédigea au XVIII^e siècle le fameux "*Hermeneia*" (Guide de la peinture). Les comparaisons entre l'écrit et la pratique furent un bon enseignement.

La réflexion sur ces couches colorées concerne le quatrième chapitre de ce mémoire.

Nous pensons que notre travail scientifique peut participer au maintien, à la conservation et à la mise en valeur de notre Patrimoine. Il aide à la mise au jour de processus techniques et de recettes oubliées ou tenues secrètes, et c'est une source complémentaire d'informations pour les conservateurs.

La conservation - restauration d'une œuvre exige une recherche interdisciplinaire, le travail conjoint du restaurateur, du scientifique et de l'historien d'art.

Les vernis de protection ou de finition qui recouvrent généralement une peinture de chevalet sont composés de produits filmogènes. Ce sont des matières fluides, facilement applicables qui laissent sur le tableau après séchage une couche extrêmement fine appelée feuil ou film. Ce feuil doit répondre à plusieurs impératifs : il doit être solide et fin, brillant et transparent, uniforme et résistant, et enfin il doit sécher rapidement. Pour satisfaire à ces critères, le film est composé d'une matière sèche dissoute dans un liquide qui joue le rôle de véhicule et s'évapore une fois le vernis appliqué. En général, il s'agit d'une résine (naturelle ou synthétique) diluée dans de l'alcool, de l'essence ou de l'éther.

Il est admis que dans la tradition byzantine, et surtout russe, les icônes étaient recouvertes d'un vernis gras appelé *olifa* dans lequel une résine végétale naturelle était mélangée à une huile rendue siccative par chauffage ou par addition d'un siccatif, comme par exemple la litharge. Dans le cadre de notre étude relative aux vernis post-byzantins, nous sommes amenés à déterminer l'absence ou la présence de corps gras et de résines naturelles dans les échantillons qui nous ont été confiés. Nous essaierons par la suite de les identifier avec le plus de rigueur possible.

Les résines naturelles sont principalement végétales, c'est-à-dire exsudées naturellement par certains arbres ou arbustes après une incision ou une blessure. Nous les trouvons parfois enfouies dans le sol dans des conditions dites "fossilisées", ce qui est le cas de l'ambre jaune. Il existe cependant une résine dont l'origine est animale : la gomme-laque appelée en anglo-saxon shellac. Elle est sécrétée par des cochenilles (13 espèces ont été recensées) dont la plus connue est la *kerria lacca* qui parasite de nombreux arbres d'Asie [21].

Ces résines sont utilisées depuis des millénaires car à la portée des hommes, elles avaient toutes les qualités requises pour être exploitées et elles ne demandaient pas de traitement particulier. Elles sont connues comme matières premières depuis des temps très anciens néanmoins, leur découverte est encore historiquement un mystère. Leur utilisation et les recettes de fabrication de vernis ont évolué au cours des siècles, au grès des échanges commerciaux et des recherches propres à chaque maître.

Il existe une large variété de résines naturelles, végétales ou animales, mais toutes n'entrent pas dans la composition d'un vernis. Certaines résines ont donc été sélectionnées par les différents artistes qui se sont succédés au cours des siècles. Il semble que quelques unes aient toujours été employées, comme par exemple une résine de conifères appelée colophane, alors que d'autres ne font leur apparition sur le marché que durant le XIX^e siècle ce qui eut pour conséquence une évolution technique dans la fabrication des vernis ; la mastic a pendant longtemps été utilisée mais en raison de sa forte tendance à jaunir, elle devint moins populaire jusqu'à être remplacée par une résine issue d'une autre espèce botanique, la dammar.

Leur raréfaction sur le marché est venue des progrès chimiques réalisés après la seconde guerre mondiale dans le domaine des produits synthétiques. Elles n'ont cependant pas disparu et restent encore très usitées en pharmacutique ou en cuisine comme la résine mastic qui est abondamment utilisée en Grèce ; elle est aujourd'hui employée dans un tout autre domaine : l'astronautique, en tant que laque thermorésistante.

Les traités anciens sont relativement rares et manquent malheureusement de précisions. Ils sont souvent difficiles à traduire et les termes désignant ces matériaux changent de signification au cours des siècles (l'exemple le plus représentatif de cela est le terme sandaraque qui pendant longtemps désigna une résine de genévrier [94, 104, 148]).

Dans le cas des vernis picturaux, quelques recettes sont connues mais l'étude des vernis d'icônes fait encore défaut [76]. Pourtant il s'agit-là d'un sujet primordial pour les conservateurs-restaurateurs qui ne sont pas toujours à même d'identifier avec certitude la composition exacte d'un vernis et se réfèrent alors à la littérature.

Les vernis dont nous avons la charge sont issus d'icônes datées de la période post-byzantines qui correspond à l'époque où Denys de Fournia rédigea son *Hermeneia* [44]. Nous ne pouvons pas nous appuyer sur cette unique source d'informations pour nos recherches (le manuel est parfois incomplet, omissions volontaires ou non ...) car ce serait restreindre notre étude à une simple valorisation de ce guide.

Nous avons choisi d'élargir nos connaissances en recherchant d'autres sources d'informations, des traités anciens [25, 92, 112, 132, 137, 149] et des références bibliographiques modernes [33, 35, 50, 57, 58, 59, 85, 87, 88, 89, 98, 107, 118, 138, 139, 140, 147, 148].

Depuis quelques années, l'étude des matières résineuses se fait de façon plus systématique qu'avant, des efforts significatifs sont réalisés pour en isoler les principaux constituants et déterminer leur structure [94, 95, 141, 143, 144, @1].

Il en va de même dans la clarification de leurs origines botaniques et géographiques. L'insuffisance de noms communs pour désigner les résines nécessite l'utilisation correcte des noms botaniques ; par exemple le mot copal se réfère à différents types de résines qui sont aussi bien africaines que néo-zélandaise.

Avant d'aborder la recherche proprement dite concernant les divers constituants caractéristiques d'une résine ou d'une famille de résines, il nous est apparu logique de consacrer un premier chapitre de notre travail à répertorier les résines de façon "académique" pour faire clairement le point sur les diverses origines botaniques et géographiques de chacune d'elles (cf. tableaux 1 et 2). Des confusions subsistent encore dans de nombreux ouvrages qui tiennent pour acquis les anciennes références souvent non confirmées.

Après une bref historique sur l'utilisation ancienne des résines, ce manuscrit débute par une mise au point et une synthèse des connaissances acquises sur certaines résines naturelles qui se veut claire sur les origines de chacune d'entre elles (*taxonomie botanique*). Il est suivi d'une partie purement chimique qui concerne la composition moléculaire des résines (*taxonomie chimique*).

I - histoire et découverte des résines naturelles

Faciles à exploiter, agréables à l'œil et au toucher, naturellement parfumés... autant de qualités qui font que les matériaux résineux sont connus depuis des millénaires.

Au VIII^e siècle avant Jésus-Christ, l'encens est mentionné dans des écrits hébreux et assyriens. Si de nombreuses contrées d'Orient consomment de l'encens, très peu en produisent, des routes commerciales existaient alors avec l'Egypte où l'encens était déjà connu au IV^e millénaire.

A une époque où la mort était plus importante que la vie, les égyptiens connaissaient déjà les propriétés des produits naturels. Ils utilisaient beaucoup les résines végétales, que ce soit en cosmétique et parfumerie, ou lors des rituels de momification (associées à des bitumes et du natron) [77].

L'encens est fréquemment offert sur les autels, que ce soit pour des cérémonies privées, des funérailles, ou des commémorations publiques. Hérodote rapporte qu'au temps de Nabuchodonosor, les babyloniens brûlaient chaque année deux tonnes et demie de précieux encens sur l'autel du dieu Mardouk ⁽¹⁾.



Figure 3 : encens.

Les encens comme les épices suivent la route caravanière, du Yémen vers la Mésopotamie, en longeant le désert. Ces produits précieux et très recherchés vont forcer l'intérêt des conquérants.

L'un de ces grands conquérants sera Alexandre, le premier à s'intéresser à l'oliban, "l'encens blanc". D'autres suivront, jusqu'à ce qu'Auguste réussisse à conquérir la Syrie mais malheureusement pas toutes les villes de passage où une dîme doit être payée. C'est alors le déclin des routes caravanières au profit des voies maritimes, sur la Mer Rouge. Certaines routes sont conservées notamment celles passant par Pétra et Bosra, mais depuis le premier millénaire, les épices et encens passent par le Golfe arabe et remontent l'Euphrate.

⁽¹⁾ *La Mésopotamie. Collection Les Grandes Civilisations du Passé.*
Amsterdam : Ed. Time-Life, 1995.

Les résines, parties solides, de l'exsudation des arbres et arbustes ne sont pas les seules à être connues, les fractions liquides sont elles aussi employées depuis des siècles.

Une légende copte raconte : “Jésus-Christ pris le bâton de Joseph, le coupa en petits morceaux et l'eau permit à un petit arbre parfumé de pousser : le balsamier.” Son essence est utilisé dans l'huile sacrée des coptes.

Les résines ne se limitent pas aux encens ou aux myrrhes, il en existe beaucoup d'autres dont l'homme a immédiatement su en exploiter les qualités dans les domaines de la cosmétologie, la dermatologie, la parfumerie...



Figure 4 : myrrhe de Somalie.

Les artistes ont eux aussi su en tirer profit : en les mélangeant à des pigments pour décorer leurs murs (Arabie Saoudite) ou comme colle pour restaurer et conserver les peaux de gazelles utilisées comme support d'écriture (Mauritanie).

Mais c'est surtout pour protéger leurs peintures par la formation d'un film en surface, ce qui donnait une certaine brillance à l'œuvre, que les artistes ont exploité ces sécrétions naturelles en les dénaturant plus ou moins.

II - taxonomie botanique des résines naturelles végétales

II - a problème de définition des matières résineuses

Les résines naturelles sont les produits de sécrétion de nombreux végétaux, en réponse à une blessure, pour colmater une plaie ou encore pour éviter le dessèchement des tissus.

Les sécrétions végétales sont généralement classées en deux grandes familles : les gommes et les résines. Il est difficile pour un non spécialiste de faire la distinction entre les deux.

❖ En 1682, Chesneau en donne les définitions suivantes : “la gomme est une liqueur aqueuse et gluante qui se congèle sur les plantes qui la produisent” et, “la résine une liqueur grasse et huileuse, qui découle des arbres” [72].

Il les distingue l'une de l'autre par leur hydrosolubilité :

“il est vrai que les gommes s'endurcissent plus facilement [que les résines], à cause que l'aqueux y prédomine, qui est plutôt desséché, et qui fait qu'elles se dissolvent sans peine avec les liqueurs qui sont de cette nature ; et ce d'autant plus que cet aqueux est prédominant en elles. Au contraire, les résines ne se peuvent mêler avec les liqueurs aqueuses que fort difficilement, à cause de l'antipathie qu'il y a entre l'humeur grasse et huileuse, dont elles abondent grandement, et cette humeur aqueuse”.

Les définitions se sont suivies au cours des siècles, sans plus de précision. Celles que l'on trouve de nos jours dans les dictionnaires ou les encyclopédies ne font plus état des “humeurs” de ces sécrétions, mais les définitions n'ont cependant guère évoluées car les confusions restent toujours possibles.

❖ Larousse classique (1981) :

- ♦ gomme : n.f. (gr. *kommi*) ; substance visqueuse résultant de la gélification des membrane cellulaires, et pouvant exsuder de certains arbres.
- ♦ résine : n.f. (lat. *resina*) ; substance visqueuse, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, combustible, produite par certains végétaux.

Nous avons là l'une des premières propriétés fondamentales permettant de distinguer une gomme d'une résine : contrairement à une gomme, une résine n'est pas soluble dans l'eau.

❖ Encyclopedia Universalis (1999) [51] :

- ♦ gommes végétales : produits de sécrétion d'origine végétale qui se forment à la suite d'une blessure ou d'une altération physiologique de certains végétaux... La formation des gommes caractérise essentiellement les groupes des légumineuses et les sterculiacées.
- ♦ résines naturelles : produits de sécrétions végétales, complexes, souvent formées dans un appareils sécréteur. Les résines naturelles sont amorphes ; dures à température ordinaire, elles se ramollissent à la chaleur ; insolubles dans l'eau, elles sont solubles dans l'alcool, plus ou moins solubles dans l'éther et le chloroforme. Les résines proprement dites sont constituées d'alcools aromatiques souvent phénoliques, d'alcools triterpéniques, d'acides aliphatiques, aromatiques ou triterpéniques, et de résènes (produits complexes rattachés aux terpènes, associés à des substances diverses, parfois responsables de leurs propriétés : lignanes, vanilline, dérivés anthracéniques et phénoliques, principes piquants).

Encyclopedia Britannica :

♦ *gums : substances known as natural gums, which are extracted from their natural sources, also are used as adhesives. Some plant gums are used in the form of water solutions in the manufacture of cosmetics, pharmaceuticals, and foods*

♦ *resin : any natural or organic compound consisting of a noncrystalline or viscous liquid substance. Natural resins are typically fusible and flammable organic substances that are transparent or translucent and are yellowish to brown in colour. They are formed in plant secretions and are soluble in various organic liquids but not in water.*

Ces deux encyclopédies fournissent des renseignements précieux sur la différenciation entre une gomme et une résine, mais elles cherchent à être tellement pointues qu'elles en deviennent restrictives. Par exemple les résines ne sont pas constituées uniquement de triterpènes, on trouve aussi des diterpènes, des monoterpènes...

La multiplicité des résines naturelles ainsi que la variabilité de leur composition chimique en fonction de critères botaniques et géographiques, rendent leur définition incomplète et parfois même inexacte si l'auteur cherche à trop généraliser des données qui ne peuvent l'être.

❖ Les normes AFNOR sont plus "strictes" sur la définition d'une résine et d'une gomme mais elles laissent la porte ouverte à tous les types de gommes ou de résines car elles se basent uniquement sur les propriétés de solubilité et l'état de la matière :

♦ gommes : matières amorphes provenant de la sève de certains arbres, solubles dans l'eau ou gonflant à son contact et insoluble dans l'alcool

♦ résines : substances organiques rarement solubles dans l'eau, solubles à certaines conditions dans de nombreux solvants organiques et n'ayant pas ou peu tendance à cristalliser.

En conclusion, bien que composées d'un point de vue chimique de mélanges complexes, les sécrétions résineuses naturelles possèdent un certain nombre de propriétés communes qui permettent de les classer en 4 familles :

- gommes : matières incristallisables (amorphes) qui se gonflent ou se dissolvent dans l'eau et composées de glucides (polysaccharides)

- *résines* : substances solides, plus ou moins colorées (du jaune au brun), qui se ramollissent progressivement lorsqu'on les chauffe ; elles ne présentent généralement pas de point de fusion précis (entre 100 et 120°C) ; elles sont insolubles dans l'eau et solubles dans certains solvants polaires tels que les alcools
- *gommes-résines* : mélange de gommes et de résines qui sont donc partiellement solubles dans l'eau et dans l'alcool
- *oléo-résines* : mélanges de résines et d'huiles essentielles solubles dans l'alcool et insoluble dans l'eau ; elles perdent progressivement leurs composants volatils par évaporation lente et deviennent alors solides.

II - b quelques résines entrant dans la fabrication des vernis picturaux

Un grand nombre d'arbres et de plantes exsude spontanément ou après incision des liquides plus ou moins visqueux qui, par évaporation des composés volatiles ou polymérisation partielle, vont durcir jusqu'à donner ce que l'on appelle des résines, des gommes et des laques. Cet état amorphe est du à la complexité de leur composition chimique et à la présence d'inhibiteurs de la cristallisation [94].

Faciles à obtenir, ces matières résineuses ont de tout temps attiré l'homme qui les a employées comme parfums puis comme adhésifs ou enduits. C'est sous ces deux formes qu'on les trouve généralement sur des objets archéologiques [77, 129, 145, 146].

Elles sont encore utilisées de nos jours notamment en bijouterie ou pour la fabrication de miniatures, mais il s'agit-là principalement de résines fossiles telles l'ambre ou certains copals durs.

Elles ont toutes en commun une même propriété : la capacité à former un film solide plus ou moins transparent, d'où leur classification dans les substances dites filmogènes. Cette qualité a particulièrement attirée les artistes soucieux de protéger leurs œuvres peintes.

Pour fabriquer leurs vernis, ils utilisaient certaines résines qu'ils mélangeaient à un solvant comme l'essence de térébenthine pour pouvoir les appliquer. Les vernis séchaient alors par évaporation du solvant.

Les monastères de l'Athos ont conservé pendant des siècles la recette d'un vernis gras connu sous le nom de *olifa* et que l'on retrouve dans la tradition iconographique russe [76, 111]. Il

est à base d'huile de lin cuite mélangée à des résines et des sels minéraux ; avec le temps, il a tendance à noircir ce qui assombrit bien évidemment les icônes et gêne la lisibilité des œuvres.

Au XI^e siècle, le moine Théophile mentionne dans l'une des premières recettes connues de vernis, l'utilisation d'huile et de gomme arabique, plus communément employée comme liant ou adhésif [132]. Cennino Cennini, XV^e siècle, décrit la patience qu'il faut pour poser un vernis mais il n'en donne pas la recette. Dans la traduction de V. Mottez, il est fait mention d'une annotation de Milanese qui déclare : “*ce vernis liquide (...) devait avoir pour ingrédient principal la gomme ou résine qui se tire du genièvre et qu'on appelle vulgairement sandaraque*” [25 p. 113].

La confusion entre la sandaraque qui est extraite d'un arbre du genre *tetraclinis* et non *juniperus* est courante au Moyen Age. Elle est toujours présente durant le XVII^e et le XVIII^e siècle.

Les recettes à cette époque indiquent aussi l'emploi de poix grecque (la colophane), de térébenthine, de mastic. Turquet de Mayerne dévoile même “le secret” pour donner plus de chaleur aux vernis : l'ajout d'ambre et d'aloès [137]. La gomme-laque et le copal (lequel ?) apparaissent au cours du XVIII^e siècle. Ce dernier est à la base des vernis de haute qualité.

En 1830, Mérimée n'utilise pratiquement que la mastic et semble avoir abandonné la sandaraque et la colophane. Jusque-là l'huile végétale était chauffée pour être rendue siccatrice, seul Mérimée parle d'ajout de litharge comme agent siccatif [92].

Au cours de ces recherches, nous avons constaté qu'il y avait très peu de recettes de vernis maigres, Turquet de Mayerne ne mentionne d'ailleurs que des vernis gras.

Autre remarque essentielle, la résine dammar n'est toujours pas citée au début du XIX^e siècle: elle n'apparaît sur les marchés commerciaux qu'après 1850.

D'un point de vue chimique, qui sera détaillé ultérieurement, les résines sont essentiellement constituées de terpènes ; il est admis dans la littérature que ces terpènes résultent de la polymérisation de l'isoprène. Cette grande famille terpénique se subdivise en plusieurs groupes selon le nombre de molécules d'isoprène enchaînées les unes aux autres. Les deux premiers groupes constituent la fraction liquide des résines et c'est aussi dans ce groupe que

l'on classe les huiles essentielles telles les essences de térébenthine ou de lavande, la citronnelle, le patchouli, etc.

Les classes des diterpènes et des triterpènes sont particulièrement intéressantes puisque c'est là que se situent les résines solides entrant dans la fabrication des vernis. Le dernier groupe, les polyisoprènes, constitue la famille du caoutchouc.

Les grands producteurs de résines diterpéniques sont les *Conifères* du phylum Gymnospermes et une famille de l'ordre des *Légumineuses*. Quant aux résines triterpéniques, elles proviennent principalement des *Guttiférales* et des *Térébinthacées* de la grande classe des Angiospermes.

Avant d'étudier plus en avant les différentes résines susceptibles d'entrer dans la composition d'un vernis, il nous est apparu opportun de faire une synthèse des connaissances acquises sur l'origine botanique de ces dites résines.

Grâce aux travaux de J. MILLS, R. WHITE et E. WERNER, de L. MASSCHELEIN-KLEINER et du groupe Mol'Art, et aider d'ouvrages consacrés aux résines ou aux matériaux picturaux ("*les matières premières usuelles du règne végétal*" de E. PERROT, "*des liants et des couleurs*" de J. PETIT et al., et "*Baroque and Rococo Lacquers*" de K. WALCH et J. KOLLER), nous avons essayé de clarifier les choses et surtout nous avons cherché à vérifier et confirmer ou corriger les sources botaniques mentionnées (parfois la famille ne correspond pas au genre, ou alors plusieurs espèces sont citées alors que les résines sont spécifiques à un arbre). Cette recherche approfondie a pu être menée à terme grâce à "*La grande encyclopédie de la nature*" écrite par P. COURSIN. Nous ne sommes cependant pas botanistes.

Remarque

Nous admettons la dénomination de térébenthine sachant qu'il ne s'agit pas d'une résine native mais d'un produit obtenu après distillation de la matière résineuse exsudée par certaines plantes.

Le seul produit pour lequel le nom de térébenthine est admis par les spécialistes est la térébenthine de Venise.

II-b-1 résines de Conifères

ordre	famille	genre	espèce	matériaux résineux
Pinales (1 famille)	Pinacées ou Abiétacées (9 genres)	<i>Pinus</i> L. (pin)	<i>P. maritima</i>	térébenthine de Bordeaux,
			<i>P. palustris</i> Mill.	colophane oléorésine
		<i>Cedrus</i>		
		<i>Larix</i> Mill. (mélèze)	<i>L. decidua</i> Mill.	térébenthine de Venise
		<i>Abies</i> Link. (sapin)	<i>A. alba</i> Mill.	térébenthine de Strasbourg
			<i>A. balsamea</i> (L) Mill.	baume du Canada
		<i>Picea</i> A. Dietr.	<i>P. excelsa</i>	oléorésine
Araucariales (1 famille)	Araucariacées (2 genres)	<i>Araucaria</i>		
		<i>Agathis</i> Saisb.	<i>A. australis</i> Salisbury	copal Kauri
			<i>A. dammara</i> Richard	copal Manille
Cupressales (2 familles)	Cupressacées (18 genres)	<i>Callitris</i>		
		<i>Tetraclinis</i> Mast.	<i>T. articulata</i> Vahl	sandaraque
		<i>Thuja</i> L.	<i>T. occidentalis</i>	(essence)
		<i>Cupressus</i> L.	<i>C. sempervirens</i> L.	(essence de cyprès)
		<i>Juniperus</i> L. (genévrier)	<i>J. oxycedrus</i>	huile de cade
			<i>J. communis</i>	

Tableau 1 : sources des résines de conifères.

❖ **colophane**

Différentes variétés de pins donnent ce qu'on nomme la térébenthine commune qui se distingue des térébenthines de Venise et de Strasbourg (deux térébenthines fines) [87, 94, 103, 148].

Cette térébenthine sécrétée par les pins pour colmater une blessure, est la source principale après distillation et décantation, d'huile de térébenthine (22 à 24%) et de colophane dite de gemme (68 à 72%).

Il existe d'autres types de colophane :

- la colophane de bois qui est obtenue par extraction à l'aide d'un solvant benzénique des souches de pin et,
- le tall oil qui est un sous-produit de la fabrication de la cellulose,

mais seule celle de gemme est utilisée pour fabriquer des vernis de tableaux bon marchés.

Comme la majorité des résines, la colophane de gemme est une résine friable dont la poussière colle aux doigts. Ses propriétés antimicrobiennes sont un atout non négligeable pour l'arbre qui est plus résistant face aux attaques d'insectes [106].

Aujourd'hui encore la colophane est utilisée dans la pharmacopée traditionnelle chinoise et en dermatologie [75, 121].



Figure 5 : colophane de gemme.

❖ sandaraque

L'origine de la sandaraque est aujourd'hui bien définie : il s'agit du *tetraclinis articulata* Vahl. qui pousse au Maroc et en Algérie. Elle n'a rien de commun avec la sandaraque allemande qui exsude de genévriers, si ce n'est la famille botanique (*Cupressacées*) [148].



Figure 6 : sandaraque.

C'est une résine qui se présente sous la forme de larmes fragiles d'un jaune très pâle, presque incolore, allongées et brillantes, et dont les cassures sont vitreuses et transparentes. Avec la chaleur, une faible odeur de térébenthine se dégage de ces larmes.

Autre propriété de la sandaraque qui la distingue physiquement de la résine mastic (voir plus loin) : les larmes s'écrasent pour devenir une poudre lorsqu'on la mâche et laissent une saveur aromatique légèrement amère.

Des recettes de vernis à base de sandaraque sont connues depuis le Moyen Age mais il semble probable qu'elle ait été employée bien avant. Il règne cependant la confusion faite autrefois avec une résine de genévriers citées dans les textes anciens comme sandaraque. Le terme sandaraque désignait en outre un pigment rouge, le réalgar [104].

Elle est aussi utilisée pour le glaçage de papiers, métaux, bois, industrie du verre et de la porcelaine, pharmacie (vernissage des pilules), dentaire (ciments spéciaux).

La colophane et la sandaraque furent toutes deux employées dans la fabrication de vernis, mais la sandaraque avait l'avantage d'être moins jaunissante. Autre inconvénient de la colophane : sa sensibilité à l'eau après vieillissement qui entraîne le blanchiment du vernis.

Les résines de *Pinacées* et de *Cupressacées* se différencient par leur composition chimique (comme nous le verrons dans la partie taxonomie chimique) : les premières contiennent exclusivement des abiétanes et des pimaranes (en moindre quantité) alors que les autres ne contiennent que des labdanes, exception faite de la sandaraque qui présente une quantité non négligeable d'acide sandaracopimarique (squelette pimarane).

❖ *copals*



Copal de Manille



Copal kauri

Figure 7 : diverses variétés de résines d'Araucariacées.

Deux variétés de copal sont exsudées par des conifères de l'ordre des *Araucariacées* : l'un est originaire des Philippines (copal dur de Manille) et l'autre provient de Nouvelle-Zélande (copal kauri tendre). Ils présentent pratiquement la même composition chimique, mais le kauri se différencie par la présence de l'acide abiétique [87, 94].

Le copal kauri se présente sous la forme de morceaux irréguliers opaques dont la couleur varie du blanc jaunâtre au brun. Il est considéré comme semi-fossile, il n'est probablement âgé que d'une centaine ou d'un millier d'années.

Les indigènes l'utilisent pour leurs torches et le calfatage des bateaux. En industrie, on l'utilise pour les vernis, les peintures, le linoléum, et l'enrobage des pilules [104].

II-b-2 résine de Conifères fossile

La résine fossile la plus connue est l'ambre, appelée aussi succin car composée en partie par l'acide succinique. Cette ambre jaune que l'on recueille sur les rivages de la mer Baltique où elle est amenée par les flots, ou que l'on exploite dans des mines, provient de conifères de l'oligocène (*Pinus succinifera*), disparus depuis plus de soixante millions d'années. Elle était déjà connue des grecs au VII^e siècle avant J.C. qui l'importaient du nord ; elle faisait déjà l'objet d'un commerce important durant l'Antiquité [104]. A ne pas confondre avec l'ambre gris qui provient de concrétions de cachalot et entre dans la constitution de parfums de luxe (il exhale une odeur de musc et comme lui est utilisé en tant que fixateur).

L'ambre se présente généralement sous forme de nodules irréguliers relativement tendres, brunâtres ou jaunâtres, plus ou moins translucides et parfois fluorescents. Il contient souvent des bulles d'air et surtout des inclusions animales (insectes) et végétales et, on le trouve en petits morceaux dans les lignites (stades intermédiaires de la transformation du bois en charbon).

Une de ses propriétés qui la distingue des autres résines est sa facilité à s'électriser, qui lui value le nom d'*ēlektron* par les grecs, d'où le mot électricité.

Légèrement chauffée, l'ambre dégage une odeur comparable à celle d'une feuille de citronnier froissée.

L'ambre de la Baltique fut de tout temps un matériau très prisé pour la fabrication de bijoux, même au Néolithique.

Utilisé depuis le III^e millénaire dans un but à la fois décoratif et curatif, l'ambre jaune a été l'objet d'un commerce important durant l'Antiquité. Sa genèse resta longtemps mystérieuse et maints récits content sa légende. Beaucoup sont empruntés à un même thème, celui de Phaéton, fils d'Hélios [51] :

“Phaéton obtint un jour la permission de conduire le char du Soleil, mais, dans sa maladresse, il mena son équipage trop près de la Terre, qu'il condamna ainsi à une terrible sécheresse. Pour arrêter ces désordres, Zeus lança sa foudre sur le char, et ce fut la chute de Phaéton qui tomba dans un fleuve et y trouva la mort. Inconsolables, ses sœurs furent changées en arbres par les dieux et leurs larmes sont autant de gouttes de résine qui deviennent de l'ambre.”

II-b-3 résines d'Angiospermes

Les résines d'Angiospermes sont pour l'ordre des Térébenthales et des Guttiférales des résines triterpéniques, alors que pour l'ordre des Ebénales et des Légumineuses, ce sont des résines diterpéniques.

Les deux résines essentielles pour notre étude sont la dammar et la mastic dont les composés ont pour squelettes moléculaires principaux : l'oléanane, l'euphane et l'ursane (cf. § III-c) [17, 33, 87, 94, 95, 102, 141].

Des études récentes sur la composition de la mastic ont montré qu'elle se différencie de la dammar par l'absence de dérivés de l'ursane (la dammar fraîche contient simultanément des composés analogues au squelette de l'oléane et de l'ursane) [33, 144].

ordre	famille	genre	espèce	matériaux résineux
Térébenthales	Anacardiacees (175 genres)	<i>Pistacia</i> L.	<i>P. Lentiscus</i> L.	mastic de Chio
			<i>P. Terebinthus</i> L.	térébenthine* de Chio
		<i>Rhus</i> L.	<i>R. vernicifera</i> DC.	laque véritable du Japon
	Burséracées (20 à 30 genres)	<i>Boswellia</i> Roxb	<i>B. carterii</i> et ≠ espèces	oliban (encens)
		<i>Canarium</i> L.	≠ espèces	élémi
		<i>Commiphora</i> Jacq.	<i>C. commune</i> L.	élémi de Manille
Guttiférales	Dipterocarpacees	<i>Balanocarpus</i> et <i>Hopea</i>	≠ espèces	dammar
Ebénales	Styracacées	<i>Styrax</i>	<i>S. benzoin</i> , <i>S. tonkinensis</i>	benjoins de Siam et de Sumatra
Légumineuses	Césalpiniacées	<i>Hymenaea</i>	copaliers	copals d'Afrique Orientale
		<i>Copaifera</i>	copaïers	copals d'Afrique Occidentale
	Tragacantha	<i>Astragalus</i>		gomme adragante

Tableau 2 : sources des résines d'Angiospermes.

* Le nom de térébenthine est impropre car il est réservé aux produits de distillation de résines de Conifères ; on lui préfère la dénomination de résine du pistachier térébinthe.

❖ dammar

Nous parlons toujours de la dammar, mais en réalité il faudrait dire les dammars car plusieurs variétés de la famille des *Dipterocarpacees* donnent cette résine; pour les identifier, le mot dammar est souvent suivi du nom du port d'expédition (dammar de Batavia, dammar de Bornéo...) [103]. Cette multiplicité de dammar entraîne des différences au niveau de la composition chimique mais les molécules constitutives sont les mêmes, seule leur proportion relative varie d'une espèce botanique à l'autre.



Figure 8 : dammar d'Indonésie.

Elle se présente sous la forme de masses arrondies d'un jaune très pâle qui se cassent par simple pression entre les doigts. Une de ses propriétés caractéristiques est le fait qu'en solution alcoolique, un précipité blanc dit "cireux" se forme.

La première utilisation de la dammar en tant que constituant de vernis n'apparaît dans les écrits qu'au début du XIX^e siècle ; elle semble avoir été introduite sur le marché européen en 1829 par un certain Lucanus [143] (elle fut identifiée dans un résidu trouvé dans le studio de Turner, 1851). Elle prendra par la suite une place importante en Europe au XIX^e s.

Elle fournit de bons vernis utilisés en peinture artistique en raison d'une bonne solubilité dans les solvants organiques et un jaunissement moindre que celui des résines diterpéniques. Dissoute dans des solvants tièdes, cette résine donne des vernis transparents dont le fameux vernis cristal.

Elle est encore souvent employée en restauration d'œuvres d'art.

❖ mastic



La mastic est une résine tendre pauvre en essence qui se présente sous la forme de larmes plus ou moins grosses, globuleuses et translucides, de couleur jaune très pâle, fragiles et dont les cassures sont vitreuses. Son odeur légèrement balsamique est suave, douce et agréable.

Figure 9 : mastic.

Les grecs et les turcs connaissent très bien cette résine de pistachier qu'ils mastiquent et qui laisse une saveur aromatique dans la bouche (gomme à mâcher).

C'est sur une petite île grecque que poussent les pistachiers endémiques donnant la mastic la plus réputée : la mastic de Chio. Ce sont exclusivement les femmes qui exploitent laborieusement cette résine: après avoir piqué les arbres pour les faire saigner, elles reviennent en été récolter les larmes qui ont coulé goutte à goutte des plaies du lentisque.

La mastic est citée au XVI^e siècle dans les recettes de fabrication de vernis, en mélange de la colophane et de l'huile de lin [131] mais il semblerait qu'elle soit connue depuis le XV^e siècle. Les films formés sont souples mais ils jaunissent, se fragilisent et finissent par se fissurer.

La mastic n'est pas seulement utilisée pour des vernis picturaux, on la trouve dans les ateliers de luthiers, pour le calfatage des barques, dans la composition de crèmes, de dentifrices et d'onguents lignifiant, en pharmacie, en cosmétologie et en chirurgie, et aussi en cuisine (dans le vin, les glaces...).

❖ **copals africains**

Ces copals africains sont des résines fossiles dures, sauf dans le cas du copal de Sierra Leone. La résine se présente comme une efflorescence blanchâtre en surface qui, une fois enlevée, montre son aspect granuleux.

Ces résines sont employées pour la fabrication de vernis gras souvent de première qualité pour leur brillance et leur durabilité (films durs).

Une autre variété de copal extraite d'arbres de la famille des *Césalpiniacées* : le copal du Mexique, exploité lui aussi pour réaliser des vernis.



Copal du Congo



Copal du Mexique

Figure 10 : deux variétés de copals exsudés par des Césalpiniacées.

❖ **laque du Japon**

La laque véritable du Japon s'obtient par incisions sur l'arbre à laque. Elle n'est pas utilisée brute mais préparée minutieusement et conservée à l'abri de l'air et de la lumière durant trois ou quatre ans avant d'être utilisée. Avant de "faire fureur" en Europe au XVIII^e siècle, elle était connue en Chine depuis le quatrième millénaire B.C. Sous le nom d'urushi (son principal constituant étant l'urushiol) [94].

II-b-4 gomme-laque ou shellac

Cette résine est à part car elle n'est pas comme les autres d'origine végétale mais animale : le petit insecte de la famille de coccidés dépose sur les branches ses sécrétions que l'homme récupère après battage. Cette résine brute (*stick-lac*) est conditionnée pour donner de petites

lamelles plus ou moins colorées et translucides appelées *shellac*. Outre sa fraction résinique, la gomme-laque contient également des principes colorants (acides laccaïques) [21].

La gomme laque fut utilisée dès la fin du XVI^e s. en Europe pour réaliser des vernis, notamment pour vernir des violons Stradivarius et Guarnerius.



Figure 11 : shellac de diverses couleurs.

III - taxonomie chimique des résines naturelles végétales

Le scientifique Lucas, vers 1914, après avoir examiné un très grand nombre de matières résineuses provenant de momies, se basa sur des tests de solubilité et sur la microanalyse chimique pour identifier ces matières et les classer en deux grandes familles : les résines vraies et les gommés-résines [77].

Les analyses élémentaires montrant que les résines sont principalement constituées d'hydrocarbures terpéniques seront complétées ensuite par des techniques de séparation et des méthodes spectroscopiques qui permettent de détecter et d'identifier certains constituants, comme par exemple les composés glucidiques présents dans les gommés ou certains composés aliphatiques caractéristiques.

Dès 1963, Masschelein-Kleiner utilise les techniques de chromatographie sur couche mince (CCM) et la spectrométrie d'absorption infrarouge pour mener à bien le fractionnement et l'identification de certaines résines. Etant professeur à l'Institut Royal du Patrimoine Artistique de Bruxelles, elle s'intéresse plus particulièrement au devenir de ces substances au cours du temps [87, 88, 89].

Cette recherche sur les matériaux anciens conduit J. MILLS et R. WHITE à analyser par chromatographie en phase gazeuse des résines naturelles susceptibles d'être rencontrées en archéologie. Ils précisent partiellement leur composition chimique ainsi que les origines

botaniques de certaines de ces substances, et ils les classent en trois groupes principaux suivant le nombre d'unités isoprène contenus dans les molécules constitutives [94].

Ils suggèrent par ailleurs que la composition chimique de ces matériaux, bien que sujette à un changement avec le temps et l'exposition à la lumière, doit contribuer à leur identification dans certains cas favorables. Il mentionnent aussi le fait que jamais encore à ce jour un mélange de diterpènes et de triterpènes n'a été trouvé dans une résine naturelle ; il s'agirait alors d'un mélange intentionnel de deux résines.

Parallèlement à ces travaux dont le but est de pouvoir identifier les résines présentes dans des objets anciens, des recherches dans le domaine purement chimique ont été suivies par plusieurs scientifiques ; il s'agit de répertorier et d'identifier le maximum de molécules. Ce sont surtout la dammar et la mastic qui ont été étudiées. [17, 95].

Des médecins et des biologistes se sont aussi penchés sur ces produits résineux car ils s'intéressent à leurs propriétés dermatologiques ou thérapeutiques [72, 75, 121].

Nous trouvons donc une littérature assez cosmopolite pour peu qu'on se penche sur le sujet (conservation-restauration, chimie organique, chimie analytique, biologie, pharmacie, phytochimie...).

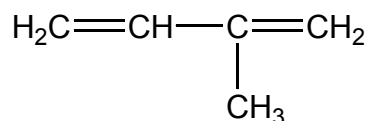
De nombreuses équipes de nos jours participent à des recherches plus systématiques : on s'interroge de plus en plus sur les molécules présentes dans telle ou telle résine, sur leur devenir au cours du temps, sur les réactions de dégradation possibles, sur les produits d'oxydation engendrés par une trop longue exposition à la lumière...

Ces recherches pour une meilleure connaissance des matériaux susceptibles d'avoir été utilisés dans un contexte archéologique ou artistique, sont menées à l'aide des techniques analytiques les plus performantes, comme par exemple la spectrométrie de masse ou encore l'activation protonique dans la recherche de traces. Un de ces grands projets d'étude nommé Mol'Art, ce qui signifie *Molecular Aspects of Ageing of Painted Art*, s'est particulièrement penché sur la caractérisation des vernis triterpéniques ; de nombreux articles sont parus sur les résines dammar et mastic fraîches ou artificiellement vieilles et une thèse vient d'être soutenue sur ce thème [1].

La chimie de ces substances filmogènes naturelles est assez diverse, mais la plupart des résines sont essentiellement formées d'hydrocarbures terpéniques dont les masses moléculaires correspondent à plusieurs degrés de condensation du chaînon isoprénique. Les terpènes sont majoritairement spécifiques au règne végétal, mais certains sont présents chez les animaux (insectes ou organismes marins). Les triterpènes font exclusivement partie du règne végétal.

On peut noter que plusieurs de ces terpènes contribuent aux propriétés odoriférantes de certaines résines.

D'une façon générale, tous les terpènes peuvent être considérés comme dérivant de la polymérisation du 2-méthylbutadiène (l'isoprène) dont la formule chimique est [18, 94] :

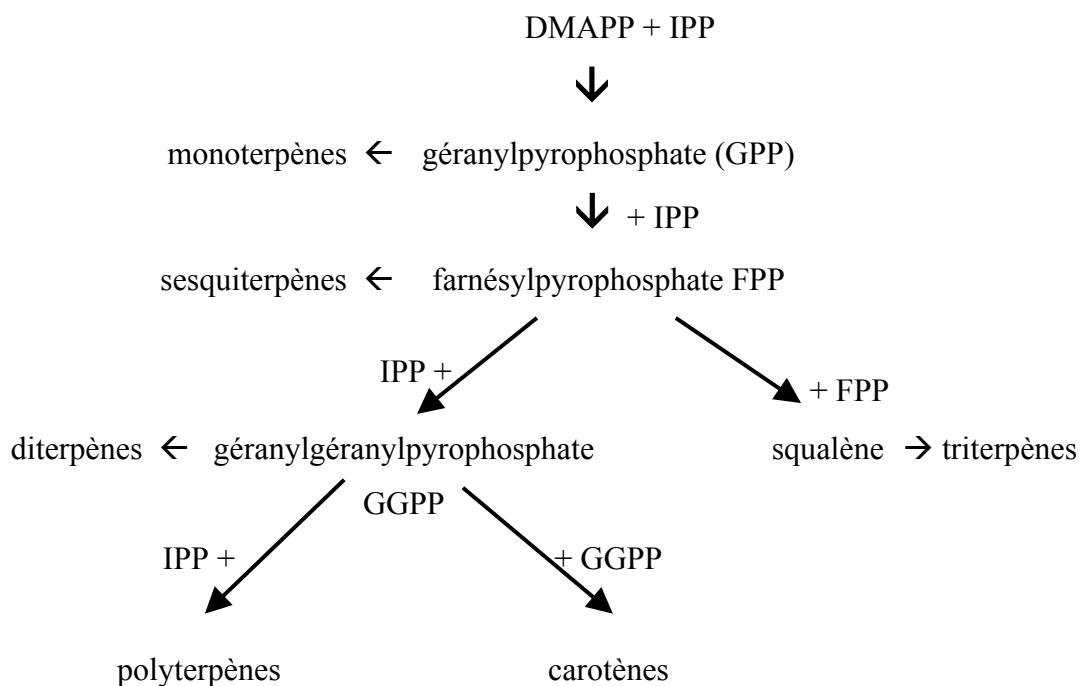


Cette unité de base des substances terpéniques permet de les classer en fonction du nombre d'unités pentacarbonées mises en œuvre :

- monoterpènes → composés en C₁₀
- sesquiterpènes → composés en C₁₅
- diterpènes → composés en C₂₀
- sesterpènes → composés en C₂₅ (groupe petit et rare)
- triterpènes → composés en C₃₀
- carotènes → composés en C₄₀
- polyisoprènes → polymères (C₅)_n (famille des caoutchoucs).

En réalité, l'isoprène n'intervient pas dans la biogenèse des terpènes : chaque groupe de terpènes est issu d'un précurseur unique formé par des réactions enzymo-catalysées. Ces précurseurs spécifiques sont issus de l'acide mévalonique (MVA : acide 3,5-dihydroxy-3-méthylpentanoïque) qui par divers mécanismes réactionnels induit la formation de l'isopenténylpyrophosphate (IPP) qui s'isomérisé en diméthylallylpyrophosphate (DMAPP) ; les réactions sont décrites par BRUNETON [18, p.467].

Ce pyrophosphate est le premier terme des précurseurs des terpènes. Le schéma suivant résume la filiation de l'ensemble des terpènes *via* leur précurseur :



Dans chacune des classes terpéniques, des paramètres d'isomérisie interviennent : les composés ayant la même formule brute diffèrent entre eux par leur squelette.

D'autres terpènes présentent des fonctions organiques oxygénées ; la nature et la position de ces fonctions engendrent une multitude de molécules.

Toutes ces différences structurales permettent de caractériser de tels composés par des méthodes physico-chimiques et notamment par leur absorption dans l'ultraviolet.

La composition des matières résineuses est encore très complexe car différents facteurs entrent en jeu : la nature du sol ainsi que le climat peuvent provoquer des différences chez une même espèce [2]. De même le vieillissement, l'instabilité chimique des composants provoquent des variations qui rendent difficile l'identification d'échantillons. Toutefois, la permanence de certains constituants permet de les caractériser.

III - a les monoterpènes et les sesquiterpènes

Les monoterpènes sont les constituants les plus simples de la série des terpènes ; ils sont issus du couplage de deux unités isopréniques. On connaît à ce jour plus de mille molécules monoterpéniques [18].

Les sesquiterpènes sont issus de l'addition de trois unités isopréniques. Les molécules sesquiterpéniques se rattachent à plus d'une centaine de squelettes différents.

Les monoterpènes et les sesquiterpènes sont les éléments habituels des huiles essentielles (essence de lavande, essence d'aspic...). Ils sont aussi largement présents dans les oléorésines et les baumes (baume du Canada, baume de Copahu...) [18, 94]. La plupart des dérivés oxygénés sont responsables de l'odeur de certaines plantes et des herbes aromatiques (menthe, citrus...).

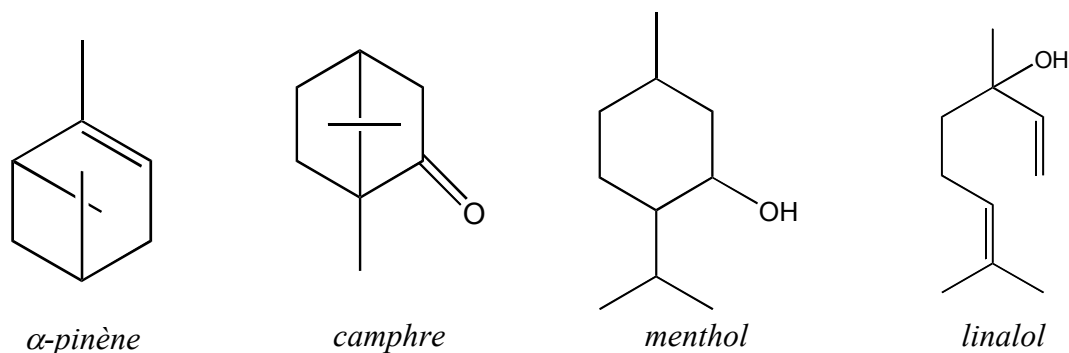


Figure 12 : exemples de molécules monoterpéniques présentes dans les huiles essentielles.

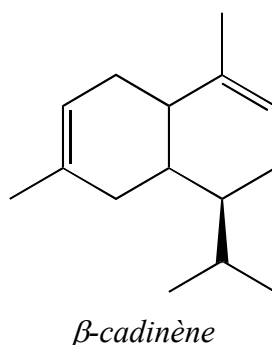


Figure 13 : exemple d'une molécule sesquiterpénique présente dans l'huile de cade.

Naturellement liquides, ils sont responsables de la fluidité des mélanges visqueux exsudés par les plantes pour colmater une blessure (ils servent de véhicule aux autres terpènes) et étant volatils, ils s'évaporent rapidement ; il ne reste alors plus que la fraction solide : la résine ou la gomme.

Toutes ces oléorésines contiennent des composés plus ou moins visqueux dont le durcissement par oxydation et polymérisation est très lent : les feuillets obtenus sont alors poisseux. De plus, ces réactions d'oxydation donnent lieu à la formation de produits colorés : brunissement du film au cours du vieillissement.

Les mono et sesquiterpènes sont particulièrement abondants dans les résines de conifères (on les obtient après distillation dans la partie appelée térébenthine) et dans certaines familles des *Dicotylédones*, les *Anacardiacees* (térébenthine de Chio) et les *Burseracees* (élémi de Manille).

Nous pouvons aussi citer la térébenthine de Venise, extraite d'un mélèze ; l'oléorésine se trouve au cœur du tronc du *Larix decidua* Mill. Ce liquide résineux à l'odeur caractéristique fut largement employé aux XVIII^e et XIX^e siècles ; il n'est cependant pas adapté aux vernis de finition car en séchant le feuil se craquèle.

III - b les diterpènes

Les diterpènes sont des composés tricycliques issus du métabolisme du géranylgeranylpyrophosphate [18] :

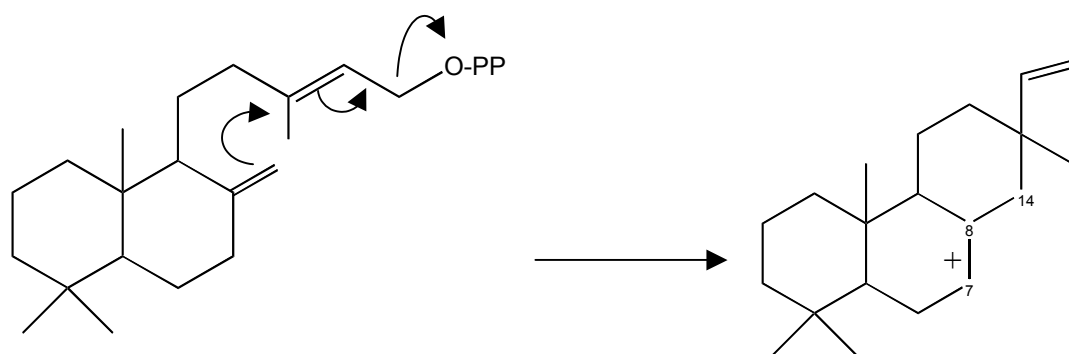


Figure 14 : formation de composés tricycliques diterpéniques.

La stabilisation du cation peut se faire selon deux voies (élimination d'un proton ou réarrangement) ce qui conduit à la formation de différents squelettes. Les trois types principaux sont les pimaranes, les abiétanes et les labdanes (fig. 15) que l'on trouve, avec leurs dérivés formés par polymérisation ou oxydation, dans deux grands groupes de résines naturelles : les résines provenant des Conifères et celles issues des Légumineuses (copals africains). Les composés identifiés sont principalement des acides.

- ♦ Les composés pimaranes et abiétanes sont essentiellement présents dans les résines de *Pinacées* (colophane et térébenthine de Venise) ; pour une même résine, la concentration relative de chacun des composés caractéristiques dépend de l'origine géographique des espèces (tableau présenté en page 101 par J. Mills et R. White) [94].

- ♦ Les labdanes sont les constituants majoritaires des *Cupressacées* (principalement l'acide communiqué et ses dérivés par polymérisation) et des copals africains (identification de l'acide ozique). La sandaraque présente en plus une fraction non négligeable de pimaranes (acide sandaracopimarique essentiellement).

♦ On retrouve ces trois types principaux de squelette dans les *Araucariacées* (les copals Kauri et Manille dans lequel les abiétanes n'ont jamais été trouvés).

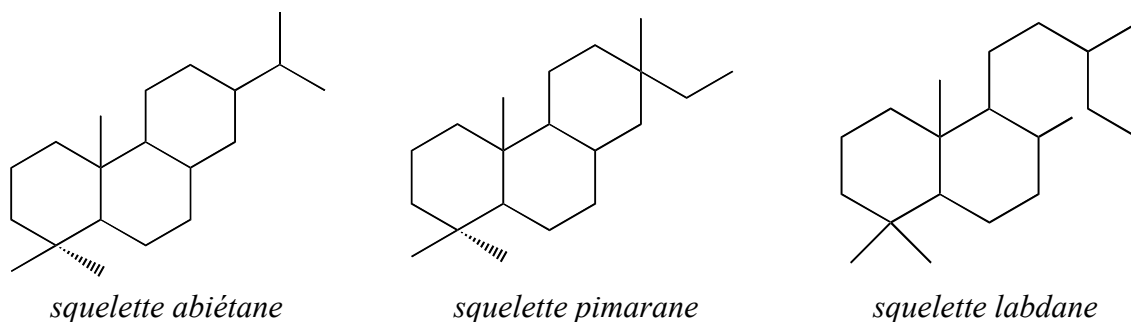


Figure 15 : structure chimique des principales molécules tricycliques présentes dans des résines diterpéniques.

III-b-1 les molécules au squelette de l'abiétane

Les composés les plus abondants sont : l'acide abiétique (composé majoritaire) qui, par isomérisation des doubles liaisons (conversion *in situ*), est en équilibre avec les acides néoabiétique, palustrique et lévopimarique (quasiment inexistant dans les résines naturelles).

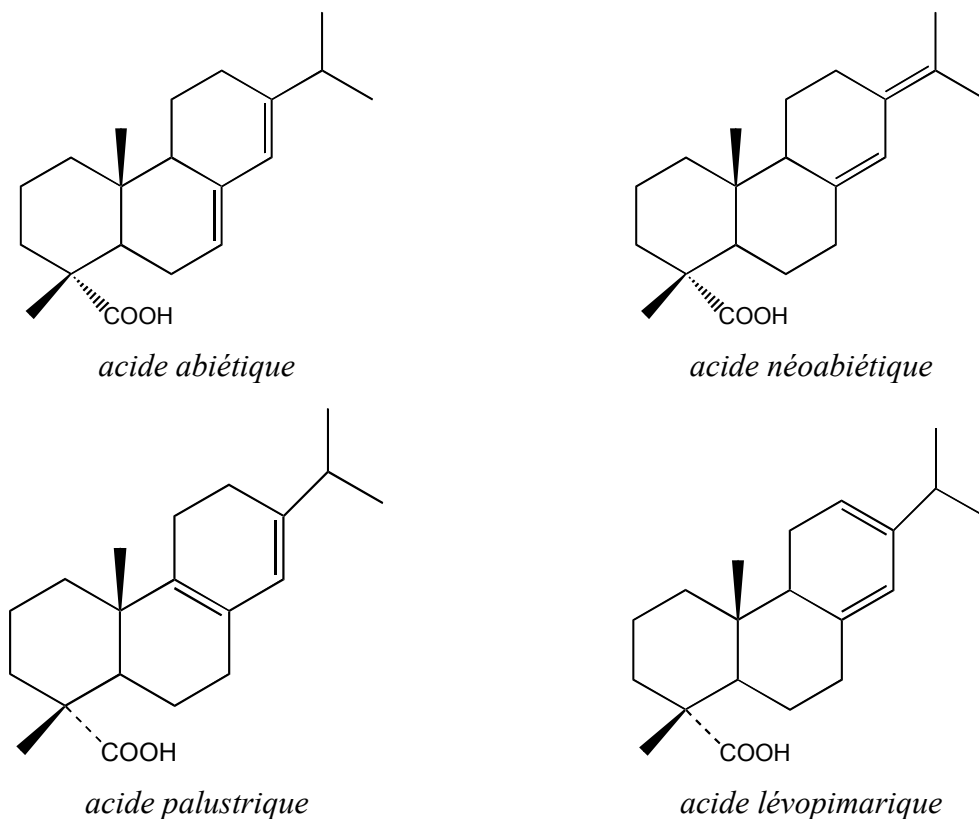


Figure 16 : structures des 4 acides majoritaires au squelette abiétane.

Ces acides s'oxydent avec le temps (contact de l'air ou de la lumière) par des mécanismes qui ne sont pas encore connus précisément. Une des chaînes réactionnelles possible d'isomérisation et de polymérisation est présentée par K. J. Van den Berg [140] (fig. 17).

La conversion rapide de l'acide abiétique (A) *in situ* conduit par oxydation à l'acide déhydroabiétique (B) qui, par auto-oxydation, donne à son tour principalement l'acide 7-oxodéhydroabiétique (C).

Ces deux acides sont caractéristiques des résines non fraîches et dominant dans les vernis anciens faits de résines de conifères.

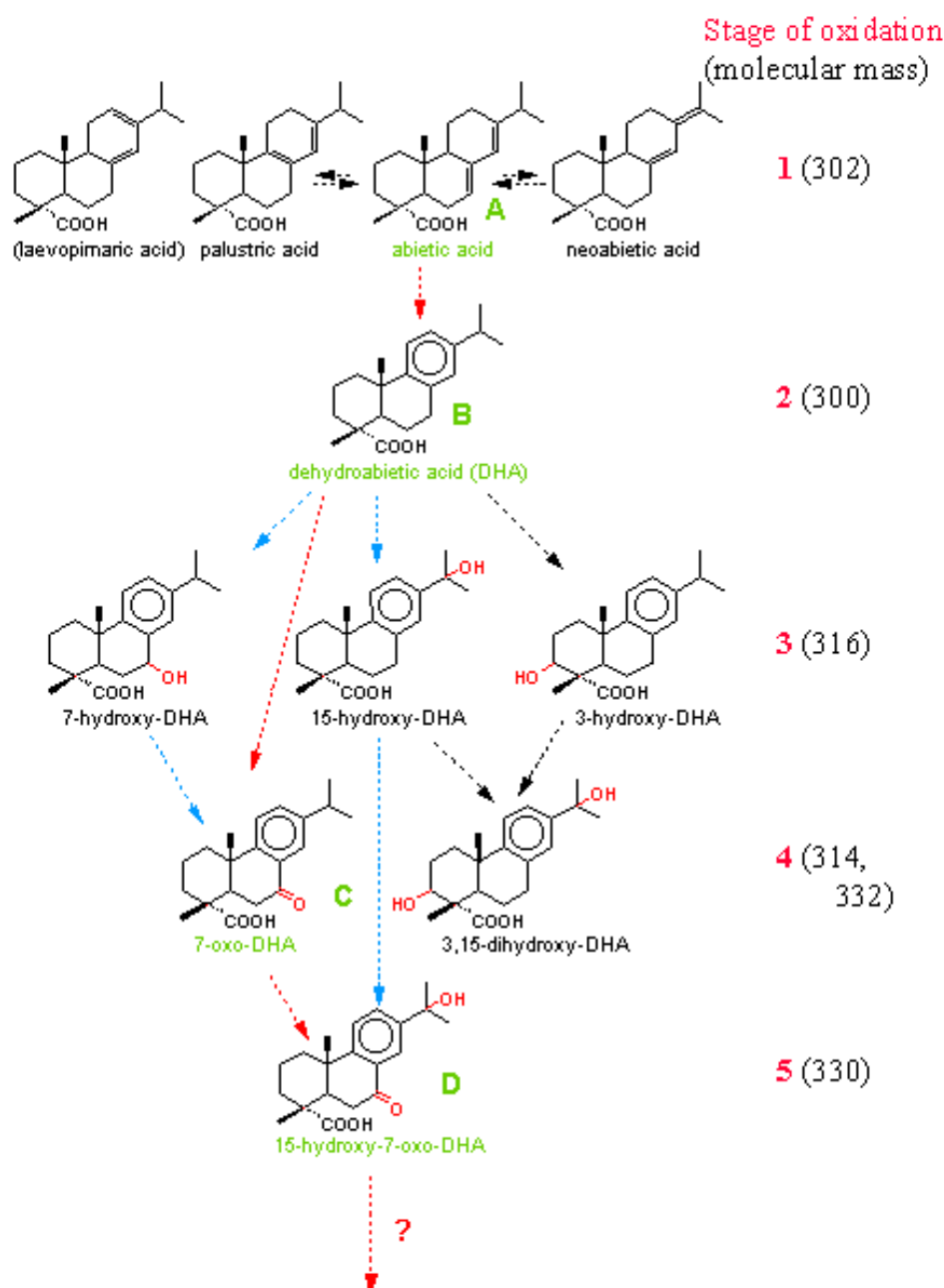


Figure 17 : schéma d'oxydation et de polymérisation suivies par les acides abiétanes.

Un autre marqueur du vieillissement est le rétène ou 1-méthyl-7-isopropylphénanthrène (fig. 18) qui est considéré comme le composé ultime de la dégradation de l'acide abiétique (il est présent dans des échantillons de résines diterpéniques datant de l'Egypte Antique mais il n'a pas été trouvé dans nos vernis qui ne sont sans doute pas assez âgés) [146].

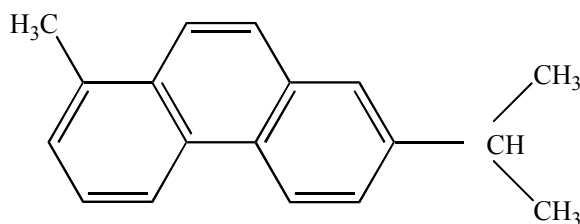


Figure 18 : structure du rétène.

Ces trois marqueurs du vieillissement et les quatre acides majoritairement présents dans les résines de Conifères ont été caractérisés par spectrométrie UV classique puis analysés par CLHP.

III-b-2 les molécules au squelette du pimarane

Comme dans le cas des abiétanes, les composés identifiés sont exclusivement des acides : acide pimarique, acide isopimarique, acide Δ^8 -isopimarique et acide sandaracopimarique.

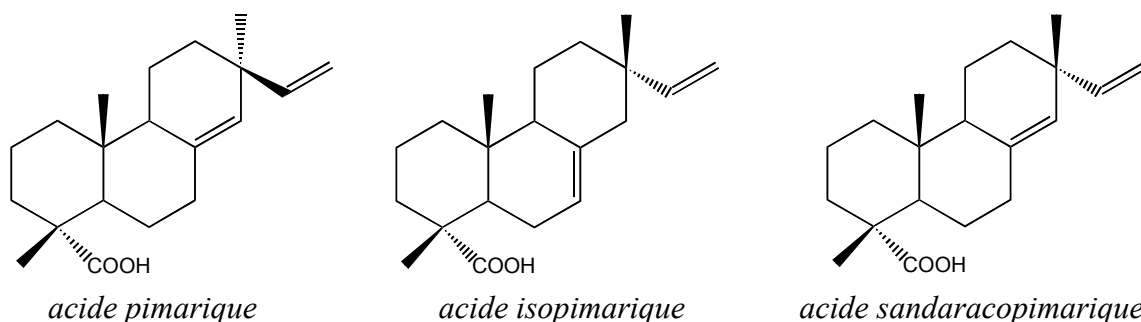


Figure 19 : molécules au squelette pimarane.

III-b-3 les molécules au squelette du labdane

Les molécules dérivant du squelette du labdane sont majoritaires dans les résines des *Araucariacées* (copals des Philippines et de Nouvelle-Zélande) et les copals africains provenant de Légumineuses [94]. Les variétés dures de ces copals ont été utilisées pour la fabrication de vernis mais, compte-tenu de la dégradation thermique subie, il est très difficile de les identifier.

Ces deux classes de copals se distinguent par leur provenance botanique et géographique et aussi par leur composition chimique :

- les copals d'*Araucariacées* présentent les trois types de molécules diterpéniques dans des proportions relatives (le copal Manille ne semble pas posséder d'abiétanes contrairement au kauri)
- les copals africains sont composés uniquement de labdane dans leur fraction terpénique.

Selon la provenance botanique de la résine, le composé majoritaire duquel découle les autres molécules labdanes n'est pas le même :

- résines de Légumineuses : il s'agit de l'acide ozique (fig. 20)
- résines de Conifères : il s'agit de l'acide communique qui se polymérise rapidement (fig. 21) [94].

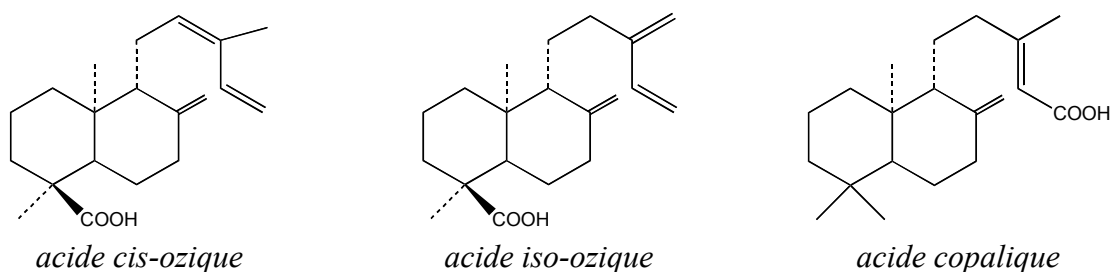


Figure 20 : structures de quelques molécules labdanes de résines de Légumineuses.

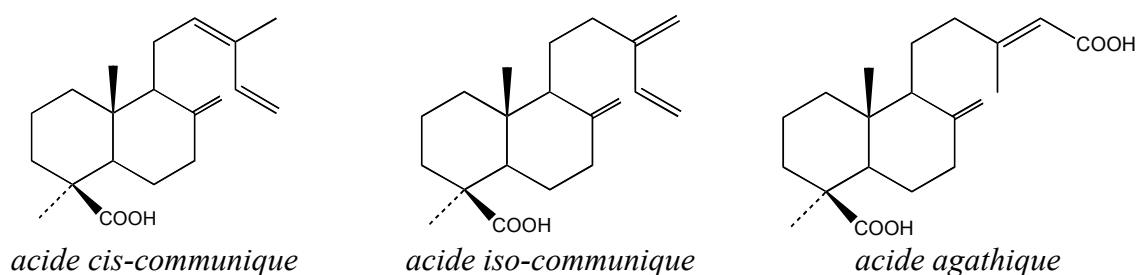


Figure 21 : structures de quelques molécules labdanes de résines de Conifères.

Nous n'avons pas réalisé d'analyse de ces composés car nous n'avons pas pu nous procurer de standards d'extrasyntèse (extraits de produits naturels).

III - c les triterpènes

Les triterpènes, ce sont plus de 4000 composés construits sur plus de 40 squelettes différents. D'après la littérature consacrée à l'étude chimique des plantes (phytochimie), tous les triterpènes sont issus de la cyclisation du squalène (fig. 22).

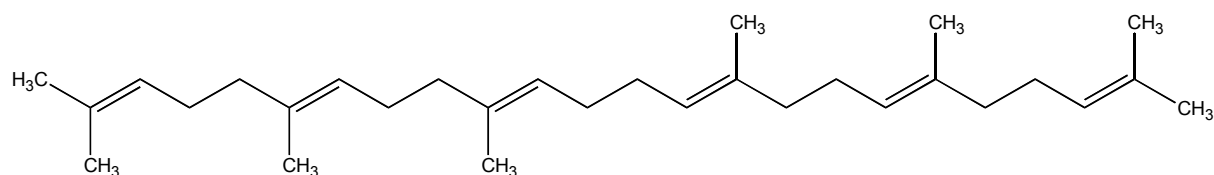
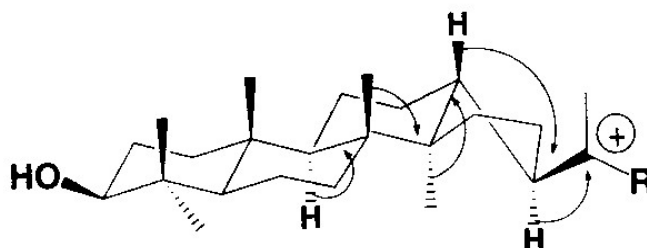
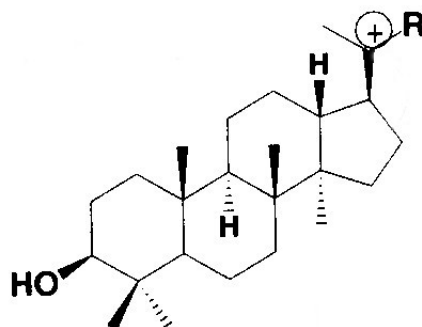


Figure 22 : structure du squalène.

Selon la conformation de l'époxy-squalène, la cyclisation ne conduit pas aux mêmes squelettes. Dans le cas de la conformation chaise-chaise-bateau la cyclisation conduit à un cation dammarane qui se réarrange par formation d'un cycle supplémentaire et mène aux triterpènes pentacycliques (fig. 23) [18].



a – conformation chaise-chaise-bateau



b – formule plane

Figure 23 : cation dammarane issu de l'époxy-squalène à l'origine des triterpènes pentacycliques.

Les triterpènes essentiels présents dans les résines d'Angiospermes sont soit tétracycliques (groupe du dammarane et groupe de l'euphane – fig. 24) soit pentacycliques (squelettes principaux : l'oléanane et l'ursane, et groupes moins fréquents : lupane et hopane – fig. 25) [18, 33, 94, 141].

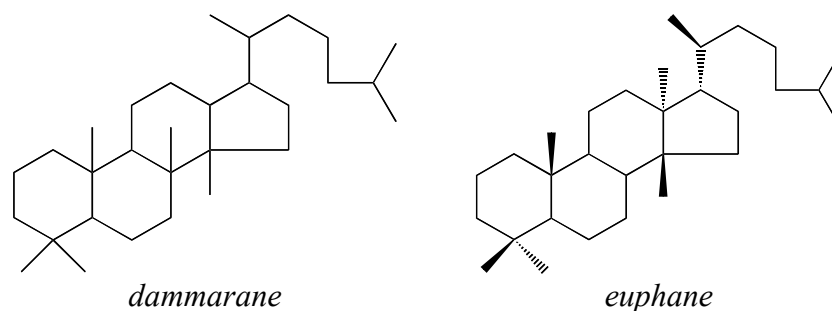


Figure 24 : squelette des triterpènes tétracycliques.

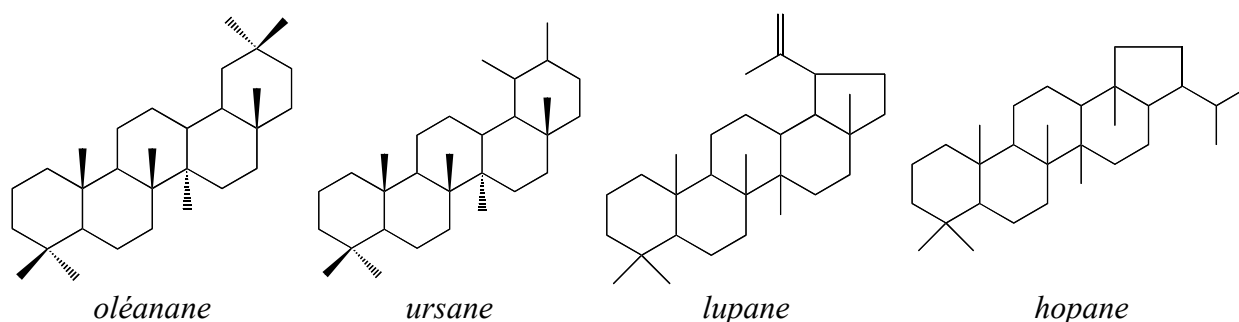


Figure 25 : squelettes des triterpènes pentacycliques.

Dans le groupe des triterpènes pentacycliques, les composés 3-hydroxy sont les plus communément rencontrés [94]. Il s'agit des acides α et β -boswellique (constituants des encens) et des amyrintes qui sont deux molécules présentant une stabilité dans le temps très élevée. Les amyrintes ont été identifiées dans seulement deux échantillons mais il nous a semblé plus logique d'attribuer cette présence à une contamination extérieure (les orthodoxes en effet brûlent continuellement de l'encens lors de cérémonies religieuses).

De nombreuses recherches ont été menées sur ces composés, essentiellement sur les molécules présentes dans la dammar et la mastic, deux résines triterpéniques très usitées [17, 95, 102, 114, 141, 142, 143, 144].

Les résines de diverse espèces de *Balanocarpus* et d'*Hopéa* (dammar) sont constituées de triterpènes tétracycliques dammaranes (abondants) et de dérivés pentacycliques de l'oléanane, de l'ursane et de l'hopane [94, 141].

Les résines de pistachier sont constituées de triterpènes tétracycliques appartenant aux groupes de l'euphane et du dammarane, et de dérivés pentacycliques de l'oléanane et de l'ursane [141].

Une des principales caractéristiques permettant de faire la distinction entre les deux résines d'Angiospermes, la dammar et la mastic, est la présence simultanée d'oléananes et d'ursanes dans la dammar alors que les ursanes n'ont pas été détectés dans la mastic.

L'acide moronique est cité par J. Mills et R. White comme étant le marqueur relativement stable de la mastic [94]. Van der Doelen et al. affirment que ce marqueur des résines fraîches doit aussi être considéré comme le discriminant entre un vernis ancien à base de dammar et un vernis ancien fait avec de la mastic [143, 144].

Plus d'une vingtaine de molécules constitutives de ces deux résines (dérivés neutres et acides) sont aujourd'hui connues grâce aux travaux du groupe *Mol'Art* [1] et aux recherches de M.P. Colombini et al. (fig. 26, 27) [33]. Ces recherches avaient déjà été amorcées aux alentours des années soixante par plusieurs chimistes [94, 95].

Comme dans le cas des labdanes, pratiquement aucune analyse de standard n'a été réalisée par manque d'échantillon. Il aurait été pourtant très intéressant de pouvoir étudier l'acide moronique, marqueur essentiel de la mastic.

Grâce aux analyses faites sur les résines fraîches, nous sommes à même d'identifier la mastic et la dammar grâce aux marqueurs que nous avons déterminés (sans pouvoir proposer une structure correspondant aux différents pics).

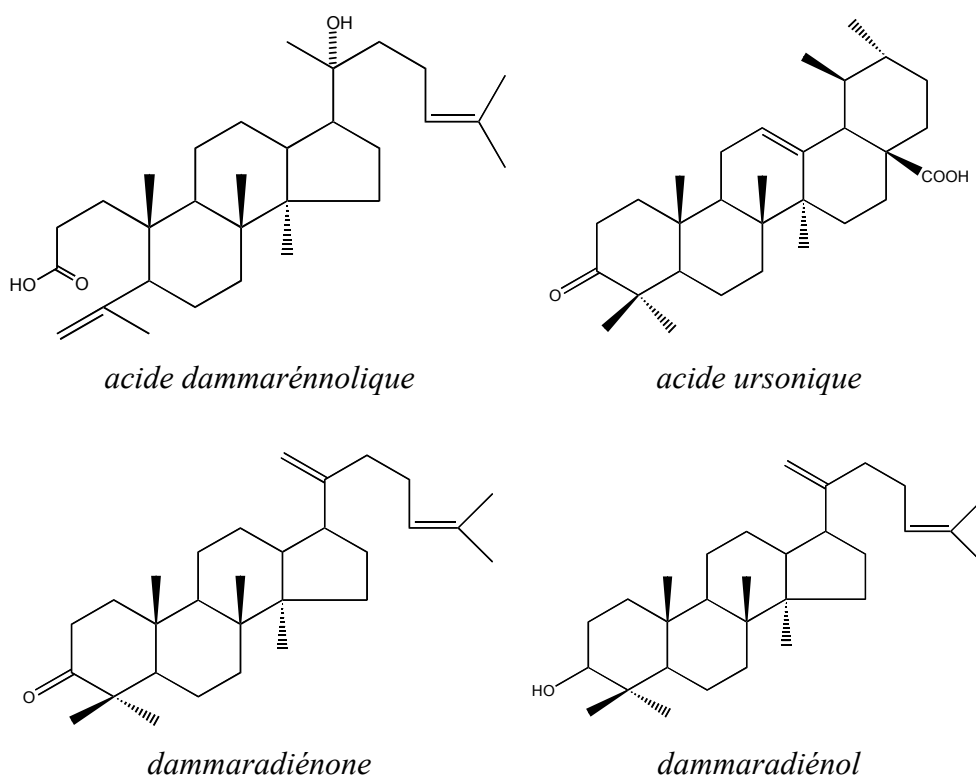
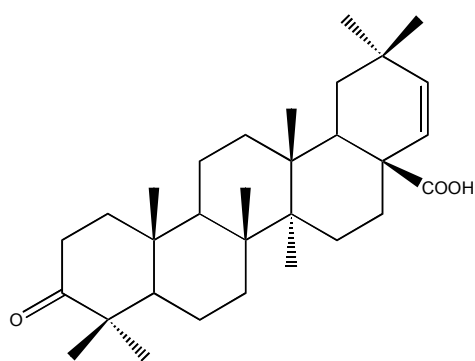
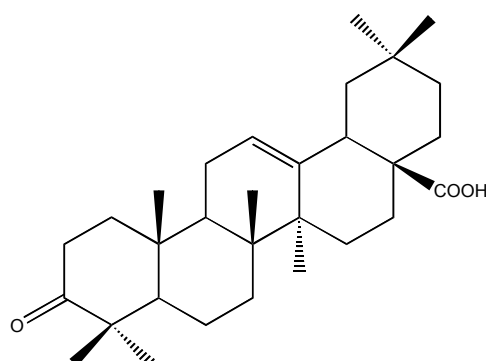
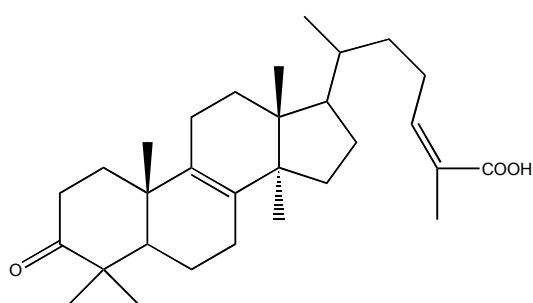
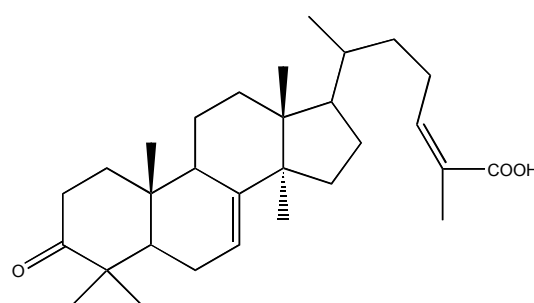


Figure 26 : structures moléculaires de composés présents dans la dammar.

*acide moronique**acide oléanonique**acide masticadiénonique**acide isomasticadiénonique**Figure 27 : structures moléculaires de composés présents dans la mastic.*

IV - tableau récapitulatif

Parmi les diverse classes de matières organiques employées dans la création d'objets d'art ou archéologiques, se trouvent les résines naturelles qui ont encore la réputation d'être difficiles à identifier. Elles possèdent des compositions complexes relativement peu connues dans le détail et qui varient selon leurs origines botanique et géographique et selon la récolte, de plus elles évoluent considérablement au cours du temps (oxydation, polymérisation...).

Nous ne présentons dans le tableau récapitulatif suivant que les résines apparaissant le plus fréquemment dans la fabrication des vernis anciens et qui donc sont susceptibles d'être présentes dans nos échantillons de vernis post-byzantins.

résine	espèce botanique	famille botanique	diterpènes	triterpènes
colophane	<i>pinus maritima</i>	Pinacées	abiétanes pimaranes	
térébenthine de Venise	<i>larix decidua</i> Mill.	Pinacées	abiétanes pimaranes	
sandaraque	<i>tetraclinis articulata</i> Vahl.	Cupressacées	pimaranes labdanes	
copal kauri	<i>agathis australis</i> Salisbury	Araucariacées	abiétanes pimaranes labdanes (ac. communique)	
copal Manille	<i>agathis dammara</i> Richard	Araucariacées	abiétanes pimaranes labdanes (ac. communique)	
ambre	<i>pinus succinifera</i>	Pinacées	ac. succinique	
copals d'Afrique	<i>copaliers</i> et <i>copaïers</i>	Césalpiniacées	labdanes (ac. ozique)	
dammar	différentes espèces de <i>balanocarpus</i> et d' <i>hopea</i>	Dipterocarpacees		dammaranes oléananes ursanes hopanes
mastic	<i>pistacia lentiscus</i> L.	Anacardiacees		dammaranes oléananes ursanes euphanes

Tableau récapitulatif 3 : résines susceptibles d'être employées dans des vernis.

L'étude d'un objet archéologique ou d'une œuvre d'art est un secteur à part dans le domaine de la chimie et de la physico-chimie car plusieurs paramètres sont à prendre en compte dont le plus drastique : la quantité de matière qu'il est possible de prélever. Avant de se lancer dans une série d'analyses, il est conseillé de connaître les matériaux constitutifs de l'œuvre pour ne réaliser qu'un minimum d'interventions.

Une étude préliminaire est nécessaire pour identifier la nature des composants présents ou susceptibles d'être présents, puis les répertorier selon leur classe. Cette étape va nous permettre de choisir la ou les techniques d'analyse les plus adaptées et ainsi de mettre en place un protocole d'étude qui sera par la suite appliqué à tous les échantillons de même nature. Nous serons alors à même de répondre aux attentes des conservateurs-restaurateurs ou des conservateurs du patrimoine.

Dans le cas de vernis picturaux anciens, deux types de composés sont à considérer : les résines naturelles, c'est-à-dire des terpènes, et les corps gras, c'est-à-dire des lipides. Ce sont des matériaux organiques et, leur composition élémentaire étant relativement simple (4 éléments principaux : carbone, hydrogène, oxygène et azote), seule une approche moléculaire est satisfaisante pour finaliser nos recherches. *A contrario*, comme nous le verrons dans le dernier chapitre, l'identification des enduits et des pigments est réalisée grâce à une détermination de la composition élémentaire de la matière minérale.

Compte-tenu de la diversité des produits présents dans les vernis, nous avons choisi de mettre en œuvre deux techniques d'analyse complémentaires utilisées au laboratoire.

✎ Une première approche est réalisée par **spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier** (IRTF).

Les résines naturelles étant des mélanges complexes de polymères terpéniques issus de l'unité isoprène (cf. chapitre 1), il est difficile d'être catégorique sur leur identification à partir de leur spectre IR. Ce dernier représente une somme de spectres individuels et donc reflète ce mélange de molécules. Il doit être considéré comme une empreinte spectrale et il serait hasardeux de vouloir identifier les différents constituants moléculaires à partir de ce simple

spectre. Nous ne pouvons que classer les vernis selon la nature diterpénique ou triterpénique des résines constitutives.

Les corps gras sont eux mis en évidence grâce à leurs bandes de vibration caractéristiques et la distinction entre les huiles et les cires est possible. Les protéines sont elles aussi mises en évidence grâce à leurs bandes caractéristiques.

Cette technique est à considérer comme une analyse préliminaire permettant de discriminer différentes gammes de matériaux.

✎ Pour obtenir des informations complémentaires, des analyses par **chromatographie liquide à haute performance (CLHP)** ont été réalisées.

Pour être à même d'identifier les résines présentes dans les vernis, notre étude s'est principalement attachée à l'identification de molécules spécifiques à chaque résine ou à une famille terpénique donnée : c'est ce que l'on nomme la recherche de marqueurs qui nous permettront par la suite d'identifier avec le plus de justesse possible les vernis ou tout autre produit dont les résines naturelles sont à la base de la fabrication. D'où l'utilisation de cette technique séparative qui permet de mieux isoler les constituants chimiques caractéristiques des résines (leurs marqueurs), et donc de les identifier sans ambiguïté.

Pour accéder à une bonne séparation des différents constituants du mélange, un protocole d'étude a été mis au point. Etant en présence de mélanges complexes de composés inconnus, il est nécessaire de recourir au couplage avec d'autres techniques afin d'obtenir des données supplémentaires. Le plus courant avec la CLHP est la spectrométrie UV/visible : à chaque pic du chromatogramme correspond un spectre. Nous avons envisagé également un deuxième mode de détection en ajoutant en ligne un fluorimètre qui apporte des informations complémentaires.

Avant de démarrer le processus d'identification et après avoir élaboré le protocole d'analyse optimal, le chercheur se constitue une banque de données sur les matériaux étudiés, c'est-à-dire qu'il doit posséder des références pour pouvoir par la suite identifier les échantillons inconnus. Cette étape consacrée à l'élaboration d'un *corpus* analytique (qui n'est pas la plus simple à remplir) compose la deuxième partie de ce chapitre.

Il existe une infinité de résines mais toutes n'ont pas les propriétés requises pour former un vernis pictural ; le nombre de résines naturelles aptes à la réalisation de vernis est relativement restreint. Cette constatation majeure nous a permis de mieux cibler nos recherches afin de constituer un référentiel à partir d'une liste représentative mais non exhaustive de résines.

Les résines fraîches certifiées et sélectionnées sont analysées selon le protocole défini pour mettre en évidence les marqueurs de chacune d'elles et ainsi aboutir à un *corpus* de référence. Par certifiées nous entendons les résines dont la provenance géographique et la provenance botanique nous sont parfaitement connues.

Ces matériaux organiques employés pour la fabrication des vernis ont souvent été transformés par l'homme pour être utilisés (traitement thermique, mélange...). A ces transformations viennent s'ajouter les dégradations subies par les composés au cours du vieillissement, ce qui engendre des différences entre la composition chimique actuelle et initiale, c'est-à-dire entre une résine fraîche et un vernis ancien.

Des recherches succinctes de vieillissement artificiel ont été menées : une étude de la stabilité à la lumière de quelques vernis composés au laboratoire fut réalisée en collaboration avec W. NOWIK, ingénieur d'études, dans les locaux du Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques (LRMH) à Champs-sur-Marne. Les résultats portent surtout sur les écarts colorimétriques engendrés au cours des expositions successives dans une chambre de vieillissement, plus particulièrement sur le jaunissement. Et aussi sur la stabilité des marqueurs définis.

A - la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) : technique séparative

La chromatographie est une méthode analytique basée sur la séparation des différents constituants d'un mélange plus ou moins complexe. Elle est devenue quasiment incontournable pour l'identification et le dosage de composés chimiques présents dans une phase liquide ou gazeuse homogène [19, 119, 120].

L'idée de base de la chromatographie est de convertir expérimentalement une situation statique en une situation dynamique afin de multiplier les séparations partielles et de réaliser ainsi une séparation complète. Ces séparations s'appuient généralement sur les différences physico-chimiques des composés d'un mélange, c'est-à-dire sur leur affinité envers la phase stationnaire et la phase mobile. Cette distribution est basée sur le concept de polarité, d'hydrophobicité ou encore de taille des particules.

Ce procédé physico-chimique de séparation est considéré comme une méthode d'analyse grâce à l'ajout en sortie du dispositif d'un détecteur permettant de suivre au cours du temps la progression des différents analytes. Divers modes de détection sont aujourd'hui employés afin d'enrichir les informations en vue d'une meilleure identification.

Parmi les méthodes analytiques existantes, la chromatographie est celle qui occupe une position dominante, compte-tenu de sa large gamme d'application.

Dans la suite de nos travaux, nous avons choisi d'utiliser un détecteur à barrette de photodiodes (PDA) afin de suivre l'évolution en temps réel des changements de caractéristiques UV du flux de l'éluant (obtention de chromatogrammes à plusieurs longueurs d'onde sélectionnées par l'opérateur).

I – le type de chromatographie employée pour notre recherche

Etant donné les nombreuses recherches passées du laboratoire et les performances limitées de la chromatographie sur papier ou en couche mince, nous avons choisi de réaliser nos études par chromatographie liquide à haute performance à polarité de phase inversée, soit en abrégé CLHP ou HPLC en version anglaise (les lettres HP ont pendant longtemps signifié haute pression).

La figure suivante montre le schéma classique du principe d'une CLHP (données expérimentales en annexe) :

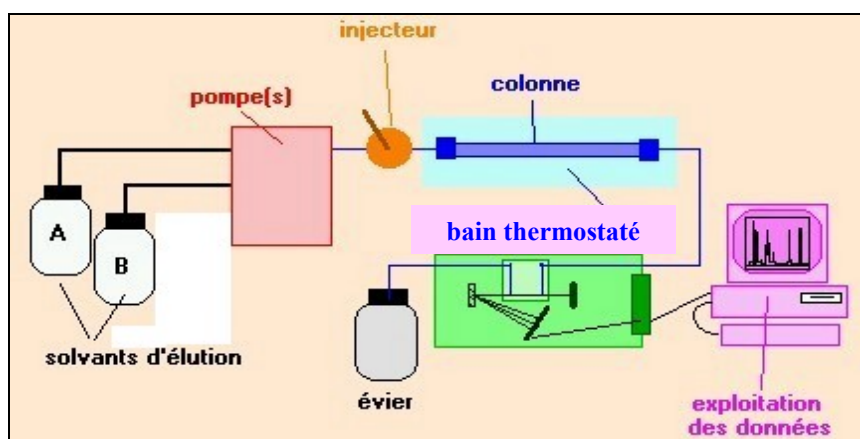


Figure 28 : schéma classique d'une CLHP avec un détecteur à barrettes de diode.

En CLHP à polarité de phase inversée, deux paramètres principaux sont à prendre en compte : la polarité et l'hydrophobicité.

Pour simplifier, nous considérons la polarité d'un composé pour expliquer les phénomènes liés aux groupements fonctionnels présents (comme par exemple la différence de polarité entre l'acide abiétique et l'acide 7-oxodéhydroabiétique), et nous prenons en compte son caractère hydrophobe lorsque l'on considère les longues chaînes hydrocarbonées des terpènes.

Un des avantages de cette CLHP est l'utilisation d'un éluant hydro-organique qui permet de faire varier la force éluotrope de la phase mobile au cours du temps, c'est-à-dire qu'on fait progressivement diminuer la polarité du solvant d'élution afin d'augmenter la force du solvant. Ce gradient d'élution est composé d'un solvant polaire et d'un co-solvant organique, avec éventuellement addition d'un acide minéral ou organique servant à faire régresser la dissociation des composés acides.

Ce type de chromatographie est ainsi applicable à des mélanges contenant des hydrocarbures, très apolaires et donc très retenus, et des acides organiques qui, à masse molaire équivalente, seront élués plus rapidement.

Fidèles aux travaux du chimiste Lucas qui le premier démontra la solubilité des résines dans l'alcool (critère essentiel pour les différencier des gommes qui elles sont solubles dans l'eau), nous avons préférentiellement choisi d'employer le méthanol plutôt que l'acétonitrile. Il s'avère que nos résines sont difficilement solubles dans l'acétonitrile. De plus, les restaurateurs nous confient des échantillons prélevés souvent sur coton avec du méthanol, nous souhaitons donc rester le plus proche possible de la pratique du restaurateur.

II - mise en œuvre et optimisation : étude comparative de deux colonnes - recherche d'un gradient

La séparation des divers composés présents dans un mélange est basée sur les différences d'affinité de chacun des solutés pour la phase mobile et la phase stationnaire ; ce sont les polarités et hydrophobicités de chacune d'elles qui gouvernent l'analyse.

Une des principales nécessités est que le mélange à analyser soit soluble dans l'éluant pour pouvoir être entraîné par la phase mobile et pour une bonne séparation, que les constituants du mélange aient une affinité suffisante pour la phase stationnaire.

Les précédents travaux de recherche du laboratoire ont permis l'analyse de divers matériaux résineux [2, 145, 146]. Nous avons repris les mêmes conditions d'analyse pour l'identification d'une première série d'échantillons de vernis (prélèvements sur des icônes conservées au monastère de Simon Petra) [110] ; nous nommerons par la suite cette chaîne d'analyse la configuration 1 et le gradient aura aussi le numéro 1. Mais ses limites nous sont vite apparues pour d'identification des vernis : la distinction entre deux résines triterpéniques était malaisée, voire impossible.

Nous avons entrepris une mise au point de protocole pour définir le gradient le mieux adapté à notre type de matériaux, les résines susceptibles d'être présentes dans un vernis, avec deux colonnes de silice greffée sans intervenir sur les injecteurs ou sur les systèmes de pompes ; seules les phases stationnaires et mobiles ont été l'objet de nos études.

II - a phase stationnaire : étude comparative de deux colonnes

Les phases stationnaires utilisées en chromatographie liquide ont été considérablement améliorées depuis la découverte de la méthode. Dans les années soixante, l'efficacité des colonnes était très faible (inférieure à 800 plateaux au mètre). Puis dans les années soixante-dix, on découvre les phases greffées, dont les premiers résultats s'avèrent non reproductibles [63, 119]. Aujourd'hui, la majorité des colonnes utilisées en chromatographie liquide sont des phases greffées.

Différents types de support de silice peuvent être utilisés mais tous ont en commun la présence de fonctions hydroxyles (des silanols majoritairement) permettant de greffer de

nombreux groupements selon différentes voies chimiques qui vont modifier considérablement la polarité de la phase stationnaire.

La multiplicité des silices greffées et leur spécificité fait que de nombreuses études se sont développées pour en connaître toutes les caractéristiques [63, 70, 79, 128].

Nous avons choisi de travailler avec des colonnes C₁₈ ou RP-18 dont la phase greffée est une chaîne linéaire alkyle à 18 atomes de carbone (octadécyle) avec en surface une couche monomérique (réaction d'un monochlorosilane en présence d'un agent basique). Le greffage de type monofonctionnel est à forte densité. Il existe encore des sites polaires que l'on peut supprimer par end-capping ; ces colonnes sont fortement apolaires.

Au cours de cette étude nous avons disposé de deux colonnes C₁₈ :

- ♦ une colonne LiChroCART[®] cartridge 250-4 Superspher[®] 100 RP-18 de la marque Merck (volume approximatif : 1,57mL).
- ♦ une colonne Nova-Pak (fig.29) de la marque Waters[®] (dimensions : 3,9x150mm).

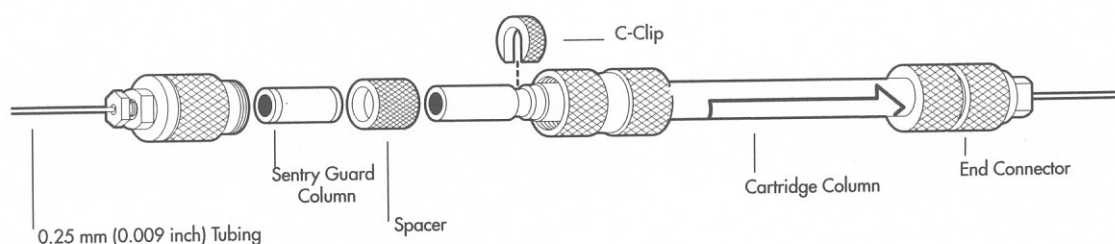


Figure 29 : aspect éclaté d'une colonne standard à cartouche avec précolonne.

Ces deux colonnes présentent le même pouvoir de rétention soit la même hydrophobicité (le taux de greffage c'est-à-dire le rapport quantité de matière/surface est identique dans les deux cas, tab. 4) mais la qualité du greffage n'est pas la même : les silanols sont différents d'une marque à l'autre. Les fonctions acides réagissant avec ces silanols, les interactions seront différentes selon l'utilisation d'une colonne Merck ou d'une Waters.

colonne	forme des particules	taille des particules	taille des pores	volume des pores	carbone	couverture
Superspher [®]	sphérique	4µm	100Å	1,25cm ³ /g	21%	3,61µmol/m ²
Nova-Pak	sphérique	4µm	60Å	0,30cm ³ /g	7%	end capping

Tableau 4 : caractéristiques des phases stationnaires.

Il était bien évident que la colonne Superspher®, très chargée en phase C₁₈ bien que non endcappée, et parce qu'elle présente une surface spécifique très élevée, devait donner des temps de rétention nettement plus importants que la Nova-Pak, à phase liquide identique.

Le problème d'exclusion n'entre pas ici en ligne de compte qu'elle que soit la colonne car les pores ont une taille plus de cinq fois supérieure à celle d'une molécule terpénique.

Ces colonnes étant l'une et l'autre de haute efficacité, le problème qui se posait était de déterminer laquelle serait la mieux adaptée à la séparation de nos composés. Pour mener à terme cette étude, nous avons analysé trois acides diterpéniques caractéristiques : les acides abiétique, néoabiétique et 7-oxodéhydroabiétique (fig.30).

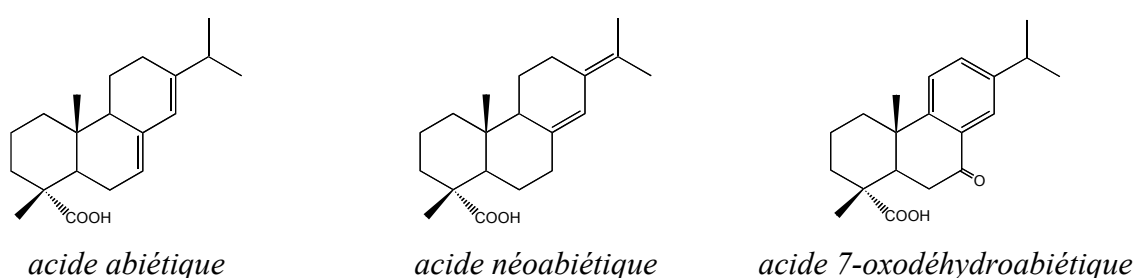


Figure 30 : acides diterpéniques.

Les résultats chromatographiques obtenus grâce au détecteur UV (tab.5) montrent que l'acide 7-oxodéhydroabiétique, composé plus polaire que les autres, est peu retenu par la phase stationnaire ($t_R < 10\text{min}$), quelle que soit la composition de l'éluant binaire. Les deux autres acides, moins polaires, sont lentement élués et ce d'autant plus lentement que le pourcentage en alcool diminue. Autre constatation, lorsque le pourcentage de méthanol est très important, les pics des acides abiétique et néoabiétique sont mal séparés (chevauchement).

colonnes % en méthanol		Superspher®			Nova-Pak		
		90%	85%	80%	90%	85%	80%
acides	abiétique	24	35	70	5,2	.	24,3
	néoabiétique	27	45	80	7,8	.	27,5
	7-oxodéhydroabiétique	5,6	6	6,5	2,2	.	3,4

Tableau 5 : étude de la polarité de deux colonnes : temps de rétention (min) en fonction du pourcentage de méthanol dans l'éluant isocratique.

Ces résultats confirment nos prévisions : la colonne Nova-Pak présente une faible rétention semble bien indiquée pour l'étude des résines terpéniques, hydrocarbures qui seront

suffisamment retenus pour permettre une bonne séparation mais pas trop pour que le temps d'analyse soit correct.

La suite des recherches sur la phase mobile a cependant été suivie avec les deux colonnes car la Superspher® est encore utilisée en analyse de routine sur une autre configuration.

II - b phase mobile : recherche d'un gradient

La phase stationnaire n'est pas le seul élément essentiel de la séparation chromatographique : la phase mobile l'est tout autant.

Il peut s'agir d'un mélange binaire ou ternaire qui doit répondre à plusieurs critères répertoriés dans le tableau 6 tiré d'un article de S.Héron et A. Tchaplà [63] :

1. Facilement disponible
2. Haute pureté
3. Compatibilité avec le détecteur
4. Inerte vis-à-vis des solutés
5. Solubilisant de l'échantillon
6. Facile à éliminer
7. Miscible avec les autres solvants
8. Faible viscosité
9. Inoffensif
10. Point d'ébullition supérieur de 30°C à la température de séparation.

Tableau 6 : critères auxquels doit répondre un solvant utilisable en chromatographie liquide.

Concernant le huitième point, la viscosité d'un mélange eau méthanol n'est pas constante, elle varie en fonction des quantités de chacun (fig.31) et présente un maximum lorsque 60% d'eau se trouvent mélangés à 40% de méthanol. Ce mélange visqueux est à éviter car il induit une montée de pression dans la colonne néfaste.

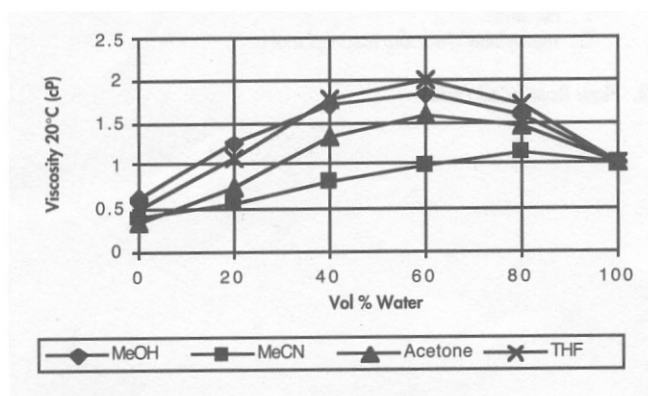


Figure 31 : courbes de viscosité de mélanges aqueux (données Merck).

Le choix d'un bon éluant est très important, c'est lui qui gouverne en grande partie la séparation. En adaptant la force de l'éluant, c'est-à-dire en utilisant un gradient d'élution,

nous allons pouvoir mieux contrôler les temps de rétention et faire en sorte d'obtenir une bonne séparation en un minimum de temps : c'est ce que l'on appelle optimiser la séparation chromatographique.

Cette optimisation résulte d'un compromis entre divers paramètres souvent contradictoires.

Le problème pratique essentiel est la recherche d'une séparation optimale des solutés en un temps acceptable.

Des théories mathématiques peuvent aider à prévoir les temps de rétention de solutés dans certaines conditions lorsqu'un paramètre est modifié [64], mais nous avons jugé préférable de réaliser diverses manipulations pour optimiser la séparation de nos composés terpéniques.

II-b-1 colonne Superspher[®]

Les premières études concernant les vernis post-byzantins ont été réalisées sur la configuration qui existait alors au laboratoire (configuration 1) en utilisant un gradient mis au point pour identifier des produits résineux employés durant l'Antiquité (gradient 1) [145, 146].

Configuration 1 : détecteur à barrette de photodiodes Waters[®] 991 et logiciel NEC APC IV

Gradient 1	t (min)	0	50	120	débit = 0,6mL/min
	CH ₃ OH (%)	60	100	100	
	H ₂ O (%)	40	0	0	

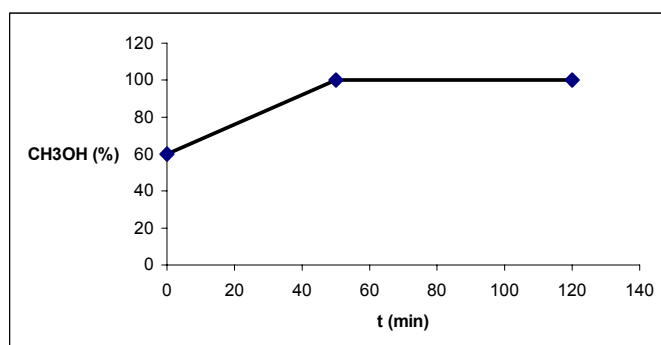


Figure 32 : profil 1.

Cette configuration associée au gradient 1 nous a permis d'identifier quelques vernis, néanmoins les conditions n'étaient pas optimales. Nous avons alors profité d'un changement de configuration (logiciel Millennium 2010 et détecteur Waters[®] 996), pour améliorer le gradient tout en conservant la colonne.

Configuration 2 : détecteur à barrette de photodiodes Waters® 996 et logiciel Millennium 2010.

Remarque : tous les tests réalisés pour la recherche d'un gradient plus juste ont été menés avec des solutions de composés moléculaires purs (une quinzaine) et divers mélanges de ces composés, et une quinzaine de résines fraîches disponibles au laboratoire. Chaque essai a été réalisé plusieurs fois. Des essais avec des cires et de l'huile de lin n'ont pas été concluants.

Les nombreuses analyses avec le premier gradient dont les identifications de douze prélèvements de vernis anciens athonites, nous ont permis de faire les constatations générales suivantes :

- les amyrynes, composés triterpéniques principalement présents dans l'élémi (mais non marqueur) et très peu polaires, sont élués lorsque la phase mobile contient 100% de méthanol,
- les acides terpéniques sortent de la colonne quand l'éluant a une composition de 80% en méthanol (les triterpènes étant plus hydrophobes que les diterpènes, ils sortent après),
- les produits de dégradation formés au cours du temps (comme l'acide 7-oxodéhydroabiétique) sont plus polaires et donc rapidement élués par rapport aux molécules moins polaires (comme l'acide abiétique).

Partant de ces effets contradictoires (retenir certains composés – polaires – mais en éluer plus rapidement d'autres – peu polaires), nous avons choisi d'augmenter la force d'élution de la phase mobile : évolution d'un gradient de 80% en méthanol au départ jusqu'à 100% durant une demi-heure, puis palier jusqu'à 120min (gradient 2).

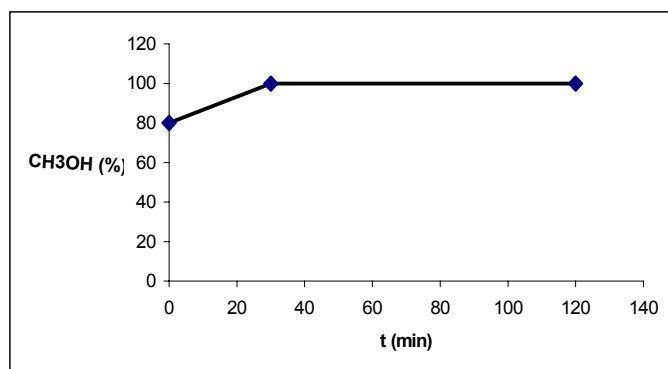


Figure 33 : profil 2.

Résultat : après plusieurs analyses, les résultats ont montré que les solutés sont plus rapidement élués mais malheureusement la résolution est mauvaise (chevauchements).

♦ Pour améliorer la résolution sans trop rallonger les temps de rétention, donc d'analyse, nous avons imaginé un gradient présentant un palier intermédiaire où la composition de la phase mobile eau-méthanol reste constante. Ne sachant quelle durée accorder à ce palier, nous avons réalisé deux essais :

Gradient 3	t (min)	0	30	60	120
	CH ₃ OH (%)	50	85	85	100
	H ₂ O (%)	50	15	15	0
	débit = 0,6mL/min				

Gradient 4	t (min)	0	30	80	120
	CH ₃ OH (%)	50	85	85	100
	H ₂ O (%)	50	15	15	0
	débit = 0,6mL/min				

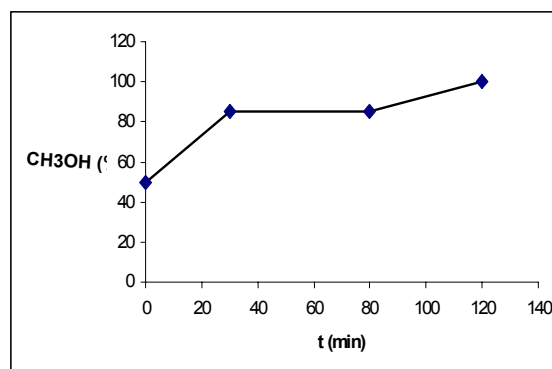
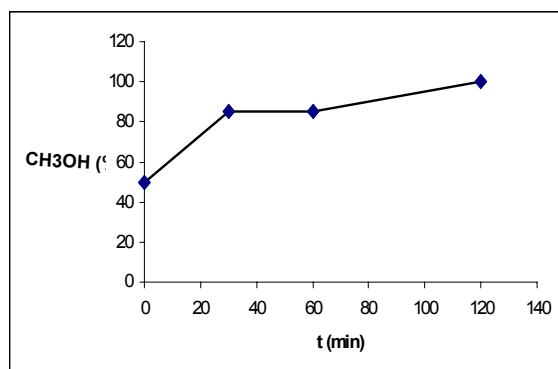


Figure 34 : profils 3 et 4 successivement.

Résultat : comme le montre la figure suivante (fig. 35) présentant l'analyse d'une solution de deux acides (les acides abiétique et néoabiétique) avec le gradient 4, ces conditions n'ont pas amélioré la séparation (massif entre 60 et 70min) et de plus le temps d'analyse est rallongé.

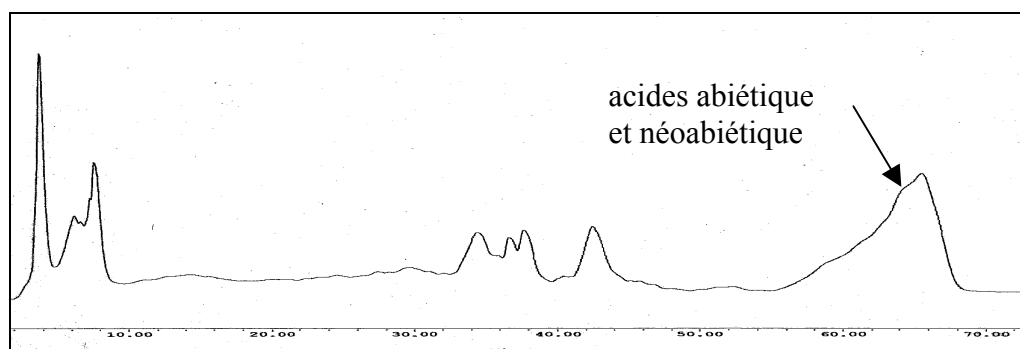


Figure 35 : chromatogramme à 240nm d'un mélange d'acides abiétique et néoabiétique selon le gradient 4.

Lorsque l'éluant est à 85% de méthanol, la proportion d'eau (milieu polaire) empêche la régression d'ionisation : équilibre acido-basique. La présence simultanée de RCOOH et de RCOO⁻ nuit à la séparation des acides abiétique et néoabiétique, d'où un élargissement des pics (massif sur le chromatogramme).

Pour améliorer cette séparation, il aurait fallu ajouter un peu d'acide (phosphorique ou trifluoroacétique pour ne pas interférer avec la phase stationnaire, ce qui serait le cas avec l'acide acétique qui comporte des fonctions susceptibles de se fixer sur la colonne). En milieu acide, seule la forme R-COOH existe et donne un pic fin, d'où la séparation facile des deux composés acides.

Nous verrons dans la suite de nos travaux que lorsque l'éluant est composé de 100% de méthanol, la séparation des acides est meilleure car seule la forme RCOOH est présente (l'équilibre acido-basique est fortement déplacé et RCOO⁻ est négligeable).

♦ Au vu des conditions d'analyse citées dans un article paru dans *Studies in Conservation* en 1996 [62] concernant l'étude de composés naturels (les colorants), nous avons cherché à les personnaliser. Différents gradients ont donc été mis en oeuvre pour améliorer la séparation des analytes tout en conservant des temps de rétention corrects.

Voici par exemple un des cinq essais tentés :

Gradient 5	t (min)	0	5	35	60	70	90
	CH ₃ OH (%)	15	15	80	80	100	100
	H ₂ O (%)	85	85	20	20	0	0

débit = 0,6mL/min

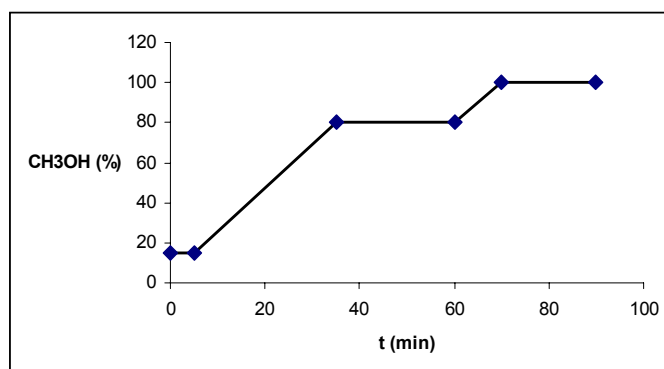


Figure 36 : profil 5.

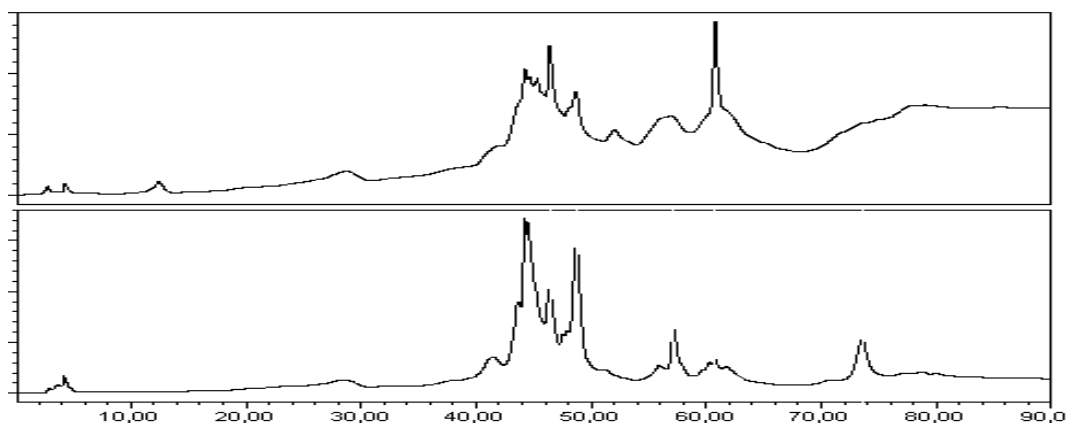


Figure 37 : chromatogrammes à 205 et 250nm de la résine colophane avec le gradient 5.

Résultat : les solutés semblent effectivement mieux séparés (fig. 37) et les résultats prometteurs.

Gardant le principe d'une grande polarité de la phase mobile au départ, ce qui permet une meilleure séparation, nous avons affiné notre profil de gradient.

♦ Après plusieurs tentatives, toujours avec diverses solutions, nous avons abouti au gradient suivant :

Gradient 6	t (min)	0	40	50	120	débit = 0,6mL/min
	CH ₃ OH (%)	20	80	100	100	
	H ₂ O (%)	80	20	0	0	

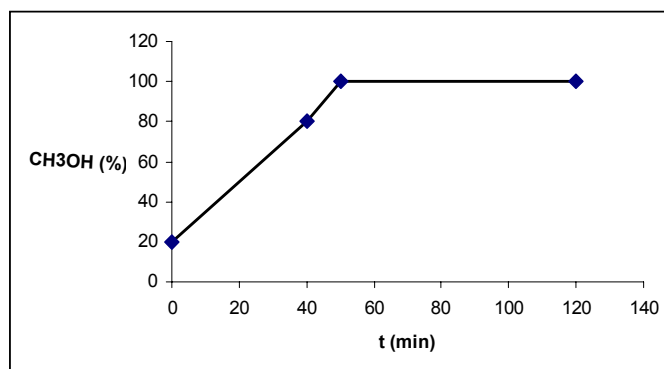


Figure 38: profil 6.

Résultat : la présence d'une fraction importante d'eau au départ permet de retenir les composés apolaires dans la phase stationnaire (force d'élution faible) et d'éluer les produits moins apolaires comme ceux de dégradation (séparation des "polarités") ; en augmentant ensuite la proportion d'alcool, on augmente la force d'élution : les composés peu polaires sortent alors progressivement.

Un tel gradient offre une bonne séparation des solutés (les acides abiétique et néoabiétique ne se chevauchent plus) avec des pics relativement fins (fig.39), mais la présence possible des amyrines impose un temps d'analyse relativement long (elles sont éluées à 86 et 83 minutes).

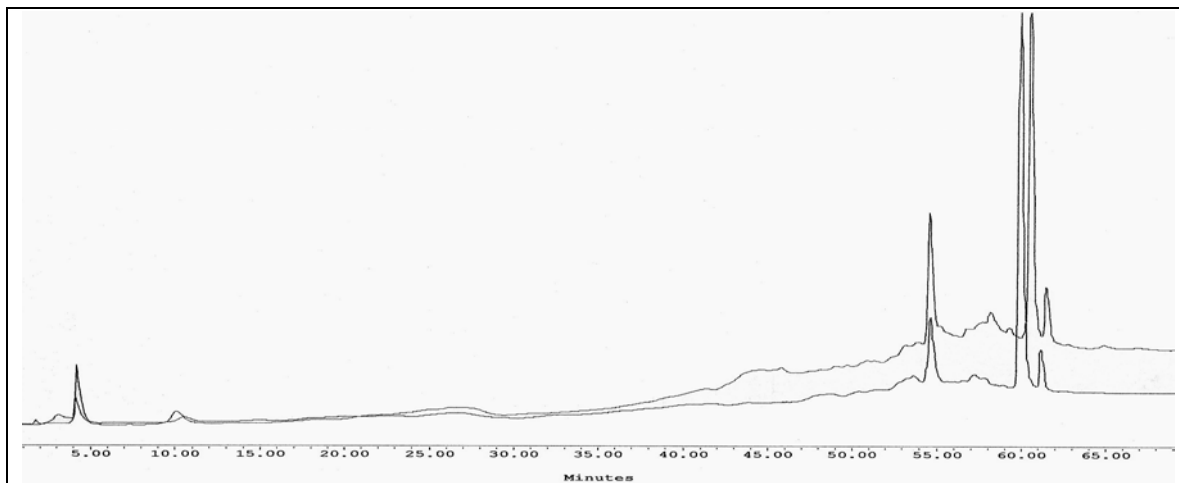


Figure 39 : chromatogrammes superposés à 240nm de l'acide abiétique et de l'acide néoabiétique selon le gradient 6.

Ce gradient associé à la deuxième configuration a permis l'étude des composés à notre disposition, soit une quinzaine d'acides et autres molécules terpéniques, pour ensuite caractériser les résines fraîches que nous considérons comme des standards (certification de l'origine). Une bonne caractérisation nécessite bien évidemment plusieurs injections et différents standards (ce qui ne peut malheureusement pas être toujours le cas).

♦ Malgré ces résultats concluants, d'autres essais ont été réalisés. Un autre compromis entre une bonne résolution et un temps d'analyse correct a été mis au point avec deux gradients adaptés au type terpénique de l'échantillon à analyser :

- dans le cas d'une résine diterpénique :

Gradient 7	t (min)	0	10	30	35	70
	CH ₃ OH (%)	20	80	80	100	100
	H ₂ O (%)	80	20	20	0	0

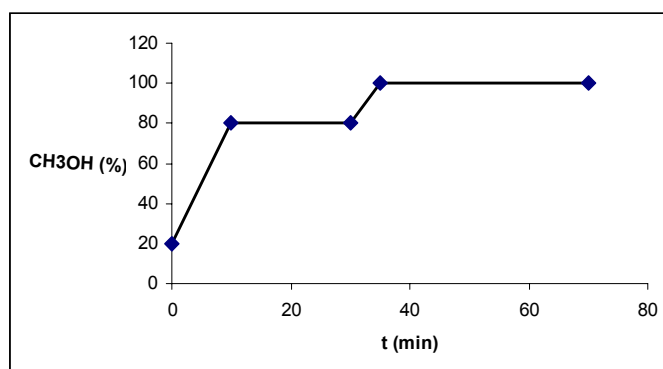


Figure 40 : profil 7.

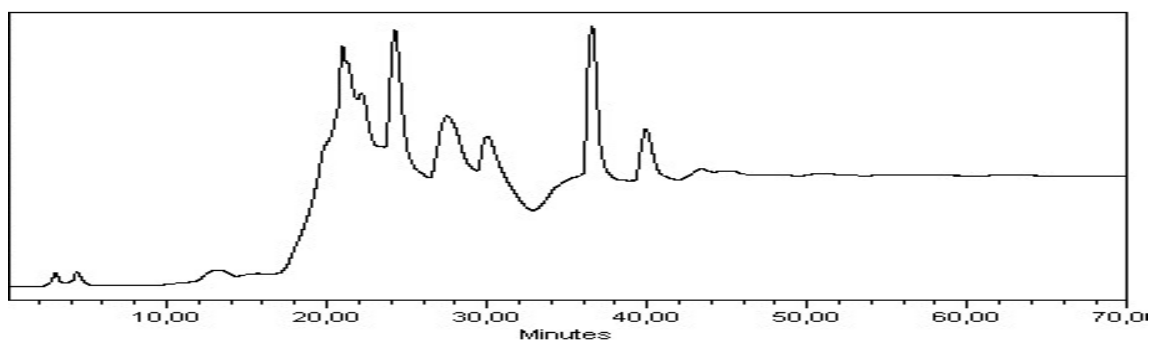


Figure 41 : chromatogramme à 205nm de la colophane (gradient 7).

- dans le cas d'une résine triterpénique :

Gradient 8	t (min)	0	40	70	100
	CH ₃ OH (%)	80	80	100	100
	H ₂ O (%)	20	20	0	0

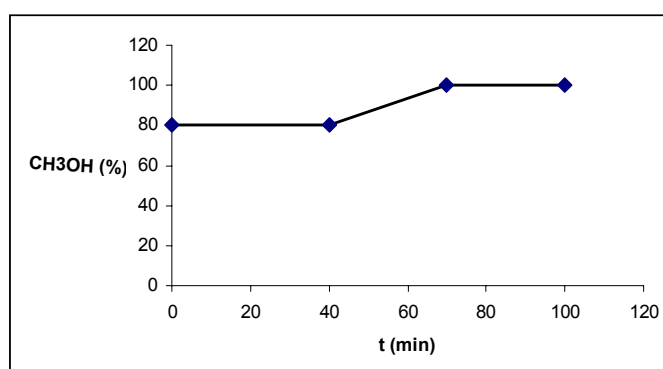


Figure 42 : profil 8.

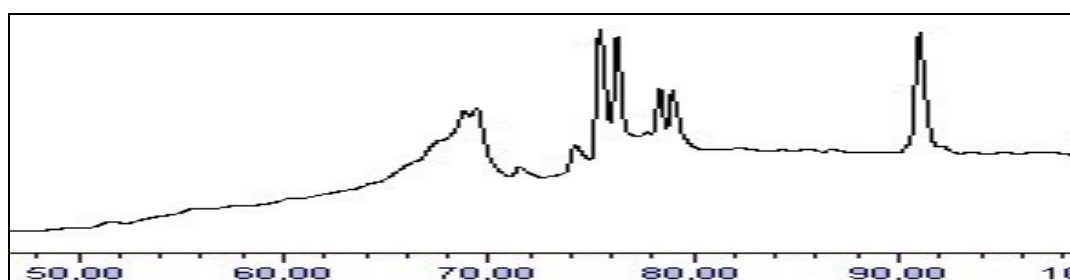


Figure 43 : chromatogramme à 205nm de la résine dammar (gradient 8).

Les recherches d'un protocole d'analyse ont été poursuivies avec la colonne Nova-Pak et un nouveau logiciel.

Même si ces conditions d'analyse n'ont pas été utilisées ultérieurement, elles nous ont permis de mieux appréhender la technique chromatographique et l'optimisation d'un protocole d'étude, et surtout nous avons acquis une plus grande connaissance sur les résines naturelles et leurs divers constituants.

II-b-2 colonne Nova-PaK

Le logiciel utilisé pour cette étude est la nouvelle version de Millennium précédemment employé : Millennium³² (fonctionnalités avancées et facilité d'utilisation, et surtout système ouvert vers les autres utilitaires informatiques).

Configuration 3 : détecteur à barrette de photodiodes Waters[®] 996 et logiciel Millennium³².

Suite à divers contacts avec d'autres laboratoires utilisant la CLHP comme technique d'analyse, nous avons été amenés à essayer la colonne Nova-Pak de chez Waters[®].

Contrairement au cas de la colonne Superspher[®] pour qui il existait des précédents qui nous ont permis la mise en place d'un gradient, aucun travail n'avait été mené au laboratoire avec ce type de colonne. La seule donnée acquise au cours de notre étude préalable est qu'elle est aussi apolaire ou hydrophobe que la Superspher[®] mais que les interactions au niveau des silanols sont différentes.

Pour établir le gradient d'élution optimal, nous avons procédé à une série de tests à l'aide de deux résines : la colophane (diterpénique) et la dammar (triterpénique).

A chaque test un paramètre a été étudié et le meilleur compromis déterminait l'étape suivante.

Afin de calculer les temps nécessaires pour passer d'un pourcentage x à un pourcentage y en méthanol (ou inversement pour passer de x'% à y'% d'eau), nous avons utilisé une relation liée à la nature du solvant binaire et au temps mort de la colonne. Des tables de pentes de conversion fournissent le pourcentage de solvant fort qu'il faut ajouter par minute pour passer d'une composition à une autre. Ces tables ont été établies pour des mélanges binaires utilisés comme gradient linéaire⁽¹⁾.

(1) cours de licence de J.P. ROGGERO, Université d'Avignon.

Dans le cas d'un mélange eau/méthanol, la pente pour un changement de concentration correct (bonne séparation) doit être telle que toutes les minutes 7% en volume d'eau sont ajoutées, pour une colonne dont le temps mort est de 1min. Selon ces tables, nous devons augmenter ou diminuer, selon le sens du gradient, le volume d'eau de 7% par minute.

Cela signifie que pour passer d'un mélange eau-méthanol à 80/20, à un mélange de 20/80, sachant que le temps mort d'analyse est de 2min, il convient de choisir une pente qui augmente la proportion du solvant organique de 3,5% par minute (7% que divise le temps mort soit $7/2$) : il faut donc 17min ($60/3,5$) pour que l'inversion des proportions se fassent.

D'après les chromatogrammes déjà obtenus précédemment dans la cadre de l'étude d'hydrophobicité des colonnes, le temps mort moyen d'une analyse avec la Nova-Pak est de 1,4min : le gradient linéaire est donc de 5mL en volume d'eau/min ($7/1,4=5$).

Dans la suite de ces travaux, toutes les pentes c'est-à-dire tous les temps nécessaires pour passer d'une composition d'élution à une autre ont été calculées selon cette règle : le pourcentage en eau du gradient est diminué de **5%(V_{H2O} mL)/min**.

Les nombreuses études précédentes ont montré qu'il était préférable de débiter l'analyse avec un gradient polaire (pourcentage en eau important) et ensuite de diminuer l'hydrophobicité de la phase mobile pour accroître sa force d'élution.

❖ **Test 1** : cette colonne étant apolaire, il convient de débiter avec un gradient très pauvre en méthanol ; nous fixons alors le pourcentage d'eau au départ à 80%. Pour éluer les composés majoritairement peu polaires, on augmente la force d'élution en inversant la composition de la phase mobile, mais dans quelles proportions ?

Pour définir ces proportions, nous observons l'influence du pourcentage en méthanol à l'aide de trois essais : à 90%, puis à 85% et ensuite à 80%.

Le débit de la phase mobile est fixé à 1,0mL/min en référence aux données bibliographiques.

Sur le modèle des précédents gradients et pour ne déterminer l'influence que d'un seul paramètre, une fois le pourcentage en méthanol atteint, il y a un palier de 20min puis évolution jusqu'à 100% de méthanol et de nouveau palier isocratique jusqu'à 100min.

1.1 :	t (min)	0	14	34	36	100
	CH ₃ OH (%)	20	90	90	100	100

1.2 :	t (min)	0	13	33	36	100
	CH ₃ OH (%)	20	85	85	100	100

1.3 :	t (min)	0	12	32	36	100
	CH ₃ OH (%)	20	80	80	100	100

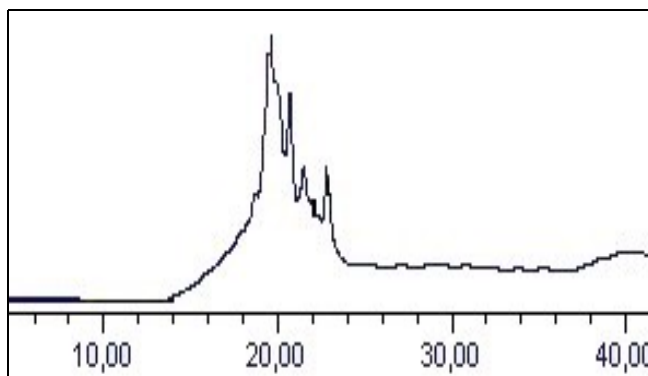
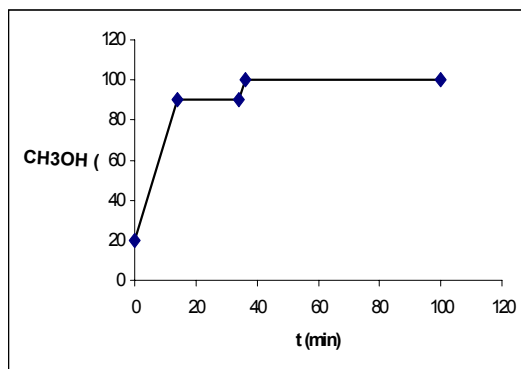


Figure 44 : profil 1.1 et chromatogramme de la colophane à 240nm.

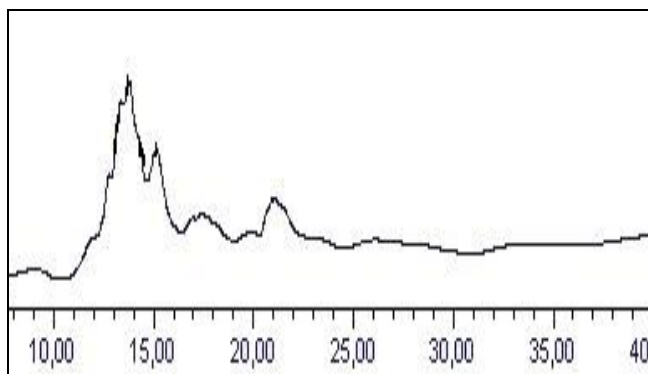
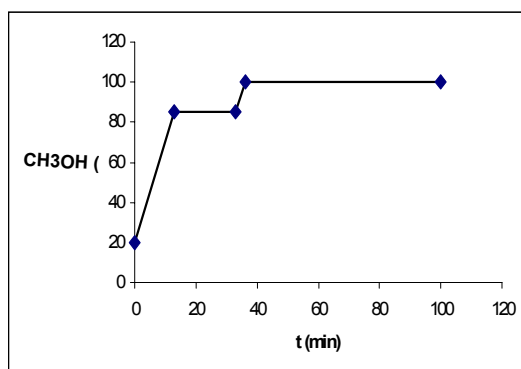


Figure 45 : profil 1.2 et chromatogramme de la colophane à 240nm.

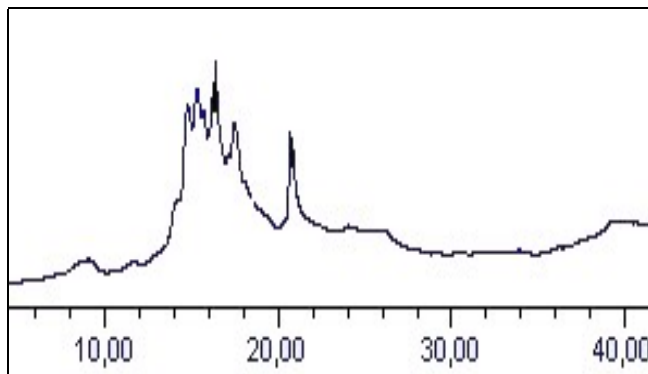
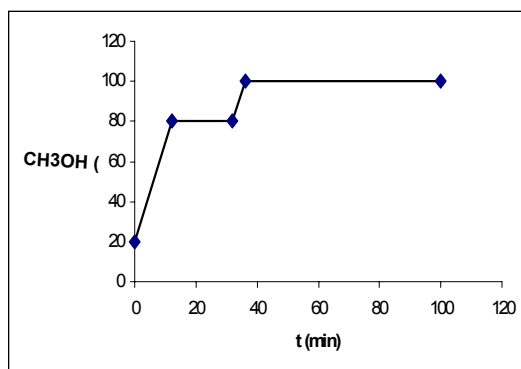


Figure 46 : profil 1.3 et chromatogramme de la colophane à 240nm.

Résultat

- ♦ à 90% de méthanol (test 1.1) : les solutés présents dans la colophane sont trop rapidement élués → mauvaise séparation (fig. 44)
 - ♦ à 80% de méthanol (test 1.3) : mauvaise résolution (fig. 46)
- => choix d'un compromis favorable avec 85% de méthanol.

❖ **Test 2** : Le second test fixe la composition d'un premier palier à 85% en méthanol, après une forte polarité de la phase mobile au départ. Mais quelle proportion d'eau choisir pour la composition initiale ?

Nous connaissons le comportement des deux standards de résines avec 20% d'eau en début d'analyse, voyons quelles vont être les conséquences sur l'analyse s'il y a 10% d'eau en plus ou en moins.

2.2 :	t (min)	0	15	35	38	100
	CH ₃ OH (%)	10	85	85	100	100

2.3 :	t (min)	0	11	31	34	100
	CH ₃ OH (%)	30	85	85	100	100

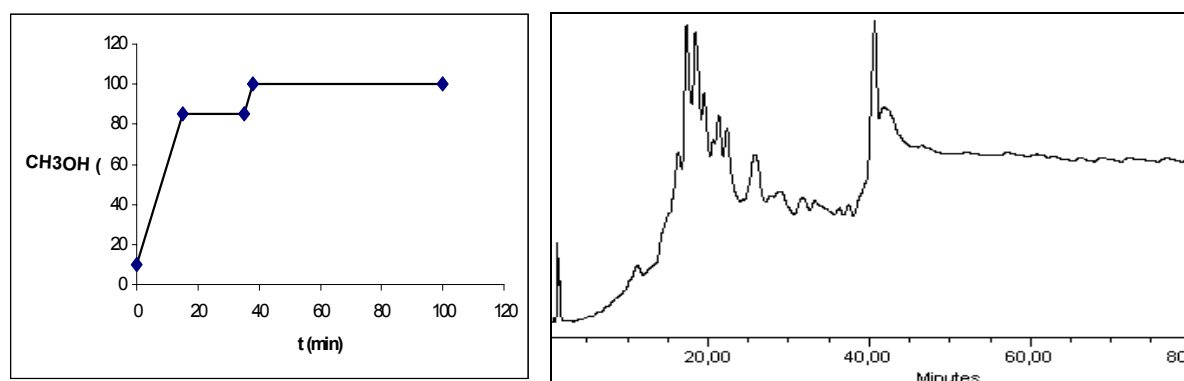


Figure 47 : profil 2.2 et chromatogramme de la colophane à 240nm.

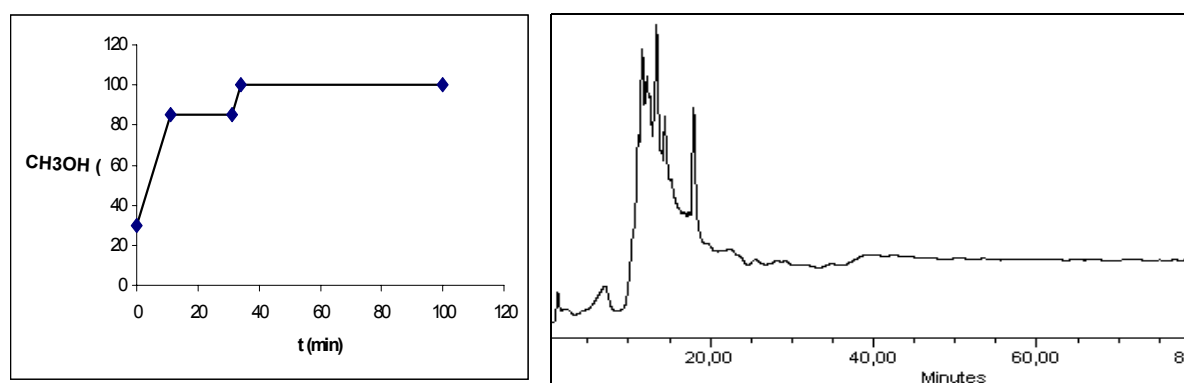


Figure 48 : profil 2.3 et chromatogramme de la colophane à 240nm.

Résultat

- ♦ à 70% d'eau au départ (test 2.3) : les solutés sont pratiquement tous élués en même temps, qu'il s'agisse de la dammar ou de la colophane (fig. 48)
 - ♦ en augmentant l'apolarité du mélange d'élution, les analytes sont mieux séparés ; c'est-à-dire plus il y a d'eau dans le mélange initial et plus les composés présentant des groupements carbonyles ou des fonctions hydroxyles sont élués rapidement car ces fonctions polaires ont une grande affinité avec la phase plus polaire.
- => compromis fixé à 85% d'eau en début d'analyse.

Donc des deux tests précédents, nous savons que le gradient d'élution est satisfaisant lorsque la composition de la phase mobile initiale est riche en eau (les molécules hydrophobes sont retenues sur la colonne) et qu'il favorise la séparation des analytes lorsqu'elle s'inverse (augmentation de la force d'élution).

Ce gradient étant mis au point, un troisième paramètre doit être abordé : celui du débit de l'éluant à travers la phase stationnaire.

❖ **Test 3** : les tests précédents ont été menés avec un débit de 1,0mL/min alors que les analyses étaient d'ordinaire réalisées à 0,6mL/min.

Ce fort débit est-il nécessaire ?

	3.1	3.2	3.3
débit	1,0mL/min	0,9mL/min	0,7mL/min

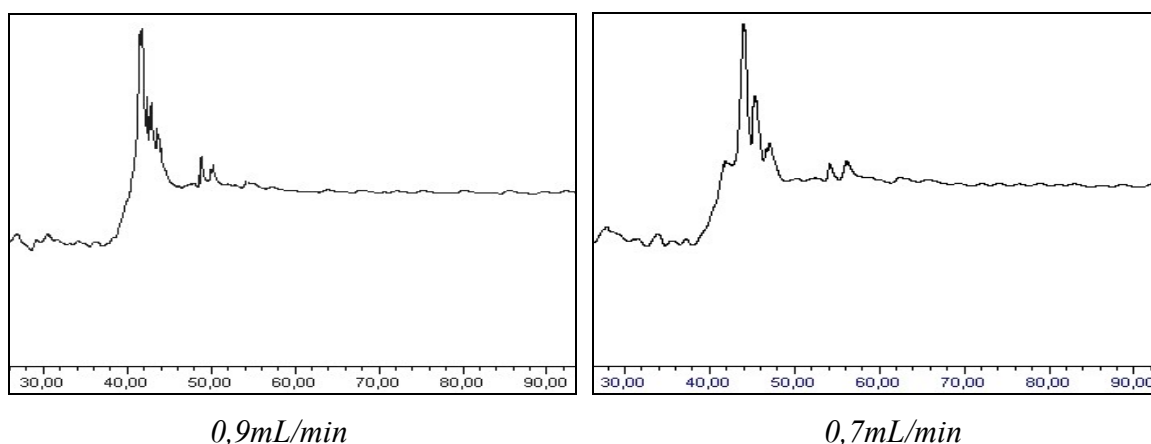
Résultat

Figure 49 : chromatogrammes de la dammar à 205nm à deux débits différents.

- ♦ un débit de 1,0 mL/min n'est finalement pas nécessaire, puisqu'à 0,7 mL/min les solutés sont très bien séparés (fig. 49).

Nous avons donc choisi de fixer le débit de l'éluant à 0,7 mL/min.

Conclusion :

Gradient 9	t (min)	0	14	34	37	70	
	CH ₃ OH (%)	15	85	85	100	100	débit = 0,7 mL/min
	H ₂ O (%)	85	15	15	0	0	

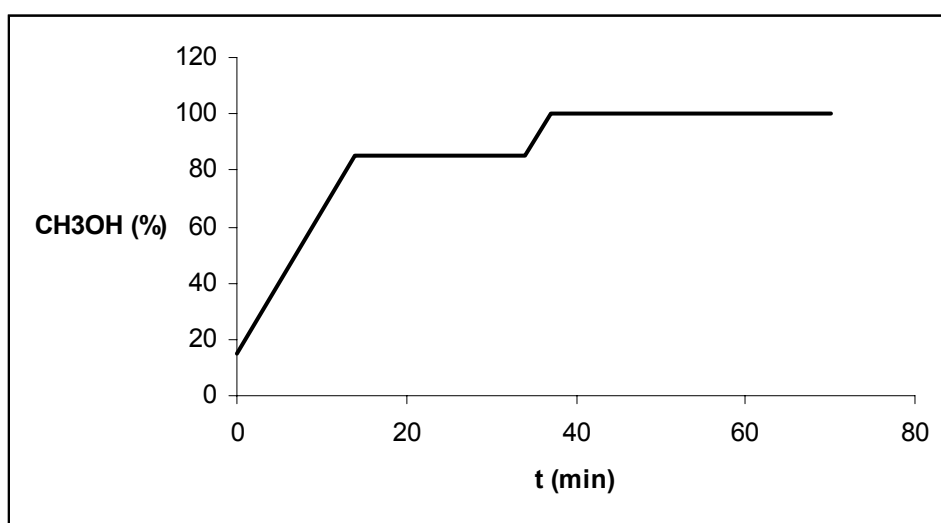


Figure 50 : profil 9.

II - c bilan : quel protocole

Les résines sont des mélanges naturels complexes dont les composés majoritaires sont des hydrocarbures terpéniques très apolaires. Dans les vernis anciens dont les résines sont la matière première, nous retrouvons ces terpènes auxquels s'ajoutent des produits possibles de dégradation moins apolaires. Pour les identifier par CLHP à polarité de phase inversée il faut combiner ces deux faits en faisant des compromis entre la résolution, la séparation et le temps d'analyse.

Il est très difficile de mettre au point un protocole d'analyse dans le cas de produits naturels car très peu de leurs constituants ont été isolés ; les standards susceptibles d'être commercialisés sont rares, en particulier les composés triterpéniques.

Après de multiples analyses avec les standards de composés purs et de résines fraîches dont nous disposions, nous en sommes arrivés à la conclusion suivante : la force d'élution doit être importante pour éluer rapidement les solutés apolaires présents dans l'échantillon, mais nécessité de les retenir plus ou moins sur la colonne afin d'obtenir une meilleure séparation.

Ayant à notre disposition deux colonnes présentant une grande affinité pour les composés apolaires, la Nova-Pak et la Superspher[®], nous avons défini plusieurs protocoles dont trois nous ont permis d'étudier divers composés terpéniques.

Nous connaissons désormais mieux les résines naturelles et leurs divers constituants et sommes à même d'identifier les vernis à base de ces substances filmogènes.

Voici les trois protocoles retenus pour des analyses chromatographiques de résines naturelles ou de produits composés de résines naturelles :

Protocole 1 : configuration 1

colonne LiChroCART[®] cartridge 250-4 Superspher[®] 100RP-18

Gradient 1	t (min)	0	50	120	débit = 0,6mL/min
	CH ₃ OH (%)	60	100	100	
	H ₂ O (%)	40	0	0	

Protocole 2 : configuration 2

colonne LiChroCART[®] cartridge 250-4 Superspher 100RP-18

Gradient 6	t (min)	0	40	50	120	débit = 0,6mL/min
	CH ₃ OH (%)	20	80	100	100	
	H ₂ O (%)	80	20	0	0	

Protocole 3 : configuration 3

colonne Nova-Pak C₁₈

Gradient 9	t (min)	0	14	34	37	70	débit = 0,7mL/min
	CH ₃ OH (%)	15	85	85	100	100	
	H ₂ O (%)	85	15	15	0	0	

Pour notre étude sur les vernis post-byzantins, c'est le troisième protocole qui a été retenu. Cependant, des analyses ont aussi été réalisées avec le premier protocole car cette recherche n'était pas encore aboutie alors que des résultats devaient être communiqués.

III - double détection

La CLHP permet la séparation des différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon. Les solutés sont donc élués plus ou moins rapidement selon leurs affinités (principe même de la chromatographie). Les premières informations fournies à l'issue d'une telle analyse sont les temps de rétention des divers solutés.

Si les conditions d'analyse sont reproductibles, nous pouvons repérer la présence ou l'absence d'un composé pour peu qu'il réponde à la détection, mais il est difficile de l'identifier avec certitude par la simple mesure de son temps de rétention surtout lorsqu'il se trouve mélangé à d'autres substances très proches au niveau moléculaire. L'utilisation de cette technique est alors fortement limitée pour l'analyse qualitative d'échantillons complexes de composition inconnue.

Les modes de détection les plus courants reposent sur les propriétés optiques des composés : absorption, fluorescence ou indice de réfraction.

Il n'existe pas de détecteur universel en chromatographie liquide, hormis le réfractomètre, mais des détecteurs spécifiques de grande sensibilité dont les critères requis sont les suivants :

- *linéarité* : pour chaque composé détecté, il doit donner une réponse linéaire et proportionnelle à sa concentration instantanée,
- *bruit de fond* : il doit être faible pour ne pas diminuer la sensibilité du détecteur ; nous devons prendre en compte également la dérive due au gradient,
- *sensibilité* : le signal doit être deux fois plus important que le bruit de fond (niveau de confiance 90%) ; il n'existe pas de véritable seuil de détectabilité car de nombreux paramètres interviennent comme la dilution des solutés ou encore la nature de la phase éluante,
- *volume mort et temps de réponse* : l'efficacité mesurée prend en compte les conséquences de la progression de l'analyte dans la cellule de détection ; elles doivent être minimales,
- *stabilité* : une variation du débit ou de la température ne doit pas avoir d'influence sur la détection,
- *reproductibilité* : comme dans toute analyse, les résultats fournis par le détecteur doivent être fiables et reproductibles [117, 119, 120].

Dans un premier temps, nous avons utilisé un détecteur de type spectrophotométrique UV/visible. Les résultats obtenus à l'issue de multiples études sont intéressants mais parfois insuffisants pour mener à bien l'identification des vernis anciens.

Cette détection est parfaitement adaptée à l'étude des substances terpéniques et à la recherche de marqueurs dans certaines résines végétales naturelles, mais celles-ci étant composées d'une multitude de molécules dont beaucoup nous échappent encore (comme tout produit naturel), la perspective d'une troisième donnée nous a semblé très utile afin de pouvoir confirmer ou infirmer nos identifications.

La propriété de certaines espèces chimiques de fluorescer ou non est la caractéristique que nous avons choisi d'expérimenter pour compléter nos informations. Les molécules étudiées (acides terpéniques) sont rigides et présentent des insaturations qui font qu'elles sont susceptibles de fluorescer à une longueur d'onde d'émission et une longueur d'onde d'excitation bien définies. D'où la fluorescence spécifique possible des résines naturelles végétales.

Un détecteur spectrofluorimétrique a été placé directement en sortie du détecteur UV. L'utilisation de ce système demande une quantité importante de travail de mise au point. Il est nécessaire de déterminer les conditions exactes de fluorescence (λ_{EX} et λ_{EM}) pour chaque espèce étudiée.

Le couplage des deux modes de détecteur, UV et fluorimétrie, constitue un puissant outil pour l'identification des constituants de mélanges complexes ; les informations complémentaires obtenues nous aident à mettre en évidence la présence ou l'absence de marqueurs dans les vernis anciens.

III - a détecteur spectrophotométrique UV/visible

La plupart des solutés absorbent dans l'UV ou le visible alors que les phases éluantes employées sont majoritairement transparentes jusqu'à 205nm. Ceci fait de la détection UV le procédé le plus adapté et le plus utilisé en CLHP. La détection de ce genre d'appareil est basée sur la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon_{\lambda}.l.c$. La réponse est fonction du coefficient d'absorption molaire à une longueur d'onde donnée.

Il existe différents types de spectrophotomètres, celui utilisé en couplage à la chromatographie est un détecteur à barrette de photodiodes (en fait deux détecteurs sont à notre disposition selon la configuration : un modèle 991 et un modèle 996, tous deux de la marque Waters®).

L'enregistrement se fait en trois dimensions (longueur d'onde, temps et absorbance, fig. 51) et les données sont mises en mémoire au fur et à mesure de l'élution pour être traitées ultérieurement par un logiciel. Le système enregistre l'absorbance A à toutes les longueurs d'onde et capte tout un domaine de longueurs d'onde (cf. exemple qui suit). Nous pouvons même, grâce au logiciel Millennium (cela n'était pas le cas avec le logiciel antérieur) changer de longueur d'onde en cours d'analyse sans pour cela l'interrompre ; nous choisissons les longueurs d'onde qui nous intéressent pour suivre en direct la progression des solutés alors que le détecteur continue l'enregistrement.

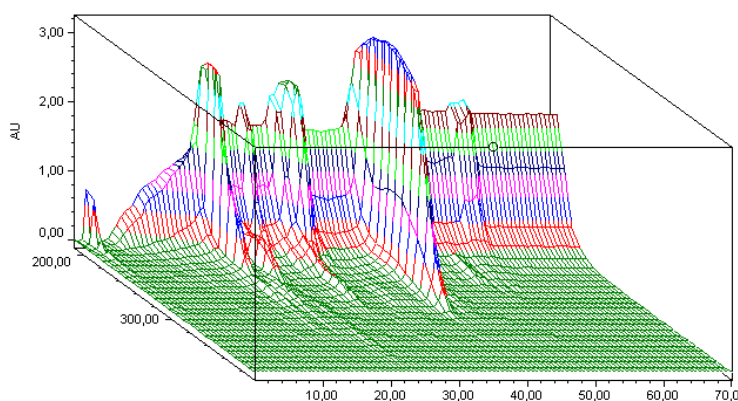


Figure 51 : représentation d'un enregistrement tridimensionnel.

Exemple : soit une solution composée des molécules A et B. En se plaçant à la longueur d'onde de 215nm, nous observons les deux composés A et B, au contraire à 240nm, seul le composé A est visible (fig. 52). Ces longueurs d'onde sont dictées par les λ_{MAX} de chacun des composés (fig. 53).

En sélectionnant différentes longueurs d'onde lors du retraitement des données, nous pouvons visualiser sur les chromatogrammes la présence ou non de composés pour ensuite affiner la qualité du spectre UV de chaque composé.

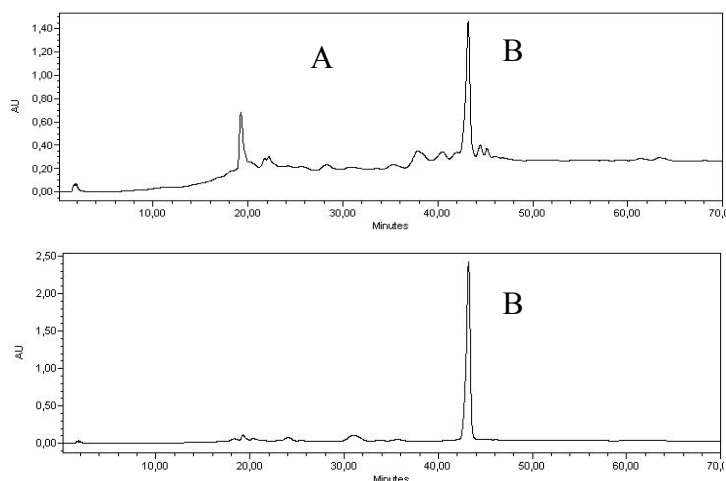


Figure 52 : chromatogrammes à différentes longueurs d'onde d'une solution contenant deux composés A et B.

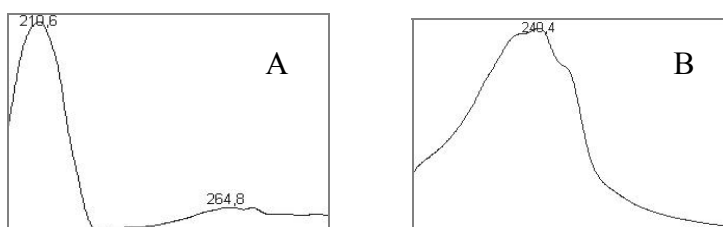


Figure 53 : spectres UV des composés A et B respectivement.

Le détecteur assure l'obtention de chromatogrammes à diverses longueurs d'onde et il fournit aussi des données spectrales : chaque pic d'un chromatogramme est caractérisé par son temps de rétention et son spectre UV, λ_{MAX} et allure du spectre. L'association de ces deux paramètres permet l'identification des solutés.

Par exemple les acides abiétique et néoabiétique, deux composés naturellement en équilibre dans certaines résines végétales diterpéniques, possèdent des temps de rétention proches ce qui les rend difficilement distinguables par ce simple critère ; or ils possèdent des spectres UV différents (fig.54) d'où une identification plus certaine.

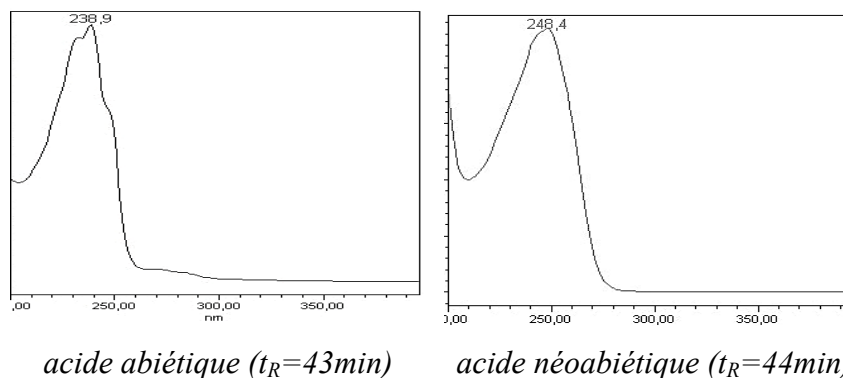


Figure 54 : spectres UV de deux acides diterpéniques (protocole 3 d'analyse).

III - b détecteur spectrofluorimétrique

*Une partie des résultats ont fait l'objet d'une publication dans
Chromatographia en 2001 [86].*

Dans certains cas, la présence ou l'absence de certaines molécules ne permet pas d'identifier avec certitude des résines inconnues, il est parfois difficile de distinguer deux résines issues de la même famille botanique (c'est-à-dire soit deux résines diterpéniques soit deux résines triterpéniques entre elles). Pour pallier à cela, nous avons couplé un détecteur fluorimétrique à la chaîne d'analyse afin d'obtenir un troisième critère d'identification : il s'agit d'un détecteur Waters® 471.

Ce type de détecteur est environ 1000 fois plus sensible qu'un PDA mais il est aussi plus sélectif puisque les longueurs d'onde d'excitation et d'émission doivent être ajustées pour chaque composé. Cela implique un important travail préliminaire pour déterminer les conditions favorables à l'étude des résines et à l'identification des vernis. Ce travail a été effectué sur un spectrofluorimètre classique (FluoroMax-2, Horiba group).

Remarque

La fluorescence étant un processus très sensible, elle est particulièrement adaptée pour les solutés à très faible concentration (traces). Ceci est très appréciable car les échantillons de vernis sont très petits et donc les substances qui les composent sont en quantité réduite.

III-b-1 choix des longueurs d'onde d'émission et d'excitation

Les conditions fluorimétriques d'excitation et d'émission sont difficiles à mettre en place pour les résines car les molécules qui les composent fluorescent (lorsqu'elles fluorescent) dans des conditions qui leur sont propres et donc qui ne sont pas supposées être identiques pour chaque molécule. Ceci est un atout pour différencier des résines entre elles selon leur composition, mais c'est aussi un inconvénient car plusieurs conditions d'acquisition sont alors susceptibles d'être appliquées.

Pour chaque standard de référence, nous possédons son temps de rétention (CLHP) et son spectre UV, acquis grâce au détecteur UV couplé à la CLHP ou obtenu directement par un spectrophotomètre UV classique. La longueur d'onde maximale observée sur le spectre UV

correspond à la longueur d'onde d'excitation en fluorimétrie du composé ; cela sous-entend que celui-ci est parfaitement pur.

Nous devons donc déterminer les longueurs d'onde d'excitation maximale de fluorescence des composés présents dans les résines (marqueurs) et les vernis (produits de dégradation). Pour cela, il est nécessaire de réaliser une étude préalable à l'aide d'un spectrofluorimètre classique.

Une dizaine de composés moléculaires susceptibles de caractériser les résines végétales naturelles, c'est-à-dire de jouer le rôle de marqueur, ont été étudiées pour définir les conditions fluorimétriques d'analyse théoriques.

En premier lieu, nous avons enregistré les spectres UV de chaque composé dans le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert (mise en solution des composés dans le méthanol).

Ensuite, en appliquant la théorie, nous sommes passés à la spectrofluorimétrie classique : la longueur d'onde détectée en UV pour une absorbance maximale de 0,07 (composé sous forme de trace), définit la longueur d'onde d'excitation à laquelle nous devons nous placer. Nous effectuons ensuite un balayage afin de déterminer la longueur d'onde d'émission.

A ce stade des expériences fluorimétriques, nous remarquons plusieurs choses intéressantes pour la suite de nos recherches :

- ♦ certains composés fluorescent à différentes longueurs d'onde cela pour deux raisons :
 - le composé possède sur son spectre UV différentes longueurs d'onde d'absorption,
 - il se peut que l'échantillon ne soit pas pur : certaines molécules sont extraites de produits naturels et donc non issues d'une synthèse, de plus elles se dégradent facilement ; nous n'observons plus la fluorescence de la molécule étudiée mais celle d'une impureté ou d'un produit de dégradation.

- ♦ des espèces présentant une structure moléculaire proche fluorescent dans les mêmes conditions (par exemple les acides oléanolique et ursolique). Les acides pimarique, isopimarique et sandaracopimarique sont issus du même squelette de base, le pimarane (la position de la double liaison C=C est différente), et ils possèdent des spectres UV relativement similaires (fig. 55) : dans certaines conditions spécifiques, ils fluorescent tous les trois.

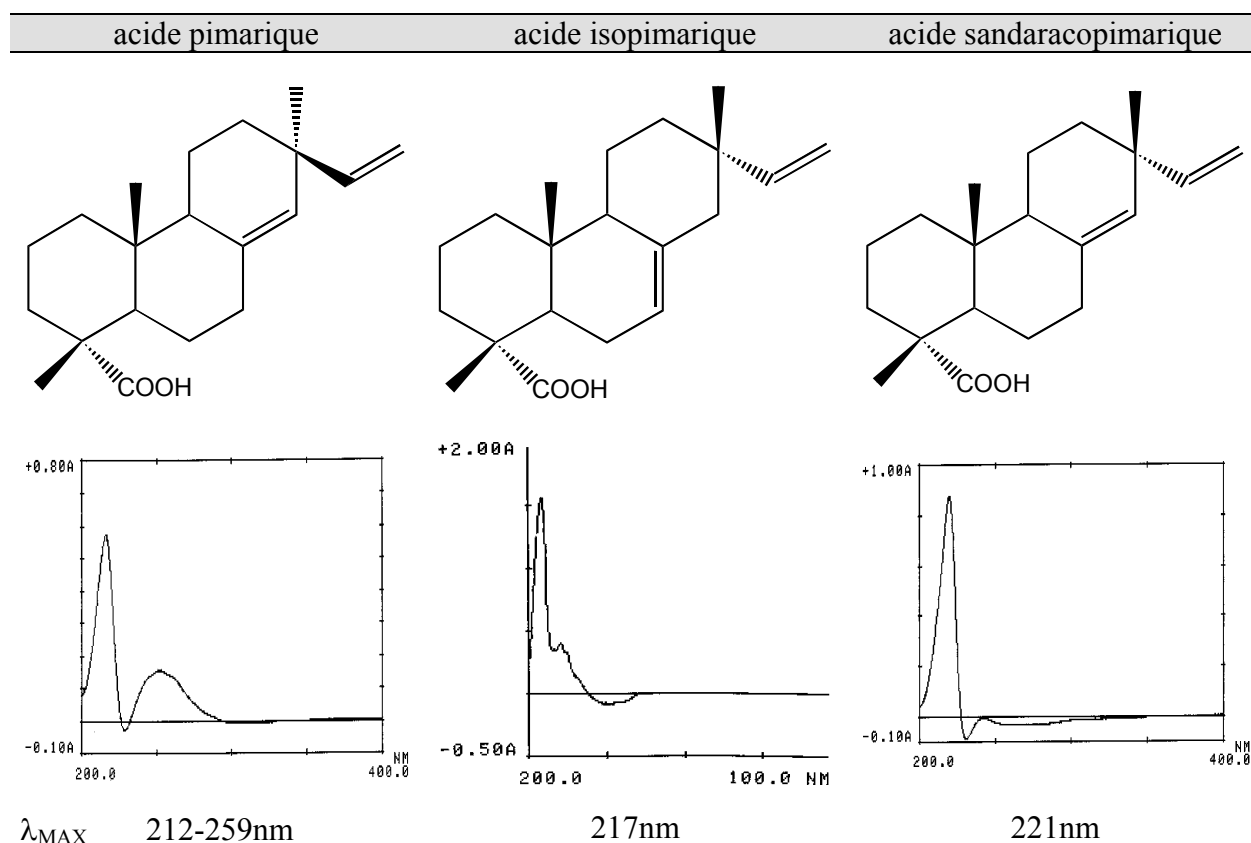


Figure 55 : structures moléculaires de trois pimariadiènes et leur spectre UV.

La dernière remarque est à prendre avec circonspection car il n'en va pas de même pour d'autres acides possédant pourtant le même squelette de base : les acides abiétique et néoabiétique (squelette de l'abiétane) dont les λ_{MAX} sont respectivement 240nm et 250nm, ne fluorescent pas dans les mêmes conditions.

Pour vérifier l'exactitude de ces résultats, nous avons appliqué au détecteur fluorimétrique branché "en ligne" de la CLHP les conditions d'analyse ainsi définies. De nombreuses différences ont été observées dont les deux causes principales sont : un problème de concentration trop élevée de nos solutions et la complexité du système de détection (documents techniques manquants).

Concernant la concentration des solutions, nous avons choisi de réaliser ces analyses préalables avec les mêmes solutions préparées précédemment afin de ne pas faire intervenir un nouveau paramètre entre la fluorimétrie classique et la détection fluorimétrique qui est couplée à la CLHP.

L'étude fluorimétrique ayant été abordée tardivement, nous avons porté notre attention sur les marqueurs essentiels et non sur tous les composés.

Le même travail de concordance entre les deux types de fluorimètres (spectrofluorimètre et détecteur fluorimétrique) a été suivi pour les marqueurs choisis, puis nous avons jugé de la pertinence des longueurs définies : les conditions fluorimétriques doivent être spécifiques à une résine donnée (il serait inexploitable d'obtenir le même chromatogramme pour deux résines que l'on cherche à différencier par cette technique). Il ne reste donc plus qu'à vérifier quelles conditions sont applicables avec les résines pour ensuite les introduire en analyse systématique.

III-b-2 application de cette recherche à une résine de conifères

La résine étudiée est exsudée par des conifères de la famille des *Pinacées* : la colophane qui provient de pins (*Pinus maritima*) ; elle fait partie de la famille des résines dites diterpéniques et ses composants majoritaires sont des abiétadiènes (molécules dont le squelette de base est l'abiétane). Lorsqu'elle est fraîche, son composé majoritaire est l'acide abiétique qui se dégrade *in situ* relativement vite en acide déhydroabiétique.

❖ **1° étape** : détermination des conditions de fluorescence de ces deux acides par spectrofluorimétrie.

Pour cela, nous avons au préalable déterminé le λ_{Max} de chaque acide par spectrométrie UV classique. Nous nous sommes ensuite placés à cette longueur d'onde (devenue longueur d'onde d'excitation) pour définir la longueur d'onde d'émission de fluorescence.

Voici par exemple le spectre de fluorescence de l'acide déhydroabiétique obtenu en se plaçant à 271nm comme longueur d'onde d'excitation : la longueur d'émission définie par balayage est alors 576nm.

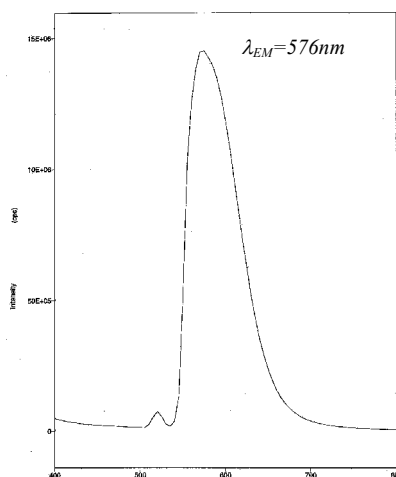


Figure 56 : spectre de fluorescence de l'acide déhydroabiétique ($\lambda_{\text{EX}}=271\text{nm}$).

❖ **2° étape** : validation de ces conditions de fluorescence lors de la détection fluorimétrique (couplage CLHP).

Une fois les conditions définies, les solutions ont été analysées par CLHP (protocole 3) en fixant le détecteur fluorimétrique sur ces paramètres.

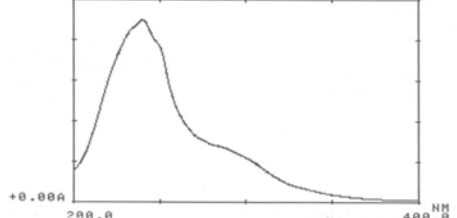
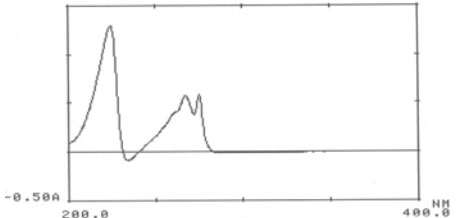
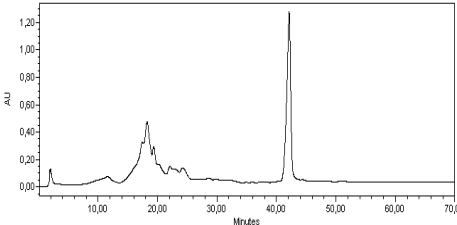
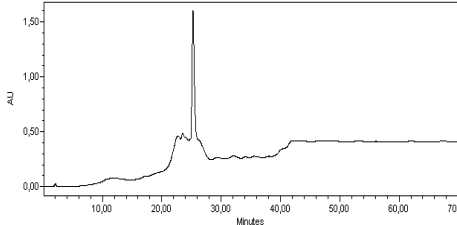
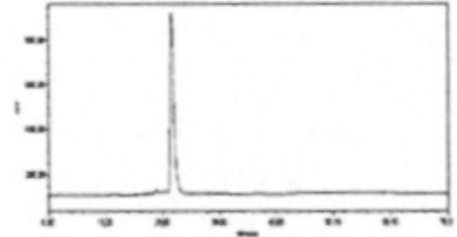
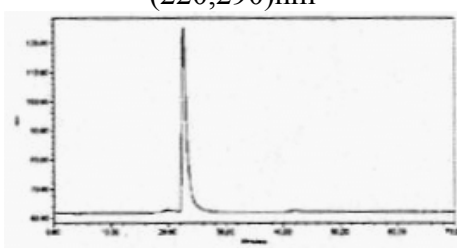
		Acide abiétique	Acide déhydroabiétique
spectrométrie UV classique	spectre UV		
	λ_{Max}	240,0nm	224,4-267,2-275,2nm
fluorimétrie classique	$\lambda_{EX}, \lambda_{EM}$	240nm → 450nm	220nm → 290nm 271nm → 576nm
CLHP	PDA		
	détection fluorimétrique	réponse négative	
			

Tableau 7 : synthèse sur la recherche des conditions fluorimétriques de deux acides diterpéniques.

Remarque : les chromatogrammes issus de PDA et ceux de fluorescence n'ont pas les mêmes échelles ; le pic majoritaire dans les deux chromatogrammes de fluorescence correspond bien à celui de PDA (acide déhydroabiétique).

La raison pour laquelle la réponse de l'acide abiétique est négative est probablement une concentration trop élevée qui a eu pour incidence une longueur d'onde d'émission erronée lors de l'étude préliminaire.

Dans ce cas particulier, les conditions d'analyse seront fixées par l'acide déhydroabiétique dont les couples déterminés par spectrofluorimétrie semblent corrects, sans pour autant prétendre qu'elles sont uniques (n'oublions pas qu'une multitude de molécules composent la colophane). Nous avons choisi de travailler avec les conditions suivantes : $\lambda_{EX}=271\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=576\text{nm}$ puisqu'elles avaient déjà été proposées lors de travaux précédents au laboratoire [86]. Toutefois, il est intéressant de mentionner que dans la littérature, la présence de l'acide déhydroabiétique est déterminée par détection fluorimétrique dans les conditions suivantes : $\lambda_{EX}=225\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=285\text{nm}$, conditions proches de notre premier couple mis au point par spectrofluorimétrie classique [75].

❖ **3^e étape** : pertinence des conditions dans le cas de la résine de conifères.

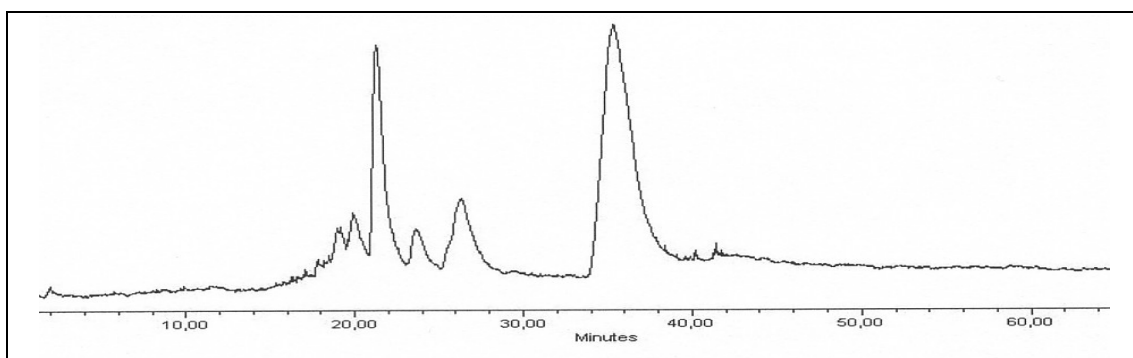


Figure 57 : chromatogramme de la colophane à $\lambda_{EX}=271\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=576\text{nm}$.

Les conditions fluorimétriques définies grâce à l'acide déhydroabiétique semblent concluantes dans le cas de résines de *Pinacées*, famille de conifères. Le chromatogramme obtenu montre une réponse positive de la part de la colophane lorsque la longueur d'onde d'excitation et de 271nm et celle d'émission de 576nm (fig. 57). Il semble cependant que d'autres composés présents dans ce standard fluorescent aussi dans les conditions définies pour l'acide déhydroabiétique ; nous pouvons supposer la présence d'isomères de cet acide.

❖ **4^e étape** : spécificité des conditions définies

Il ne reste plus qu'à vérifier que ces conditions sont bien caractéristiques d'une seule et même espèce botanique, c'est-à-dire que seules les résines de *Pinacées* répondent positivement dans ces conditions particulières.

- ♦ Réponse d'une résine non diterpénique avec la mastic qui est une résine triterpénique ➤ le chromatogramme obtenu se confond avec le bruit de fond, c'est-à-dire avec celui du gradient.

- ♦ Réponse d'une résine diterpénique extraite d'une autre famille de Conifères : la sandaraque, exsudée par le *Tetraclinis articulata* Vahl., de la famille des *Cupressacées*, qui ne contient pas d'abiétadiènes mais des pimaradiènes (comme l'acide sandaracopimarique cité précédemment) ; elle devrait donc rester impassible aux conditions d'excitation et d'émission définies pour l'acide déhydroabiétique.

- En effet, son chromatogramme est identique à celui de l'éluant, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de pic caractéristique émergeant du bruit de fond. Ces conditions d'analyse sont donc une information supplémentaire pour distinguer une colophane d'une sandaraque.

Dans d'autres conditions, définies selon la même logique, la sandaraque offre une réponse positive.

Ces conditions fluorimétriques, longueur d'onde d'excitation de 271nm et longueur d'onde d'émission de 576nm, sont spécifiques des résines diterpéniques où l'acide déhydroabiétique est présent, c'est-à-dire les résines extraites des *Pinacées*, famille de Conifères de l'ordre des Pinales.

III-b-3 bilan : quelles conditions d'analyse pour la fluorescence

Le temps imparti pour cette étude qui n'était qu'une approche, ne nous a pas permis d'approfondir nos recherches. Nous n'apporterons donc qu'un crédit relatif à certains résultats fluorimétriques, tous les paramètres n'étant pas parfaitement au point.

Néanmoins, les premiers résultats de ce mode de détection sont encourageants. Nous avons réussi à mettre au point quelques couples fluorimétriques applicables au couplage avec la CLHP, ce qui laisse entrevoir des recherches futures prometteuses.

Après les résultats conformes à la théorie, nous présentons ici quelques réponses de fluorescence observées lors de notre étude préalable et dont certaines ont été utilisées ultérieurement pour des identifications :

résines	λ_{EX} (nm)	λ_{EM} (nm)
colophane	204	290
	271	576
térébenthine de Venise	271	576
sandaraque	280	310
	290	360
copals	280	330
mastic	280	330
	300	410

Tableau 8 : conditions de fluorescence prometteuses.

Les conditions définies sont spécifiques à chaque famille botanique de résines ce qui représente un atout majeur lorsqu'il y a ambiguïté d'identification entre deux résines de la même classe terpénique.

Cette approche par fluorescence apporte de réelles informations complémentaires pour l'étude des résines naturelles végétales, mais elle n'en est qu'à ses débuts. La technique nécessite d'affiner certains paramètres avant d'être introduite dans les analyses de routine. Un long travail de recherche sur la mise au point des conditions optimales de chaque composé doit être réalisé afin de constituer une banque de données la plus large possible.

IV - conclusion : protocoles d'analyse par CLHP

La CLHP à polarité de phase inversée nécessite une longue mise en œuvre afin de répondre à nos attentes. Pour ne pas surcharger ce manuscrit et en alourdir sa lecture, nous avons choisi de ne pas montrer toutes les analyses et leurs résultats. De nombreuses conditions d'analyse ont été testées, aussi bien avec des composés purs (ou supposés l'être) qu'avec des résines de référence, ce qui constitue aujourd'hui une masse d'informations importante.

De ces fructueuses recherches nous avons extrait de nombreux renseignements sur les différentes techniques abordées, mais l'essentiel repose sur les protocoles établis et les informations qu'ils peuvent nous apporter, principalement la caractérisation de marqueurs résineux indispensables pour l'identification de vernis anciens.

La détection par fluorescence est une technique qui ouvre d'étonnantes perspectives nécessite une recherche plus affinée qui n'a pu être réalisée au cours de cette thèse.

♦ **protocole 1**

- configuration 1 : colonne LiChroCART® cartridge 250-4 Superspher 100RP-18

détecteur à barrette de photodiodes Waters 991

logiciel NEC APC IV

- gradient 1 :

t (min)	0	50	120
CH ₃ OH (%)	60	100	100
H ₂ O (%)	40	0	0

débit = 0,6mL/min

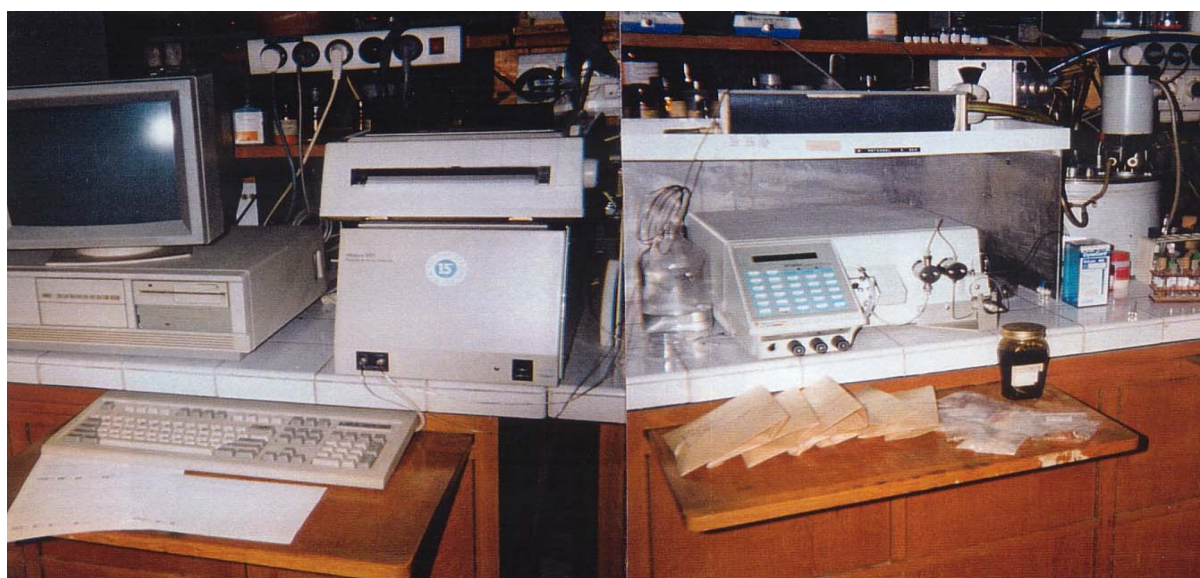


Figure 58 : instrumentation pour la chromatographie liquide à haute performance dans la première configuration.

♦ **protocole 2**

- configuration 2 : colonne LiChroCART® cartridge 250-4 Superspher 100RP-18

détecteur à barrette de photodiodes Waters 996

logiciel Millennium 2010

- gradient 6 :

t (min)	0	40	50	120
CH ₃ OH (%)	20	80	100	100
H ₂ O (%)	80	20	0	0

débit = 0,6mL/min

♦ **protocole 3**

- configuration 3 : colonne Nova-Pak C18

détecteur à barrette de photodiodes Waters 996

détecteur spectrofluorimétrique Waters 471 :

$$\lambda_{EX}=271nm \ \& \ \lambda_{EM}=576m$$

$$\lambda_{EX}=280nm \ \& \ \lambda_{EM}=330nm$$

logiciel Millennium³²

- gradient 9 :

t (min)	0	14	34	37	70
CH ₃ OH (%)	15	85	85	100	100
H ₂ O (%)	85	15	15	0	0

débit = 0,7mL/min



Figure 59 : instrumentation pour la chromatographie liquide à haute performance avec double détection.

B – élaboration d'un corpus analytique à partir de résines standards fraîches

D'après la littérature, les vernis de l'époque post-byzantine sont composés de corps gras type huile de lin, et de résines, comme la colophane ou la mastic. Afin d'être à même d'identifier les vernis athonites qui ont été confiés au laboratoire, nous avons choisi d'établir notre propre *corpus* analytique de référence à partir de résines standards.

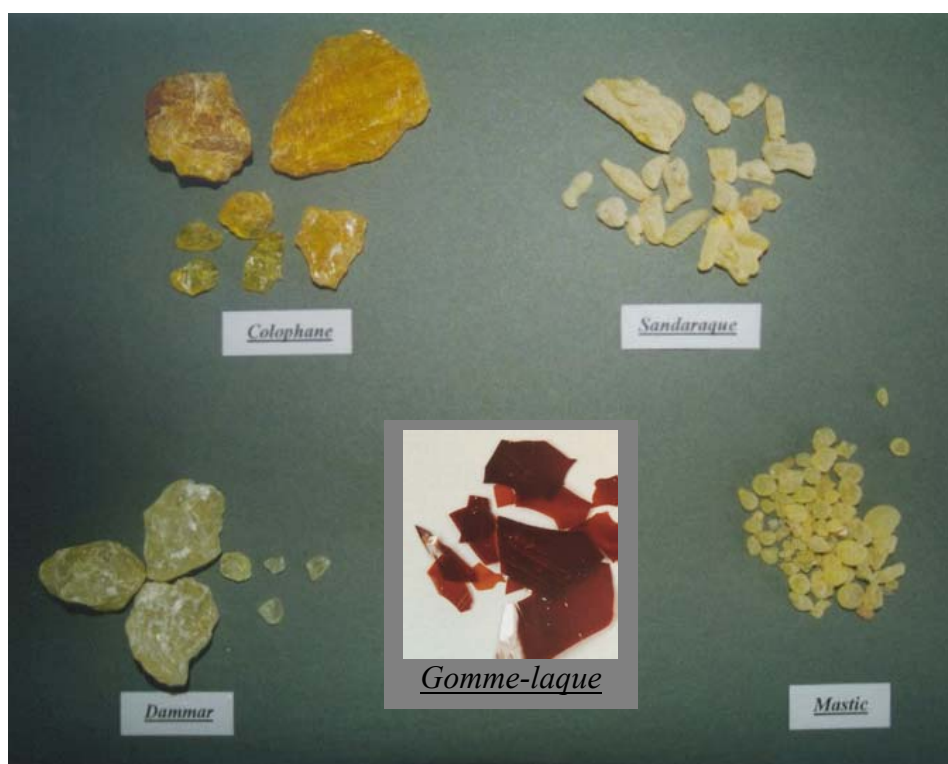


Figure 60 : photos de quelques résines étudiées.

Les matériaux d'origine naturelle potentiellement utilisés par les artistes ont fait l'objet d'une double analyse :

❖ **par IRTF** : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier joue le rôle d'approche préliminaire ; elle va nous permettre de classer les vernis anciens par empreintes et également de mettre en évidence d'autres composés, organiques ou non, éventuellement présents dans les vernis étudiés, comme l'huile ou l'œuf.

❖ **par CLHP** : la chromatographie liquide avec détecteur UV nous permet d'approfondir nos recherches ; certaines molécules présentes dans les résines vont être caractérisées afin de servir de marqueurs pour l'identification des vernis anciens, ou de tout autre échantillon comportant une fraction résinique. Des informations supplémentaires sont

apportées par la détection par fluorescence. Nous ne présenterons ici que les résultats obtenus avec le protocole 3.

L'objectif de la réalisation de cette banque de données est de permettre une meilleure identification des produits utilisés avec des standards adaptés à notre recherche, des échantillons de résines dont nous connaissons l'origine.

I - spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La principale application de la spectroscopie infrarouge est l'analyse fonctionnelle et structurale : elle permet d'identifier les fonctions chimiques et les différents groupes existants dans la molécule étudiée. Pour analyser une molécule inconnue, nous nous référons à d'autres spectres déjà connus ou aux tables de fréquence de groupes. Ces fréquences sont caractéristiques de certaines liaisons inter-atomiques qui possèdent toujours les mêmes, c'est-à-dire des bandes d'absorption dans le même domaine [10, 87, 88].

Par exemple la liaison peptidique d'une protéine présente dans l'infrarouge des bandes d'absorption caractéristiques pouvant être mises à contribution pour l'identification de la colle, de l'œuf ou de la caséine (matières premières des liants picturaux) : $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1650cm^{-1} et $\delta_{\text{w}}(\text{NH}_2)$ à 1550cm^{-1} .

Dans le cas de molécules polyatomiques, des phénomènes de dégénérescence, de superposition ou d'anharmonicité apparaissent sur le spectre. Ce dernier se complique d'autant plus que la substance à analyser est constituée d'une multitude de molécules, voire d'un mélange de produits. Dans ce cas, il devient très difficile d'identifier chaque bande et nous sommes alors contraints de ne réaliser qu'une "simple" comparaison d'empreintes avec une banque de données. C'est dans cette optique que nous utilisons l'infrarouge pour étudier nos vernis anciens dont la complexité chimique ne nous permet pas de réaliser une reconnaissance absolue. Nous pouvons cependant les classer par familles : l'empreinte d'une résine diterpénique est sensiblement différente d'une triterpénique, de même une gomme laque présente un spectre caractéristique.

Remarques

- ♦ Les longueurs d'onde données ultérieurement sont une moyenne effectuée sur plusieurs échantillons de résines.

- ♦ Les conditions expérimentales sont données en annexe.

I-a spectre IR des résines diterpéniques

Cette dénomination regroupe la térébenthine de Venise, la colophane, la sandaraque et les copals kauri et du Mexique.

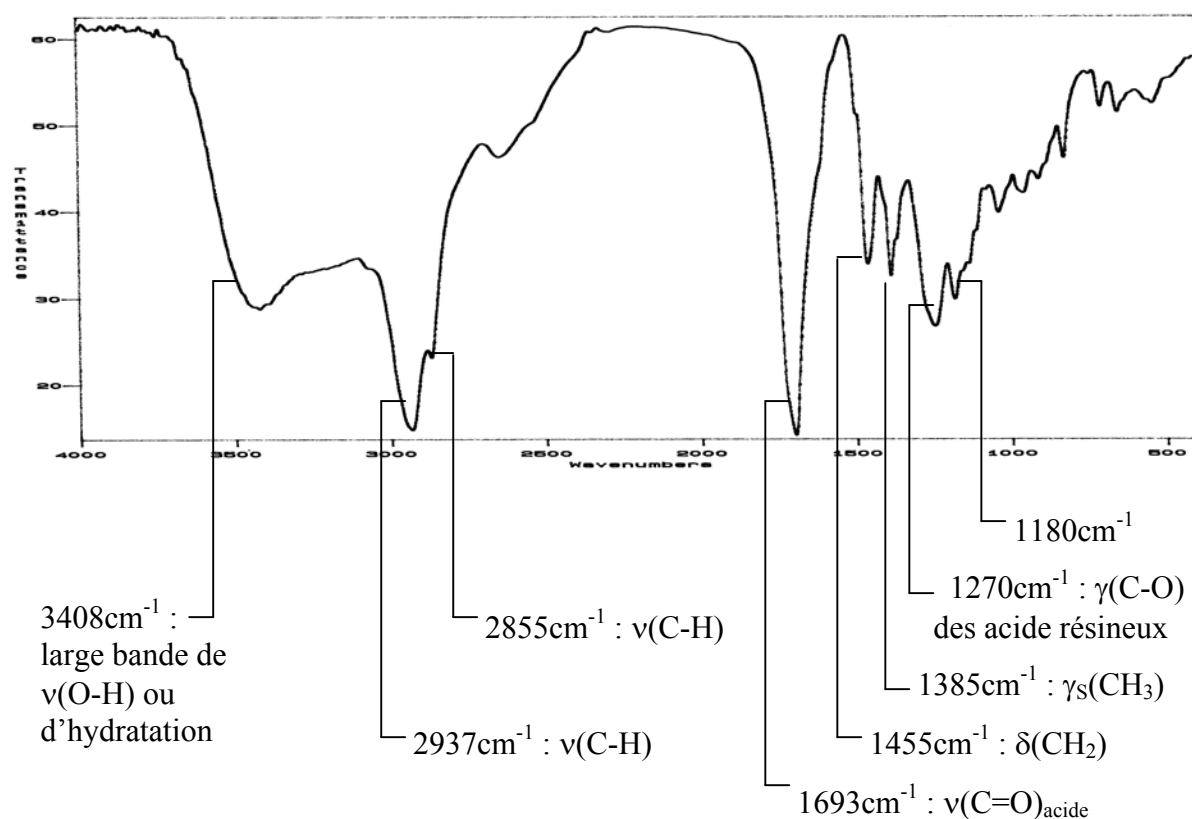


Figure 61 : spectre IR d'une résine diterpénique (pastille de KBr).

Des différences de quelques cm⁻¹ existent entre une colophane et une sandaraque, mais elles sont peu significatives pour permettre une identification exacte. D'autant plus que des différences peuvent être également présentes entre deux standards d'une même résine ; on ne peut donc pas prendre ces longueurs d'onde comme valeurs précises.

I-b spectre IR des résines triterpéniques

Comme précédemment, de légères différences existent entre une dammar et une mastic, ce qui tend à présenter ces résultats comme caractéristiques d'une famille et non comme données spécifiques à une résine.

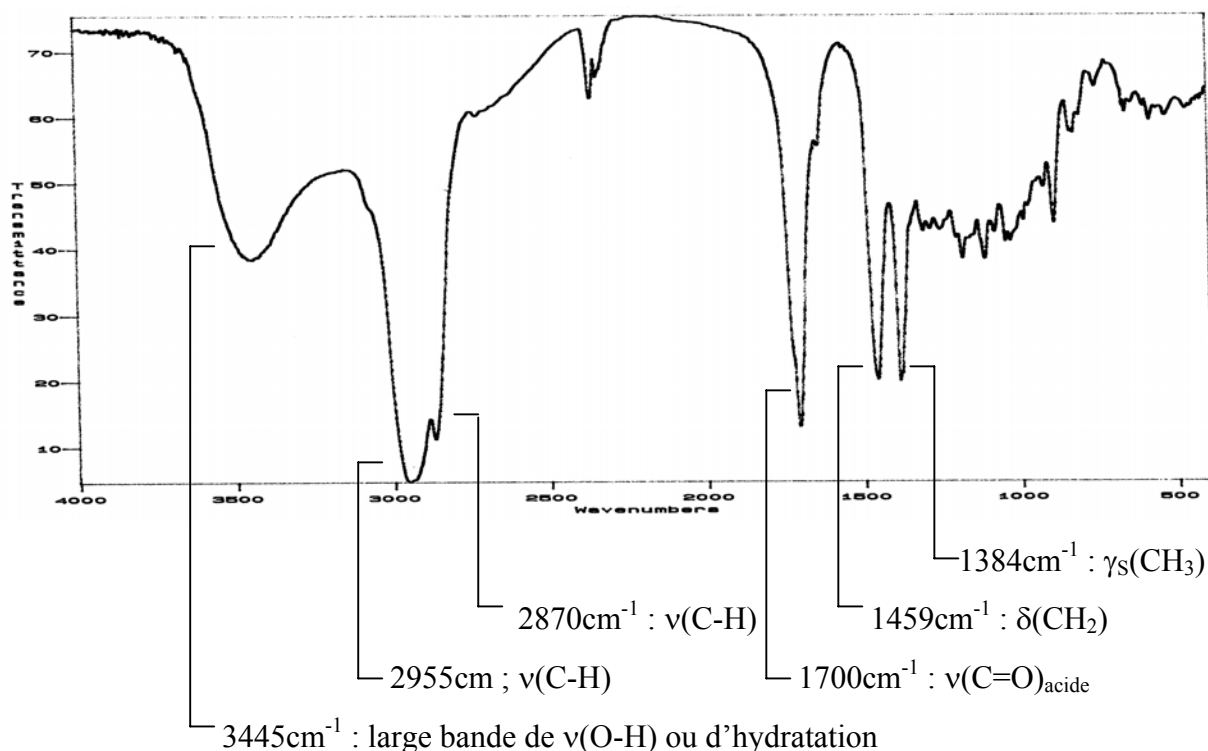


Figure 62 : spectre IR d'une résine triterpénique (pastille de KBr).

En faisant le rapport des surfaces des bandes carboxyliques nous pouvons différencier les résines diterpéniques et triterpéniques, mais cela reste relativement "aléatoire" dans la pratique.

I-c autres substances : les lipides et les protéines

I-c-1 les lipides

Les lipides forment une classe hétérogène identifiable à ses acides gras et leurs dérivés :

- ν(C=O) des esters : 1740cm⁻¹
- ν(C-O) des esters aliphatiques : 1170cm⁻¹.

La bande à 3450cm⁻¹ peut être attribuable aux OH issus d'une hydrolyse des esters ou de l'oxydation des doubles liaisons.

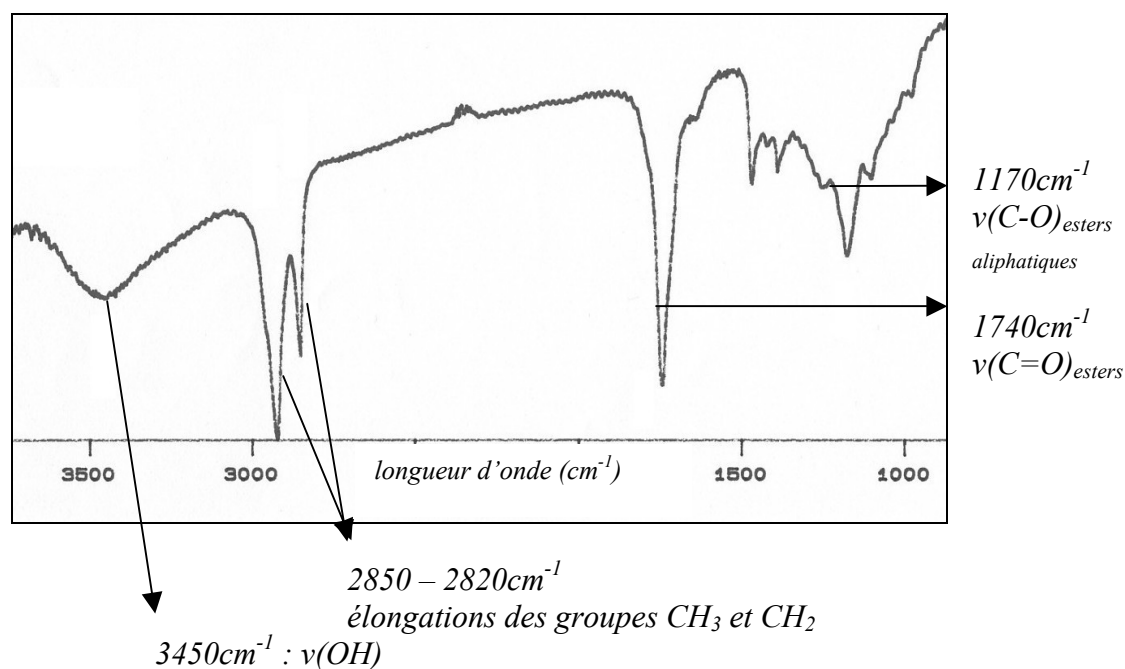


Figure 63 : spectre IR d'une huile végétale (pastille de KBr).

Les cires d'abeilles se distinguent parfaitement des huiles végétales grâce à l'allure des spectres et surtout grâce à la présence de deux bandes caractéristiques correspondant aux chaînes polyméthyléniques à 730 et 719 cm^{-1} .

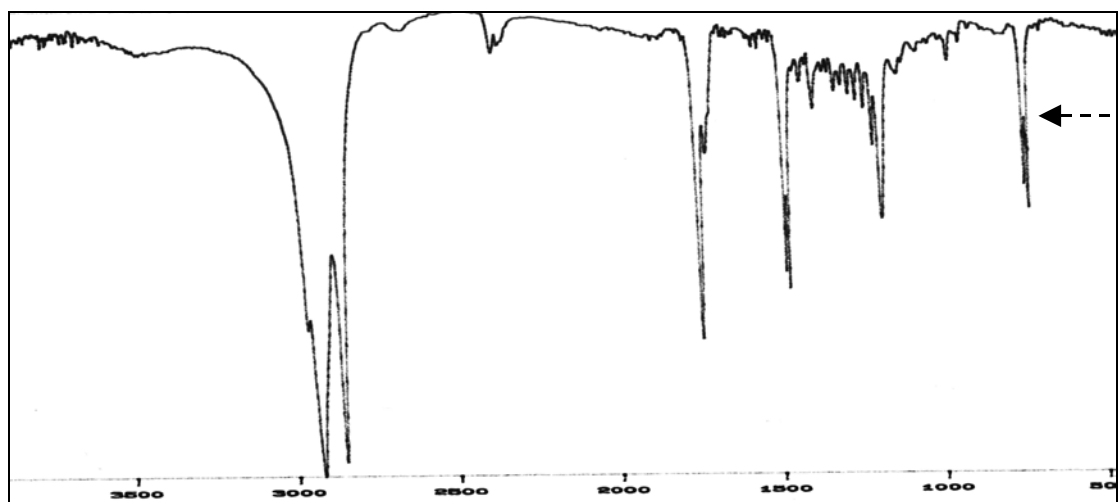


Figure 64 : spectre IR d'une cire d'abeille (pastille de KBr).

I-c21 les protéines

Les protéines possèdent des liaisons particulières, jouissant des propriétés qui leur sont propres, appelées liaisons peptidiques. Ces liaisons présentent dans l'infrarouge des bandes d'absorption caractéristiques pouvant être mises à contribution pour l'identification de la colle, de l'œuf ou de la caséine (matières premières des liants picturaux).

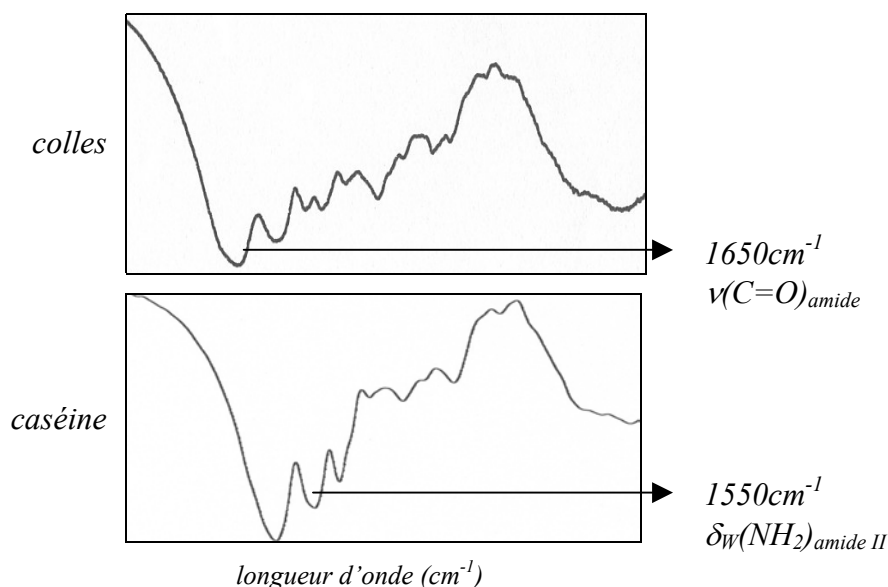


Figure 65 : spectres IR entre 2000 et 1000cm^{-1} des colles et de la caséine (pastille de KBr).

Remarque : dans le cas de l'œuf entier qui est une émulsion naturelle, on retrouve les bandes caractéristiques des protéines et celles des lipides.

II - chromatographie liquide à haute performance avec double détection

La mise en oeuvre d'un protocole d'étude adapté aux résines naturelles nous a permis de mieux connaître ces matériaux. Trois protocoles furent utilisés pour la recherche de marqueurs mais nous ne présenterons ici que les résultats obtenus à l'aide du troisième protocole (CLHP avec double détection). Cela ne servirait à rien de montrer tous les résultats sinon à se répéter.

Nous avons analysé la fraction résineuse présente dans des échantillons de résines certifiées (origines botanique et géographiques connues) après les avoir solubilisés dans du méthanol (bain à ultrasons pendant environ 15min.). Tous ne font pas partie de cette recherche et donc nous ne présenterons pas les résultats concernant notamment les encens et les myrrhes.

II - a analyses préliminaires de composés purs

II-a-1 les molécules au squelette de l'abiétane

Les acides abiétique (composé majoritaire), néoabiétique, palustrique et lévopimarique ainsi que les acide déhydroabiétique et 7-oxodéhydroabiétique et le rétène (tous trois marqueurs du vieillissement), présents dans les résines de Conifères, ont été caractérisés par spectrométrie UV classique puis analysés par CLHP. Comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, les résultats de fluorimétrie sont à considérer avec circonspection.

L'acide lévopimarique étant quasiment absent naturellement, il ne sera pas présenté ici.

❖ Spectrométrie UV classique

- les acides présentant le chromophore $C=C-C=C$ absorbent entre 240 et 270nm, la position de ce groupe a une influence non négligeable sur la longueur d'onde maximale,
- certaines structures comportant un cycle aromatique absorbent dans un domaine assez étendu.

molécule	λ_{Max} (nm)
acide palustrique	265,0
acide néoabiétique	249,8
acide abiétique	240,0
acide déhydroabiétique	224,4 - 267,2 - 275,2
acide 7-oxodéhydroabiétique	217,4 - 253,6 - 302,0
rétène	214,6 - 257,8 - 278,4 - 299,6

Tableau 9 : absorption UV des différents abiétanes caractéristiques et du rétène.

❖ CLHP avec double détection

Les acides déhydroabiétique et 7-oxodéhydroabiétique sont moins apolaires que les autres molécules, ils sont plus rapidement élués et donc se caractérisent par un temps de rétention plus court.

D'après certains scientifiques et après discussions, il semblerait que l'acide déhydroabiétique ne soit pas celui que l'on croit. En effet, son temps de rétention est trop proche de celui de l'acide 7-oxodéhydroabiétique alors qu'il devrait être plus proche de l'acide abiétique car si nous regardons les différences au niveau des structures moléculaires, la polarité de l'acide

déhydroabiétique doit être voisine de celle de l'acide abiétique et non de l'acide 7-oxodéhydroabiétique. Ce pose ici le problème du bon conditionnement des standards (dégradation) ou peut-être que la bonne molécule n'a pas été isolée mais un de ses isomères.

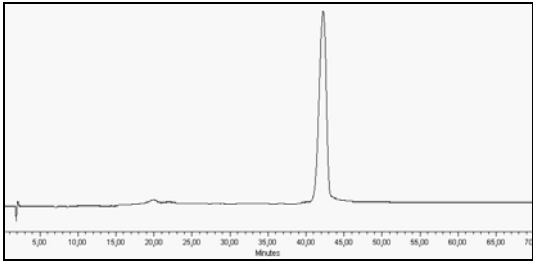
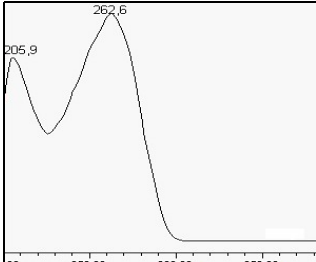
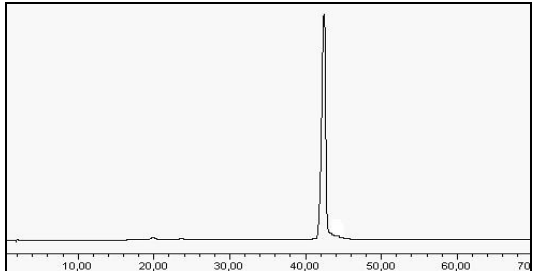
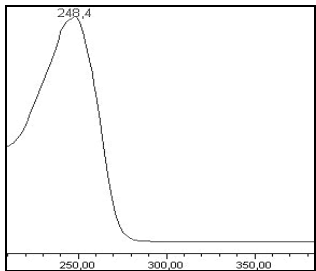
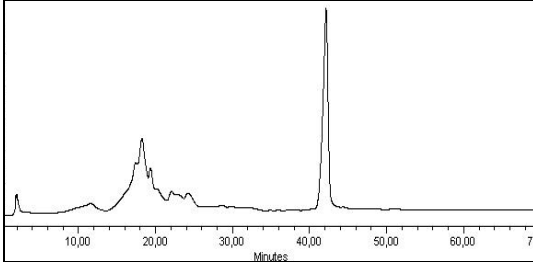
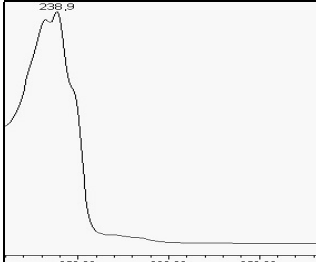
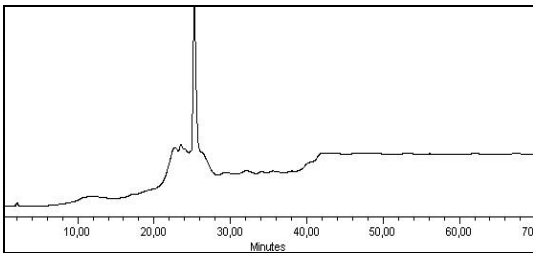
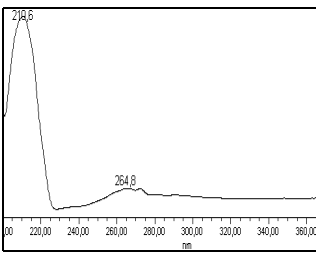
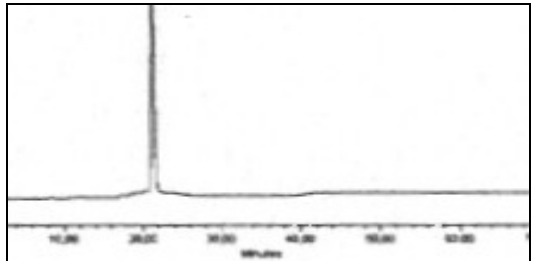
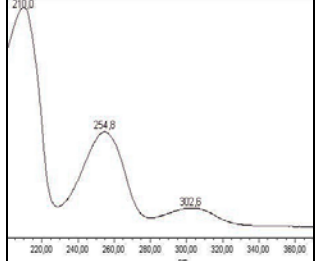
Composé t_R (min) - λ_{MAX} (nm)	Chromatogramme	Spectre UV associé
acide palustrique (41,8min – 263nm)		
acide néoabiétique (43,7min – 248nm)		
acide abiétique (43,1min – 239nm)		
acide déhydroabiétique (25,2min – 211-625nm)		
acide 7-oxodéhydro- abiétique (22,8min – 210-255-303nm)		

Tableau 10 : analyse par CLHP des abiétanes caractéristiques.

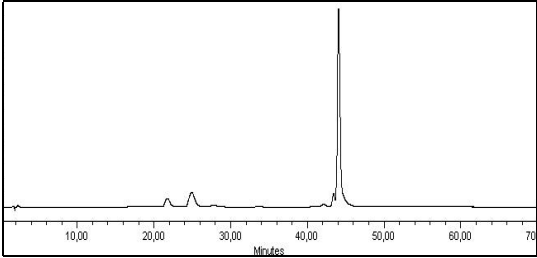
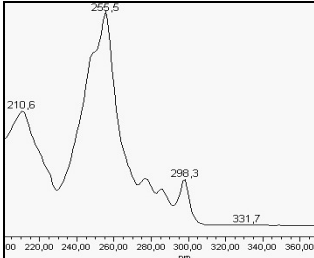
Composé t_R (min) - λ_{MAX} (nm)	Chromatogramme	Spectre UV associé
Rétène (43,8min – 211-255-298nm)		

Tableau 11 : analyse par CLHP du rétène.

❖ En fluorimétrie, seul l'acide déhydroabiétique donne pour l'instant des résultats exploitables. Nous obtenons un très beau chromatogramme dans les conditions suivantes : $\lambda_{EX}=271\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=576\text{nm}$ (fig. 66).

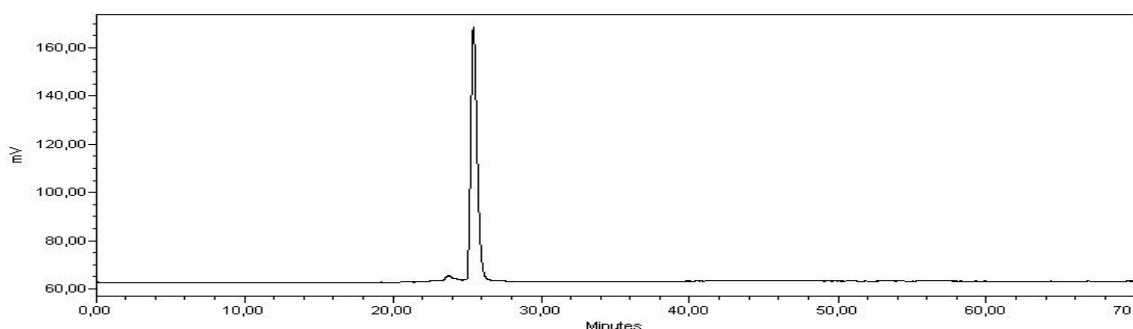


Figure 66 : chromatogramme fluorimétrique de l'acide déhydroabiétique ($\lambda_{EX}=271\text{nm}$, $\lambda_{EM}=576\text{nm}$).

II-a-2 les molécules au squelette du pimarane

Comme dans le cas des abiétanes, les composés identifiés sont exclusivement des acides : acide pimarique, acide isopimarique, acide Δ^8 -isopimarique et acide sandaracopimarique.

❖ Spectrométrie UV classique

- ces acides ne présentent pas de conjugaison ($\lambda_{Max}<220\text{nm}$)
- les deux doubles liaisons éthyléniques isolées conduisent à une forte absorption vers 170nm (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) non exploitable dans nos conditions d'analyse [122].

molécule	λ_{Max} (nm)
acide pimarique	216,0 - 252,2
acide isopimarique	217,0
acide sandaracopimarique	219,9

Tableau 12 : analyse par spectrométrie UV des pimaranes caractéristiques.

❖ **CLHP avec double détection**

- les trois acides étudiés présentent quasiment la même polarité, ils sont donc élués pratiquement en même temps (entre 42 et 43min), ce qui rend leur identification délicate ; en effet, des différences notables de λ_{MAX} sont observées pour ces trois acides entre l'UV classique et la détection PDA, sans pouvoir expliquer le phénomène.

Composé t_R (min) - λ_{MAX} (nm)	Chromatogramme	Spectre UV associé
acide pimarique (42,4min – 204-251nm))		
acide isopimarique (42,7min – 203nm))		
acide sandaracopimarique (42,8min – 211nm))		

Tableau 13 : analyse par CLHP des pimaranes caractéristiques.

❖ En fluorimétrie, seul l'acide pimarique donne une réponse positive pour des longueurs d'onde correspondant à la théorie : (λ_{EX} =215nm, λ_{EM} =340nm) et (λ_{EX} =250nm, λ_{EM} =360nm).

Avec d'autres couples (λ_{EX} , λ_{EM}) :

♦ soit les trois acides donnent une réponse positive :

λ_{EX} =290nm et λ_{EM} =360nm : les chromatogrammes des trois acides sont identiques (seule l'intensité varie) (fig. 67)

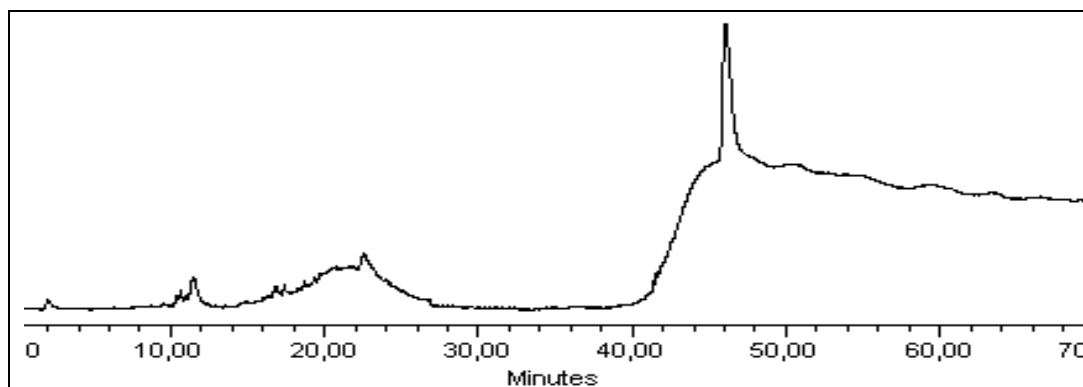


Figure 67 : chromatogramme fluorimétrique de l'acide pimarique à ($\lambda_{EX}=290nm$, $\lambda_{EM}=360nm$).

♦ soit un seul acide répond :

$\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=310nm$: seul l'acide sandaracopimarique fluoresce (fig. 68)

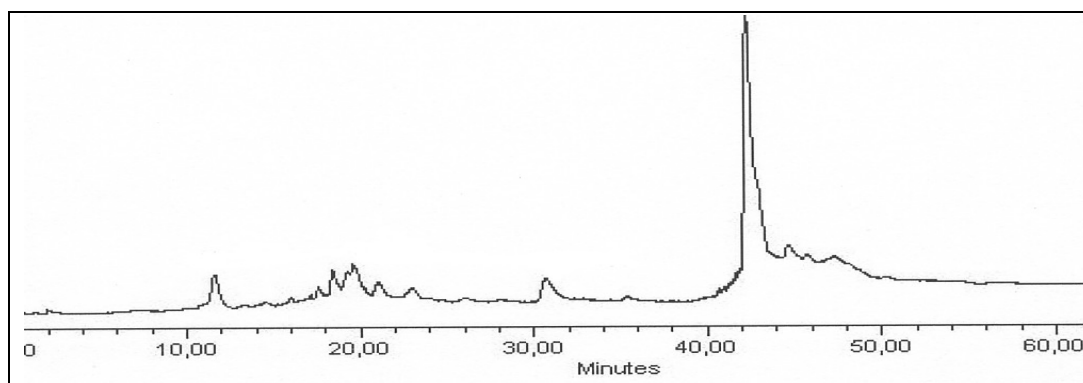


Figure 68 : chromatogramme fluorimétrique de l'acide sandaracopimarique à ($\lambda_{EX}=280nm$, $\lambda_{EM}=310nm$).

Remarques

- Il est étonnant de constater que ces acides émettent une fluorescence en étant excités par une longueur d'onde à laquelle ils n'absorbent pas d'après la spectrométrie UV. Mais ces différents couples ont été définis lors des nombreux essais préalables effectués en fluorimétrie classique et ils sont confirmés par la détection couplée à la CLHP.
- Dans de telles conditions d'excitation et d'émission, les acides dérivant de l'abiétane ne fluorescent pas et de même, dans les conditions définies pour l'acide déhydroabiétique, ces acides dérivant du pimarane ne fluorescent pas.
- Le couple ($\lambda_{EX}=280nm$, $\lambda_{EM}=310nm$) est considéré comme caractéristique de l'acide sandaracopimarique et donc de la résine sandaraque.

II-a-3 les molécules au squelette du labdane

Nous n'avons pas réalisé d'analyse de ces composés car nous n'avons pas pu nous procurer de standards d'extrasyntèse (extraits de produits naturels).

II-a-4 les molécules triterpéniques

Comme dans le cas des labdanes, pratiquement aucune analyse de standard n'a été réalisée par manque d'échantillon sur le marché scientifique. Il aurait été pourtant très intéressant de pouvoir étudier l'acide moronique, marqueur essentiel de la mastic [94].

Grâce aux analyses faites sur les résines fraîches, nous sommes à même d'identifier la mastic et la dammar grâce aux marqueurs que nous avons déterminés (sans pouvoir proposer une structure correspondant aux différents pics).

Seuls les acides oléanolique et ursolique ont été analysés par CLHP (protocole 3) mais les résultats ne sont pas satisfaisants (pic très difficile à repérer sur les chromatogrammes).

❖ La détection fluorimétrique à des longueurs d'onde qui s'écartent de la théorie ($\lambda_{EX}=300\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=360\text{nm}$) apporte elle une perspective d'étude encourageante : nos standards fluorescent à concentration égale (de façon plus intense dans le cas de l'acide oléanolique - fig. 69).

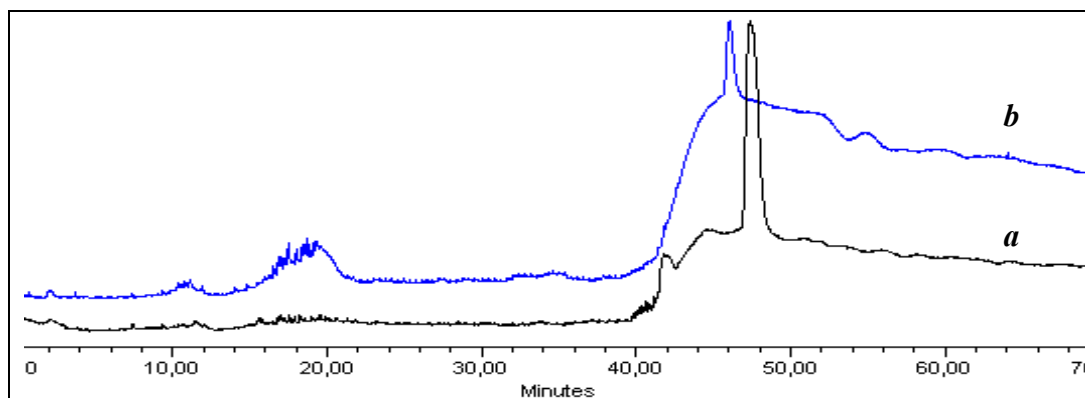


Figure 69 : comparaison des chromatogrammes de l'acide oléanolique (a) et de l'acide ursolique (b) à $\lambda_{EX}=300\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=360\text{nm}$.

II-a-5 tableau récapitulatif

Parmi les diverse classes de matières organiques employées dans la création d'objets d'art ou archéologiques, se trouvent les résines naturelles qui ont encore la réputation d'être difficiles

à identifier. Elles possèdent des compositions complexes relativement peu connues dans le détail et qui varient selon leurs origines botanique et géographique et selon la récolte, de plus ces composés évoluent considérablement au cours du temps (dégradation thermique, oxydation, polymérisation...).

Nous avons sélectionné et étudié plusieurs composés afin d'être à même d'identifier les vernis picturaux. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

composé	UV classique	CLHP		Fluorimétrie
	λ_{MAX} (nm)	t_R (min)	λ (nm)	$\lambda_{EX}, \lambda_{EM}$
ac. palustrique	265,0	41,8	262,6	(204,290)
ac. néoabiétique	249,8	43,7	248,4	
ac. abiétique	240,0	43,1	238,9	(271,576)
ac. déhydroabiétique	224,4-267,2-275,2	25,2	211,0-264,8	(220,290) (271,576)
ac. 7-oxodéhydroabiétique	217,4-253,6-302,0	22,8	210,0-254,8-302,6	
rétène	214,6-257,8-278,4-299,6	43,8	210,6-255,5-298,3	(250,400)
ac. pimarique	216,0-252,2	42,4	204,0-250,6	(290,360)
ac. isopimarique	217,0	42,7	204,7	(290,360)
ac. sandaracopimarique	219,9	42,8	210,6	(280,310) (290,360)
ac. oléanolique	211	48,5	202,4	(300,360)
ac. ursolique	210	-	-	(300,360)

Tableau 14 : récapitulatif des résultats d'analyse de quelques acides terpéniques.

Remarques

Nous avons confirmé nos résultats sur le temps de rétention de l'acide déhydroabiétique en effectuant des analyses complémentaires notamment par réfractométrie (couplée à la CLHP en mode isocratique). Il n'y a qu'un composé dans notre standard qui fluoresce dans les conditions précitées.

Autre interrogation qui fut soulevée, le problème des domaines d'élution bien distincts entre les diterpènes et les triterpènes : les composés triterpéniques sortent bien quelques minutes après les composés diterpéniques (conséquence d'une hydrophobicité différente) et non pas après des dizaines de minutes (même après deux heures d'analyse, aucun pic n'apparaît sur le chromatogramme).

II - b les résines diterpéniques

II-b-1 la colophane

La fraction terpénique de la colophane est principalement constituée de pimaranes et d'abiétanes, le composé majoritaire étant l'acide abiétique dans une résine fraîche d'après la littérature.

♦ Nous avons bien identifié l'acide abiétique (42,5min) dans notre échantillon de colophane (fig. 70), mais le pic principal correspond à l'acide déhydroabiétique (24min) avec des traces de l'acide 7-oxodéhydroabiétique (22min).

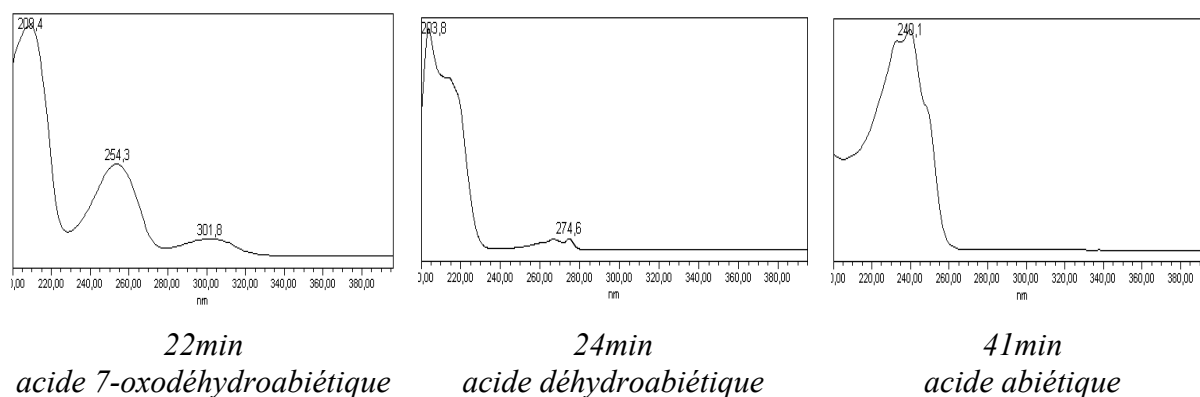


Figure 70 : spectres UV associés aux pics principaux du chromatogramme de la colophane.

♦ Etant donné la présence de l'acide déhydroabiétique, les conditions fluorimétriques ont été fixées à $\lambda_{EX}=271\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=576\text{nm}$.

Nous observons un pic intense à 30min mais il ne correspond pas à l'acide déhydroabiétique dont le temps de rétention est 24min dans les mêmes conditions fluorimétriques. Nous supposons qu'il s'agit d'un dérivé de l'acide déhydroabiétique (un isomère) présentant le même spectre UV.

Ou peut-être est-ce l'acide déhydroabiétique (le temps de rétention serait plus compatible avec la théorie) et le composé élué à 24min un de ses isomères. Dans ce cas-là l'authenticité du standard est remise en doute.

II-b-2 la térébenthine de Venise

La térébenthine de Venise est elle aussi constituée d'abiétanes et de pimaranes.

♦ L'acide abiétique est bien ici le pic principal à 43min comme le montre le chromatogramme à 240nm (fig. 71). Par contre, l'acide 7-oxodéhydroabiétique est absent (l'échantillon semble plus frais), de même que l'acide déhydroabiétique alors que son "composé dérivé" est observé à 29min (même remarque que précédemment).

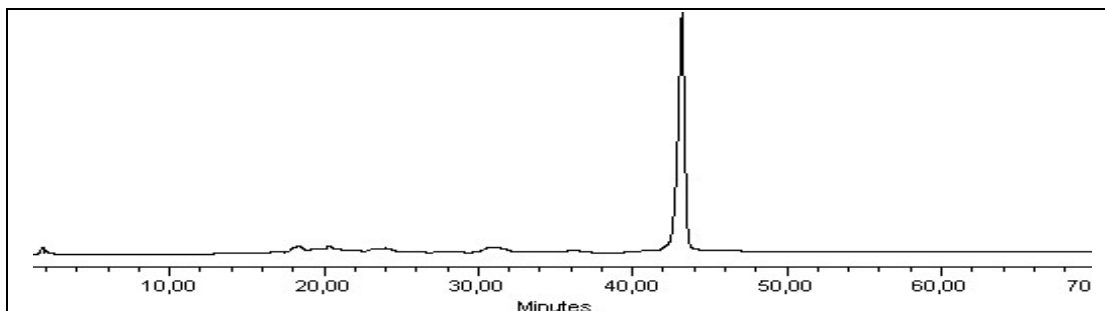


Figure 71 : chromatogramme de la térébenthine de Venise à 240nm.

♦ En fluorimétrie, on détecte aussi ce composé dérivé aux alentours de 30min (fig. 72), dans les conditions d'excitation et d'émission caractéristiques de l'acide déhydroabiétique.

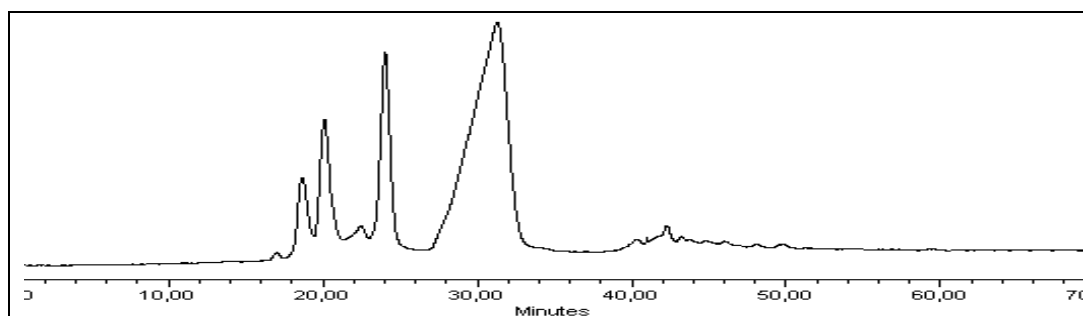


Figure 72 : chromatogramme de fluorimétrie de la térébenthine de Venise avec $\lambda_{EX}=271\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=573\text{nm}$.

D'autres composés non identifiés sont également présents dans cette résine.

II-b-3 la sandaraque

La sandaraque se différencie des deux précédentes résines car elle contient exclusivement des pimaranes ; il n'y a ni abiétanes ni labdanes dans cette résine de *Cupressacées*.

D'après la littérature, le composé dit majoritaire dans cette résine est l'acide sandaracopimarique ($t_R=43\text{min}$ et $\lambda_{Max}=211\text{nm}$) or nous l'observons très difficilement dans nos standards de résines.

♦ Nous avons retenu quatre pics caractéristiques de cette résine dont le principal d'après le chromatogramme se situe à 25min (fig. 73) et présente un spectre UV très particulier ((peut-être s'agit-il d'un dérivé oxo d'un acide pimariadiène, fig. 74).

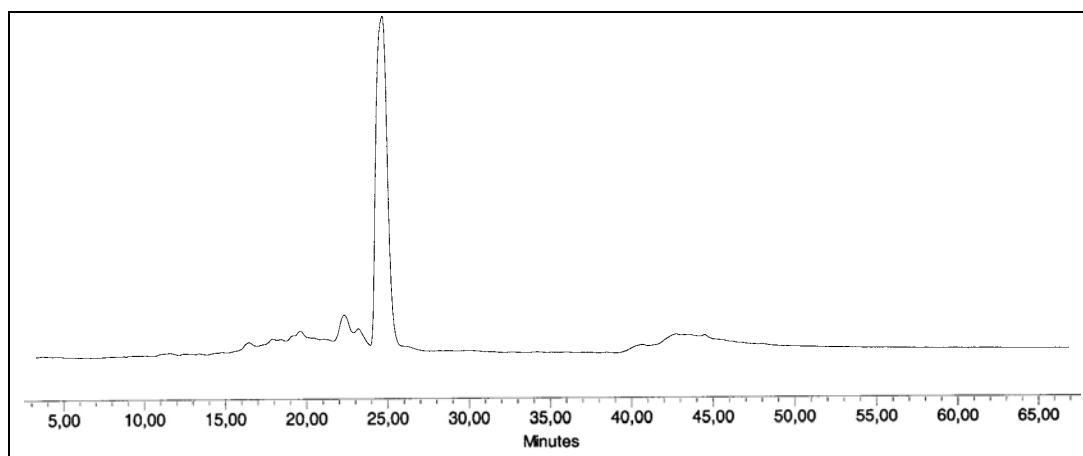


Figure 73 : chromatogramme à 280nm de la sandaraque.

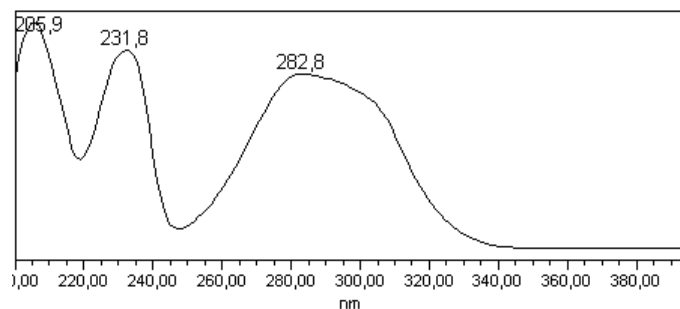
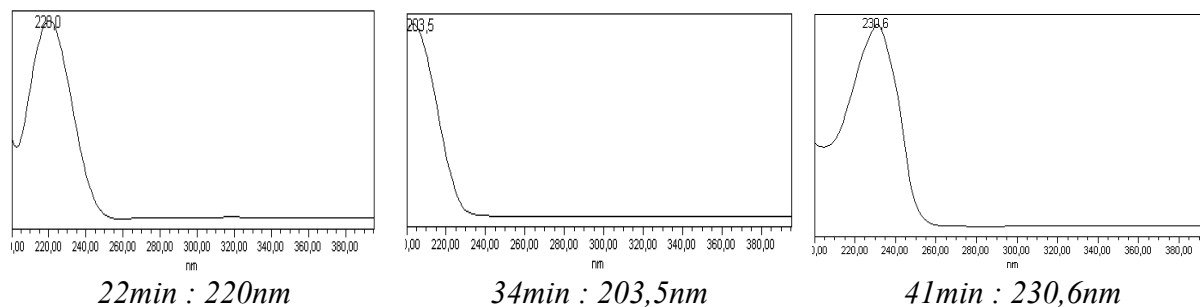


Figure 74 : spectre UV du composé majoritaire dont $t_R=25\text{min}$.



22min : 220nm

34min : 203,5nm

41min : 230,6nm

Figure 75 : spectres UV des composés caractéristiques de la sandaraque.

Remarques

- ♦ Le composé élué à 34min ne peut pas être identifier à "l'isomère" de l'acide déhydroabiétique pour deux raisons: la première est que les deux spectres UV ne se superposent pas (allure différente) et la deuxième est qu'il n'y pas d'abiétanes dans la sandaraque.
- ♦ Le composé dont λ_{Max} est 230,6nm présente lui aussi un pic important sur le chromatogramme enregistré à cette longueur d'onde.

II-b-4 les copals

Les copals issus de Conifères se composent de pimaranes et de labdanes (principalement les dérivés de l'acide communique et l'acide sandaracopimarique) alors que les copals de Légumineuses sont exclusivement composés de labdanes (dérivés de l'acide ozique). Le copal de Nouvelle-Zélande offre aussi la particularité d'être constitué de l'acide abiétique [87, 94]. Quatre espèces ont été étudiées, dont trois seulement ont donné des résultats interprétables.

❖ Copal d'Indonésie

- pics principaux : 33min (221nm) et 42min (232nm) (fig.76)
- auxquels s'ajoutent des composés communs avec le copal du Mexique (fig.77)

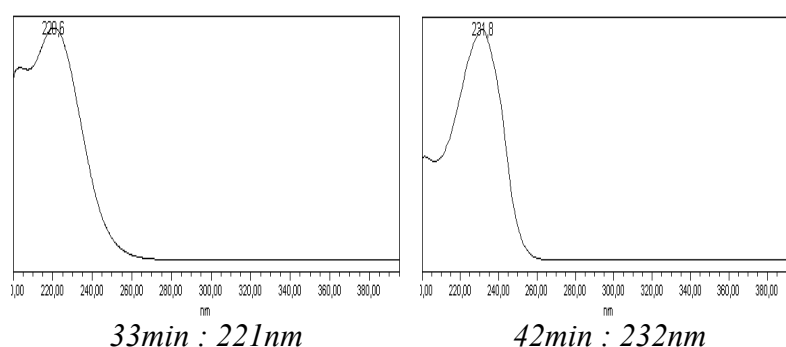


Figure 76 : spectres UV des composés majoritaires du copal d'Indonésie.

❖ Copal du Mexique

- pic principal : 42min (231nm) identique au composé présent dans le copal d'Indonésie (fig.76)
- autres composés : 22min (215nm), 25min (218nm) et 32min (221nm)

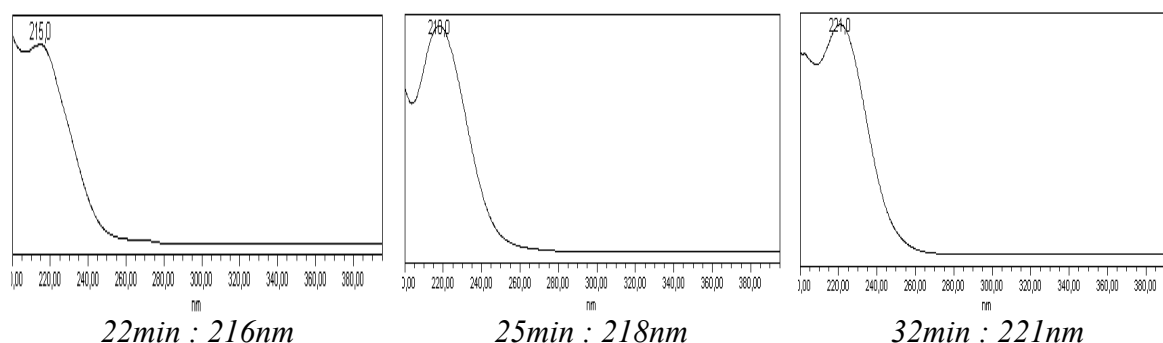


Figure 77 : composés présents dans le copal du Mexique (les deux premiers sont communs au copal d'Indonésie).

❖ Copal kauri

Cet échantillon de copal semble relativement dégradé car l'acide 7-oxodéhydroabiétique est présent et il n'y a aucune trace des acides abiétique et déhydroabiétique (l'une des

caractéristiques essentielle de ce copal par rapport aux autres est la présence d'acide abiétique dans sa composition, et donc de ses produits de dégradation) ; de plus, les principaux composés élués ont le même spectre UV (fig. 78).

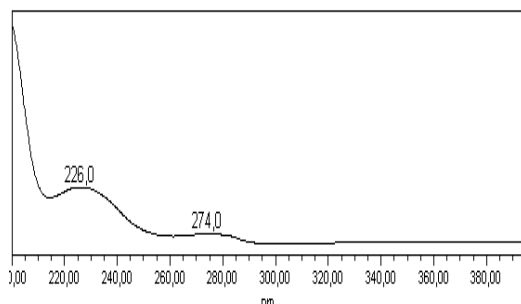


Figure 78 : spectres UV des composés à 24 et 44min présents dans le copal kauri.

Remarques

- ♦ Deux copals ont en commun le même composé : 42min (231nm).
- ♦ Le copal kauri et le copal d'Indonésie présentent un même chromatogramme de fluorimétrie dans les conditions suivantes : $\lambda_{EX} = 280nm$ et $\lambda_{EM} = 330nm$ (fig. 79). Le composé fluorescent à 19min possède un spectre UV dont le λ_{Max} est 238nm (fig. 80) ; il est absent dans le copal du Mexique.

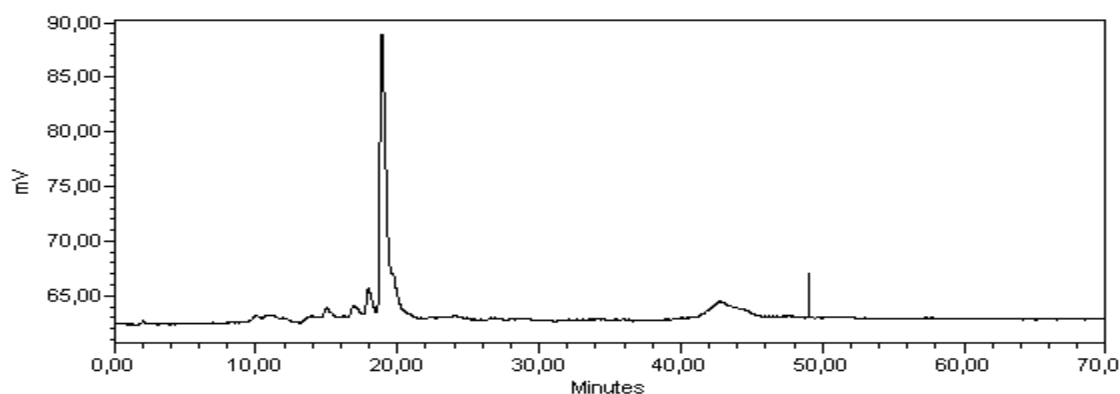


Figure 79 : chromatogramme de fluorescence du copal d'Indonésie avec ($\lambda_{EX}=280nm$, $\lambda_{EM}=330nm$).

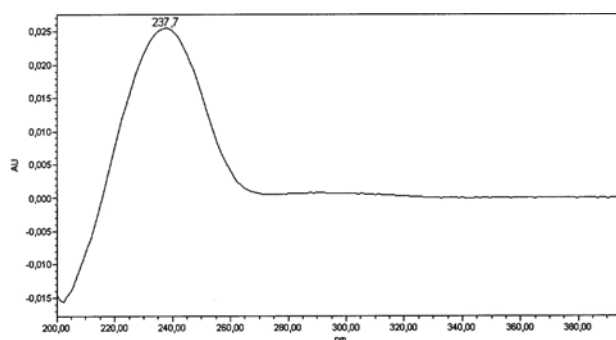


Figure 80 : spectre UV du composé qui fluoresce à 19min dans le copal kauri et le copal d'Indonésie.

II - c les résines triterpéniques

Nous savons d'après la littérature que la dammar et la mastic ont de nombreux composés en commun, il est donc très difficile de les distinguer l'une de l'autre. La CLHP nous permet de mettre en évidence certaines de leurs spécificités.

II-c-1 la mastic

- ♦ Deux composés nous permettent de caractériser la mastic :
 - un pic principal à 45min et dont λ_{Max} est 214nm et,
 - un composé élué juste après, à 47min, dont λ_{Max} est 216nm.

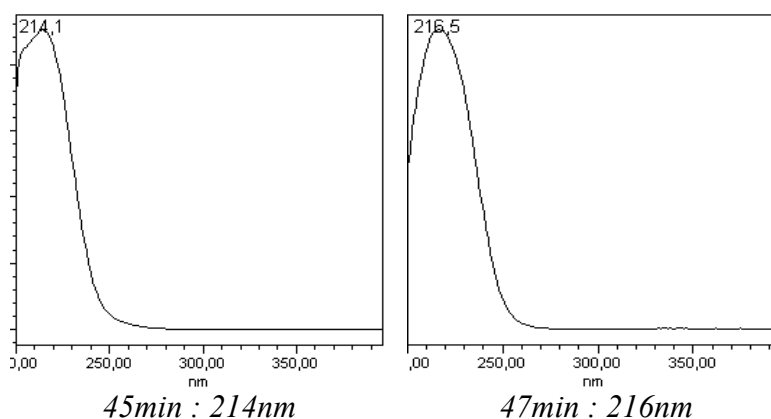


Figure 81 : spectres UV de deux composés caractéristiques de la mastic.

D'après la littérature ils semblent correspondre aux acides masticadiénonique et isomasticadiénonique ou aux esters correspondants [145].

- ♦ Le chromatogramme fluorimétrique de la mastic permet de la distinguer des autres résines, en particulier de la dammar :

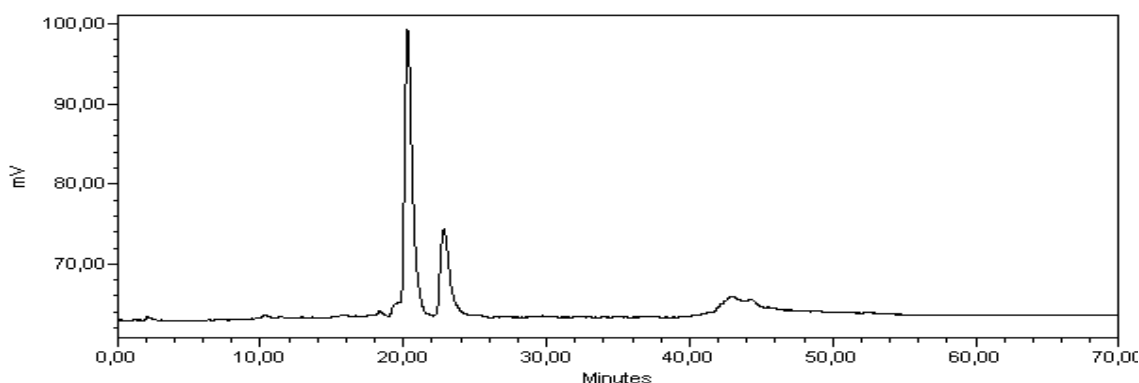


Figure 82 : chromatogramme de fluorimétrie de la mastic ($\lambda_{\text{EX}}=300\text{nm}$, $\lambda_{\text{EM}}=360\text{nm}$).

Remarque : les composés qui fluorescent dans ces conditions d'excitation et d'émission sont élués "rapidement" par rapport aux informations acquises sur les molécules triterpéniques (domaine d'élution après 40min). S'agit-il donc bien de dérivés spécifiques à la mastic ?

II-c-2 la dammar

♦ Très proche en composition chimique de la mastic, elle présente un chromatogramme particulier qui ne ressemble pas à celui de la mastic (fig. 83).

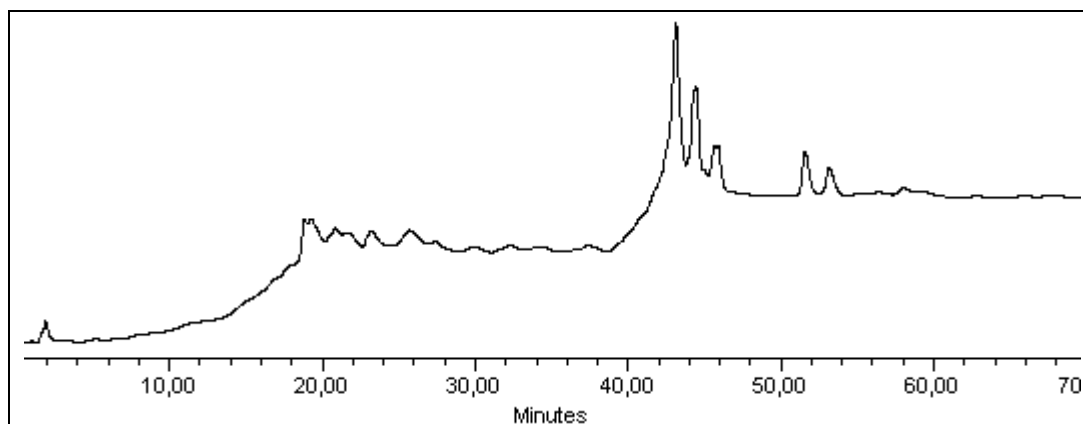


Figure 83 : chromatogramme à 205nm de la dammar.

Il fut très difficile d'isoler les pics qui pourtant semblent bien résolus, car λ_{Max} est très proche du *cut-off* du méthanol (205nm).

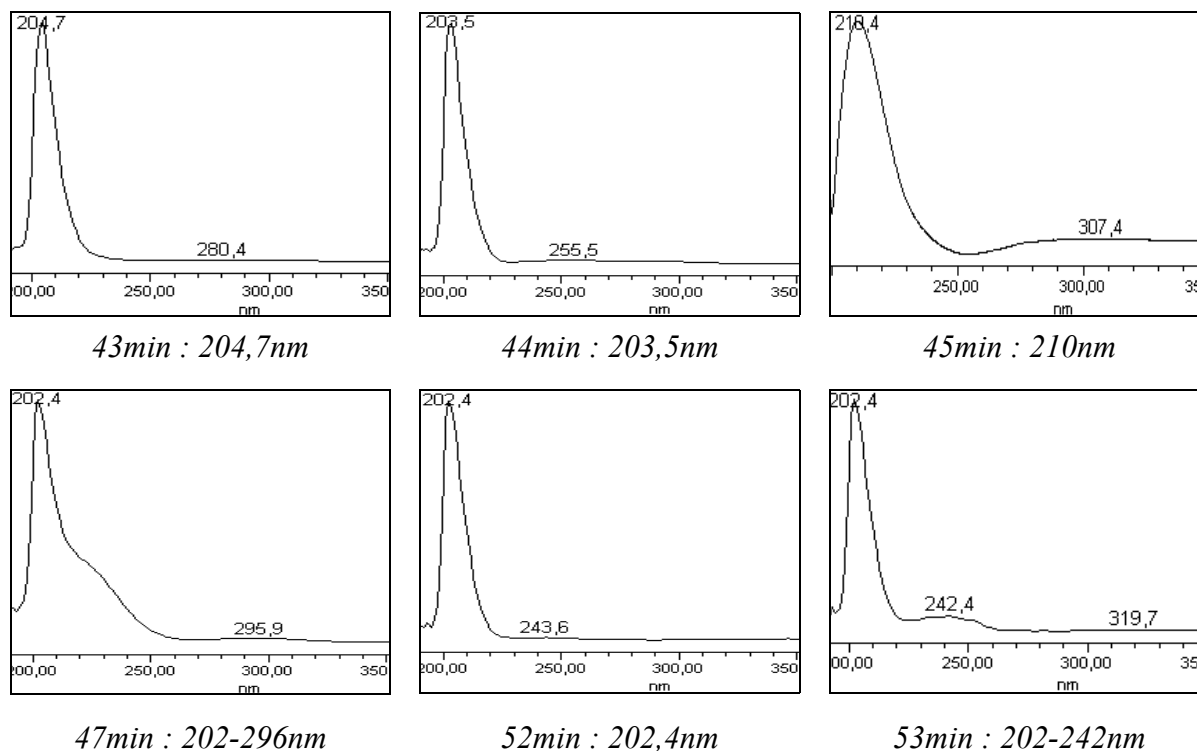


Figure 84 : spectres UV des composés présents dans la dammar.

♦ La dammar ne présente aucun composé qui fluoresce dans les conditions fixées pour la mastic. C'est donc la fluorimétrie qui va nous permettre de les différencier.

Remarque

Dans ces deux résines, un composé possédant même spectre UV ($\lambda_{\text{Max}} = 210\text{nm}$) et des temps de rétention très proches (44min pour la mastic et à 45min pour la dammar) a été mis en évidence.

II - d résine non exclusivement terpénique : la gomme-laque

Cette résine ne présente pas la même composition chimique que les autres résines citées jusqu'à présent. Rappelons que cette résine n'est pas exsudée naturellement par un arbre mais qu'elle provient d'un insecte de la famille des cochenilles. Ces sécrétions animales contiennent une fraction résinique importante (70 à 80%) mélangée à une matière colorée et une substance qualifiée de cire par J. MILLS et R. WHITE [94].

En solubilisant l'échantillon de gomme laque dans du méthanol, comme nous procédons pour tous les échantillons, nous avons analysé cette fraction résinique et les résultats sont les suivants :

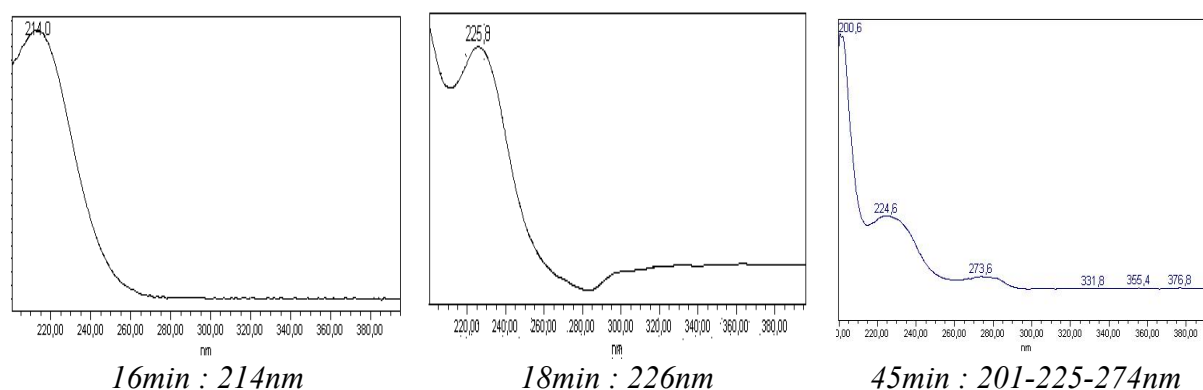


Figure 85 : spectres UV des composés présents dans la fraction résineuse de la gomme-laque.

Le dernier composé mis en évidence est à considérer avec circonspection car il semble être présent dans divers échantillons de résines et donc n'est pas caractéristique d'une résine en particulier (impureté).

C - stabilité à la lumière de quelques résines

Nos études jusqu'à présent se sont portées sur des résines fraîches, or ces matières ne sont pas employées telles quelles pour faire un vernis. Elles sont chauffées par l'artiste, mélangées à d'autres résines ou d'autres produits comme de l'huile ou de la cire, et donc elles n'ont plus la même composition chimique qu'au départ.

A ces phénomènes de dégradation principalement thermique s'ajoutent ceux du vieillissement naturel : réactions chimiques liées à la lumière et à l'humidité ambiante (conséquences des conditions de conservation plus ou moins contrôlées), tout cela contribue à faire évoluer la composition chimique des résines.

Nous avons cherché à savoir quel était le degré de fiabilité de nos références fraîches vis-à-vis des vernis anciens. Ceci revient à repérer quels sont les marqueurs conservés, quels sont ceux qui ne le sont pas et si de nouveaux marqueurs de dégradation apparaissent.

Pour mener à bien cette étude, nous avons préparé, d'après les textes anciens à notre disposition, des plaquettes de vernis qui ont été ensuite exposées à la lumière (humidité constante) dans une chambre de vieillissement artificiel d'ordinaire employée pour contrôler le vieillissement des colorants textiles. Ce vieillissement a pu être réalisé dans les locaux du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) sous la conduite de W. NOWIK, ingénieur d'études.

Nous avons profité de cette étude pour voir s'il était possible d'apprécier les phénomènes de jaunissement et d'opacification liés au vieillissement des résines grâce à la colorimétrie. Le LRMH a mis à notre disposition un spectrocolorimètre afin que nous puissions quantifier les variations subvenues aussi minimales soient-elles.

Plusieurs espaces colorimétriques acceptés par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) sont à disposition des chercheurs et des industriels travaillant dans le domaine de la couleur ; nous nous limiterons au système CIELAB défini en 1976 et aux calculs d'écart qu'il permet.

I - préparation de plaquettes à partir de recettes anciennes

I - a recettes anciennes : choix des résines

Nous avons sélectionné plusieurs traités anciens mentionnant des recettes de vernis, antérieurs ou de la même époque que les icônes d'où ont été prélevés nos échantillons (époque post-byzantine). Les ouvrages consultés sont les suivants :

- ♦ *Pictoria, sculptoria et quae subalternarum artium* (1620), manuscrit écrit par Turquet de Mayerne et présenté par M. FAIDUTTI et C. VERSINI [137]
- ♦ *Qui contient les secrets des vernis* (1721) [112]
- ♦ *Hermeneia* de Denys de Fournà (XVIII^e s.), ou plus exactement les deux traductions de M. DIDRON et P. HETHERINGTON [44, 66],
- ♦ *L'art du peintre, doreur et vernisseur* de M. WATIN (1823) [149],
- ♦ *De la peinture à l'huile* de J.F.L. MERIMEE (1830) [92].

Certaines recettes nous sont apparues comme ponctuelles dans le sens où un seul auteur en fait mention, d'autres sont pour un usage bien particulier ou une couleur spécifique. Nous avons alors choisi d'étudier le vieillissement des vernis le plus fréquemment cités.

Le but étant de repérer les composés stables et les composés qui disparaissent ou apparaissent et sachant que plusieurs facteurs entrent en jeu dans la réalisation d'un vernis (dégradation thermique, mélange...), il nous a semblé plus logique de finalement ne réaliser qu'une série de plaquettes avec une résine par plaquette, plus celle de l'huile de lin qui traditionnellement entre dans la composition des vernis d'icônes.

D'autres séries pourront par la suite être envisagées, ce travail ici n'étant qu'une première étape.

Nous avons ainsi sélectionné six résines : la colophane (citée notamment par Denys de Fournà), la térébenthine de Venise (résine dite comme donnant des vernis de haute qualité), la sandaraque (mentionnée dans de nombreuses recettes de vernis anciens), la mastic (qui apparaît dans les traités vers le XVI^e siècle), la dammar (très utilisée après le XIX^e, il se peut qu'elle ait été connue des artistes avant ce siècle) et la gomme laque. Le choix de la gomme laque préférentiellement à celui des copals s'est imposé car au moins deux échantillons déjà étudiés présentaient un spectre IR très proche de celui de la gomme laque.

I - b préparation : réalisation de plaquettes

Pour une meilleure manipulation et pour des questions de commodité (présentation verticale sur des reposeirs dans la chambre à vieillissement), les échantillons ont été réalisés sur des plaquettes en verre d'environ 7,5cm de longueur sur 2,5cm de largeur, selon "notre recette" suivante :

- *broyez finement la résine dans un mortier d'agate,*
- *mettez la poudre dans un récipient en verre et faites chauffer au bain-marie (ajoutez très peu de méthanol pour délayer),*
- *une fois la résine fondue, étalez-la sur une lame de verre à l'aide d'un pinceau propre.*

Faites de même pour l'huile de lin "stand oil" (exception faite de l'alcool).

Nous avons voulu préparer un vernis de type *olifa* (vernis gras) en suivant le même protocole que pour la réalisation des lames de résines. Or ces résines, même finement broyées, forment lorsqu'on les mélange des agrégats totalement impropres à la conception d'un vernis. Une des explications en est sans doute une température et un temps de chauffe insuffisants (dans les textes, les vernis sont préparés sur un feu ardent et cuisent pendant plusieurs heures).

I - c expérimentation : chambre de vieillissement

L'appareil d'essais de résistance des matériaux à la lumière est un XENOTEST[®] 150S conçu par la société Heraeus[152]. L'avantage (ou l'inconvénient selon l'étude) du XENOTEST est qu'il ne permet pas de variations d'humidité.

Les échantillons sont placés à l'intérieur d'une chambre sur des porte-échantillons verticaux (fig. 86) où ils subissent une exposition continue ou alternée. Ils sont éclairés (un tour sur deux) par une lampe xénon dont la répartition spectrale est déterminée par des filtres IR et par un cylindre extérieur en verre spécial (limitation du spectre dans la gamme UV à 310nm). La lumière perçue est proche du spectre solaire recueilli derrière une vitre ; ces normes modélisent des conditions d'éclairage observées dans un musée (l'humidité conseillées dans les musées étant de 60% environ).

Dans l'enceinte, la température et le taux d'humidité sont contrôlés ; dans notre étude ces deux paramètres sont maintenus constants à $22 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ et $45 \pm 0,5\%$ d'humidité pour ne considérer que l'impact de la lumière sur les résines.

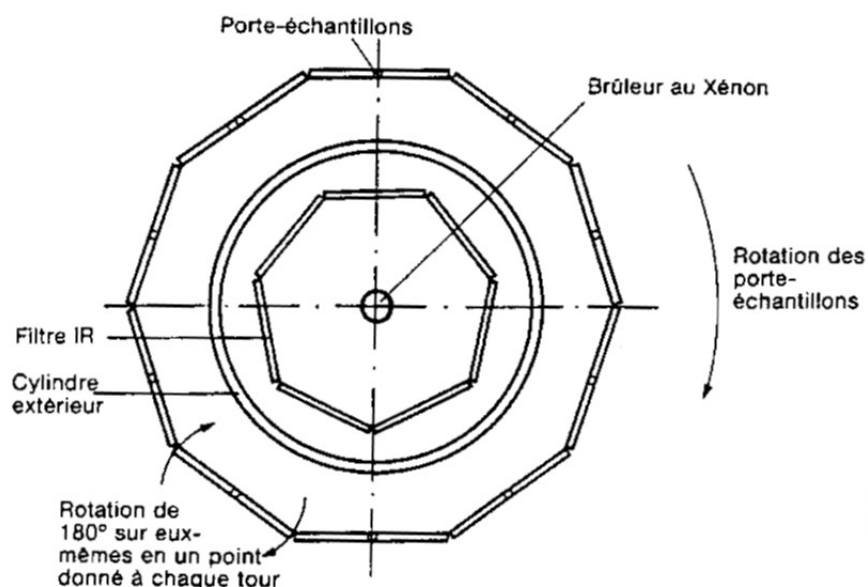


Figure 86 : disposition des porte-échantillons dans l'enceinte d'essais vue de dessus.

Nos sept plaquettes ont été confiées à W. NOWIK qui réalisa une première série de mesure par spectrorimétrie après 50h d'exposition dans la chambre de vieillissement. Trois autres séries de mesure ont été réalisées à intervalle régulier (100h).

En parallèle avec ces mesures, des microprélèvements nous ont été envoyés à chaque étape afin de suivre par infrarouge et par chromatographie l'évolution du vieillissement artificiel des résines.

II - étude de l'évolution chromatique des résines en cour de vieillissement : résultats et interprétation

L'objectif de la colorimétrie est une quantification des paramètres visuels responsables de la couleur. Elle permet de qualifier d'une manière scientifique et rigoureuse le stimulus lumineux perçu par l'œil en mesurant l'ensemble des radiations électromagnétiques visibles dont la distribution en longueurs d'onde est propre à une couleur.

Plusieurs systèmes de mesure sont proposés et tous sont fondés sur le caractère trivariant de la perception humaine de la couleur (toute couleur peut être traduite par un point dans un espace à trois dimensions). Ces systèmes très mathématiques sont en constante évolution pour coller au mieux à la réalité. La nécessité de discriminer des couleurs très proches, par exemple pour suivre un cahier des charges industriel, peut pousser à comparer leur représentation dans les divers espaces colorimétriques disponibles [40, 46, 51, 125, 131, @3].

Le paragraphe décrivant la quantification de la couleur et les différents modes représentatifs possibles a été porté en annexe dans la partie expérimentale.

Le principe de mesure du spectrocolorimètre portable CM-2002 de Minolta repose sur l'enregistrement simultané de la lumière réfléchie par l'échantillon et de la lumière provenant de la source qui éclaire l'échantillon. Les données après traitement sont mémorisées et visualisables sur un écran à cristaux liquides selon le mode de calcul sélectionné.

Au chercheur ensuite de calculer les écarts dit de tolérance pour pouvoir interpréter les changements survenu lors du vieillissement artificiel. Gardons cependant à l'esprit le fait que ces résultats sont le reflet de variations infimes souvent non perceptibles pour l'œil humain.

Lorsque nous parlons de jaunissement des résines ou des vernis, cela signifie que la dominante jaune prend peu à peu de l'importance mais en aucun cas que toutes les résines ont la même teinte.

En règle générale, l'écart de couleur devient significatif après seulement 150 heures d'exposition dans la chambre de vieillissement. Cet écart est très marqué dans le cas de la térébenthine de Venise, de la sandaraque et de la dammar, il l'est moins dans le cas de la colophane, de la mastic et de la gomme-laque.

Dans cette étude, ce ne sont pas les écarts de couleur dans leur ensemble qui nous intéressent mais les écarts de teinte et de clarté pris séparément qui peuvent nous fournir des renseignements intéressants concernant le jaunissement ou l'opacification des résines responsables de ces mêmes phénomènes dans les vernis.

II - a écarts de teinte ΔH^*

En se plaçant dans l'espace de chromaticité a^*b^* (fig. 87) nous pouvons voir que les écarts de teinte ΔH^* sont tels que les mesures se rapprochent de l'axe $+b^*$ ce qui signifie que les résines ont tendance à jaunir lorsqu'elles sont exposées à la lumière (phénomène très connu mais jamais quantifié).

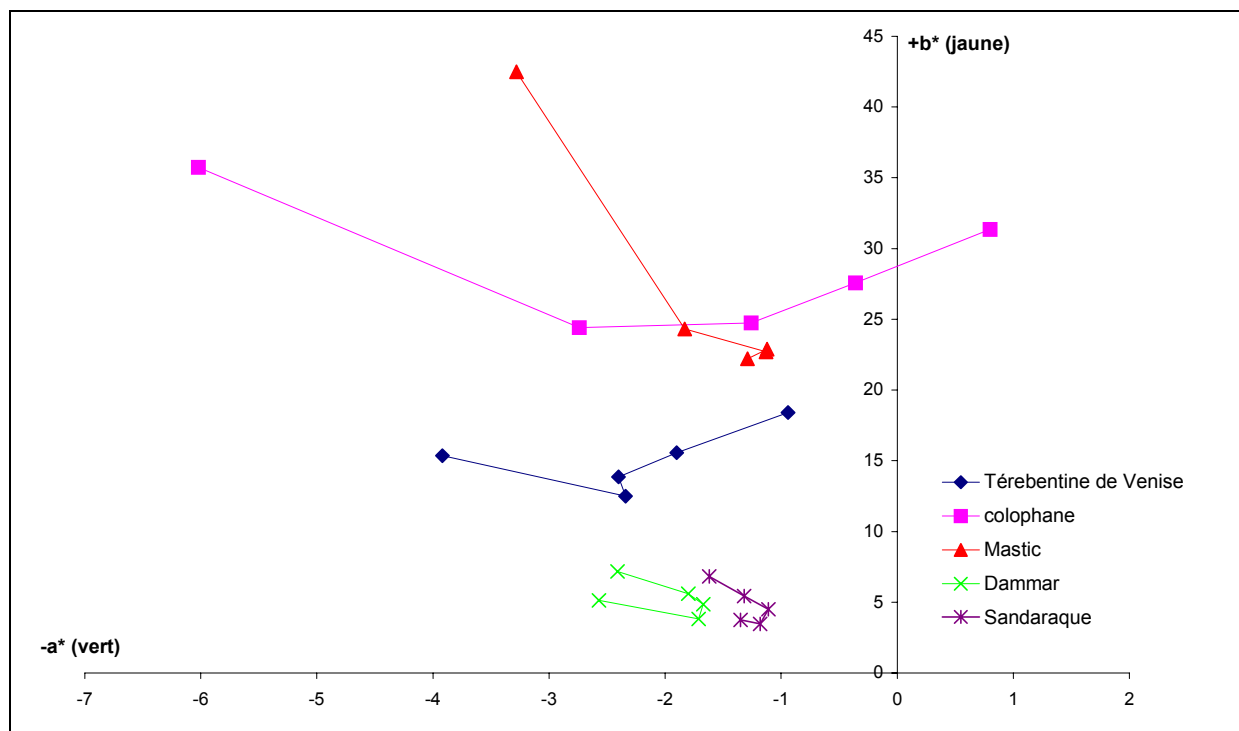


Figure 87 : représentation des mesures colorimétriques dans l'espace de chromaticité a^*b^* .

Résultats

- ♦ la térébenthine de Venise et la colophane : les points représentatifs des mesures faites tendent à se rapprocher de l'axe vertical et les valeurs de b^* augmentent.
- ♦ la sandaraque : les mesures montrent que b^* augmente alors que a^* est relativement constant (augmente puis diminue)
- ♦ la mastic : après 50h d'exposition à la lumière, on observe "une chute" vers l'axe des jaunes et vers l'axe des verts, a^* et b^* sont relativement constants dans la zone des jaunes et verts
- ♦ la dammar : elle semble verdir aux premières expositions à la lumière puis la tendance s'inverse (à partir de 250h)
- ♦ la gomme-laque : elle est naturellement colorée vers les rouges bruns et d'après le graphe suivant (fig. 88) il semblerait que sa teinte ne varie pas beaucoup mais que son niveau de coloration s'intensifie (saturation).

Des réactions de photo-oxydation sont sans doute à l'origine de cette instabilité vis-à-vis de la lumière, qui est très marquée dans le cas de la colophane et de la térébenthine de Venise.

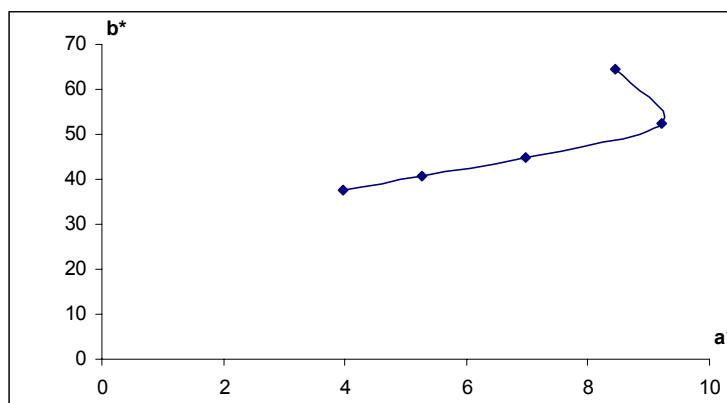


Figure 88: cercle chromatique a^*b^* : mesures de la gomme-laque.

La teinte de la dammar et celle de la sandaraque semblent relativement stables vis-à-vis de la lumière contrairement à la colophane qui présente un écart assez important. Cette forte tendance de la colophane à jaunir est une des raisons qui poussa les artistes à l'abandonner dans la fabrication de vernis picturaux au profit de la dammar largement utilisée aujourd'hui notamment par les conservateurs-restaurateurs.

L'huile de lin a un comportement identique (les mesures se rapprochent de l'axe $+b^*$). Le jaunissement de l'huile est partiellement connu aujourd'hui, notamment par les travaux de recherche menés à Clermont-Ferrand [81]; il serait dû aux divers phénomènes d'oxydation engendrés surtout par la lumière, et aux réactions de condensation entre les chaînes d'acides gras présents.

II - b écarts de clarté ΔL^*

L'écart de clarté est très intéressant car il permet de mesurer l'impact du vieillissement sur la transparence ou l'opacité des résines.

Résultats

- ♦ la térébenthine de Venise et la colophane : ΔL^* est négatif et diminue assez fortement (l'écart de saturation ΔC^* augmente) → ces deux résines s'assombrissent ;
- ♦ la sandaraque : ΔL^* est négatif et diminue (ΔC^* augmente) → la sandaraque s'assombrit mais sa couleur est légèrement moins terne ;
- ♦ la mastic : ΔL^* et ΔC^* diminuent → elle fonce à la lumière

- ♦ la dammar : ΔL^* est négatif et diminue “fortement” (ΔC^* augmente) → elle prend une couleur plus profonde avec la lumière
- ♦ la gomme-laque : ΔL^* est négatif et augmente : elle devient plus claire (ΔC^* est négatif et diminue) → la gomme-laque pâlit à la lumière.
- ♦ l’huile de lin : ΔL^* diminue (ΔC^* est négatif et augmente) → l’huile fonce à la lumière

Les mesures faites montrent que, quel que soit l'échantillon considéré, la luminosité diminue : les résines et l'huile de lin perdent de leur transparence lorsqu'on les irradie. De plus, ΔL^* étant négatif ou tendant à le devenir, nous pouvons dire que les échantillons foncent avec la lumière.

Il est intéressant de noter que dans certains cas on voit apparaître comme une sorte de “chancis”, c'est-à-dire des zones blanches opaques. Dans la littérature, ce phénomène est généralement lié à une humidité environnante excessive, or dans notre étude, nous avons conservé un taux d'humidité constant à $45 \pm 0,5\%$.

Les réactions exactes qui engendrent ces chansis ne sont pas encore bien connues et peut-être faudrait-il y inclure l'effet de la lumière et pas seulement celui de l'humidité.

En accord avec les essais faits dans le cadre de ce travail, l'instabilité à la lumière des résines et de l'huile se traduit par un jaunissement (ou rougeoiement dans le cas de la gomme-laque) et une perte de transparence (les échantillons ont tendance à se ternir et à s'opacifier).

III - étude de la stabilité des résines à la lumière : observation de la dégradation par chromatographie liquide avec double détection

III - a les résines de Conifères

Nous retrouvons dans nos analyses les informations données dans la littérature : l'acide abiétique s'oxyde en acide déhydroabiétique qui à son tour s'auto-oxyde *in situ* pour donner principalement l'acide 7-oxodéhydroabiétique (fig. 89).

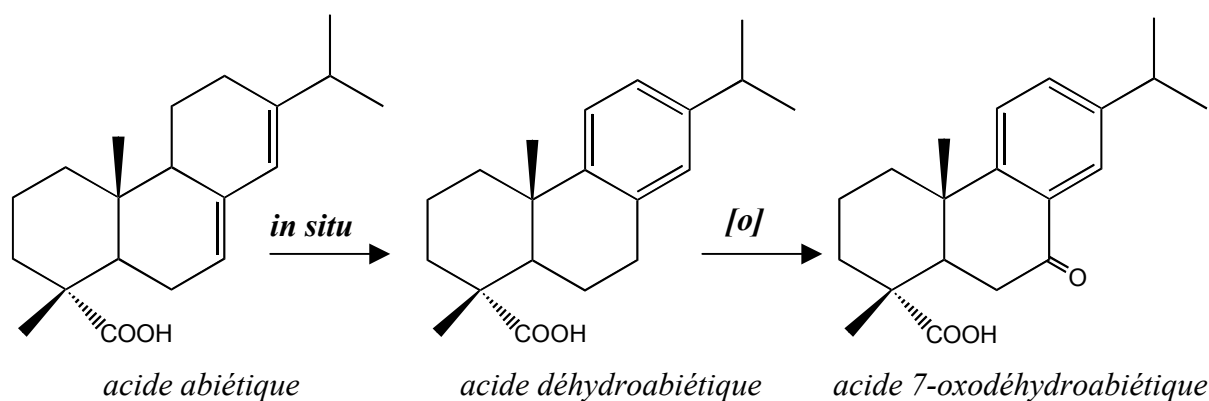


Figure 89 : schéma de la dégradation in situ de l'acide abiétique.

III-a-1 Térébenthine de Venise et colophane

♦ Les résines fraîches de térébenthine de Venise et de colophane se composent essentiellement d'acide abiétique avec une quantité non négligeable d'acide déhydroabiétique. Après 150 heures de vieillissement artificiel, nous trouvons l'acide 7-oxodéhydroabiétique alors que la quantité d'acide abiétique semble diminuer. Ce dernier sera donc considéré comme marqueur secondaire pour l'identification de résines anciennes, seuls les acides déhydroabiétique et 7-oxodéhydroabiétique peuvent être considérés comme des marqueurs des résines colophane et térébenthine de Venise dans des échantillons anciens.

Comme nous venons de le dire, l'acide abiétique est présent dans la térébenthine de Venise fraîche alors que l'acide néoabiétique n'est pas détecté. Lorsque l'on chauffe cette résine, la situation s'inverse : l'acide abiétique est absent et l'acide néoabiétique est détecté.

Hypothèse : le simple fait de chauffer un échantillon de térébenthine de Venise fait se déplacer l'équilibre cinétique entre l'acide abiétique et l'acide néoabiétique thermodynamiquement plus stable (l'équilibre est sous contrôle thermodynamique).

♦ En fluorimétrie ($\lambda_{\text{EX}}=271\text{nm}$ et $\lambda_{\text{EM}}=576\text{nm}$), le large pic présent vers les 30min est toujours présent dans les échantillons vieillis.

Il apparaît après 150h un nouveau produit de dégradation qui fluoresce à 46min et dont l'intensité croît au fur et à mesure du vieillissement.

La colophane et la térébenthine de Venise présentent des chromatogrammes superposables à 250h et 350h (fig. 90). On remarque aussi le nombre relativement important de pics et donc de produits de dégradation élués.

Il est donc très difficile dans des vernis anciens de différencier ces deux résines de Conifères entre elles par détection fluorimétrique.

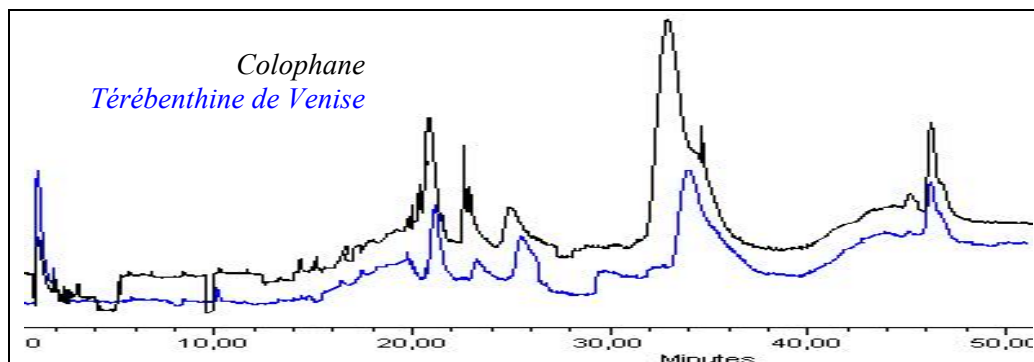


Figure 90 : chromatogrammes fluorimétriques de la térébenthine de Venise et de la colophane après 250h ($\lambda_{EX}=271\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=576\text{nm}$).

III-a-2 Sandaraque

♦ Un des produits identifiés précédemment comme marqueur de la sandaraque fraîche semble avoir complètement disparu après le simple chauffage de la résine (il est absent des analyses faites dès le début de l'étude, à $t=0\text{h}$).

♦ Les résultats sont plus parlants en fluorimétrie avec $\lambda_{EX}=280\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=310\text{nm}$ soit les conditions mises au point pour l'acide sandaracopimarique. Nous constatons la présence constante d'un pic vers 42min comme dans le cas de l'acide sandaracopimarique (fig. 91), or le spectre UV correspondant a pour λ_{Max} 231nm.

Ce composé avait été défini précédemment comme un marqueur de la sandaraque fraîche et il semble qu'il puisse aussi être considéré comme marqueur de la sandaraque vieillie.

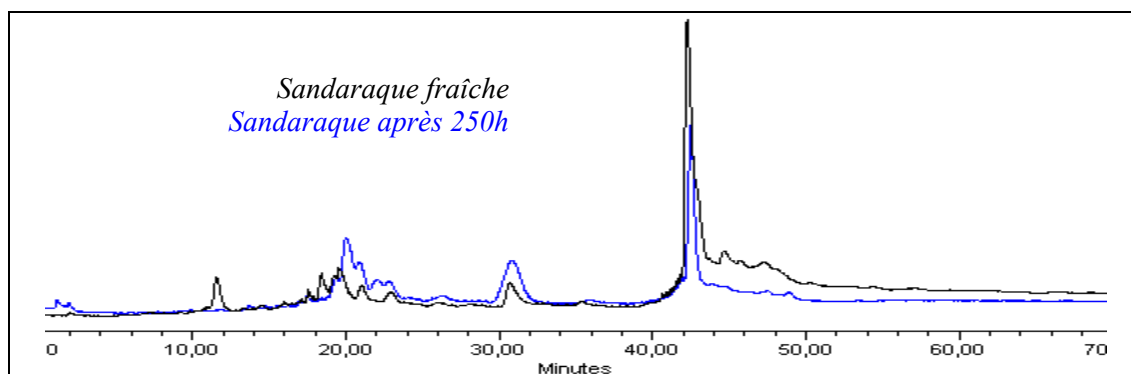


Figure 91 : chromatogrammes fluorimétriques de la sandaraque fraîche et après 250h ($\lambda_{EX}=280\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=310\text{nm}$).

Une différence existe entre la résine fraîche et la résine vieillie : deux pics plus ou moins bien séparés après 20min apparaissent après le chauffage de la résine pour former les plaquettes, et dont l'intensité décroît au cours du vieillissement artificiel.

Le spectre UV de ces deux composés est difficile à obtenir.

III - b les résines dammar et mastic

♦ Avant vieillissement, nous avons repéré les marqueurs suivants :

mastic		dammar	
t(min)	λ (nm)	t(min)	λ (nm)
44	213	45	205
46	215		

Tableau 14 : composés présents dans la mastic et la dammar à $t=0h$.

Après 150h passées dans la chambre de vieillissement, un nouveau produit apparaît vers 46min dont la longueur d'onde maximale déterminée par détection UV est de 233nm (fig. 92). Ce composé se retrouve dans ces deux résines jusqu'au vieillissement de 350h où il n'apparaît plus. En revanche, de nombreux composés sont alors élués entre 40 et 50min : les λ_{Max} se situent entre 203 et 206nm pour la dammar, et pour la mastic on conserve des produits dont les λ_{Max} sont compris entre 206 et 214nm.

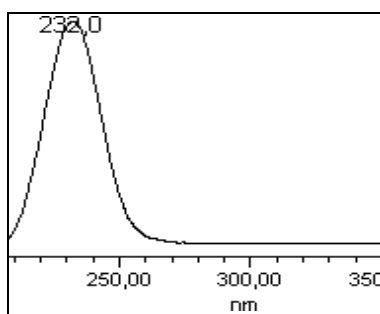


Figure 92 : spectre UV du composé élué vers 46min dans la mastic et la dammar.

♦ En fluorimétrie, dans les conditions suivantes : $\lambda_{EX}=300nm$ et $\lambda_{EM}=360nm$, les chromatogrammes présentent un pic vers 46min commun à la mastic et la dammar après chauffage de la résine fraîche ; la mastic possède un deuxième pic à 42min (fig. 93).

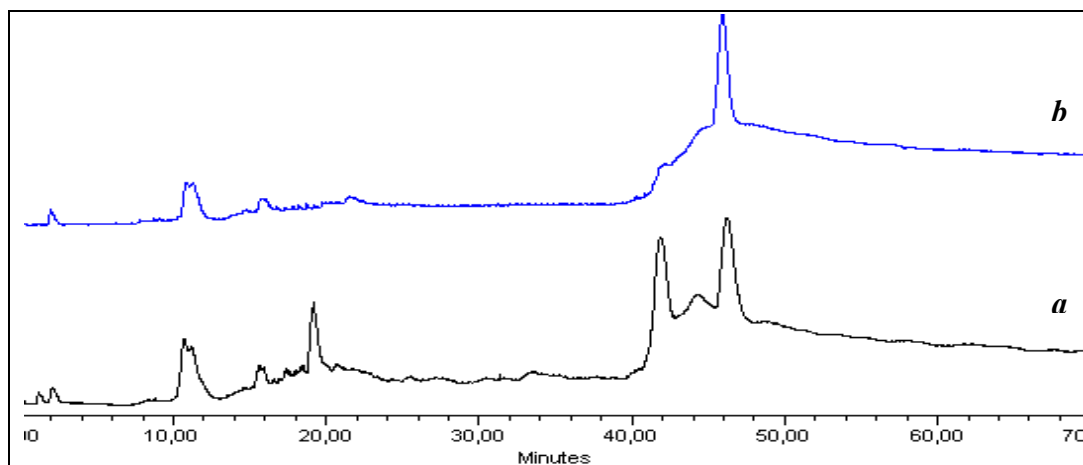


Figure 93 : chromatogrammes fluorimétriques de la mastic (a) et de la dammar (b) à $t=0h$ ($\lambda_{EX}=300nm$ et $\lambda_{EM}=360nm$).

On remarque aussi la présence d'un pic peu intense vers 11min dans les deux résines correspondant à un composé dont le spectre UV n'a pu être obtenu.

A partir de 150h, les deux résines vieilles présentent un seul et même pic à 46min (plus celui à 11min, fig. 94). Il est alors impossible de distinguer ces deux résines dans un échantillon ancien par la simple détection fluorimétrique.

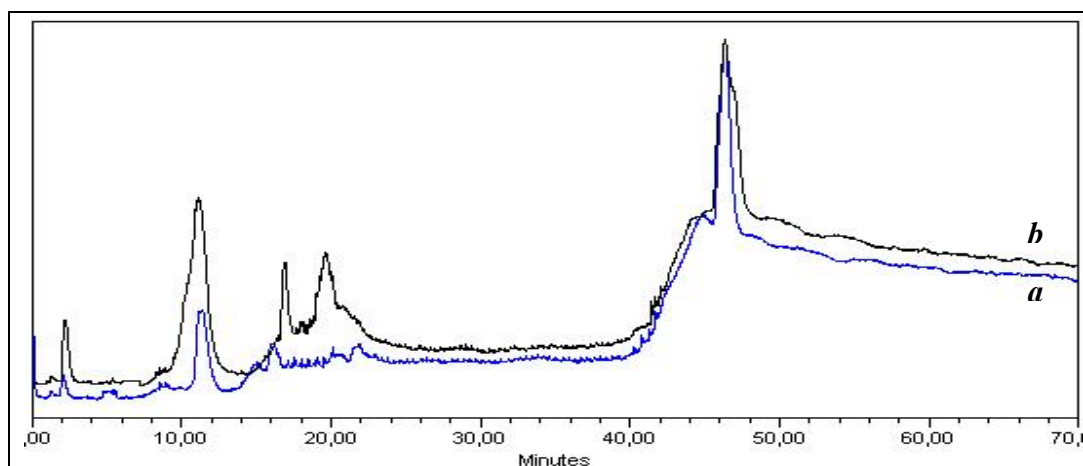


Figure 94 : chromatogrammes fluorimétriques de la mastic (a) et de la dammar (b) à $t=150h$ ($\lambda_{EX}=300nm$ et $\lambda_{EM}=360nm$).

Passé 350h, plus aucun composé ne fluoresce dans les conditions définies. Cette constatation n'est pas optimiste pour l'identification des vernis anciens de plusieurs siècles.

D – conclusion générale

♦ L'acide abiétique ne peut pas être considéré comme seul marqueur des résines colophane et térébenthine de Venise car sa dégradation est trop rapide. Quant au rétène dont la formation est tardive pour le type d'échantillons que nous étudions, il peut être significatif pour juger du vieillissement des résines.

♦ Une importante suspicion a été soulevée au cours de cette thèse : la qualité des standards moléculaires. Nous avons constaté que l'acide déhydroabiétique soulevait une grave interrogation sur l'authenticité des produits obtenus par extrasynthèse. Nous n'avons en effet aucune certitude, il se peut très bien que ce soit un isomère plus facile à isoler et ayant des propriétés similaires qui ait été isolé et malencontreusement identifié à la molécule recherchée.

♦ Dans un échantillon ancien, il est difficile de distinguer la colophane de la térébenthine de Venise, nous pouvons seulement dire qu'il s'agit d'une résine de Conifères de ce type sans affirmer si c'est l'une ou l'autre. Nous avons cependant mis en évidence par fluorimétrie la présence d'un nouveau marqueur de ces résines vieilles ($t_R=46\text{min}$).

♦ La sandaraque peut être identifiée grâce à un composé dont les caractéristiques sont $t_R=42\text{min}$ et $\lambda=231\text{nm}$. La présence de ce composé peut aussi être confirmée en fluorimétrie où l'on observe un pic à 42min dans les conditions suivantes : $\lambda_{EX}=280\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=310\text{nm}$.

♦ La mastic et la dammar sont identifiables grâce aux composés élués après 40min et dont les λ_{Max} se situent respectivement entre 206 et 214nm, et entre 203 et 206nm (il n'est cependant pas aisé d'isoler de tels composés).

La détection fluorimétrique permet de différencier la dammar et la mastic lorsqu'elles sont fraîches, mais les conditions ne sont pas adaptées pour des résines anciennes. En effet, il est

très difficile des les différencier l'une de l'autre par détection fluorimétrique car toutes deux donnent un pic lorsque les conditions sont $\lambda_{EX}=300\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=360\text{nm}$.

Une recherche plus approfondie devrait être menée pour obtenir des conditions de détection fluorimétrique propres à chacune de ces deux résines.

♦ Nous ne présentons que les résultats obtenus par CLHP et non par IRTF car des études sont actuellement menées sur ce thème par une équipe de Clermont-Ferrand qui s'est spécialisée dans l'étude par spectroscopie infrarouge et donc qui est plus à même de répondre au suivi des dégradations des résines par IR [15, 53,80, 81].

♦ C'est aussi dans cette optique que nous n'avons pas parlé de l'huile de lin même si des résultats ont été obtenus par spectroscopie infrarouge. Ils concernent l'oxydation des chaînes acides gras polyinsaturées qui se traduit sur les spectres IR par la disparition progressive des bandes des acides carboxyliques.



En tant que pays orthodoxes, la Russie et la Grèce possèdent un nombre impressionnant d'icônes. Héritage culturel ou production privée, ces œuvres sont respectées et vénérées par tous d'où les interrogations et témoignages de plus en plus nombreux concernant leur conservation.

Des recherches scientifiques ayant pour thème les icônes et en particulier les vernis sont encore rares ; souvent ce sont uniquement les pigments et les liants qui sont étudiés [14, 23, 29, 35, 151]. Mais il semblerait que depuis quelques années les pays de l'est (Russie, Roumanie, Bulgarie...) s'intéressent à la restauration et à l'étude des vernis d'icônes [76].

Dans le monde orthodoxe, une icône est une image ou une représentation faite sur n'importe quel type de support (bois, métal, broderie...) or aujourd'hui il est vrai qu'on réserve le mot d'icône aux peintures religieuses peintes sur bois, mais aucune recherche statistique n'a encore à ce jour été menée pour confirmer l'utilisation d'une même technique au cours des âges. On considère souvent qu'une icône est peinte *a tempera* (c'est-à-dire à l'œuf) sur un panneau de bois et qu'elle est recouverte d'un vernis résineux gras. Cette tradition technique semble avoir été dictée par un besoin stylistique des icônes : expression ascétique parfois rigide (cette technique contrairement à la peinture à l'huile ne permet pas la réalisation de traits fins).

Suite à l'exposition unique des "*Trésors du Mont Athos*" qui s'est tenue à Thessalonique en 1997, plusieurs projets concernant la conservation-restauration de ces œuvres ont été entrepris dont un programme visant à l'étude des vernis d'icônes. Nous nous sommes engagés dans ce projet "Platon" pour travailler sur l'identification des vernis datés du XVI^e au XVIII^e siècles et prélevés sur plusieurs icônes provenant de différents monastères athonites. D'après le restaurateur qui nous a confié vingt-neuf prélèvements, J. PAGANIS (restaurateur agréé par le Ministère de la Culture grec), les vernis sont d'origine et n'auraient subi aucune restauration moderne. Cependant, aucune étude stratigraphique n'a à notre connaissance été réalisée. Nous supposons donc que les vernis se composent d'une seule couche car nous n'avons en notre possession que des microfragments ou les cotons de prélèvement du restaurateur.

Au cours de nos recherches, nous avons pu constater l'absence de dégrassage de l'œuvre avant le prélèvement (traces d'encens identifiées).

Par notre étude scientifique sur des vernis post-byzantins, nous cherchons à savoir si la tradition technique des vernis gras s'est maintenue et quelle est la nature du ou des matériaux résineux employés par les iconographes. Des analyses par IRTF et CLHP, dont les conditions analytiques sont décrites dans le deuxième chapitre, et la comparaison des résultats avec le corpus analytique référencé précédemment vont nous permettre de répondre à ces deux questions.

Nous nous sommes appuyés dans cette recherche sur le manuel d'iconographie de Denys de Fournia [44, 66]. Malgré les possibles erreurs de traduction, il représente la meilleure source grecque d'informations concernant les recettes et techniques picturales. Ce guide a connu une large diffusion à travers le monde occidental (il a été traduit en russe, en anglais, en roumain...) et c'est un outil très précieux bien que tardif, car il renferme les secrets des iconographes athonites de l'époque post-byzantine (date d'exécution des icônes que nous étudions).

La source la plus conséquente sur les techniques anciennes des icônes se trouve en Russie ; G. LE MEN mentionne dans son mémoire que plus de quarante manuscrits du XV^e au XVIII^e siècle seraient recensés en Russie [76]. Malheureusement rares sont ceux ayant fait l'objet d'une traduction, par exemple en anglais. D'autres manuscrits bulgares, roumains... sont connus mais ils n'ont pas encore été publiés.

Ce qui ressort de ces quelques ouvrages, c'est l'utilisation d'une résine mélangée à de l'huile de lin cuite ou additionnée d'un siccatif (plomb ou cobalt). Les iconographes continuent pour certains à suivre cette tradition en sachant que ces résines vieillissent mal, mais pour eux aucun vernis moderne n'égale l'effet produit par l'huile de lin cuite.

I - présentation des icônes et des échantillons

I - a liste des échantillons de vernis

La liste ci-après présente succinctement les échantillons de vernis étudiés, une liste plus précise avec les références grecques et monastiques, les dimensions des icônes et la technique employée pour les prélever est donnée en annexe.

De même la présentation des monastères se situe en annexe après quelques mots sur l'Athos (histoire, religion et politique).

<i>monastère</i>	<i>référence</i>	<i>nom</i>	<i>numéro d'inscription</i>
Simon Petra	RS 1	<i>Panaghion</i>	55-Δ7
	RS 2	Nativité de la Vierge	56-Δ8
	RS 3	<i>Panaghiario</i>	66- Δ9
	RS 4	<i>Panaghiario</i>	13- Δ11
	RS 5	<i>Panaghiario</i>	14- Δ12
	RS 6	Nativité de la Vierge	56- Δ13
	RS 7	saint Antoine	70- Δ14
	RS 8	saint Christophe	77- Δ15
	RS 9	saint Jean Prodrome	75- Δ16
	RS 10	<i>Déisis</i>	78- Δ17
	RS 11	les Quarante Saints	81- Δ18
Meghisti Lavra	RS 12	saint Georges	S206- Δ34
	RS 14	Christ Pantocrator	S207- Δ41
	RS 15	Christ Pantocrator	S207- Δ42
	RS 16	saint Georges	S206- Δ43
	RS 17	Apostolique	S210- Δ45
Nea Skiti	RS 18	Première Synode Œcuménique	501 S195- Δ20
	RS 19	saints Antoine, Eftymios et Savvas	504 S194- Δ21
	RS 20	saints Etienne et Paul le Xeropotamino	506 S196- Δ22
	RS 21	tous les saints	505 S193- Δ23
Xenophontos	RS 22	les Trois Hiérarques	16.012 S216- Δ54
	RS 23	Vierge de la Miséricorde	16.008 S213- Δ55
	RS 24	Christ Pantocrator	16.016 S212- Δ56
	RS 25	les Apôtres	16.024 S225- ΔX
Xeropotamou	RS26	saint Jean-Baptiste	8-5 S17- Δ57

Tableau 15 : liste des échantillons de vernis.

I - b les icônes

La majorité des icônes étudiées dans cette thèse n'ont encore à ce jour jamais été publiées. Seules quelques unes ont fait l'objet d'une parution dans le catalogue de l'exposition des "*Trésors du Mont Athos*" [134] ; une copie des informations publiées sur Internet en est donnée en annexe [6].

Ces icônes portables sont relativement petites excepté une icône russe (fig. 95) qui possède de grandes dimensions (158x139cm).



Figure 95 : Panaghio, icône russe (RS1).

Trois vernis ont été prélevés sur des ustensiles de messe appelés *Panaghiario* provenant du monastère de Simon Petra (fig. 96 et 97).



recto



verso

Figures 96 : Panaghiario RS3.



Figures 97 : Panaghiario RS4 après restauration.

I - c les prélèvements

Les échantillons se présentent sous la forme de microfragments que nous pouvons classer en trois groupes selon leur aspect physique :

- les échantillons translucides qui se divisent en deux sous-groupes (fig. 98) :
 - les clairs : RS4, RS12, RS17, RS22, RS23, RS24, RS25
 - les foncés : RS1, RS2, RS6, RS8, RS9, RS10, RS14, RS20, RS26



RS25



RS26

Figure 98 : échantillons de vernis translucides clairs et foncés.

- les échantillons opaques foncés (fig. 99) : RS5, RS7, RS11, RS15, RS16



Figure 99 : échantillon RS11.

- un échantillon présentant une partie poreuse grisâtre : RS3 (fig. 100)



Figure 100 : échantillon RS3.

Ce dernier est un peu à part car il est vraiment différent des autres prélèvements ; soit l'icône d'où il provient n'a pas été nettoyée soit il s'agit tout simplement d'un dépôt de poussière.

Les vernis prélevés sur les icônes du monastère de Nea Skiti (sauf RS22) nous sont parvenus encore sur coton (fig. 101) ; deux techniques sont mises en œuvre pour enlever un vernis : soit en recueillant des écailles à l'aide d'un scalpel sous microscope, soit à l'aide d'un coton et d'un solvant approprié (acétone + éthanol).



Figure 101 : prélèvements de Nea Skiti.

Remarque

Dans certains prélèvements (RS10, RS12, RS15, RS16 et RS20), nous notons la présence de fibres (fig. 102) qui ne proviennent pas du support puisque les icônes sont peintes sur bois et non sur toile. Les icônes sont nettoyées par les religieux mais aussi frottées par les fidèles ; il s'agit donc sans doute d'une contamination extérieure.

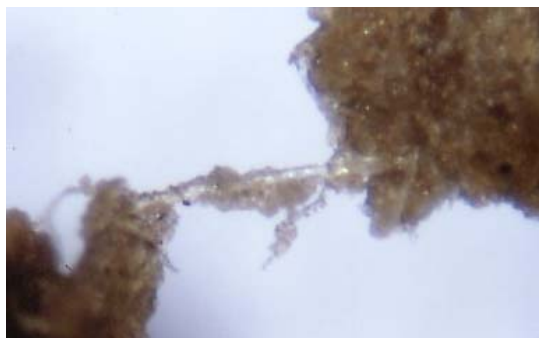


Figure 102: présence de fibres dans RS16.

II - première approche par spectroscopie infrarouge : regroupement par familles et identifications

La matière première entrant dans la composition d'un vernis ancien est de nature résineuse : dans un solvant comme l'alcool ou les huiles plus ou moins siccatives, l'artiste pouvait dissoudre une ou plusieurs résines, à froid ou en les chauffant, avec parfois de la cire.

La présence de ces divers matériaux a été détectée et des identifications ont été réalisées grâce au logiciel de calcul FIRST et à la banque de données que nous avons créées et que nous enrichissons à chaque nouvelle acquisition de standards.

Le logiciel du système permet l'identification automatique à partir de plusieurs librairies de spectres IR de référence grâce à deux types de méthode (recherche point par point ou prise en compte de l'allure générale du spectre) et six algorithmes (cf. annexe – partie expérimentale). Une étude préalable de ces différents modes de calcul nous a permis de sélectionner le protocole adapté à nos recherches (choix qui s'est avéré confirmé par une étude menée par le centre de recherche en spectroscopie de la firme Nicolet [56]).

Pour nous aider à identifier ou classer les vernis, nous avons à notre disposition un outil mathématique qui par comparaisons successives (spectre inconnu – librairie de standards purs ou mélangés) donnent des indices de similitude entre les spectres. Ces identifications automatiques sont cependant à considérer de façon critique car elles ne sont pas absolues

(comme nous l'avons dans le chapitre précédent, deux résines de la même famille botanique possèdent des empreintes similaires).

II - a nature des vernis

♦ Dans les spectres IR des vernis des monastères de Simon Petra, de Xéropotamou et de Meghisti Lavra (sauf RS17) le logiciel a décelé la présence des bandes caractéristiques des huiles, classe hétérogène identifiable à ses acides gras et à leurs dérivés (fig. 103), grâce à la déconvolution des bandes de vibration des C=O à 1740cm^{-1} des ester de l'huile et 1693cm^{-1} pour les résines. Ces analyses mettent donc en évidence la présence d'une huile (préférentiellement de nature végétale) dans ces vernis athonites.

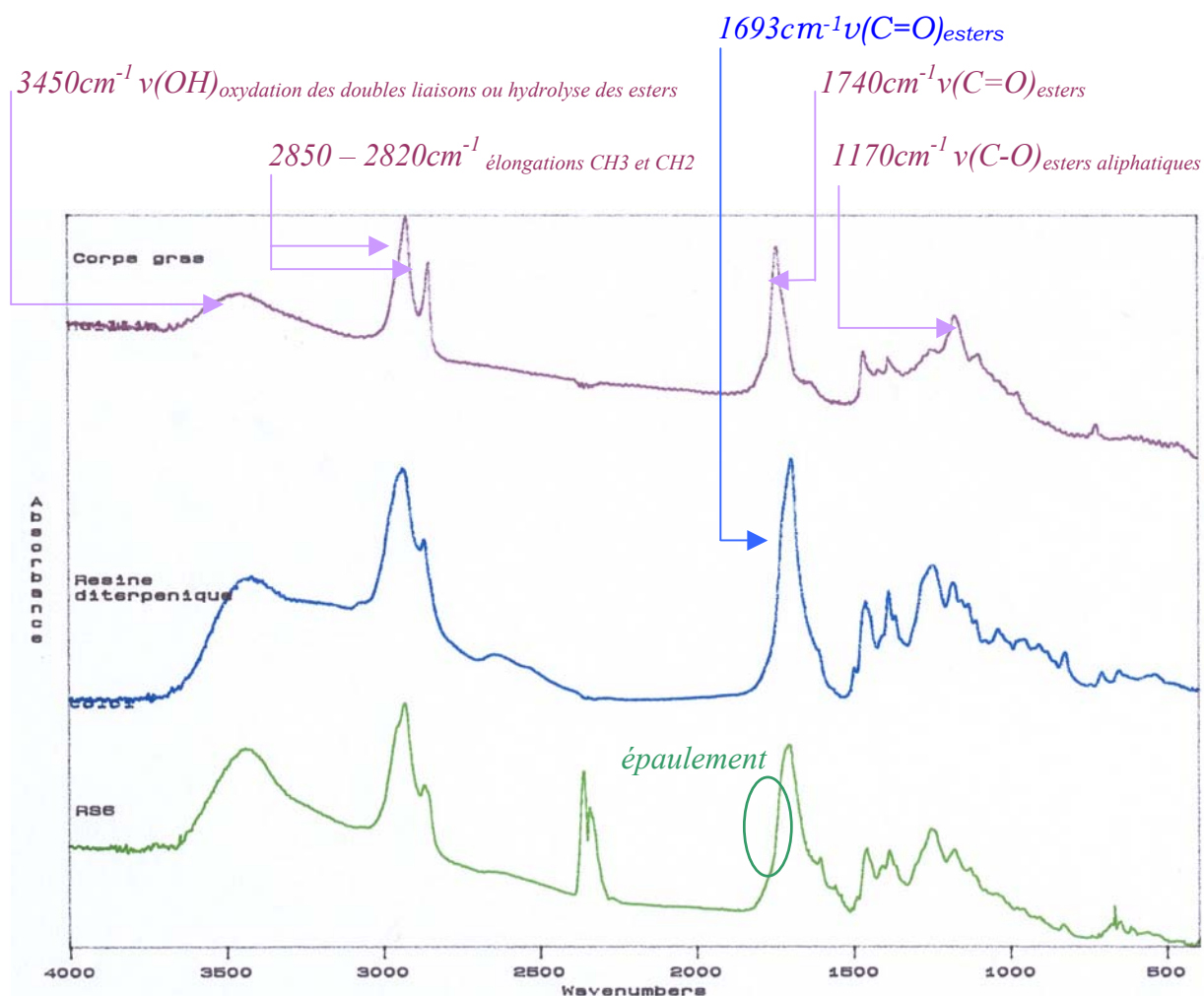


Figure 103 : comparaison du spectre IR de l'échantillon RS6 avec ceux d'une résine diterpénique et d'une huile végétale.

Nous retrouvons-là la tradition des vernis gras [76, 111].

Les spectres IR des vernis des monastères de Nea Skiti et de Xénophontos ne présentent pas les bandes caractéristiques des lipides (1170 et 1740cm^{-1}) ou des protéines ($\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1650cm^{-1} et $\delta_{\text{W}}(\text{NH}_2)$ à 1550cm^{-1}) : il ne semble pas qu'il y ait des corps gras ou de l'œuf dans ces vernis d'époque plus tardive (icônes du XVIII^e siècle).

♦ Il faut admettre cependant que l'identification des cires fut très difficile à détecter, même si son spectre se différencie de celui d'une huile par la présence des doublets caractéristiques des liaisons polyméthyléniques (730 et 719cm^{-1}).

Pour compléter les informations fournies par la spectroscopie IRTF, nous avons réalisé des tests sur platine chauffante où les changements d'état (fusion) ou d'aspect (brunissement, blanchiment, jaunissement) provoqués par l'augmentation de la température sont observés sous microscope. Les températures de ramollissement et les points de fusion relevés nous permettent d'identifier la nature des espèces en présence et ce grâce à l'axe de température suivant :

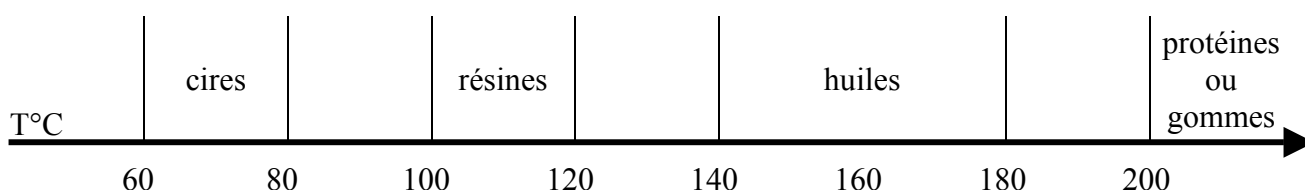


Figure 104 : échelle de températures de ramollissement.

Sous microscope nous observons un ramollissement des échantillons de Meghisti Lavra vers 50°C puis vers 90°C , qui se poursuivent par un brunissement vers 120°C : nous pouvons émettre l'hypothèse que ces vernis sont composés de cire (température de ramollissement relativement bas), d'une fraction résinique et d'huile.

♦ Un cas particulier est à signaler : l'échantillon RS16 du monastère de Meghisti Lavra.

Les tests préliminaires de platine chauffante ont permis de mettre en évidence la présence de cire et d'un corps gras qui brunit vers 145°C et nos analyses IR confirment la présence de corps gras. Pourtant cet échantillon ne nous semblait pas facile à identifier.

Cet échantillon a alors fait l'objet de deux études par deux laboratoires et deux techniques différents.

◆ Il a été étudié lors d'un stage suivi par C. MATHE, doctorante, par le Centre National d'Evaluation de Photoprotection situé à Clermont-Ferrand, par microspectrophotométrie IRTF (rapport d'étude donné en annexe).

Deux matières organiques ont été détectées :

- une cire animale partiellement dégradée et,
- une matière protéinique de type blanc d'œuf.

◆ W. NOWIK du LRMH à Champs-sur-Marne a procédé à une analyse de cet échantillon par CPG/SM (compte-rendu en annexe). Il confirme lui aussi la présence d'acides gras et d'acides aminés mais pense que ce prélèvement est constitué d'œuf entier et de colle avec probablement de l'huile siccatrice.

A la vue de tous ces résultats, nous avons complété notre étude par des tests de coloration, technique de coloration spécifique sur coupes minces mise au point par E. MARTIN du C2RMF (cf. annexe – partie expérimentale) pour confirmer ou non la présence d'œuf (fig. 105).

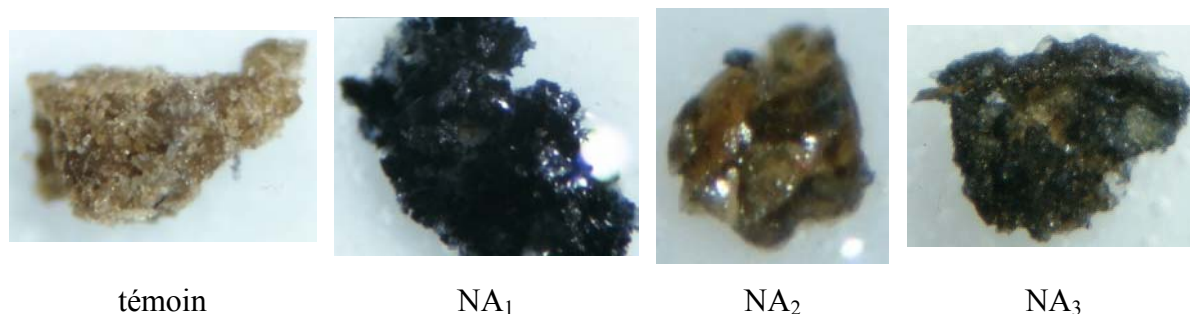


Figure 105 : tests de coloration de l'échantillon RS16.

Les tests au Noir Amide 10B sont positifs et l'échantillon avec NA₁ présente la plus forte intensité (appréciation relative des intensités des coupes les unes par rapport aux autres) ; une forte intensité de coloration avec NA₁ est caractéristique de la présence d'œuf : nous pouvons alors affirmer qu'il y a de l'œuf dans cet échantillon.

Nous pensons que ce vernis est composé de cire d'abeille avec sans doute une huile végétale, mais que la fraction d'œuf identifiée ne fait pas partie intégrante du vernis, elle proviendrait de traces sous-jacentes c'est-à-dire du liant pictural puisque nous savons, d'après le restaurateur, que les icônes étudiées sont peintes *a tempera* (à l'œuf) c'est-à-dire selon la tradition byzantine.

II - b regroupement par familles

Comme nous l'avons dit plusieurs fois déjà, les artistes utilisaient des mélanges souvent compliqués de matières naturelles pour fabriquer leurs vernis.

Une approche préliminaire d'identification par spectroscopie infrarouge a permis de mettre évidence la présence de corps gras dans certains échantillons, elle nous a permis aussi d'identifier plus ou moins les résines constitutives de plusieurs vernis (grâce aux comparaisons mathématiques réalisées par le logiciel à partir de la bibliothèque de standards que nous avons constituée).

II-b-1 Simon Petra

Nous avons classé ces vernis selon trois familles :

- 1- la famille des vernis composés de résines diterpéniques de type colophane :
RS2, RS6, RS7, RS8 et RS10,
- 2- celle des vernis composés d'un mélange de résines diterpéniques et triterpéniques :
RS11 et RS1,
- 3- et une dernière famille non identifiée : RS9 et RS4 (analogies avec la gomme-laque – fig. 106).

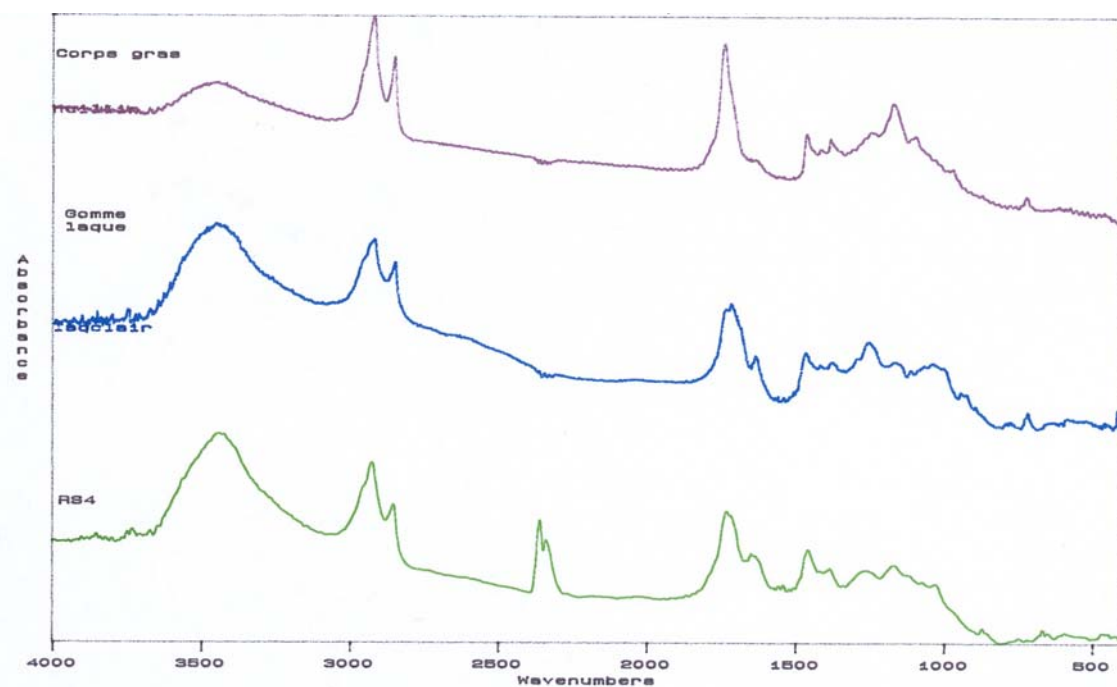


Figure 106 : comparaison du spectre IR de l'échantillon RS4 avec ceux d'une gomme-laque et d'une huile végétale.

II-b-2 Meghisti Lavra

- ♦ Le premier renseignement fourni par la spectroscopie infrarouge (identification mathématique avec le logiciel) est la présence d'encens dans plusieurs échantillons qui doit être attribuée aux rites orthodoxes de brûler de l'encens dans le *katholikon*.
- ♦ Les spectres présentent une analogie principalement avec la colophane ou la gomme-laque ; seul RS14 pourrait être un mélange de colophane et de mastic.

L'identification de ces vernis datés du XVII^e ou du XVIII^e siècle à de la gomme-laque nous semble improbable si nous considérons ces vernis comme originaux. Il apparaît plus logique de les identifier à des vernis gras préparés avec une résine diterpénique de type colophane.

- ♦ L'échantillon RS17, physiquement différent des autres échantillons du même monastère puisqu'il est clair et translucide (fig. 107), ne présente pas les bandes caractéristiques des corps gras comme nous l'avons dit précédemment, et son spectre est parfaitement superposable à celui de la colophane. Il semble que pour cette icône, l'artiste ait simplement appliqué une couche de colophane cuite pour la protéger ou lui donner plus de brillance.



Figure 107 : échantillon RS17.

II-b-3 Nea Skiti

Dans cette série d'échantillons, la présence d'huile ou de cire n'a pu être mise en évidence. Il semble que ces vernis soient principalement constitués d'une résine diterpénique (fig. 108), peut-être mélangée à une résine triterpénique dans le cas de RS21.

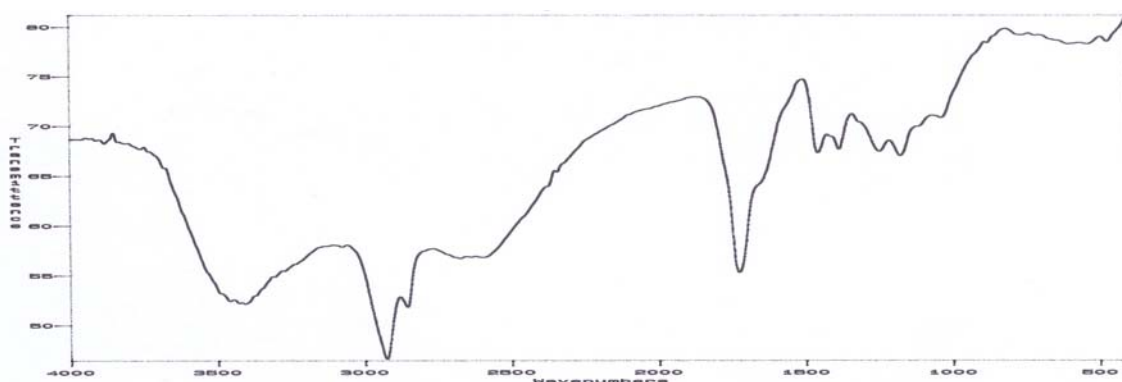


Figure 108 : spectre IR de l'échantillon RS19.

II-b-4 Xenophontos

Les spectres de ces vernis du XVII^e et du XVIII^e siècle sont comparables à celui des résines diterpéniques de type sandaraque (fig. 109). Il ne semble pas qu'il y ait de mélanges dans cette série.

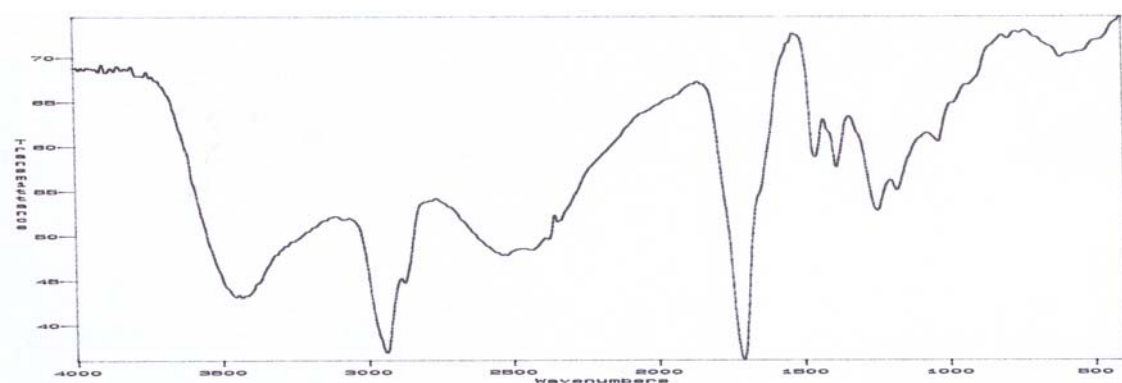


Figure 109 : spectre IR de l'échantillon RS24.

II-b-5 Xeropotamou

Le seul échantillon provenant d'une icône du monastère de Xéropotamou que nous ayons semble composé d'huile et d'une résine diterpénique de type colophane, comme les vernis de Nea Skiti.

II - c conclusion des analyses par IRTF

Les iconographes russes utilisent par tradition un vernis appelé *olifa* fait à base d'huile de lin cuite (ce terme reste réservé aux icônes russes). Nous savons d'après la littérature (moderne

ou ancienne) et notamment par le moine Denys de Fournas, que les iconographes athonites utilisaient eux aussi un vernis à base d'huile végétale cuite (le *peziri*) [66].

Nous avons confirmé par les analyses infrarouges la présence d'une huile végétale polymérisée de type huile de lin, mais il serait intéressant de faire une analyse pour détecter la présence d'une fraction minérale qui aurait pu être utilisée comme siccatif ; son absence confirmerait alors l'emploi d'une huile chauffée pour être rendue siccative. Des traces de cire d'abeille ont aussi été détectées.

monastère	RS	diterpènes	triterpènes	huile végétale	autre
Simon Petra	1	x	x	x	
	2	x		x	
	3			x	
	4			x	
	5			x	
	6	x		x	
	7	x		x	
	8	x		x	
	9			x	
	10	x		x	
	11	x	x	x	
Meghisti Lavra	12	x		x	encens + cire
	14	x	x	x	encens + cire
	15	x		x	encens + cire
	16	x		x	cire + œuf
	17	x			cire
Nea Skiti	18	x			
	19	x			
	20	x			
	21	x	x		
Xenophontos	22	(sandaraque)			
	23	(sandaraque)			
	24	(sandaraque)			
	25	(sandaraque)			
Xeropotamou	26	x		x	

Tableau 16 : synthèse des identifications faites par spectroscopie infrarouge.

Un échantillon présente des traces d'œuf sans doute dues aux couches sous-jacentes au vernis (liant pictural). Dans ce cas, il ne s'agit bien sûr plus de vernis, mais il est très intéressant de constater que le savoir-faire des peintres byzantins est peut-être encore appliqué par des moines-artistes du monastère de Meghisti Lavra.

Nous savons que les icônes sont l'héritage d'une coutume païenne antique qui consistait à déposer sur le linceul du défunt, son portrait peint à l'encaustique (à la cire d'abeille) ou *a tempera* à l'œuf) sur un panneau de bois ou sur une toile. Lorsque la religion chrétienne devint religion officielle, les croyants ont repris cette tradition en peignant Jésus-Christ et ses saints sur du bois en utilisant comme liant pictural soit de la cire d'abeille, soit de l'œuf soit les deux.

Quant aux résines, il semble que la plus couramment employée soit la colophane ou du moins une résine diterpénique que nous essaierons d'identifier avec plus de précision par CLHP. Certains mélanges de résines diterpéniques et triterpéniques ont aussi été mis en évidence par le logiciel alors que l'emploi d'une résine triterpénique seule n'a pas été décelé.

Les iconographes athonites ont la réputation d'être très conservateurs, peut-être le sont-ils aussi en ce qui concerne la préparation des vernis et notamment la choix des résines à employer.

III- analyses et identifications par CLHP avec double détection

Ces analyses ont fait l'objet de plusieurs communications orales ou sous forme d'affiches.

“Restauration d'icônes du mont Athos : analyses scientifique liées à la connaissance des peintures byzantines et post-byzantines”. C. Vieillescazes, M.S. Pistre. Fête de la Science 2000 dans le cadre de l'exposition Les plafonds de Dieu, communication orale le 17 octobre 2000 en Avignon.

“Identification des résines naturelles présentes dans des vernis d'icônes post-byzantines”. M.S. Pistre, C. Vieillescazes, P. Archier, C. Rocheville. Communication orale lors de la Journée de la chimie (SFC) le 30 mars 2000, Avignon.

“Contribution to study of Byzantine icon's varnishes with various chromatographic and spectroscopic methods”. M.S. Pistre, C. Vieillescazes, P. Archier, C. Rocheville. 1st Conference on Physics in Culture : the solid state physics in the study of cultural heritage, October 28-30, 1999, Thessaloniki (Greece). Communication orale qui fut suivie d'une publication (proceeding) éditée en 2000 par l'Université Aristote de Thessalonique.

“Chimie appliquée à l'art et à l'archéologie”. C. Vieillescazes, P. Archier, C. Rocheville, M.S. Pistre. Poster présenté pour la Semaine de la Science, 18-24 octobre 1999, Avignon.

“Contribution à l'étude des vernis des icônes byzantines par différentes techniques chromatographiques et spectroscopiques”.

C. Vieillescazes, P. Archier, C. Rocheville, M.S. Pistre

Poster au congrès EURADIF "Sep 99" : Chromatographie et techniques apparentées, mars 1999, Lyon.

Comme nous l'avons dit au préalable (cf. chapitre 1), différents protocoles ont été établis pour étudier les résines naturelles végétales mais seuls deux ont été utilisés pour mener à terme notre recherche d'identification des vernis. Cela nous amène à présenter les résultats sous la forme de deux paragraphes :

- i. les identifications des vernis du monastère de Simon Petra relevant du premier protocole (cf. p128) dont le gradient est :

Gradient 1	t (min)	0	50	120
	CH ₃ OH (%)	60	100	100
	H ₂ O (%)	40	0	0

- ii. les identifications des vernis des quatre autres monastères ayant été réalisées avec le troisième protocole (cf. p129) dont le gradient est :

Gradient 9	t (min)	0	14	34	37	70
	CH ₃ OH (%)	15	85	85	100	100
	H ₂ O (%)	85	15	15	0	0

III - a icônes du monastère de Simon Petra

III-a-1 analyses et résultats par CLHP

Les chromatogrammes obtenus par CLHP montrent que plusieurs prélèvements ont la même empreinte aux différentes longueurs d'onde. Ceci nous a permis de les classer en deux familles :

- famille A : RS2, RS6, RS7, RS8 et RS10 (fig. 110) et
- famille B : RS4 et RS9 (fig. 111).

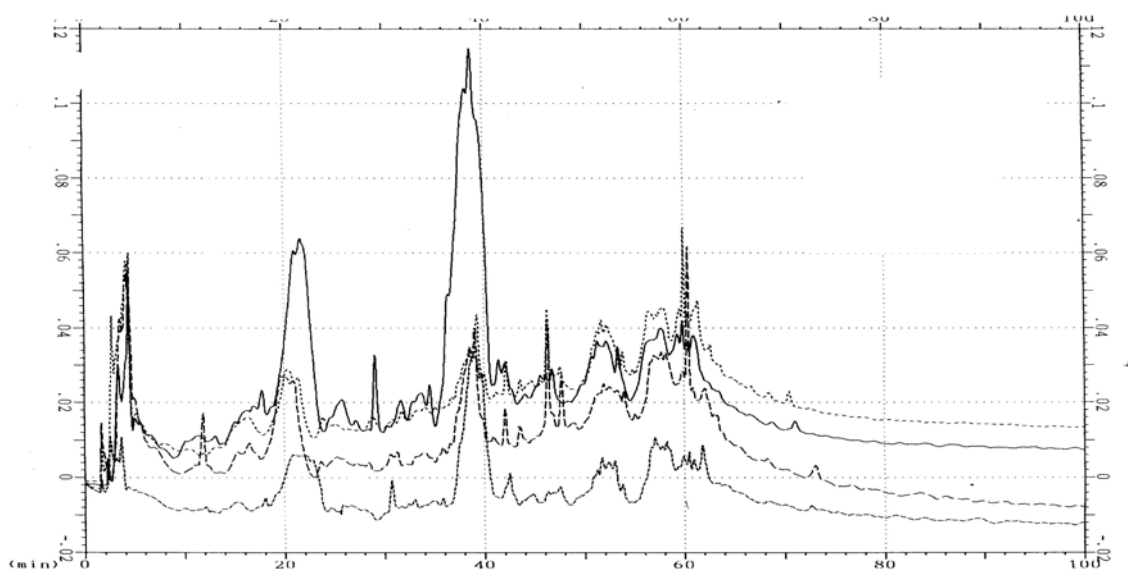


Figure 110 : chromatogrammes superposés des vernis de la famille A à 254nm.

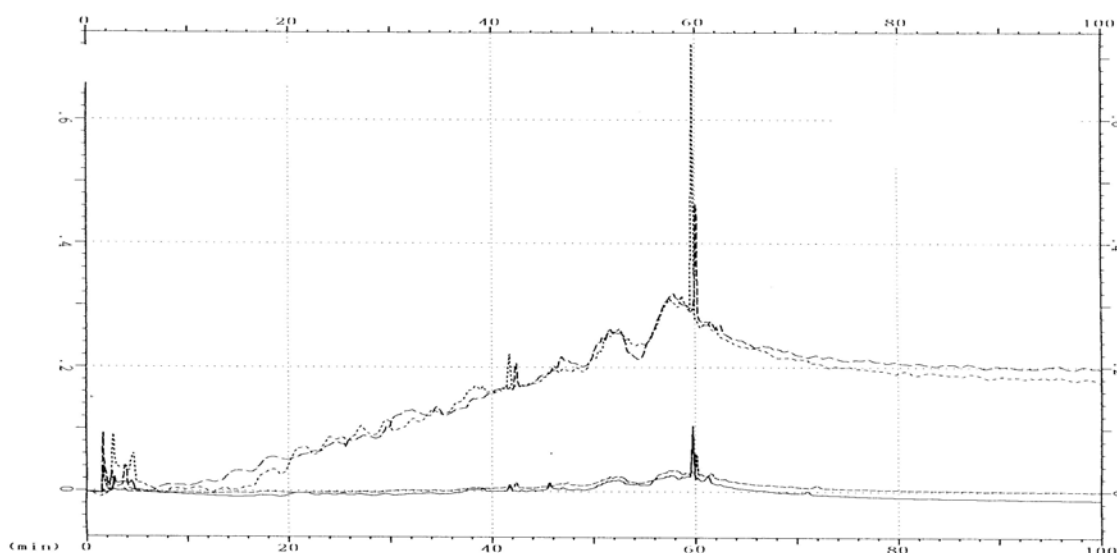


Figure 111 : chromatogrammes superposés des vernis de la famille B à 254 et 214nm.

❖ **famille A** : RS2, RS6, RS7, RS8 et RS10

Tous les chromatogrammes de la famille A montrent un pic vers 39min dont le spectre UV est superposable à celui de l'acide 7-oxodéhydroabiétique.

	acide 7- oxodéhydroabiétique	RS2	RS6	RS7	RS8	RS10
t_R (min)	40,6	39,0	39,0	39,8	39,0	39,4
λ_{Max} (nm)		211 - 256 - 304				

Tableau 17 : présence de l'acide 7-oxodéhydroabiétique dans les vernis de la famille A.

Dans deux échantillons de cette famille, l'acide déhydroabiétique est aussi présent (RS2 et RS6). Ces deux échantillons proviennent de la même icône, *la Nativité de la Vierge* (fig. 112).



Figure 112 : “Nativité de la Vierge”.

L'acide 7-oxodéhydroabiétique est le produit d'auto-oxydation de l'acide déhydroabiétique, lui-même produit de la conversion rapide *in situ* dans la résine de l'acide abiétique. Ceci nous permet d'identifier les 5 échantillons de la famille A à une résine de Conifères.

Des pimaranes n'ayant pas été décelés, la résine employée provient donc plus vraisemblablement de Conifères de la famille des *Pinacées*.

Pour confirmer la présence d'une résine de type colophane dans cette série de vernis, nous avons couplé un spectrofluorimètre à la première chaîne d'analyse. L'échantillon RS2 a ensuite été analysé, ainsi que la colophane et la sandaraque (ces conditions d'analyse ne correspondant pas à celles employées pour établir notre *corpus* analytique).

➤ le chromatogramme de fluorescence de RS2 est identique à celui de la colophane (fig. 113) alors qu'il est différent de celui de la sandaraque dont le chromatogramme dans les mêmes conditions se confond avec le bruit de fond.

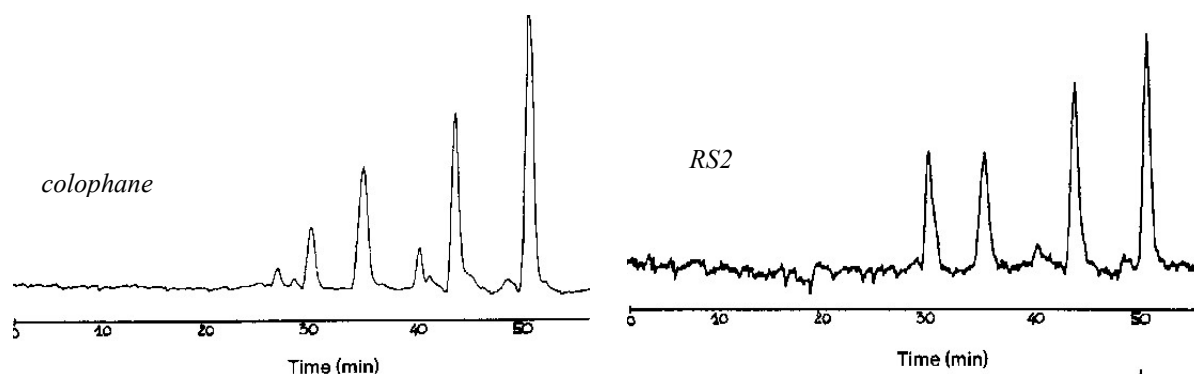


Figure 113 : chromatogrammes de fluorescence de la colophane et de l'échantillon RS2 ($\lambda_{EX}=271nm$ et $\lambda_{EM}=576nm$).

Si l'on procède à l'analyse toujours dans les mêmes conditions, d'un mélange de RS2 et de colophane, nous constatons que nous obtenons le même chromatogramme de fluorescence c'est-à-dire quatre pics principaux (fig. 114).

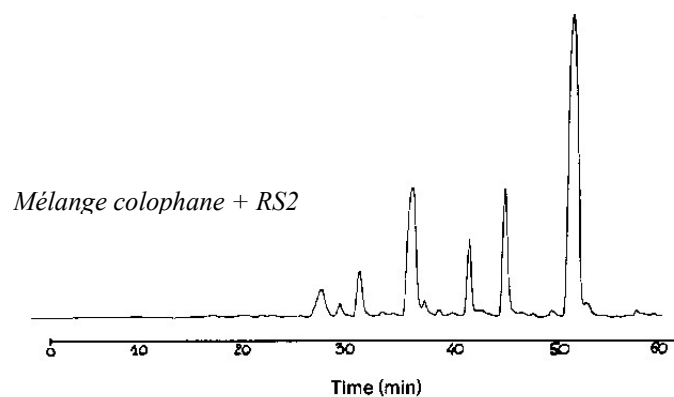


Figure 114 : chromatogramme de fluorescence d'un mélange de colophane et d'échantillon RS2 ($\lambda_{EX}=271nm$ et $\lambda_{EM}=576nm$).

- La résine présente dans les vernis de la famille A a été identifiée à de la **colophane** grâce en particulier à la présence de l'acide 7-oxodéhydroabiétique.

❖ famille B : RS4 et RS9

Les vernis RS4 et RS9 ont des chromatogrammes superposables, ils sont aussi proches visuellement (fig. 115).

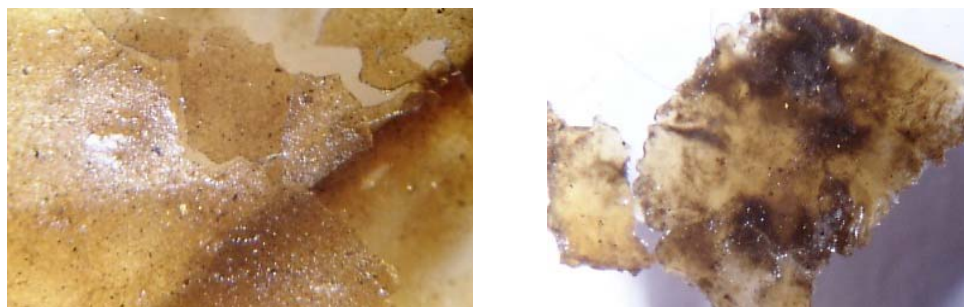


Figure 115 : échantillons RS4 et RS9 respectivement.

Plusieurs pics ont été détectés dont le pic principal à $t_R=60\text{min}$ et $\lambda_{\text{Max}}=205\text{-}229\text{-}274\text{nm}$, et deux pics à 61 et 71min présentant le même spectre UV ($\lambda_{\text{Max}}=238\text{nm}$).

La résine employée dans ces deux vernis n'a pas pu être identifiée car ces trois composés n'ont pas été répertoriés dans notre *corpus* analytique.

Il semble ici qu'un autre type de résine ait été employé. Dans la littérature et notamment dans le guide de Denys de Fournia, l'aloès est citée comme entrant dans la recette de fabrication de certains vernis. Ne possédant pas de standard de cette résine, nous n'avons pu vérifier si dans ce cas nous étions en présence d'aloès ou s'il s'agit d'une autre résine mentionnée dans les textes anciens.

❖ RS1 et RS11

Par spectroscopie infrarouge, nous avons vu que les échantillons RS1 et RS11 étaient composés d'un mélange de résines diterpénique et triterpénique.

➤ La CLHP nous permet d'identifier la résine diterpénique comme étant de la colophane : présence des acides déhydroabiétique (ou son isomère, fig. 116a) et 7-oxodéhydroabiétique (fig. 116b) dans les deux échantillons, et présence de l'acide néoabiétique dans RS1. La présence de ces acides et l'absence des marqueurs de la sandaraque en exclut la possibilité.

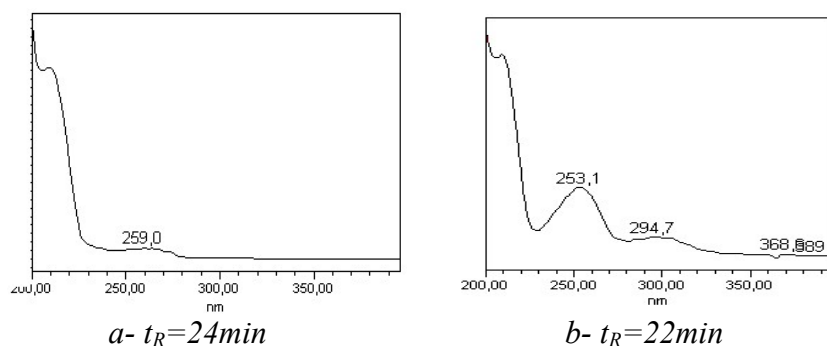


Figure 116 : spectres UV des acides diterpéniques présents dans RS1 et RS11.

➤ D'autres composés ont été identifiés grâce à leurs temps de rétention et leurs spectres UV comme étant caractéristiques de la dammar.

Ces deux vernis, l'un provenant d'une icône russe du XIX^e siècle et l'autre d'une icône du XVIII^e siècle, ont été identifiés à un mélange de colophane et de dammar.

Or nous ne pouvons pas affirmer qu'il s'agisse bien d'un mélange au sens strict et non d'une superposition de deux couches distinctes car aucune étude stratigraphique n'a pu être réalisée. Lors de notre étude sur les résines (cf. chapitre 1) nous avons constaté que la dammar n'était apparue dans les textes qu'au milieu du XIX^e siècle. Il faut donc être prudent sur la nature originelle de ces vernis et sur les données bibliographiques car certains artistes appliquaient peut-être déjà cette résine avant de la mentionner dans leurs recettes.

❖ RS5

Faute de résultats interprétables avec le protocole 1 dans le cas du vernis RS5, nous avons analysé à nouveau cet échantillon dans les conditions correspondant au protocole 3. L'acide 7-oxodéhydroabiétique a été mis en évidence (pic principal) ainsi que l'acide déhydroabiétique. La présence de ce dernier a été confirmée par détection fluorimétrique.

- Nous pouvons donc identifier la colophane comme résine constitutive de ce vernis.
- Avec d'autres conditions d'excitation et d'émission ($\lambda_{\text{EX}}=280\text{nm}$ et $\lambda_{\text{EM}}=330\text{nm}$), il semble qu'il y ait aussi de la mastic dans ce vernis.

III-a-2 compléments d'analyse par CPG

Des analyses ont été menées en parallèle par l'équipe du professeur H. IOAKIMOGLU sur ces mêmes vernis (chaque prélèvement ayant été partagé en deux pour les deux laboratoires participant au programme Platon). Bien évidemment le laboratoire d'Athènes a travaillé avec une technique différente : la chromatographie en phase gazeuse.

Les conditions expérimentales sont décrites dans l'article publié dans *Physics in Culture* faisant suite au congrès qui s'est tenu en 1999 à Thessalonique [67].

❖ L'équipe grecque a elle aussi mis en évidence la présence de corps gras grâce à la détection de l'acide azélaïque (produit de dégradation de l'acide oléique) et différencie sans ambiguïté une huile de nature végétale d'une huile de nature animale grâce au pourcentage relatif d'acide stéarique et d'acide palmitique (acides gras saturés). La cire d'abeille a également été identifiée dans certains échantillons (RS7 et RS8).

❖ Les identifications que nous avons réalisées ont été confirmées, comme par exemple RS1 et RS11 où sont détectés des composés diterpéniques (acides déhydroabiétique et 7-oxodéhydroabiétique) ainsi que les dérivés méthylés du dammarénolate attribués à la dammar (fig. 117).

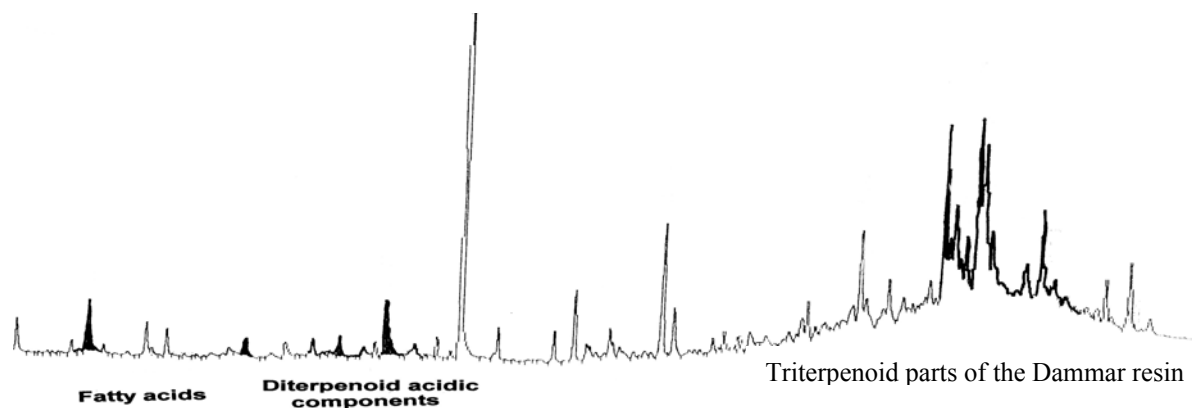


Figure 117 : chromatogramme par CPG de l'échantillon RS11 après méthylation et transestérification.

Comme nous, l'équipe d'Athènes a rencontré des difficultés pour identifier RS5. Par CPG les composés diterpéniques ont facilement été identifiés (acide 7-oxodéhydroabiétique majoritaire et acides abiétique et déhydroabiétique), mais pour la fraction triterpénique une spectrométrie de masse (SM) a dû être réalisée pour caractériser des traces de mastic (fig. 118).

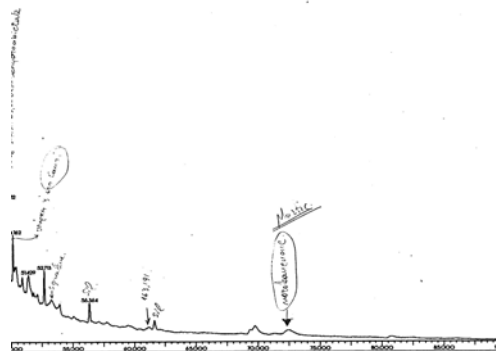


Figure 118 : chromatogramme par CPG/SM de l'échantillon RS5.

III - b icônes des autres monastères : Meghisti Lavra, Nea Skiti, Xenophontos et Xeropotamou

Pour ces séries d'échantillons de vernis, nous avons utilisé le protocole 3 (cf. chap.2-p129). Nous enregistrons pour chaque échantillon de vernis, en plus des chromatogrammes et spectres UV fournis par le PDA, deux chromatogrammes selon les conditions d'excitation et

d'émission : $\lambda_{EX}=276\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=571\text{nm}$ (acide déhydroabiétique) et $\lambda_{EX}=280\text{nm}$ et $\lambda_{EM}=330\text{nm}$ (mastic).

L'analyse infrarouge de cette série d'échantillons nous a permis de les classer dans la catégorie des vernis dits diterpéniques. Seuls deux cas (RS 14 et RS 21) pourraient être un mélange de résine diterpénique et de résine triterpénique.

Nous avons donc cherché à savoir si ces vernis "diterpéniques" sont tous composés de la même résine de Conifères et quelles étaient les différences pouvant exister entre eux.

III-b-1 ressemblances

Ces prélèvements se caractérisent par une superposition quasi-parfaite de leurs chromatogrammes à toutes les longueurs d'onde (pics plus ou moins intenses).

Les pics principaux identifiés sont soit l'acide déhydroabiétique, soit l'acide 7-oxodéhydroabiétique, soit les deux acides (tab. 18).

monastère	vern RS	acide déhydroabiétique	acide 7-oxodéhydroabiétique
Meghisti Lavra	12	X	
	14		X
	15		X
	16	X	X
	17	X	X
Nea Skiti	18		X
	19		X
	20	X	
	21	X	
Xenophontos	22		X
	23		X
	24		X
	25		X
Xeropotamou	26	X	X

Tableau 18 : résultats d'analyse des vernis RS12 à RS26.

- Ces quatorze vernis provenant de quatre monastères différents se composent d'une résine diterpénique : la colophane ou la térébenthine de Venise.

Contrairement à certains auteurs, nous n'avons pas identifié la sandaraque dans ces vernis (absence des marqueurs de cette résine) [35]. Il est vrai que certaines recettes anciennes citent la sandaraque comme principal ingrédient des vernis (parfois seule résine employée) ; Denys

de Fournas aussi la mentionne dans son *Hermeneia* après avoir donné la recette d'un vernis à base de colophane et d'huile végétale cuite [44, 66].

L'identification faite d'un vernis avec de la colophane correspond bien à une recette athonite.

III-b-1 dissemblances

❖ CLHP – détection UV

♦ Dans certains échantillons prélevés au monastère de Meghisti Lavra, les amyrynes ont été identifiées (RS12, RS14 et RS15) ; ces deux composés étant des constituants de l'encens, nous pensons qu'ils doivent être considérés comme provenant d'une contamination externe (rites orthodoxes) et non comme faisant partie intégrante du vernis.

♦ Différents composés apparaissent dans certains vernis. Ils semblent cependant absents dans les échantillons de résines fraîches et vieilles artificiellement et donc ne peuvent être rattachés à un quelconque standard.

i $t_R=18\text{min}$ et $\lambda_{\text{Max}}=233\text{nm}$: vernis de Xenophontos et de Xeropotamou plus RS18, RS19 et RS20

ii $t_R=48\text{min}$ et $\lambda_{\text{Max}}=206-238-287\text{nm}$ (fig. 119) : trois vernis de Meghisti Lavra (RS12, RS14 et RS15) et deux vernis de Nea Skiti (RS20 et RS21).

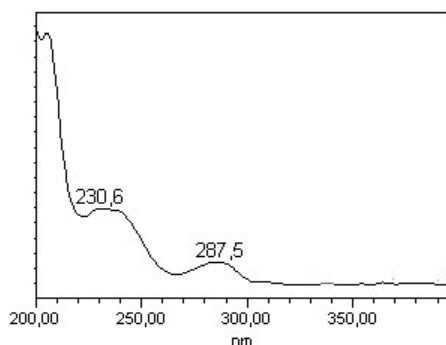


Figure 119 : spectre UV du composé élué à 48min dans RS20.

Se pose ici le problème du vieillissement artificiel : est-il représentatif des différentes conditions de vieillissement naturel ? Nous devons peut-être voir-là les limites d'un vieillissement centré sur la lumière et qui donc ne prend pas en compte tous les paramètres relatifs à l'altération subie par des icônes dont la conservation est plus ou moins bien contrôlée.

♦ RS22 présente des traces de l'acide néoabiétique qui nous avons aussi repérer dans la térébenthine de Venise chauffée au bain-marie jusqu'à changement d'état. Ce fait est suffisamment rare dans nos échantillons pour être souligné.

De même nous avons aussi mis en évidence dans RS22 et RS18, un composé élué à 24min et dont $\lambda_{\text{Max}}=210\text{-}253\text{nm}$ que l'on trouve aussi dans la térébenthine de Venise chauffée.

➤ Ces deux faits nous permettent d'identifier RS22 et RS18 à de la **térébenthine de Venise** préférentiellement à de la colophane.

Remarque

Ce composé élué à 24min n'a pas été retrouvé dans les échantillons vieillis de térébenthine de Venise, ce qui corrobore notre interrogation précédente sur la validité d'un vieillissement artificiel où seule la lumière est prise en compte.

❖ CLHP – détection fluorimétrique : $\lambda_{\text{EX}}=280\text{nm}$ et $\lambda_{\text{EM}}=330\text{nm}$

Chaque vernis fut doublement analysé : une première fois selon les conditions de fluorescence définies par l'acide déhydroabiétique et une deuxième fois selon celles de la résine mastic. Seuls ici nous intéressent les résultats de la deuxième série d'analyses car nous avons constaté que la majorité des vernis étaient composés de résine de Conifères sans pouvoir confirmer la présence ou non d'une résine triterpénique.

La fluorimétrie nous a permis de regrouper les prélèvements de vernis :

- i* chromatogramme présentant un pic intense à 42 ou 43min (fig. 120) : RS12, RS15, RS20, RS23, RS24, RS25 et RS26

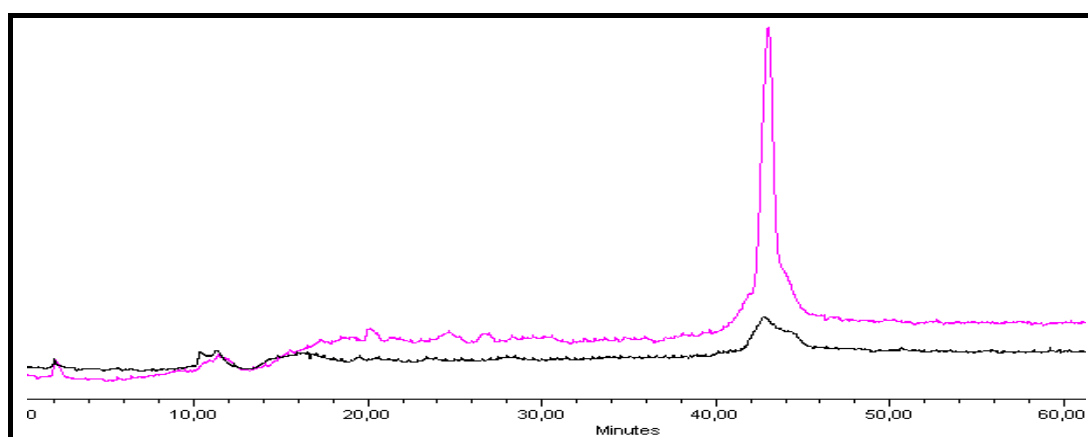


Figure 120 : chromatogramme de fluorescence de l'échantillon RS15 avec en ligne de base l'éluant ($\lambda_{\text{EX}}=280\text{nm}$ et $\lambda_{\text{EM}}=330\text{nm}$).

- ii* chromatogramme présentant un pic à 20min (fig. 121) : RS18 et RS19

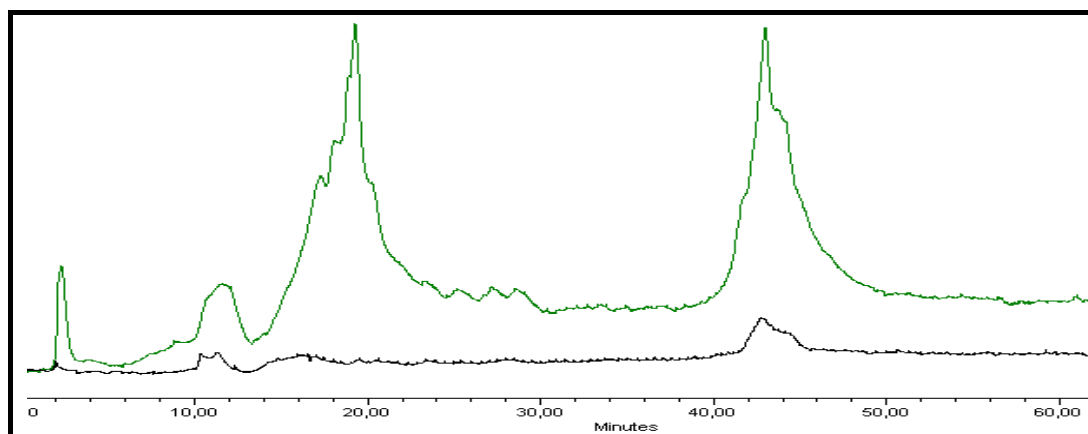


Figure 121 : chromatogramme de fluorescence de l'échantillon RS18 avec en ligne de base l'éluant ($\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$).

- iii chromatogramme présentant un pic à 28min (fig. 122) : RS14, RS16 et RS22

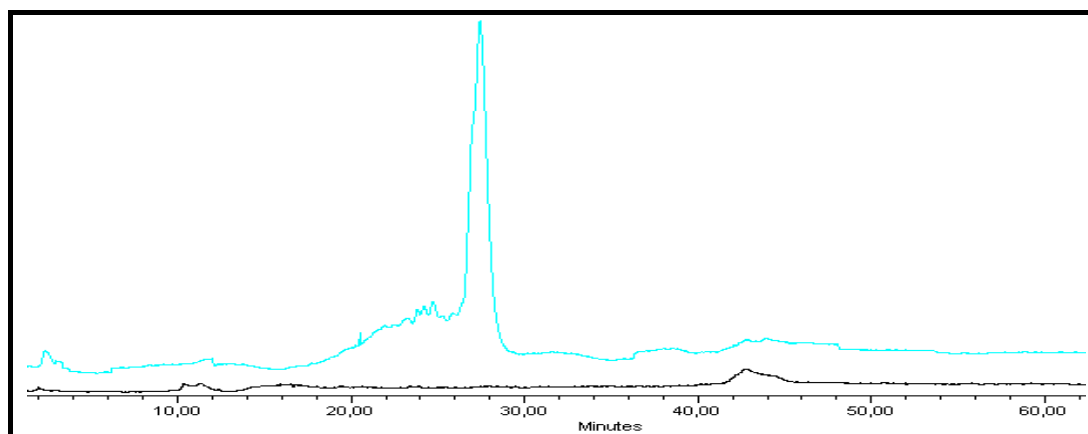


Figure 122 : chromatogramme de fluorescence de l'échantillon RS22 avec en ligne de base l'éluant ($\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$).

- iv chromatogramme présentant un pic à 43min et plusieurs pics mal résolus entre 20 et 23min : RS17 (fig. 123).

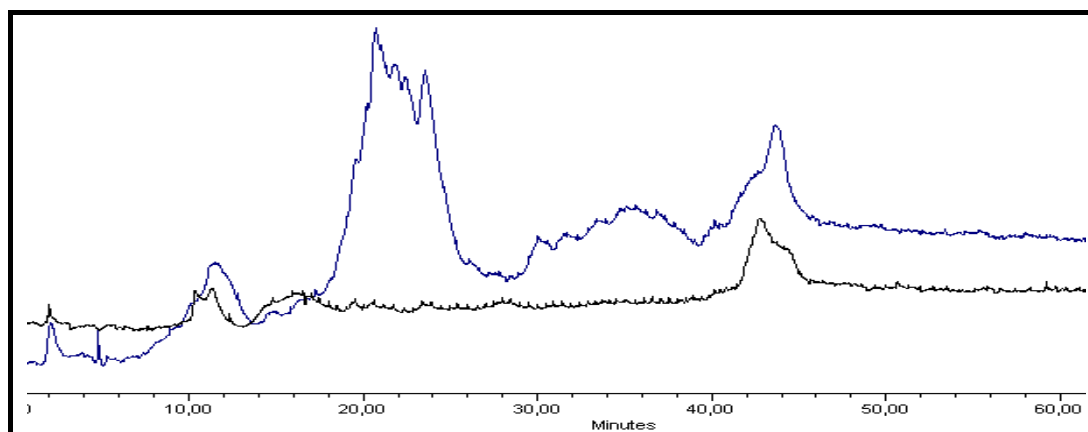


Figure 123 : chromatogramme de fluorescence de l'échantillon RS17 avec en ligne de base l'éluant ($\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$).

♦ Si l'on compare ces résultats avec les échantillons de résines vieilles artificiellement, nous constatons que seule la colophane présente un petit pic à 18min, dans les mêmes conditions d'analyse. Les données ne sont donc pas concluantes.

♦ Si l'on compare maintenant ces résultats avec les échantillons de résines fraîches toujours dans les mêmes conditions d'excitation et d'émission :

- la colophane et la térébenthine de Venise présentent simultanément deux pics à 19 et 21min, et un pic moins intense à 43min
 - le chromatogramme de RS17 semble correspondre à celui de la **colophane**, ce qui confirme l'analyse infrarouge qui montre que les spectres de RS17 et de la colophane sont parfaitement superposables ;
- la mastic fraîche présente deux pics à 20min (intense) et 23min (fig. 124)

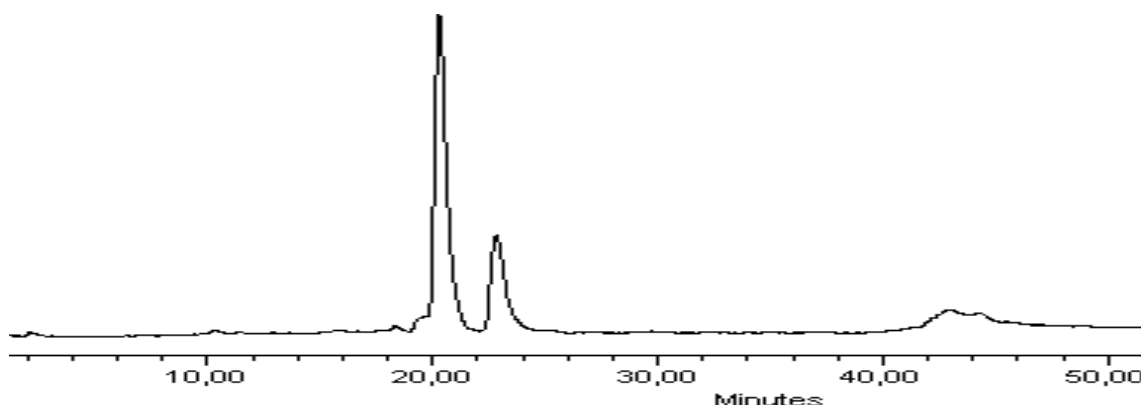


Figure 124 : chromatogramme de fluorescence de la mastic fraîche
à $\lambda_{EX}=280nm$ et $\lambda_{EM}=330nm$.

- RS18 et RS19 ont ce pic intense à 20min : ces deux vernis contiennent aussi de la **mastic** ;
- que ce soit dans la colophane ou la térébenthine de Venise, dans la dammar ou la mastic, dans la sandaraque ou l'encens, que ces résines soient fraîches ou vieilles, aucune ne présente un pic intense à 43min.

IV - bilan des résultats d'identification

La spectroscopie infrarouge permet grâce au programme d'identification automatique de préciser la classe terpénique des résines constituant les vernis. Elle permet aussi de déceler la présence de corps gras (épaulement non visible par l'opérateur mais décelable par le logiciel). Avec la chromatographie liquide nous franchissons une nouvelle étape puisque nous pouvons identifier la résine ou les résines lorsqu'il s'agit d'un mélange.

Ces deux techniques sont complémentaires.

❖ La spectrométrie infrarouge et les tests de platine chauffante nous ont permis d'identifier la majorité des vernis à des **verniss gras**. De l'huile végétale a été mise en évidence et il est probable qu'il s'agisse d'huile de lin car elle possède un fort pouvoir siccatif par rapport aux autres huiles.

❖ Grâce à leur composition chimique, nous avons pu identifier l'origine botanique des résines présentes dans les différents vernis analysés grâce à la CLHP et aux deux détecteurs placés en série.

La majorité des vernis sont réalisés avec **de la colophane** souvent seule (16 vernis), ou parfois en mélangeant **de la colophane avec de la mastic** (2 vernis) **ou de la dammar** (2 vernis). Deux échantillons ont été identifiés à **de la térébenthine de Venise**, seule ou mélangée à de la mastic(tab.19).

➤ Nous avons ici la preuve sur vingt-cinq échantillons prélevés dans cinq monastères différents, de l'utilisation de la colophane pour vernir les icônes athonites. A partir du XVIII^e siècle, nous voyons apparaître l'utilisation de deux résines (colophane + dammar ou mastic) dans deux monastères (Simon Petra et Nea Skiti).

➤ Dans notre série de vernis, la sandaraque n'a jamais été identifiée, quel que soit le monastère, alors qu'elle est présente sur des icônes post-byzantines étudiées par des laboratoires grecs [35]. Nous ne savons malheureusement pas de quels monastères ces icônes proviennent et même si elles sont athonites. Nous ne sommes donc pas à même de conclure sur cette différence d'identification.

➤ Comme nous l'avons mentionné, dans le cas de la présence de deux résines, nous ne pouvons affirmer qu'il s'agisse bien d'un mélange au sens strict et non d'une superposition de deux vernis distincts (restauration ou vernis intermédiaire sous le vernis de finition ? [35]) car aucune étude stratigraphique n'a pu être réalisée. Cela aurait été pourtant très utile notamment pour les échantillons où de la dammar a été identifiée.

Monastère	Date	Réf.	Aspect visuel	Analyse IR		Identification par CLHP	
				huile	autre	diterpène	triterpène
Simon Petra	XVII-XVIII°	RS1	foncé	oui		colophane	dammar
	XVIII°	RS2	foncé	oui		colophane	
	XIX°	RS3	blanc	oui		oui	
	XVIII°	RS4	clair	oui			
	XVIII°	RS5	opaque	oui		colophane	mastic
	XVIII°	RS6	foncé	oui		colophane	
	XVIII°	RS7	opaque	oui		colophane	
	XVIII°	RS8	foncé	oui		colophane	
	XVIII°	RS9	foncé	oui			
	XVIII°	RS10	foncé	oui		colophane	
	XVIII°	RS11	opaque	oui		colophane	dammar
Meghisti Lavra	XVI-XVII°	RS12	clair	oui	cire	colophane	
	XVII°	RS14	foncé	oui	cire	colophane	
		RS15	opaque	oui	cire	colophane	
		RS16	opaque	oui	cire + œuf	colophane	
		RS17	clair			colophane	
Nea Skiti	1768	RS18	coton			térébenthine de Venise	mastic
	1766	RS19	coton			colophane	mastic
	XVIII°	RS20	foncé			colophane	
	1770	RS21	coton			colophane	
Xénophontos	XVII°	RS22	clair			térébenthine de Venise	
	XVIII°	RS23	clair			colophane	
	XVII°	RS24	clair			colophane	
	XVIII°	RS25	clair			colophane	
Xéropotamou	1747	RS26	foncé	oui		colophane	

Tableau 19 : synthèse des résultats d'identification des vernis.

❖ La détection fluorimétrique nous a permis de mieux appréhender la différences existant entre ces vernis et surtout son utilisation s'est avérée indispensable dans l'identification des résines triterpéniques.



our créer un décor ou un tableau, peintures et vernis sont appliqués par l'artiste individuellement ou ensemble. Le savoir-faire créatif du peintre réside dans l'association "heureuse" de parties sombres et claires, opaques et transparentes, bleues et jaunes... Il crée ces effets en superposant différentes couches (enduit, couleurs, vernis...) sur un support (bois, pierre, toile, cuir...).

Nous pouvons dire que l'hétérogénéité est le propre de la matière picturale du fait de cette succession de "strates". Cela est d'autant plus vrai que chacune d'elles est un mélange de produits eux-mêmes hétérogènes. Les couches colorées sont formées par l'addition de colorants ou de pigments⁽¹⁾ (organiques ou minéraux) avec une charge et un liant. Les liants et les vernis sont constitués de composés organiques comme les huiles siccatives ou les cires, les résines ou les gommes, les colles ou l'œuf.

La composition et la pureté des pigments comme des vernis a varié durant l'histoire en fonction du commerce, des voyages et des échanges. La technologie a aussi fourni de nouvelles matières aux artistes, comme par exemple aujourd'hui les polymères de synthèse. La manière dont ces différentes couches ont été appliquées, les façons dont elles s'altèrent et se dégradent influencent aussi la composition des différents matériaux picturaux.

Les méthodes physico-chimiques d'analyse actuellement disponibles sont très variées et parfois appliquées seulement dans des cas particuliers qui nécessitent un environnement spécifique. De plus, le protocole expérimental doit aussi prendre en compte la limitation drastique des prélèvements (il ne s'agit pas de détériorer l'œuvre, qu'elle soit archéologique ou artistique).

Les techniques sont choisies en fonction de la problématique et de la nature des matériaux. Concernant l'étude des produits organiques, la chromatographie donne des résultats satisfaisants, comme nous l'avons vu avec la CLHP qui nous a permis d'identifier des vernis post-byzantins (cf. chapitres 3).

⁽¹⁾ Les pigments et les colorants se distinguent par leurs propriétés physiques (par exemple leur pouvoir couvrant) et leurs méthodes de mise en œuvre. Contrairement aux colorants, les pigments sont des particules minérales insolubles dans le milieu où elles sont dispersées.

Les méthodes spectroscopiques basées sur l'analyse des vibrations moléculaires sont également très employées pour la mise en évidence de traces organiques et minérales en raison de leur grande sensibilité. Par exemple la présence d'une protéine peut être décelée sur un spectre infrarouge grâce aux bandes d'absorption caractéristiques de la liaison peptidique (cf. chapitre 2).

D'autres techniques vont encore plus loin dans la matière pour s'intéresser directement aux éléments chimiques présents.

La fluorescence X est un de ces moyens d'investigation qui offre la possibilité de déterminer et de doser les éléments constitutifs d'un échantillon. Son association avec un microscope électronique permet d'effectuer des analyses sur des aires de quelques μm^2 préalablement choisies grâce aux différents modes d'acquisition d'images que permet le microscope ; elles peuvent aussi s'effectuer ponctuellement.

La souplesse du couplage de ces deux techniques et leurs performances par comparaison avec d'autres moyens plus traditionnels (les chaînes d'analyse par fluorescence X "à l'air libre" qui étudient les objets dans leur globalité, ou encore les méthodes d'analyse nucléaires telles que l'activation neutronique ou protonique travaillant également sur la totalité des objets), en font des outils de choix pour l'étude de fragments provenant d'objets archéologiques et artistiques. L'un des plus répandus dans ce domaine est le microscope électronique à balayage (en abrégé MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscope*) couplé à un spectromètre de rayons-X à dispersion d'énergie (EDS ou EDXS, soit en anglais *Energy Dispersive X-ray Spectrometry*).

✎ Le MEB utilise un fin faisceau d'électrons hautement énergétique qui balaye par lignes successives la surface du prélèvement, dans le but d'effectuer des études de morphologie (forme et taille des particules) et de topographie (aspect de la surface) avec un grossissement et un pouvoir de résolution de loin supérieur à ceux des microscopes optiques.

Les détecteurs propres au MEB, placés dans la chambre d'analyse, mesurent les flux d'électrons ayant subi des pertes d'énergie aléatoires le long de leur trajet dans la matière cible (la surface de l'échantillon). La conversion de ces données permet l'acquisition de deux types d'images dites électroniques :

- en électrons secondaires (mode SEI ou SE) : image topographique nette,
- en électrons rétrodiffusés (mode BEI ou BSE) : contraste lumineux qui reflète la densité des phases minérales présentes.

Simultanément à l'observation sous microscope, une étude chimique de l'échantillon est menée grâce à l'exploitation des rayons X émis par les atomes sous l'impact des électrons.

☞ L'EDS est définie comme une technique d'analyse élémentaire non destructive, basée sur l'émission de rayons X par divers matériaux irradiés par un faisceau d'électrons. Le faisceau électronique du MEB est suffisamment puissant pour ioniser les couches profondes des atomes qui, lors de leur désexcitation, émettent des rayons X caractéristiques des éléments présents. Il est aussi assez fin pour nous permettre de cibler le point d'impact et donc d'analyser l'échantillon de façon ponctuelle.

Les analyses qualitatives faisables sont de deux sortes :

- acquisition de spectres de rayons X (classement par énergie) : l'identification des éléments chimiques présents permet une évaluation possible de la composition des minéraux et donc des pigments utilisés,
- réalisation de cartes de répartition ou cartographie X : détermination de la distribution et de la concentration relative des éléments détectés.

Des analyses quantitatives sont aussi envisageables mais la nature de nos prélèvements ne nous a pas incité à réaliser ce type d'analyse. Les icônes étudiées étant très précieuses et anciennes, nous n'avons prélevé que de très petites écailles (de la taille d'une tête d'épingle) extrêmement fragiles, il était donc très difficile voir impossible de réaliser plusieurs plages de mesure représentatives de la couche étudiée.

Concernant les prélèvements, nous tenons à réaliser nous-mêmes les prélèvements lors de cette action pour différentes raisons :

- pour être sûrs de la qualité des échantillons (s'ils sont bien représentatifs),
- pour voir où ils sont faits (en général dans une lacune ou sur une bord),
- et aussi car c'est un gage de garantie qu'il ne s'agit pas d'un repeint mais bien d'un original.

Les échantillons de couches colorées ont été prélevés en majorité par mes soins (véritable apprentissage) alors que dans le cas des vernis, c'est un restaurateur agréé par la ministère de la culture grecque qui en a eu la charge.



es orthodoxes manifestent leur croyance par trois “symboles” :

- le Verbe représenté par les écritures sacrées,
- la Croix en faisant le signe de croix et,
- l'image sacrée de la Créativité Divine que les artistes traduisent à travers leurs couleurs sur des murs ou des panneaux de bois.

Lorsqu'un iconographe peint, il ne le fait pas selon son imagination, ce qui est le propre de l'art religieux en Occident depuis la Renaissance, mais il se réfère à des prototypes dictés par les Pères de l'Eglise. De même un personnage a ses propres attributs, une scène a ses impératifs. Rien n'est laissé au hasard, tout signifie quelque chose : chaque personnage se caractérise par des traits qui lui sont personnels et chaque scène religieuse comporte une symbolique qui se retrouve dans les détails. Par exemple, Saint Syméon le Stylite doit être représenté comme un vieillard, avec une barbe courte séparée en deux [44].

Les saints, les anges, la Nativité, la Passion, ... tous ces thèmes iconographiques se répartissent dans les édifices selon un ordre immuable. Le fidèle avant de rentrer dans un lieu saint est amené à méditer face à une représentation du Jugement Dernier. En pénétrant dans l'église, après les événements de l'Ancien testament représentés dans le narthex intérieur, il découvre les scènes de la vie du Christ qui se pressent autour de la composition de la mort de la Vierge. La jeunesse de Jésus et le drame de la Passion sont des thèmes réservés aux absides latérales. Plus loin, la coupole centrale est illuminée par l'image du Christ Tout-Puissant (Pantocrator) qui se détache sur un fond d'or. En avant de l'autel se dresse l'iconostase toute chargée de dorures et d'icônes. Tout individu entrant dans l'église doit pouvoir lire ce qu'a écrit le peintre, c'est pour cela qu'on les nomme des *écrivains d'icônes* car ils restituent les saintes écritures. Cela semble indiquer qu'une peinture est un évangile pour illettrés ; or contrairement à l'art laïque où le spectateur regarde l'œuvre, dans cet art religieux c'est la peinture qui regarde le fidèle [26, 30, 127].

La liste de tous les thèmes et saints pouvant être représentés figure dans les manuels d'iconographie que les moines semblent connaître par cœur. Ils esquissent leurs tableaux de mémoire ou d'inspiration selon les mêmes procédés que leurs aînés, les mêmes secrets qu'ils se transmettent de génération en génération dans ces guides qu'ils appellent “*hermeneia*”.

Cette pérennité des traditions entraîne une certaine monotonie des personnages et des scènes qui tapissent les murs des monastères. Cette uniformité n'exclue cependant pas les

innovations ; l'art hagiorite ⁽¹⁾ comme l'art byzantin n'est pas immobile, ses artistes savent faire preuve d'originalité et l'on ne peut pas affirmer qu'ils se copiaient invariablement les uns les autres.

Un peintre débutant reproduit servilement le modèle pour ne pas déroger à la tradition alors qu'un maître s'en tient uniquement à ce qui est essentiel et propre au modèle. Ayant saisi l'essence même du personnage, il peint librement selon son tempérament, son savoir-faire...et laisse son cœur et sa dextérité exprimer la Beauté Divine.

Le talent dont il fait preuve ne lui est pas personnel mais inspiré par le Souffle Divin. Avant de prendre ses pinceaux l'artiste, débutant ou non, doit se recueillir pour que Dieu guide ses futurs gestes : *“c'est avec et par la prière que le moine devient habile”*.

Les manuels d'iconographie athonite constituent un témoignage précieux du savoir-faire artistique et ils sont aussi une source inestimable pour l'historien d'art, le restaurateur ou le scientifique qui s'appuient sur eux pour orienter leurs recherches et émettre des hypothèses.

La tradition occidentale de peinture de chevalet est relativement bien connue, les techniques des grands ateliers étaient relatées dans des écrits ou dans une tradition orale suffisamment répandue. Des “recettes” indiquent plus ou moins précisément la nature des produits nécessaires à l'exécution de la peinture ainsi que leur mise en œuvre, mais les quantités sont parfois omises.

En revanche, nous avons très peu d'indications sur les principes suivis par les artistes byzantins. Si nous nous référons aux écrits relatant la technique romaine pour la peinture murale (Vitruve), nous pouvons supposer que les hagiorites ont suivi leurs aînés et qu'ils ont plus ou moins appliqué ces procédés à la peinture murale et à la peinture d'icônes, l'artiste qui peint un mur a souvent en même temps des commandes pour des panneaux de bois. Les artistes, même s'ils connaissent quelques recettes et possèdent un savoir-faire certain, doivent sans doute peindre avec les produits disponibles dans la région où ils travaillent, ils sont tributaires des marchés du bois et des pigments.

Ces hypothèses ne doivent pas nous faire oublier que les athonites ont de nombreux contacts avec l'extérieur, ils ne vivent pas reclus dans leurs monastères. Des échanges commerciaux étaient donc possibles avec les pays aussi bien occidentaux qu'orientaux, ce qui va entraîner un enrichissement des matériaux et une évolution des techniques.

⁽¹⁾ hagiorite : qui a choisi de vivre au mont Athos (de l'Hagion Oros, la Sainte Montagne).

Une autre difficulté attend le scientifique et tient à la nature même des matériaux, ajouté à cela le fait que des ingrédients aussi divers qu'incongrus entrent dans la fabrication d'une peinture. Ce sont des produits que l'artiste trouve sur place (des terres, de l'œuf, de l'huile ...) c'est-à-dire des produits naturels d'une grande variété chimique et surtout d'une sensibilité au temps non universelle (une colle ne vieillit pas comme un mortier).

Le vieillissement des matériaux organiques est un véritable problème pour les restaurateurs qui n'ont pas toujours les moyens techniques nécessaires à l'identification des éléments traces que ces matériaux pourraient laisser. Certaines données sont alors manquantes dans les constats d'état ce qui peut engendrer des erreurs au niveau des propositions de traitement. Les restaurateurs sont cependant des artisans qui connaissent les techniques anciennes et savent à quelles époques elles furent employées.

Pour lever une partie du voile qui plane encore sur l'art byzantin et en particulier sur celui relevant de la tradition athonite, nous avons choisi d'orienter nos recherches sur l'étude scientifique de deux peintures murales, dont l'une a été restaurée par l'ONG "*Restaurateurs Sans Frontières*", et de quatre icônes peintes sur bois à des siècles différents et qui n'ont encore jamais à ce jour fait l'objet d'une quelconque publication. Le fait que ces icônes, qui représentent un véritable trésor, n'aient encore jamais été analysées est une aubaine car nous participons à la création d'une banque de données sur cet art athonite ce qui est essentiel pour les conservateurs-restaurateurs mais également pour les historiens d'art, les historiens et à terme aux responsables du tourisme culturel. C'est aussi un défi car nous n'avons que de rares articles auxquels nous référer, nous menons donc nos recherches en étroite collaboration avec des restaurateurs.

Les analyses nous ont permis de dégager plusieurs informations des carottes microscopiques prélevées sur les œuvres picturales.

☞ L'observation sous microscope optique et sous microscope électronique des écaillés de différentes couleurs, puis l'analyse par microfluorescence X nous ont permis de faire la lumière sur :

- la façon dont les couches blanches et les couleurs se succèdent (c'est-à-dire la stratigraphie),
- la composition chimique des matériaux employés dans lesdites couches successives,

- la manière dont les pigments ont été associés dans des mélanges de couleurs différentes et,
- la granulométrie de ces pigments (c'est-à-dire la taille des grains).

Grâce à ces résultats, nous avons redécouvert la palette picturale de quelques artistes athonites ainsi que certains de leurs secrets techniques ; nous avons ainsi identifié le procédé complet de la structure artistique, la manière dont le peintre a composé son œuvre. Des restaurations ont aussi été détectées.

✎ Nous avons également identifié la nature de certains liants mais, compte-tenu de la quantité d'échantillons picturaux prélevés en particulier sur les icônes, nous n'avons pas réalisé de spectres infrarouges mais des micro-tests sur coupes minces (coloration spécifique).

Nous avons cherché ensuite quelles étaient les différences entre la peinture murale et la peinture dite de chevalet, notamment sur la préparation du support et l'utilisation des pigments. Les œuvres n'étant pas de la même époque, nous essayerons aussi de voir qu'elle a été l'évolution des procédés picturaux, s'il y a eu une transmission du savoir et une conservation des recettes.

Grâce à une réflexion commune avec les restaurateurs qui nous ont fourni ou aidé à obtenir les échantillons, nous avons levé un coin du voile sous lequel reposent les recettes des moines-artistes du mont Athos.

I - étude scientifique de deux peintures murales

La peinture murale n'est pas un art simplement décoratif, elle fait partie intégrante de l'architecture de l'édifice au même titre que les chapiteaux ou les sculptures. Toutes les parois des *katholika*⁽¹⁾, des chapelles et des réfectoires sont tapissées de peintures, que ce soit dans les grands monastères ou bien dans les *skites*⁽²⁾ et les *kellia*⁽³⁾. L'art pictural est un art réellement monumental avec des règles et des codes suivis par tous les artistes [3, 8, 30, 101]. Avant de parler des oeuvres athonites, il serait bon de rappeler brièvement les principales techniques de base de la peinture murale.

La première chose qu'un artiste fait avant d'apposer ses couleurs, est de préparer le support en appliquant une couche plus ou moins épaisse pour obtenir une surface plane. Généralement il s'agit d'un mortier composé soit de plâtre - majoritairement du gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), soit de la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou du calcaire - roches broyées ou poudre de marbre, avec la présence ou non d'un liant comme de la colle ou une gomme. Voici un tableau qui résume schématiquement ces techniques :

TECHNIQUE	ENDUIT	PRINCIPE
<i>a fresco</i>	<i>enduit frais</i>	<i>réaction de carbonatation</i>
fresque pure fresque à chaux	chaux : $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ assure la cohésion des pigments pigments mélangés à l'eau pigments mélangés à l'eau de chaux
<i>a secco</i>	<i>enduit sec</i>	<i>pigments mélangés à un liant</i>
peinture à la chaux détrempe huile	chaux chaux, calcaire ou plâtre	lait de chaux : application sur un enduit sec préalablement mouillé produits organiques : colle animale, œuf (<i>tempera</i>), caséine, cire (encaustique), gomme... huile de lin, de noix, d'œillette...

Tableau 20 : tableau schématique des techniques picturales.

- (1) Le *katholikon* est l'église principale située au centre du monastère.
- (2) La *skite* ou *skiti* est un couvent d'un rang inférieur plus ou moins à l'image du monastère dont elle dépend. Elle possède aussi une église principale (*kyriakon*) au centre de la cour.
- (3) Les *kellions* sont des fermes plus ou moins isolées et possédant des terres cultivables [37, 101].

La technique la plus usitée depuis l'Antiquité et qui fait référence en matière de peinture murale est la peinture à fresque (*a fresco*). Le principe consiste à exécuter la peinture sur un enduit de chaux frais, c'est-à-dire d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 qui, au contact de l'air réagit en formant un carbonate de calcium, CaCO_3 qui généralement cristallise sous la forme de calcite. C'est cette carbonatation qui est la caractéristique principale de la fresque et qui en constitue la qualité et la solidité de la peinture. Il s'agit d'une véritable réaction chimique au cours de laquelle les particules des pigments vont être faites prisonnières dans ce support.

Les composés organiques sont donc absents dans ce genre de peintures, contrairement à celles faites *a secco* qui nécessitent la présence d'un liant pour que les particules adhèrent à l'enduit. Une peinture au lait de chaux est un peu à part car elle ne présente pas de produit organique (le lait joue le rôle de liant) et pourtant ce n'est pas non plus une fresque (l'enduit sec est réhumidifié avant de peindre). De telles peintures sont généralement pâles, sans éclat, car une forte proportion de chaux est essentielle pour assurer une certaine solidité.

I - a les grands courants picturaux athonites

Le mont Athos est un centre important d'hagiographie qui attira de nombreux artistes durant plus d'un millénaire, comme en attestent les oeuvres encore présentes. La plupart des peintures murales ont subi de nombreux bouleversements et elles furent à maintes reprises rénovées. Les restaurations contemporaines ont permis de retrouver d'anciens décors qui montrent aujourd'hui la richesse du passé artistique athonite.

Il ne reste que peu de fragments des premières œuvres peintes ; les plus anciennes remontent au XII^e siècle. Nous pouvons ensuite distinguer deux grands courants qui reflètent les tendances artistiques extérieures à l'Athos : l'Ecole Macédonienne et l'Ecole Crétoise [8, 26, 30, 111, 127].

I-a-1 l'école macédonienne

L'école macédonienne a pour centre la ville de Thessalonique (centre spirituel de première importance à cette époque) et sa rivale Constantinople. Son style, moins hiératique et plus réaliste, laisse place aux émotions et aux attitudes et expressions plus vivaces. Quant aux couleurs, elles ont une plus grande clarté.

Cette école de peinture religieuse naît à la fin du XIII^e siècle avec le retour à Byzance des Paléologues (1261-1453) qui souhaitent restaurer l'empire. Durant toute la première

moitié du XIV^e siècle, cette renaissance artistique va s'étendre jusqu'aux provinces du nord.

Des peintres venant de Thessalonique furent invités sur l'Athos pour décorer les murs de plusieurs *katholika* (Meghisti Lavra, Vatopedi, Chelandari...) et autres réfectoires. Il existait de nombreux ateliers très réputés de l'école macédonienne et le plus illustre est sans contexte celui de Manuel Pansélinos, surnommé "le Raphaël de la peinture byzantine".



Figure 126 : la présentation de la Vierge, par Manuel Pansélinos. Protaton, Karyès, début du XIV^e siècle.



Figure 125: le saint guerrier Théodore, par Manuel Pansélinos. Protaton, Karyès, début du XIV^e siècle.

La plupart des informations concernant Pansélinos nous viennent du Manuel de Denys de Fournas qui écrit à son sujet : "ce peintre jeta autrefois un éclat si brillant par ses connaissances dans son art, qu'il était comparé à la lune dans toute sa splendeur" [8]. Ses œuvres se distinguent par les couleurs lumineuses, l'expression des visages, la spiritualité qui s'en dégage et la grandeur des compositions. Plusieurs peintures lui sont attribuées, ainsi qu'un grand nombre d'icônes portables, parmi lesquelles les magnifiques peintures de l'église du Protaton à Karyès qui font référence en matière d'iconographie du XIV^e siècle. Elles sont toujours en cours d'étude par des scientifiques grecs [29, 36].

I-a-2 l'école crétoise

Après la chute de Constantinople et pour échapper à l'occupation ottomane, plusieurs artistes viennent trouver refuge sur l'Athos. Ils continuent de pratiquer leur art traditionnel dans plusieurs églises, chapelles et sur les murs des réfectoires. Ainsi un

deuxième courant plus conservateur et austère s'impose au XVI^e siècle et marque un retour aux modèles anciens de Byzance. Cette école crétoise s'affirme par la sobriété des gestes et des mouvements, la noblesse des attitudes ainsi qu'une plage chromatique plus restreinte.

Son représentant le plus illustre est Théophane Strylitzas de Iraklio en Crète, dit Théophane le crétois.

Il orna les murs du katholikon et du réfectoire de Meghisti Lavra en 1535, puis un an après ceux du réfectoire de Stavronikita avec ses fils Symeon et Neophytos (elles sont parfois datées de 1546).



Figure 127 : saint Serge. Katholika, Stavronikita, XVI^e siècle.



Figure 128 : l'apôtre et évangéliste Matthieu, par Théophane le Crétois. Katholika, Stavronikita, XVI^e siècle.

Après le XVI^e siècle, ces deux écoles fusionnent sur la Sainte Montagne. Les deux styles artistiques se combinent pour donner naissance à d'autres œuvres.

I-a-3 le retour aux anciens modèles

Au XVIII^e siècle, un nouveau style se développe avec en particulier des caractéristiques locales.

Certains peintres ne trouvent plus satisfaction dans leur art qui semble dépérir et se tournent alors vers de multiples modèles.

On assiste à un renouveau du style de l'école crétoise et parfois même à un retour aux anciens prototypes datant de l'époque des Paléologues.

Les peintres recherchent plus de naturel dans leurs œuvres et ils tentent alors d'imiter les modèles de l'école macédonienne. Un de ces artistes a eu une grande influence sur ses contemporains, il s'agit du moine Denys de Fournas qui se veut l'élève de Manuel Pansélinos et exhorte ses propres élèves à suivre eux aussi ce grand peintre.

En même temps, plusieurs hagiographes se tournent vers l'art occidental de la peinture religieuse qui leur procure bon nombre de modèles. Ce style un peu maniériste apparaît sur l'Athos avec l'arrivée d'artistes d'Epire.

Nos recherches scientifiques portent sur des peintures murales représentatives des deux dernières périodes artistiques :

- ♦ l'école crétoise à travers une première série d'échantillons prélevés sur les peintures du réfectoire de Stavronikita réalisées par Théophane le Crétois,
- ♦ et le retour des anciens modèles du XVIII^e siècle avec une deuxième série provenant de la chapelle historiée par Denys de Fournas qui avait choisi de revenir aux techniques de Manuel Pansélinos.

Deux lots de prélèvements picturaux ont été confiés au laboratoire par R. BOUGRAIN-DUBOURG, fondateur de l'ONG culturelle "*Restaurateurs Sans Frontières*", en charge de leur restauration.

Leur étude va nous permettre de suivre l'évolution des techniques artistiques en peinture murale entre deux courants stylistiques. Nous essayerons de définir, grâce aux analyses physico-chimiques, si des différences dans les matériaux utilisés sont apparues.

L'étude sur le décor de la chapelle est aussi une source d'informations par rapport au manuel de Denys de Fournas ; elle va nous permettre de confronter ses écrits avec ses exécutions picturales : l'artiste est-il en accord avec l'écrivain ? Il est en effet intéressant de voir comment un texte qui fait référence dans son domaine se rapproche de la pratique.

Pour cette étude comparative, nous nous sommes appuyés sur un travail préalable effectué par notre équipe en 1997 qui participa à un mémoire de fin de cycle à l'Ecole d'Art d'Avignon [37] et nous avons choisi de poursuivre les recherches.

I - b peinture sur les murs du réfectoire du monastère de Stavronikita

I-b-1 histoire du monastère de Stavronikita

Le petit monastère de Stavronikita, élégant et architecturalement bien proportionné, doit son nom d'après la tradition athonite à la contraction du nom de deux moines, Stavros et Nikitos, qui vécurent en hermite. Mais la vérité en ce qui concerne la fondation de Stavronikita se perd dans un océan de légendes [68].

Le monastère, dédié à saint Nicolas dont la fête est le 6 décembre, se dresse fièrement sur un éperon rocheux de la côte nord-est du mont Athos depuis le X^e siècle.

Cette position dominante ne l'a pas épargné des attaques pirates successives, des occupations latines et ottomanes, et surtout des nombreux incendies qui le ravagèrent.

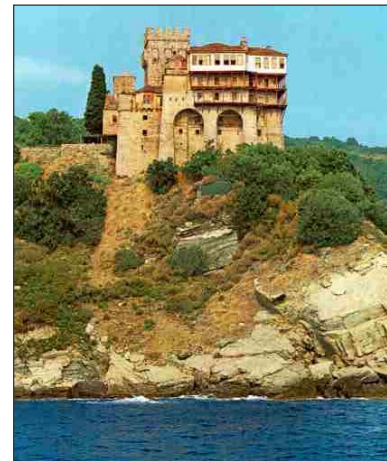


Figure 129 : monastère de Stavronikita.

Sous l'autorité franque le monastère fut abandonné et même rasé (1204-1261), et ce n'est qu'au XVI^e siècle que l'assemblée athonite demande au patriarche œcuménique de prendre en main la reconstruction du monastère.

Il répondit ardemment et fit édifier “une large et splendide église avec un narthex, qu'il décora avec des fresques fines et merveilleuses”. Il bâtit aussi des cellules individuelles pour les moines, des tours et un réfectoire (affiches présentées lors d'une exposition en octobre 1999 à Thessalonique).

Les sources écrites racontent qu'en 1607 un incendie détruisit plusieurs bâtiments du monastère et que des travaux de reconstruction furent entrepris peu de temps après. En 1627-28, le katholikon (église) fut restauré et en 1630 les moines reçurent l'autorisation des Ottomans de construire des fortifications.

Quant à l'aqueduc, il fut édifié en 1680 grâce aux dons des souverains de Valachie. Ces contributions financières sont une opportunité pour les moines de Stavronikita peu nombreux et qui ont des ressources moindres par rapport aux autres monastères de l'Athos.



Figure 130 : aqueduc du monastère de Stavronikita.

Un incendie dévasta à nouveau Stavronikita en 1741 (le réfectoire fut rénové et agrandi en 1770) qui quatre-vingts ans plus tard est abandonné par ses moines durant la guerre d'indépendance grecque (1820). Ils y retournèrent en 1830, après sept ans d'occupation militaire ottomane, et commencèrent à réparer les nombreux dommages et à construire de nouveaux bâtiments.

Durant la seconde moitié du XIX^e siècle, le monastère souffrit des ravages du feu par trois fois, dont un incendie en 1879 considéré comme le plus dévastateur [68].

Aujourd'hui, un grand projet a été lancé pour consolider le rocher sur lequel le monastère est fondé. Même s'il est le plus petit des vingt monastères athonites, il impressionne aussi bien le pèlerin par sa tour crénelée que par les peintures murales du katholikon réalisées par Théophane le Crétois et ses fils en 1546.

Un autre témoignage de l'école crétoise subsiste à Stavronikita dans le réfectoire qui se situe dans l'aile sud. Il est décoré de très fines peintures aux couleurs encore éclatantes, en particulier les bleus, et nous avons eu la chance d'analyser ces peintures et d'étudier la technique employée par l'artiste pour obtenir un tel rendu des couleurs.



Figure 131 : réfectoire du monastère de Stavronikita.

I-b-2 analyse des prélèvements

Différents prélèvements ont été confiés au laboratoire. En vue d'une future restauration, une couleur dans chaque scène fut sélectionnée (tableau 21).

Mais, comme l'artiste, avant de considérer les pigments nous débutons notre étude par l'analyse de l'enduit et des liants.

Lors de "l'Année Internationale de la Chimie", cette étude participa à une conférence donnée à Marseille.

Une partie des résultats furent présentés sous forme de poster au cours de la Journée du Grand Delta organisée en Avignon par la Société Française de Chimie le 30 mars 2000.

Ils donnèrent lieu aussi à une conférence-débat le 17 octobre 2000 en Avignon dans le cadre de l'exposition "Les plafonds de Dieu" organisée par l'ONG culturelle RSF, en parallèle avec la Fête de la Science.

❖ l'enduit

♦ D'après les photos des sections polies (fig. 140 et 144), les stratigraphies montrent que la préparation a une épaisseur moyenne de 520µm, très importante en comparaison de celle des couches colorées étudiées. Elle est d'une qualité peu soignée, elle comporte quelques grains épars bruns et irréguliers, mais elle semble relativement fine au niveau de la texture. Il ne semble pas qu'il y ait de couche intermédiaire entre l'enduit et la couche colorée ce qui était de règle dans la peinture romaine (l'*arriccio*⁽¹⁾ était suivi d'un *intonaco*⁽²⁾, lui-même parfois suivi d'un *intonachino*⁽³⁾).

♦ L'analyse élémentaire par EDS (fig. 132) montre que cet enduit est composé de carbonate de calcium CaCO_3 , c'est-à-dire de la calcite, mélangé à du sable (présence de silicium) : c'est ce que l'on nomme **un mortier**.

La calcite CaCO_3 , que l'on trouve à l'état natif sous forme de craie ou de roche calcaire (chauffée on obtient de la chaux vive qui au contact de l'eau donne la chaux dite éteinte), ou encore dans des roches métamorphiques comme le marbre [5].

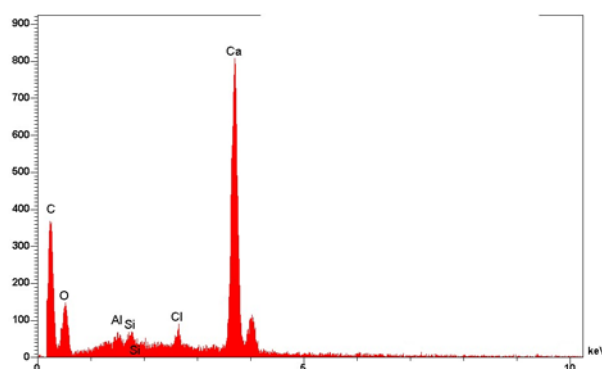


Figure 132 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de l'enduit.

Nous avons dit précédemment que ce mortier présentait une texture relativement fine avec des grains assez homogènes et peu d'impuretés (le sable n'étant pas considéré comme impureté mais comme deuxième composant).

(1) *arriccio* : préparation de base destinée à égaliser le support, généralement mortier grossier.

(2) *intonaco* : de même composition que la couche précédente mais plus mince et plus soignée.

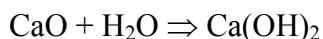
(3) *intonachino* : préparation superficielle au lait de chaux très fine sur laquelle sont posés les pigments.

Ces informations nous amènent à penser qu'il s'agit de chaux carbonatée provenant de la calcination d'une roche calcaire :

- le calcaire est chauffé entre 850 et 900°C pendant plusieurs jours et fournit de la chaux vive et un dégagement de gaz carbonique :



- au contact de l'eau, cette chaux se transforme en chaux dite éteinte :



C'est cette dernière qui est mélangée au sable pour donner le mortier servant à façonner l'enduit ; en séchant il va réagir avec le gaz carbonique de l'air et donner de la chaux carbonatée (réaction de carbonatation) c'est-à-dire à nouveau de la calcite.

♦ Les tests de coloration spécifique sur coupe mince (cf. annexe) ont mis en évidence la présence d'un liant de nature protéique identifié plus précisément à de la **colle de peau** (technique de la **détrempe à la colle**).

❖ les liants

Concernant le liant, il est de nature organique : les tests de coloration spécifiques sur coupes minces (noir amide, fuchsine...) se sont révélés positifs quant à la présence de lipides. Il apparaît donc que la peinture soit à l'**huile**. Nous verrons deux exceptions à cela.

Il ne s'agit donc pas de lait de chaux qui aurait fait pâlir les couleurs, or elles sont restées après plusieurs siècles très éclatantes.

Dans les peintures murales du Protaton de la fin du XIII^e siècle, des études ont montré que Manuel Pansélinos peignait selon la technique dite *a fresco* : il utilisait des couleurs délayées à l'eau soit sans agent liant sur un enduit de mortier frais c'est-à-dire encore humide [36].

Nous voyons-là qu'en l'espace d'un peu plus de deux siècles la technique a évolué. L'artiste utilise le même matériau pour enduire son mur, dans les deux cas il badigeonne à la chaux, mais alors que les artistes du début du XIV^e siècle réalisent des fresques, Théophane le Crétois ajoute de la colle à son enduit et surtout de l'huile à ses couleurs. Peut-être souhaitait-il avoir plus de liberté pour peindre; en travaillant à la détrempe il pouvait se permettre de revenir sur certains détails jugés "imparfaits".

Ces oeuvres ne sont pas des fresques, comme on l'écrit trop rapidement dans les livres, mais des peintures faites *a secco* sur un mortier de chaux lié avec de la colle de peau sur lequel les couleurs ont été apposées avec un liant lipidique.

❖ les couleurs

Le mur ayant reçu son badigeon, attardons-nous sur les couleurs.

<i>référence</i>	<i>scène</i>	<i>localisation</i>	<i>description</i>
PGm 01	La Cène	sous les pieds du Christ	vert
PGm 02	La Pêche Miraculeuse	dans l'eau	bleu sur fine couche noire
PGm 03	un saint	auréole	dorure
PGm 04	Vie de la Vierge	coussin	dorure
PGm 05	Vie de la Vierge	bordure sous le coussin	rouge
PGm 06	Annonciation	bordure à côté de la maison de la Vierge	brun
PGm 07	Vie de la Vierge	robe d'une femme	rouge sous un bleu

Tableau 21 : liste des échantillons provenant du réfectoire de Stavronikita.

Les couleurs examinées, au nombre de cinq (dont deux rouges), sont principalement préparées avec des pigments minéraux, il ne semble pas que l'artiste ait utilisé des colorants organiques. De plus, nous ne pensons pas que ces pigments aient subi des dégradations thermiques mais qu'ils furent broyés plus ou moins finement selon la couleur recherchée. Cette préparation des couleurs nécessite un grand savoir-faire de la part de l'artiste (une hématite n'aura pas la même couleur selon que ses grains sont fins ou non). Le broyage était autrefois confié dans les ateliers aux apprentis en qui l'artiste avait confiance.

Remarque

La localisation des prélèvements est marquée par le sigle suivant : ○

LE VERT

♦ Il fut prélevé sous les pieds du Christ dans la scène représentant le dernier repas du Christ et qui se situe au fond du réfectoire. L'échantillon a malheureusement subi quelques dommages et l'inclusion ne présente plus que la couche colorée de 250µm qui est d'un vert absolument magnifique.



Figure 133 : La Cène. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle.

A partir de l'observation sous microscope optique en lumière réfléchie de la section polie (MOLR), nous voyons que le fuseau granulométrique est assez large (de 5 à 25 μ m). Nous constatons aussi la présence d'impuretés brunes et bleues. Ces deux informations nous font dire que ce pigment vert a une origine naturelle et qu'il provient d'un minéral broyé (de la taille des grains dépend la couleur plus ou moins soutenue de ce vert).

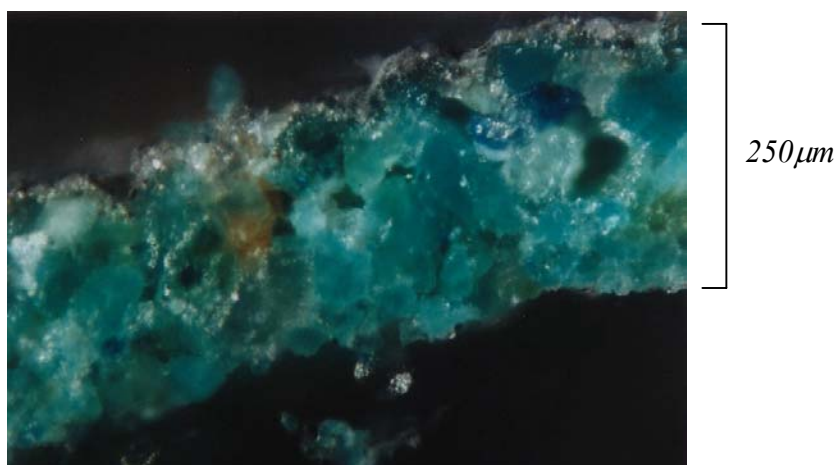


Figure 134 : coupe stratigraphique du prélèvement vert (MOLR x400).

♦ D'après l'analyse EDS, ce vert est composé majoritairement de l'élément cuivre (fig. 135). L'absence de chlore nous permet d'exclure l'identification à de l'atacamite, pigment vert connu dès l'Antiquité par les Egyptiens sous le nom de *chrysocolla* [41].

Autre vert connu depuis l'Antiquité, le vert-de-gris qui est le plus ancien vert de synthèse à base de cuivre (le cuivre est placé dans un bain de vinaigre ou dans des vapeurs de vinaigre chaud pour donner un acétate basique de cuivre : $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3, 2\text{H}_2\text{O}$). Il est connu et cité par Théophraste, Pline et Vitruve [5].

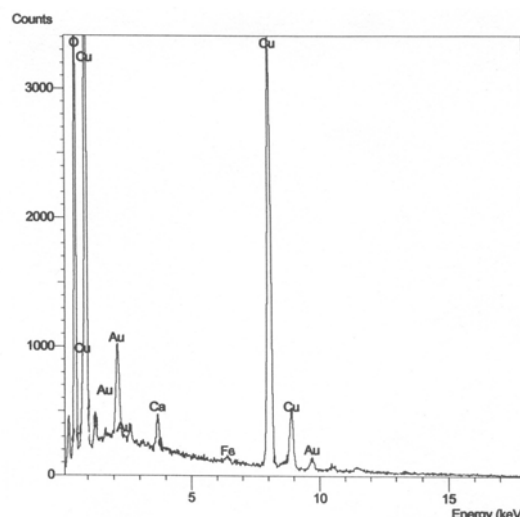


Figure 135 : spectre d'analyse élémentaire par EDS du prélèvement vert.

Remarque : La présence relativement importante d'or dans le spectre EDS est due à la métallisation de la section et ne concerne en rien le prélèvement.

D'après l'éclat de ce vert, nous supposons qu'il s'agisse du pigment naturel que l'on nomme parfois vert de montagne et qui est un carbonate basique de cuivre (CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) : **la malachite**. Pour confirmer notre supposition, nous avons procédé à d'autres analyses complémentaires.

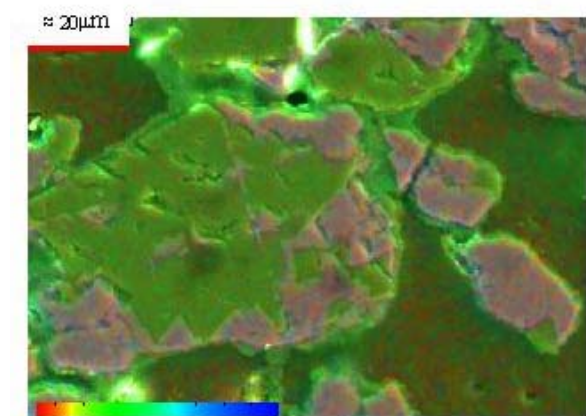


Figure 136 : image CAMEO sous microscope électronique (x1100) du prélèvement vert.

♦ Grâce à l'imagerie CAMEO* qui couple l'analyse élémentaire d'une section avec sa morphologie, et en choisissant une gamme d'énergie appropriée (entre 0,5 et 9,0keV), nous avons pu mettre en évidence le fait que les grains ne sont pas tous de la même taille : cette hétérogénéité confirme la présence d'un pigment naturel (la malachite).

(* propriété d'Oxford Instruments SARL, Orsay, France – cf. remarque en annexe).

Le rouge correspond à une énergie de 0,8keV et le bleu à une énergie de 8,0keV, soit celles des raies K et L du cuivre.

Cette image montre que les particules n'ont pas un faciès en feuillet comme nous le voyons sur la photo MEB d'un échantillon de vert-de-gris vert, dans le chapitre d'*Artists' Pigments* page 135 [5].

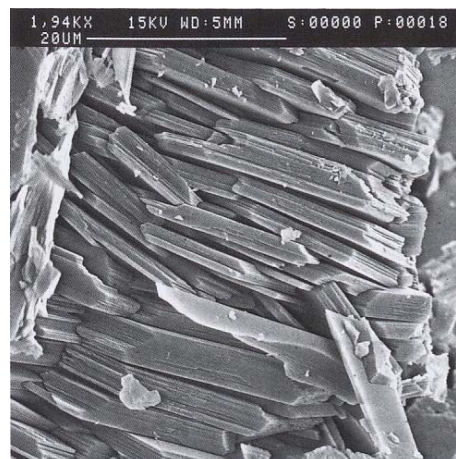
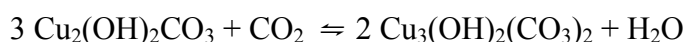


Figure 137 : image sous microscope électronique d'un vert-de-gris basique vert (x1940).

Autre argument en faveur de la malachite, il s'avère que les grains bleus vus sous microscope photonique sont aussi composés de cuivre. La présence d'azurite confirme l'origine naturelle de ce pigment ; selon les conditions extérieures, nous avons l'équilibre suivant entre l'azurite et la malachite :



♦ Cette identification à de la malachite a aussi été vérifiée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (fig. 138). Nous retrouvons les bandes caractéristiques présentes dans un échantillon témoin de malachite et dont les fréquences de vibration sont les suivantes :

- 3400cm^{-1} élongation (*stretching*) de la fonction hydroxyle OH,
- $1500 - 1400\text{cm}^{-1}$ absorptions (*stretching*) des carbonates CO_3^{2-} et,
- $1047 - 875\text{cm}^{-1}$ déformations (*bending*) de la fonction hydroxyle.

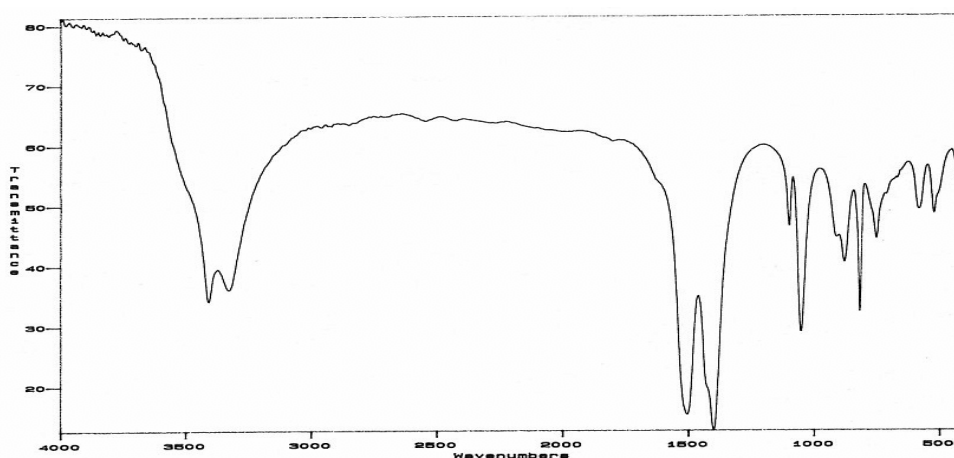


Figure 138 : spectre infrarouge du prélèvement vert.

LE BLEU



Figure 139 : La Pêche Miraculeuse.
Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle.

♦ Le prélèvement fut réalisé dans le bleu de l'eau où se déroula la scène de la Pêche Miraculeuse.

La stratigraphie complète observée sous microscope optique révèle qu'entre la couche bleue de 200 μ m et l'enduit (450 μ m) se trouve une très fine couche noire de 50 μ m environ. D'après des textes, nous savons que les artistes mettaient un fond noir sous les bleus pour leur donner plus de profondeur. Notre artiste crétois connaissait donc lui aussi cette technique.



Figure 140 : coupe stratigraphique du prélèvement bleu (MOLR x100).

- ♦ L'étude au microscope électronique à balayage de cette inclusion nous montre la texture relativement fine de l'enduit et les grains de sable.

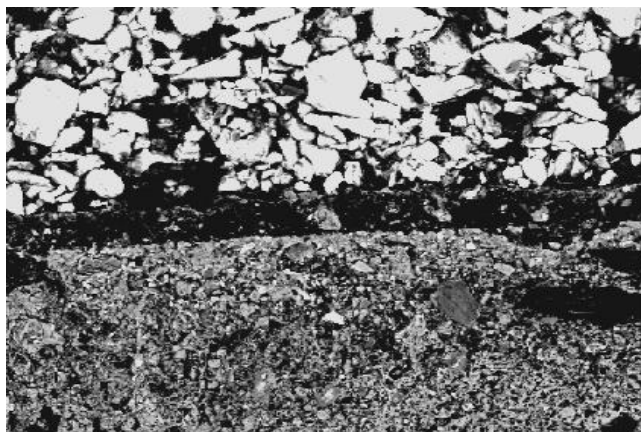


Figure 141 : image sous microscope électronique en mode électrons rétrodiffusés BSE (x270).

L'acquisition de l'image en mode électrons rétrodiffusés accentue la granulométrie et la morphologie de la couche bleue. Ce pigment, comme le vert, se présente sous la forme de grains de différentes tailles, plutôt "gros", et aux arêtes anguleuses : il est extrait d'un minéral naturel broyé.

- ♦ L'analyse élémentaire de ce bleu déterminée par EDS fait apparaître la composition classique d'un carbonate de cuivre 2CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ce carbonate de cuivre étant d'origine naturelle, nous identifions le bleu à de l'**azurite**.

L'azurite, dont la vivacité de couleur diminue avec le broyage (d'où la granulométrie observée) fut le pigment bleu le plus important durant le Moyen Âge, la Renaissance et plus tard. Il est relativement peu employé en Égypte Antique car les artistes égyptiens possédaient déjà un bleu de synthèse produit à partir de la cuprorivaïte, le fameux bleu égyptien qui sera commercialisé sous le nom de bleu d'Alexandrie dans tout le bassin méditerranéen [31, 41].

- ♦ Des tests de coloration spécifiques nous ont permis d'identifier le liant comme étant de nature lipidique : vraisemblablement de l'**huile de lin**.

LES ROUGES

- ♦ Deux rouges provenant d'une scène figurant l'Annonce faite à Marie ont été étudiés.
 - ✎ Le premier échantillon de rouge provient de la bordure se trouvant sous le coussin près des pieds de la Vierge (fig.142). Sa stratigraphie montre qu'une très fine couche de rouge (40µm) est déposée sur un enduit de 550µm.
 - ✎ Le deuxième fut prélevé sous le bleu de la robe d'une femme assise près de la Vierge dont un détail de l'endroit où fut réalisé ce prélèvement est présenté accompagné de la coupe stratigraphique résultante (fig. 143 et 144).



Figure 142 : l'Annonciation. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle.



Figure 143 : détail de l'Annonciation. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle.



Figure 144 : coupe stratigraphique de l'échantillon rouge PGm 07 (MOLR x100).

De son observation nous déduisons les épaisseurs suivantes : 50µm pour les couches rouge et bleue, et 590µm pour l'enduit dont on retrouve les caractéristiques citées précédemment.

♦ Ces deux rouges ont la même composition élémentaire, ils présentent le même spectre EDS (fig. 145) : soufre plus mercure (la déconvolution des raies de ces deux éléments chimiques est possible grâce à la haute résolution du système, 74eV). L'analyse quantitative réalisée montre que ce sulfure de mercure n'est pas pur : 49% de soufre et 48,2% de mercure (analyse semi-quantitative exprimée en pourcentages atomiques moyens). Il s'agit donc d'un sulfure de mercure dont plusieurs indices (impuretés, granulométrie non homogène) nous font dire qu'il a une origine naturelle. Ces deux rouges utilisés par l'artiste sont du **cinabre**.

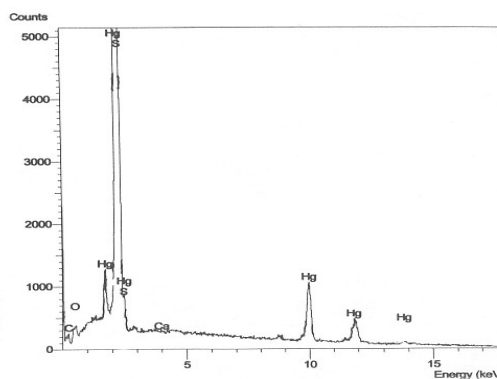


Figure 145 : spectre d'analyse élémentaire par EDS des rouges.

Ces deux rouges utilisés par l'artiste sont du **cinabre**.

Ce pigment toxique était très apprécié pour sa couleur rouge vif et ses propriétés de pouvoir couvrant et colorant, notamment des romains qui, en peignant les fonds de leurs fresques avec ce rouge extrêmement onéreux (le plus cher du marché), exhibaient leur fortune.

LE BRUN

♦ Ce brun fut prélevé sur une autre peinture représentant une scène de la vie de la Vierge, dans la bordure qui se trouve à côté de la maison de la Vierge. L'épaisseur de la couche brune ne mesure que 50µm alors que l'enduit fait 750µm.



Figure 146 : Scène de la Vie de la Vierge. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle.

♦ L'analyse élémentaire par EDS montre que ce brun comporte une forte proportion de fer (35% environ) avec comme éléments mineurs, du calcium, du silicium, de l'aluminium, du potassium et du chlore.

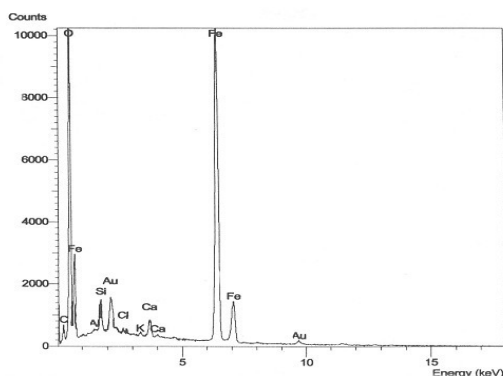


Figure 147 : spectre d'analyse élémentaire par EDS du brun.

La composition élémentaire semble indiquer qu'il s'agisse d'un **oxyde de fer** pratiquement pur (la quantité de fer et d'oxygène relative est très importante). Les traces d'aluminium et de silicium correspondent à de l'**argile**, ce qui montrent que cet oxyde fut extrait d'une **ocre brune naturelle**.

L'absence de manganèse exclue l'identification à une terre d'Ombre (sable ocreux contenant en plus du bioxyde de manganèse MnO_2) [105, 151]. La couleur brune tend alors à identifier cet oxyde de fer à de la **limonite**, roche principalement composée de goethite (variété α de l'hydroxyde de fer $FeO(OH)$).

Les traces de potassium et de chlore pourraient être attribuées à une technique de fabrication : plusieurs travaux ont montré que les températures de chauffe pour transformer la goethite en hématite pouvaient être abaissées grâce à l'utilisation de chlorures ($NaCl$ ou KCl) [38]. Mais il semble plus probable que le chlore provienne d'une contamination extérieure due aux manipulations multiples. Quant au potassium, il participe à la composition de feldspaths potassiques présents dans les ocres naturelles.

L'absence de quartz nous renseigne sur la qualité de l'ocre : les ocres naturelles sont extraites de sables ocreux par lavages successifs dont le nombre en augmente la pureté. Ici l'artiste a utilisé une ocre quasiment pure qui semble même avoir été débarrassée d'une grande partie de sa fraction argileuse.

LES DORURES

Nous avons eu l'occasion d'étudier deux échantillons de dorure aux stratigraphies différentes. Cependant, dans les deux cas, l'artiste n'a pas utilisé l'or sous la forme de poudre mais il a appliqué une feuille extrêmement fine. Trois procédés sont alors possibles :

- la feuille d'or est posée sans préparation sous-jacente particulière, puis elle est ensuite polie avec une agate,
- le deuxième procédé est appelé la mixtion : la feuille est liée à la couche précédente par de l'huile, généralement de lin, préalablement chauffée, c'est-à-dire partiellement polymérisée,
- le dernier procédé est connu sous les noms de *bol*, *bole* ou encore *bolus* : une couche d'ocre jaune mélangée à de l'œuf sert de préparation pour la feuille.

Voyons quel procédé Théophane le Crétois a utilisé pour ses dorures.

♦ Dans les deux cas les photos montrent que l'artiste pratique la dorure à la feuille et non à la poudre.

✂ Le premier échantillon prélevé dans la scène de l'Annonciation (fig.142) sur le coussin ne présente qu'une fine couche jaune épaisse de 40 à 50µm (enduit : 550µm) sous une feuille d'or.

✂ Le deuxième provient de l'auréole d'un saint et possède une stratigraphie plus complexe.

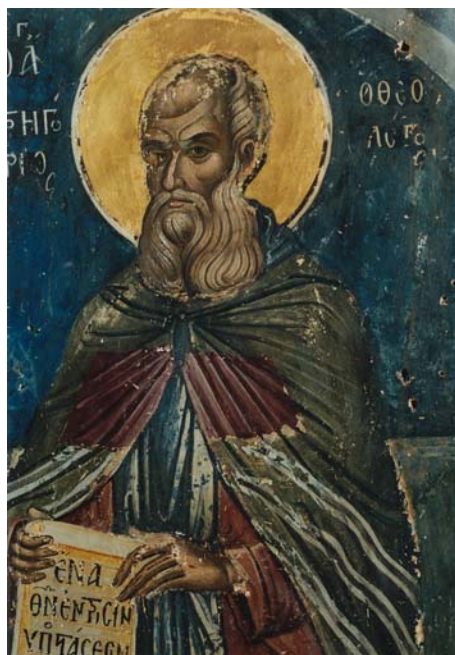


Figure 148 : Saint. Peinture murale du réfectoire de Stavronikita, XVI^e siècle.

L'épaisseur de la dorure ne dépasse pas les 50µm (fig. 149) : deux écailles ont été incluses ensembles) et pourtant trois couches distinctes se succèdent : une couche intermédiaire claire sépare une jaune d'une brune légèrement plus fine.



Figure 149: coupe stratigraphique de la dorure de l'auréole du saint (MOLR x100).

Nous pouvons déjà supposer que la feuille d'or ait été appliquée selon le deuxième ou le troisième procédé cité et qu'il ne s'agit pas d'une simple pose sans liant.

Une fois de plus on peut constater que l'enduit n'est pas présent sur cette coupe. La cohésion entre les couches colorées et la préparation n'est donc pas optimale.

♦ L'analyse élémentaire par EDS de la couche jaune sous la dorure du coussin fait apparaître les composés suivants (fig. 150) :

- alumino-silicates,
- oxyde ou hydroxyde de fer de couleur jaune et,
- traces de quartz et de feldspaths potassiques et sodiques.

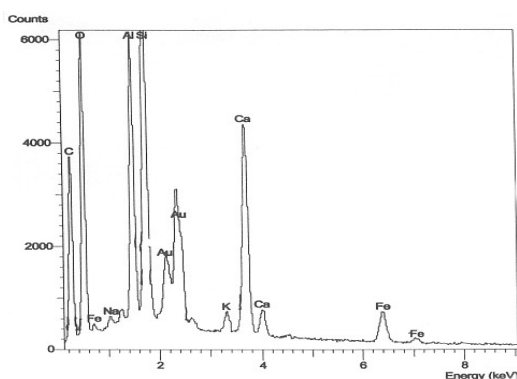


Figure 150 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de couche jaune sous la dorure du coussin.

Cela correspond à la composition classique d'une **ocre jaune** extraite de sables ocreux.

La différence avec l'échantillon brun précédent (fig. 147) est qu'il n'y a pas dans ce cas de grains distincts d'oxyde de fer mais il semble que cet oxyde soit naturellement présent dans la composition même de l'argile (entre les feuillets phyllosilicates) [55].

L'artiste dans ce cas a peut-être choisi cette ocre-là pour obtenir une couleur plus claire.

C'est sans doute dans ce même but qu'il aurait ajouté de la calcite blanche à cette ocre. Le carbonate de calcium CaCO_3 est naturellement présent dans les argiles mais l'intensité des

raies de l'élément léger calcium sur le spectre X tend à nous faire penser à un mélange non naturel.

Dans le deuxième cas, nous avons vu que la dorure présentait trois couches : une brune, une fine de couleur blanche puis une jaune.

L'analyse élémentaire fournit les informations suivantes :

- la couche brune est principalement constituée de plomb, ce qui ne nous permet pas de voir si d'autres éléments plus légers à l'origine de la couleur sont ou non présents,
- la couleur jaune est générée par l'hydroxyde de fer existant dans l'ocre jaune, comme précédemment avec une abondance de calcium qui indique un ajout de calcite CaCO_3 dans cette couche (fig. 151),
- entre ces deux couches l'artiste a posé une très fine couche composée des éléments aluminium, silicium et calcium : probablement un mélange de kaolinite et de calcite (chaux).

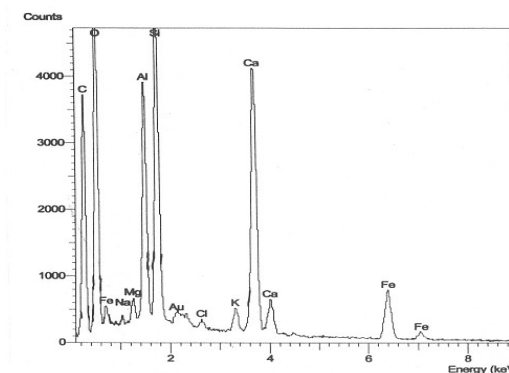


Figure 151 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche jaune sous la dorure de l'auréole du saint.

♦ Les tests de coloration spécifiques indiquent que le liant est de nature lipidique et protéique, plus précisément qu'il s'agit d'une émulsion naturelle : l'**œuf**.

Pour ses dorures Théophane le Crétois a suivi la technique du *bolus* consistant à poser une feuille d'or sur une couche d'ocre jaune additionnée d'œuf. Sans doute pour donner plus de lumière à l'auréole de son saint a-t-il compliqué un peu la stratigraphie en utilisant plusieurs dégradés de jaune (brun – blanc – jaune).

1-b-3 conclusion

Théophane le Crétois ne peint pas *a fresco* comme la majorité de ses prédécesseurs, il appose ses couleurs qu'il lie avec de l'huile siccative ou de l'œuf sur un enduit fait de chaux et de colle de peau, selon une succession claire et relativement simple. Il utilise un nombre restreint de pigments : du noir de charbon, des ocres brunes et jaunes (renfermant de la limonite ou de

la goethite) relativement pures c'est-à-dire sans sable, du cinabre, de l'azurite et de la malachite. Contrairement à Manuel Pansélinos, il semble que l'hématite ne fasse pas partie de sa palette de couleurs, alors qu'il y a rajouté la malachite pour ses verts. Nous n'avons pas non plus trouvé de terre verte. La palette du peintre a donc évolué vers moins de terres et plus de minerais en favorisant la qualité de ses pigments.

D'un point de vue technique, tous ces pigments d'origine naturelle ont été finement broyés et l'artiste n'a pas eu recours aux procédés chimiques.

Autre secret technique : l'application des couleurs en très fine couche (en particulier le cinabre : 40µm d'épaisseur). Ce procédé est connu pour accentuer la transparence des couleurs.

I - c chapelle historiée par le moine Denys de Fournà

I-c-1 histoire du moine Denys de Fournà et sa chapelle

Parmi les moines artistes souvent cités, un nom revient souvent : celui du moine Denys de Fournà. Son art nous est parvenu au travers de quelques icônes et des peintures qui ont survécu sur les murs du *kellion* où il vécut durant plusieurs années. Mais il est surtout célèbre pour son Manuel d'iconographie chrétienne découvert au milieu du XIX^e siècle par les français Didron et Durand [44]. Denys de Fournà y enseigne l'iconographie, la représentation des scènes religieuses et les attributs de chaque personnage. Il cite des prières que tout peintre doit réciter avant d'entreprendre son œuvre. Il conseille l'élève dans le choix de ses matériaux et sur la façon de les fabriquer lui-même. Puis des recettes disent comment préparer les enduits, les couleurs et les vernis, et ensuite comment les poser. Denys de Fournà ne s'est pas seulement intéressé au côté "ludique" de la peinture, il a écrit son manuel comme un véritable technicien qui pratique toutes les étapes, de la fabrication des pinceaux à la touche finale.

Il y confesse aussi qu'il a trouvé son inspiration dans les peintures proches du Protaton et se dit l'élève de Manuel Pansélinos (les figures 152 et 153 en témoignent).

Ce guide de la peinture s'inscrit dans la lignée des grands traités de peinture comme ceux de Cennino Cennini, Léonard de Vinci ou encore Turquet de Mayerne [25, 137]. Il fut maintes fois recopié et ses traductions se sont répandues dans tout l'espace

orthodoxe sous le nom de *Hermeneia*. Aujourd'hui encore des spécialistes tentent de déchiffrer les recettes développées par ce moine artiste qui volontairement ou non a laissé quelques non-dits. Et puis les noms anciens ne correspondent pas toujours aux produits auxquels l'homme moderne a donné ce nom, quand ce n'est pas la traduction elle-même qui nous échappe.



Figure 152 : *Christ Anapesson*
(représentation du Christ jeune endormi).
Denys de Fournas, Kellion St Jean
Baptiste, XVIII^e siècle.



Figure 153 : "il ne dort ni ne sommeille,
celui qui garde Israël". Manuel Pansélinos,
Protaton à Karyès, XIV^e siècle.

La ferme monastique où Denys de Fournas vécu se situe au centre de la capitale fédérale du mont Athos, Karyès. C'est à Karyès que siège la Sainte-Communauté composée des représentants des vingt monastères athonites.

Le bâtiment, orienté vers le sud en direction du monastère de Koutloumousiou dont il dépend, se trouve à proximité de la place du Protaton, la cathédrale de la Sainte Montagne historisée par Manuel Pansélinos. Le *kellion* présente un plan architectural traditionnel, avec des granges et un garage au rez-de-chaussée et au premier étage des pièces habitables (chambres d'hôtes, cellules des moines, cuisine et réfectoire).

C'est aussi à ce premier étage que fut édifiée, à l'extrémité sud-est, la chapelle orientée vers l'Orient, vers Jérusalem, comme la majorité des églises chrétiennes. Dans son mémoire, J. Dattée note le caractère intimiste de cette petite chapelle en forme de croix grecque [37].

Denys de Fournas historisa sa chapelle dédiée à saint Jean-Baptiste entre 1701 et 1711 lors de son premier séjour au mont Athos. Lorsqu'il y revient en 1731, il la restaure

mais on ignore pour quelles raisons. Nous pouvons supposer que les peintures ont subi quelques altérations dues à la structure même de l'édifice.

I-c-2 analyse des prélèvements

Quelques couleurs étudiées furent présentées sous la forme d'un poster au cours d'Archéométrie 2001, quatrième colloque d'archéométrie organisé par le GMPCA à La Rochelle, du 24 au 28 avril 2001.

Le poster fut au préalable présenté à Marseille lors du colloque de la SFC "Chimie et Formulation", le 5 avril 2001.

Les résultats vont être publiés dans la "Revue d'Archéométrie" (article accepté en novembre 2001).

❖ l'enduit

♦ Des prélèvements bruts de la préparation montrent que l'enduit est mélangé à des fibres (fig. 154) qui furent caractérisées comme étant des **fibres de lin** ⁽¹⁾.

Dans son manuel, Denys de Fournia indique comment mêler la chaux à de l'étaupe⁽²⁾. Il préconise la préparation d'un mélange bien homogène pour une meilleure adhérence au mur.



Figure 154 : prélèvements de l'enduit présentant des fibres (MOLR).

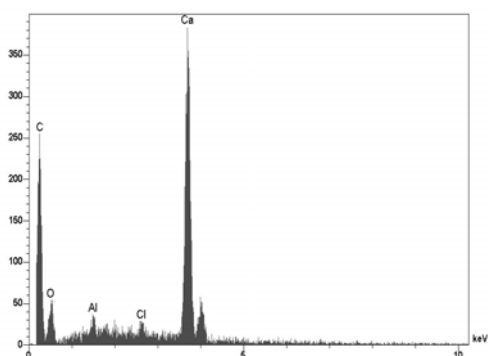


Figure 155 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de l'enduit.

♦ Les analyses élémentaires montrent que l'enduit (ou plus exactement les enduits comme nous le verrons par la suite) est composé de carbonate de calcium CaCO_3 (fig. 155).

(1) Analyses effectuées par le laboratoire (B. Charpiot – CRETOA).

(2) L'étaupe est la partie grossière de la filasse de chanvre ou de lin. Elle sert d'armature au même titre que la paille.

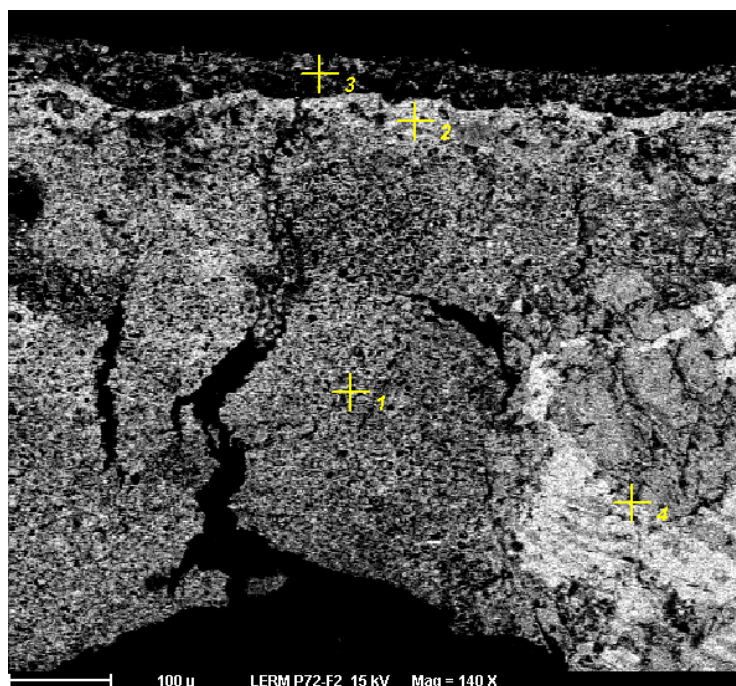
L'enduit fut préparé avec de la chaux comme il est écrit dans la recette de Denys de Fourna :

- des roches calcaires sont chauffées afin d'obtenir de la chaux vive (elle ne doit pas comporter de "*granulats non calcinés*")
- cette chaux est ensuite éteinte et purifiée pour aboutir finalement à de la chaux dite aérienne (il faut *verser de l'eau jusqu'à ce que la chaux soit complètement dissoute*) et purifier cette "*eau de chaux*" de telle sorte que "*les morceaux pierreux soient retenus*") [44].

♦ D'après les observations faites sous microscope optique, deux enduits recouvrent les murs de la chapelle.

Le premier est un enduit dit de bouchage servant à rectifier la planéité du support, il présente une épaisseur de 1 à 2cm selon les irrégularités du mur. Le deuxième enduit, plus blanc et plus fin, est un enduit de finition : il est lissé en surface (donc plus ferme) car c'est lui qui reçoit les couleurs.

Cela se voit parfaitement sur les images MEB en mode électrons rétrodiffusés : les derniers micromètres proches de la couche colorée apparaissent plus compacts, plus tassés (fig. 156).



- couche colorée (3)
- très fine couche "blanche"
- enduit de finition (2)
- enduit de bouchage (1)
- grain de sable (4)

Figure 156 : image sous microscope électronique en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon de noir (PGm 08 – x140).

La très fine couche sous le pigment noir apparaît blanche non pas parce qu'elle se compose d'éléments lourds (c'est un carbonate de calcium) mais parce qu'elle a une compacité très dense. Le peintre a bien lissé la surface de son enduit avant d'y apposer ses couleurs.

Ces enduits de chaux se distinguent par leur homogénéité : alors que l'enduit de finition est uniforme, celui de bouchage est grossier et se compose de grains de sable épars (quartz et argile), et de morceaux de paille jouant le rôle d'armature (fig. 157 et 158).



Figure 157 : coupe stratigraphique du prélèvement gris (MOLR x40).

Dans sa traduction du manuel de Denys de Fournas, Didron fait les observations suivantes alors qu'il regarde un moine et ses élèves peindre :

“comme on fait deux enduits, il y a deux espèces de chaux : la première, sorte de torchis assez fin, se mélange avec de la paille hachée menu, qui lui donne une couleur jaunâtre ; dans la seconde, qui est de qualité moins grossière, on mêle du coton ou du lin. C'est avec la chaux de couleur jaune qu'on fait le premier enduit : elle colle au mur mieux que la seconde. La seconde est blanche, fine, et donne, au moyen du coton, une pâte assez ferme : c'est elle qui reçoit la peinture” [44].

Ce témoignage est du XIX^e siècle mais il décrit parfaitement la technique de préparation employée par Denys de Fournas un siècle plutôt. Ce savoir-faire fut donc conservé.

Autre information acquise, l'enduit de finition adhère parfaitement à l'enduit de bouchage (cf. fig. 156) ; il fut sans doute appliqué rapidement après le premier enduit alors que ce dernier ne devait pas être totalement sec.

❖ les liants

Il ressort des multiples tests de coloration spécifiques réalisées sur coupes minces (*oil red*, noir amide ...) que le liant est de nature lipidique et protéinique. Nous sommes donc en présence d'un mélange d'huile et de colle que nous identifions préférentiellement à une émulsion naturelle : **l'œuf**.

Comme Théophane le Crétois, Denys de Fournas ne peint pas *a fresco* mais *a secco* sur un enduit à base de chaux. Il ne se sert cependant pas des mêmes produits organiques pour réaliser ses liants puisqu'il réalise une détrempe à l'œuf, c'est-à-dire une **tempera**. Cette technique de la *tempera* est traditionnellement employée pour la peinture d'icônes.

Denys de Fournas réalise ses peintures *a secco* avec de l'œuf c'est-à-dire selon la technique de la **tempera**. Les peintures qui recouvrent les parois de la chapelle ne sont pas des fresques.

❖ les couleurs

Contrairement au réfectoire de Stavronikita nous ne possédons malheureusement aucune photo des peintures de Denys de Fournas que nous étudions. Nous ne pouvons donc présenter, en annexe, que les dessins des parois où furent prélevés les échantillons dont voici la liste :

référence	paroi	localisation	description
PGm 08	ouest	fond à droite de l'archange Gabriel	noir
PGm 09	nord	robe de Pateleimon	rouge
PGm 10	nord	tunique de Cosmes	vert
PGm 11	sud	fond entre le Stylite et Mercure	rouge
PGm 12	sud	bandeau au-dessus des tentures	gris
PGm 13	sud	fond près d'un saint	rouge
PGm 14	sud	fond près d'un saint	noir
PGm 15	sud	fond entre le Stylite et Mercure	rouge
PGm 16	sud	visage d'un saint	carnation

Tableau 22 : liste des échantillons provenant de la chapelle.

LE NOIR

Deux échantillons noirs ont été analysés provenant tous les deux d'une peinture de fond.

♦ L'observation sous microscope optique du premier prélèvement (fig. 158) montre que sa stratigraphie est très simple : une seule couche colorée appliquée sur l'enduit. Cette couche noire présente un éclat métallique caractéristique du **charbon de bois**.



Figure 158 : coupe stratigraphie du prélèvement noir PGm 08 (MOLR x160).

♦ Le deuxième noir possède une stratigraphie légèrement plus élaborée : sur l'enduit, deux couches noires fines sont séparées par une strate blanche.

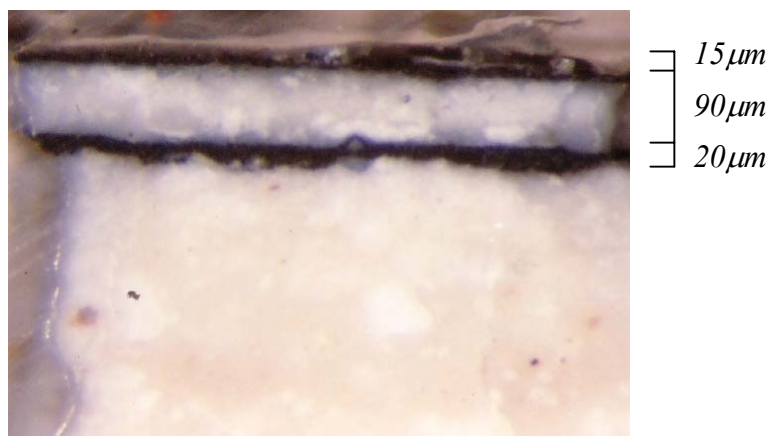


Figure 159 : coupe stratigraphie du prélèvement noir PGm 14 (MOLR x40).

La couche intermédiaire blanche est identique à la préparation, c'est encore de la chaux. De même, le matériau coloré est aussi du noir de charbon.

S'agissant d'un fond de scène comme le précédent, on peut supposer que cette deuxième couche de noir fut ajoutée ultérieurement. On peut émettre l'hypothèse que la couche de chaux fut apposée pour "effacer" la couche précédente, soit en tant que restauration ultérieure ou soit comme correction de l'artiste suite peut-être à un mauvais rendu du premier essai...

Pour ses noirs, Denys de Fournas emploie un noir végétal connu depuis la préhistoire : le charbon de bois appelé en tant que pigment du **noir de charbon**, qui donne une tonalité froide bleutée. De tels noirs sont fixes et résistants, et possèdent un fort pouvoir de coloration et un fort pouvoir couvrant [149].

LE GRIS

Concernant le gris, une seule couche colorée est présente ($\approx 10\mu\text{m}$) et, contrairement aux deux noirs, elle se compose uniquement de l'élément carbone (fig. 157).

Grâce à la microanalyse X, c'est-à-dire imagerie et analyse élémentaire, nous trouvons dans ce gris des particules silico-alumineuses (cendres volantes) avec des ajouts plus ou moins vitreux issus de la calcination de charbon provenant des fumées (reconnaissables à leur forme sphérique), qui proviendraient de la paroi d'un four porté à très haute température (indice du raclage pratiqué par l'artiste).

Pour son gris, Denys de Fournas n'a pas utilisé un noir franc comme le charbon de bois mais la **fumée** dégagée par combustion.

Beaucoup de gris sont obtenus avec du noir de fumée (suie) qui se dégage d'un feu de bois et qui se dépose sur les parois d'un four ; les peintres le récupèrent alors par raclage.

LE VERT

♦ Cet échantillon de vert possède une stratigraphie assez originale puisque sous la couche de surface verte se trouve une couche rouge et une jaune discontinue.



Figure 160 : coupe stratigraphie du prélèvement vert (MOLR x160).

Les épaisseurs de ces trois couches colorées sont respectivement 50µm pour le vert, 35µm pour le rouge et 15µm pour le jaune. Cette finesse demande une certaine dextérité de la part du peintre et un savoir-faire technique.

♦ L'analyse élémentaire du vert fait apparaître la composition chimique d'une **terre verte** : silicium, aluminium, fer, magnésium, potassium.

Cette terre n'a pas de formule chimique précise (les proportions stœchiométriques varient selon la provenance de la roche argileuse) puisqu'il s'agit d'une roche c'est-à-dire d'un mélange de minéraux appartenant à la famille des phyllites (argiles).

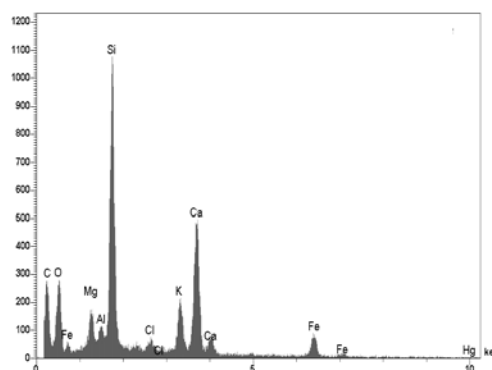


Figure 161 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche verte.

En terme de minéralogie, on sait que cette couleur verte peut être attribuée à trois types de minéraux dont seuls les deux premiers sont cités dans la littérature comme utilisés en tant que pigments [42, @10] :

- les glauconies, $(K, Na) (Fe, Al, Mg)_2 (Si, Al)_4 O_{12} (OH)_2$, qui se forment lentement au fond des mers,
- la céladonite, $K (Mg_{68}Fe_2) (Fe_{77}Al_{36}) (Si_3Al) O_{10} (OH)_2$, qui est un minéral que l'on trouve dans les régions volcaniques comme à Chypre ou en Italie et,
- les chlorites qui sont des minéraux argileux très abondants.

Il est très difficile de différencier une glauconite d'une céladonite car elles ont une composition chimique relativement proche et une structure cristalline quasiment identique ; seule leur formation est différente. Pour lever l'ambiguïté, il faudrait réaliser une diffraction X avec une préparation spécifique des échantillons. Compte-tenu de l'origine de ces minéraux, on peut supposer qu'il s'agit plutôt d'une céladonite.

♦ Le pigment rouge très vif, est plus facile à identifier par spectrométrie X puisqu'il s'agit d'un sulfure de mercure très finement broyé et d'un oxyde de fer (fig. 162).

La présence d'impuretés nous informe sur l'origine naturelle de ces deux pigments. Le sulfure de mercure est donc un **cinabre** et l'oxyde de fer une **hématite** dispersée dans une ocre (critères d'identification : agglomérats de fer dans un environnement argileux).

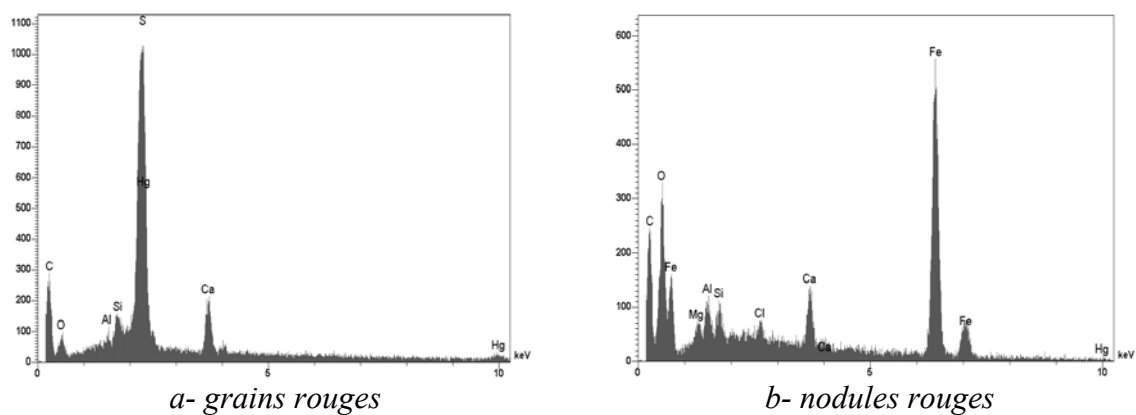


Figure 162 : spectres d'analyse élémentaire par EDS dans la couche rouge du prélèvement vert.

- D'après les cartographies, ces deux rouges ne sont en réalité pas mélangés mais apposés successivement (fig. 163) : l'enduit, l'oxyde ensuite le sulfure, puis la terre verte. Nous pouvons parfaitement bien voir qu'au contraire le soufre et le mercure sont bien associés pour former les mêmes grains.

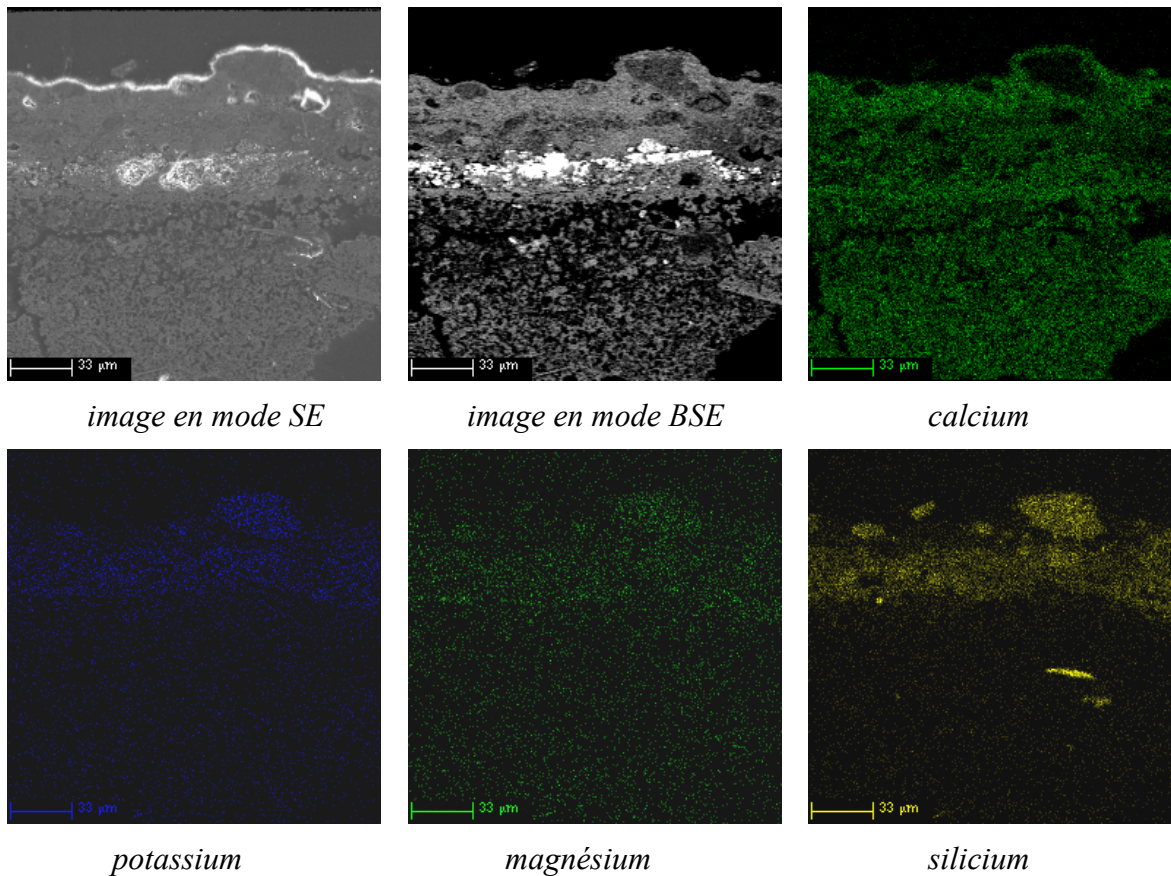


Figure 163 : cartographies des éléments Ca, K, Mg et Si.

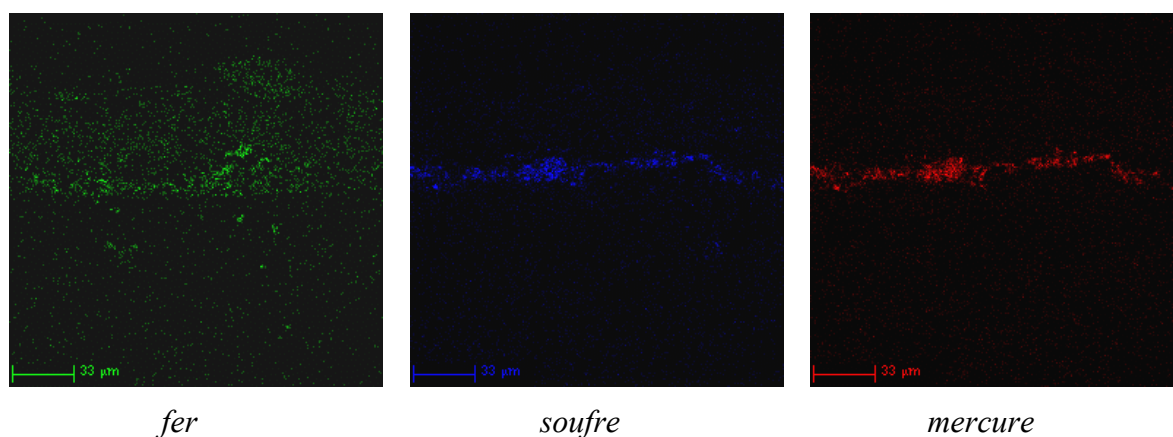


Figure 163 suite : cartographie des éléments Fe, S et Hg d'une zone dans le prélèvement vert.

- Cet oxyde de fer se présente sous la forme de petits amas arrondis (fig. 164, pointés 1 et 3), des nodules visibles à très fort grossissement, ce qui nous a permis de l'identifier à de l'**hématite native** broyée et mêlée à de l'argile.

Cette photo montre aussi que les grains de cinabre (fig. 164, grain pointé 2) sont au-dessus des nodules d'oxyde de fer, et qu'ils sont de taille beaucoup plus petite ($<3\mu\text{m}$). Du broyage du cinabre dépend la teinte rouge du pigment, comme nous l'avons dit précédemment dans le cas des rouges de Théophane le Crétois. Du broyage de l'hématite dépend aussi sa couleur : son fuseau granulométrique est centré sur $10\mu\text{m}$, ce qui lui confère sa couleur.

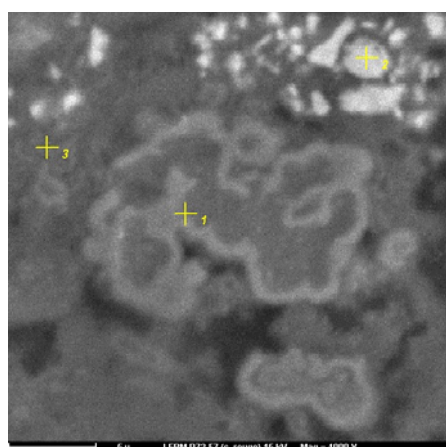


Figure 164 : image sous microscope électronique en mode SE des nodules d'oxyde de fer ($\times 4000$).

Le contraste de cette photo met en évidence la mauvaise conservation de ces peintures.

L'hématite s'hydrate au cours du temps en raison des infiltrations d'eau.

L'oxyde Fe_2O_3 s'hydrate pour former l'hydroxyde $\text{FeO}(\text{OH})$, et il forme une sorte de carapace autour de lui.

Les bords des nodules plus lourds apparaissent donc plus clairs en imagerie en mode SE (cela se voit distinctement sur le grain pointé 1 de la figure 164).

- ♦ Sur la photo montrant la coupe stratigraphique de cet échantillon (fig. 160), nous distinguons une fine "couche" jaune discontinue sous la couche rouge. En réalité il ne s'agit pas d'une couche délibérée de peinture mais il faut plutôt l'identifier comme la diffusion de

quelques grains d'hématite vers l'enduit blanc qui donne l'illusion optique d'une couche jaune.

LES ROUGES

Quatre prélèvements de rouge furent analysés : deux furent appliqués en couche simple, c'est-à-dire directement sur l'enduit, et le troisième en une couche extrêmement fine qui ne dépasse pas $7\mu\text{m}$.

- ♦ Le premier échantillon (fig. 165), prélevé dans la robe d'un martyr, présente une stratigraphie simple : un enduit suivi du rouge.

Remarque : la couche superficielle apparaissant en brun est une illusion d'optique due au mauvais positionnement de l'écaille dans l'inclusion.



Figure 165 : coupe stratigraphique d'un prélèvement rouge, PGm 09 (MOLR x40).

Il apparaît à la suite de l'analyse X que ce rouge est un **oxyde de fer** dans une matrice dont la composition élémentaire est celle d'une **argile riche en kaolinite** (aluminosilicates). Nous ne possédons pas d'informations suffisantes pour identifier cet oxyde à de l'hématite (native ou ocre rouge naturelle) ou à de la goethite jaune chauffée (en fait, quelle que soit la variété d'hydroxyde $\text{FeO}(\text{OH})$ utilisée, son chauffage conduit à l'hématite) [13, 40, 41]. F. Delamare dans un article diffusé par PACT résume les différentes étapes de cette transformation [40]. Nous l'identifierons donc à une "ocre rouge", sans préciser si elle est d'origine naturelle ou artificielle.

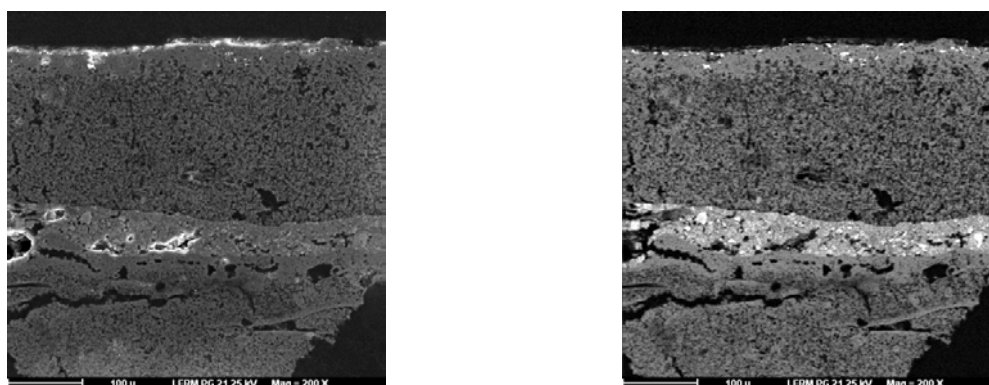
Nous trouvons disséminés dans la couche colorée, quelques grains de sulfure de mercure, du **cinabre**. L'artiste a peut-être voulu renforcer la teinte rouge de la robe du saint en ajoutant du cinabre sous forme de grains épars.

- ♦ Le deuxième rouge présente la stratigraphie suivante :
 - enduit fait de carbonate de calcium,
 - couche rouge présentant des grains noirs épars,
 - couche blanche de carbonate de calcium,
 - très fine couche orange.



Figure 166 : coupe stratigraphique d'un prélèvement rouge, PGm 11 (MOLR x80).

A cette stratigraphie définie sous microscope optique, nous devons rajouter une dernière couche brune encore plus fine que l'orange qui, à cause de l'imprégnation, ne se voit que sous microscope électronique (fig. 167).



a- image en mode électrons secondaires

b- image en mode électrons rétrodiffusés

*Figure 167 : images sous microscope électronique
d'un prélèvement rouge, PGm 11 (x200).*

Sur ces photos, particulièrement celle acquise en mode BSE, nous visualisons parfaitement bien la densité plus importante de l'enduit de finition par rapport à la couche sous-jacente et aussi par rapport à la couche blanche intermédiaire. Ces deux couches blanches ont d'ailleurs des compositions légèrement différentes : alors que l'enduit de finition semble être une **calcite pure** (le détecteur n'a enregistré que les énergie du calcium, en plus de l'oxygène et

du carbone - fig. 168a), le blanc intermédiaire est un **mélange de calcite et de kaolinite** (fig. 168b).

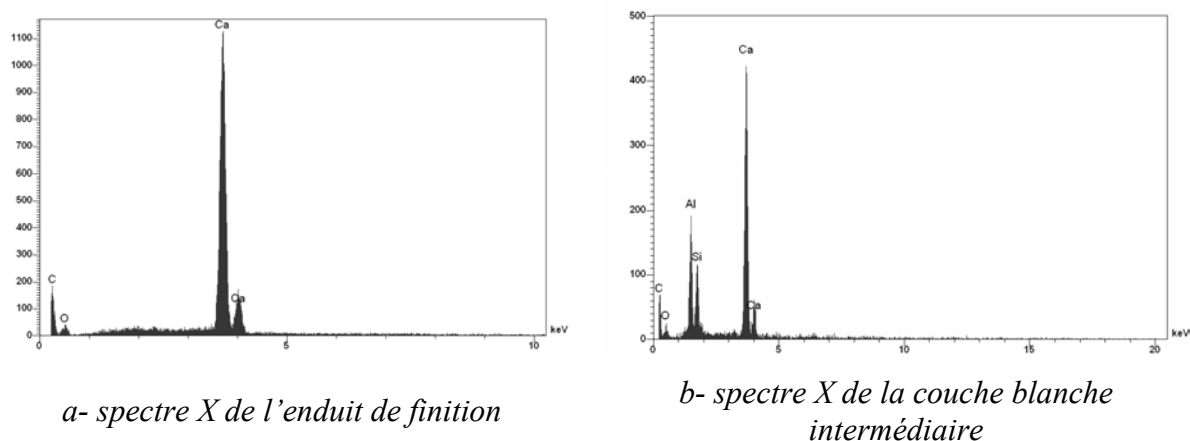


Figure 168 : spectres d'analyse élémentaire par EDS d'un prélèvement rouge, PGm 11.

En ce qui concerne les couches colorées, la rouge est de **l'hématite** finement broyée pour obtenir ce ton rouge un peu sombre (l'hématite mérite ce nom à cause de sa couleur sang lorsqu'elle est finement broyée – fig. 169a).

La couleur orange est attribuable à la présence de petits grains épars de sulfure de mercure pratiquement purs (fig. 169b). Ce sulfure est un pigment très couvrant et très colorant, un “soupon” suffit à colorer une couche. Ces grains de sulfure parfaitement visibles sur l'image en mode BSE sont irréguliers (forme et taille hétérogènes) ce qui tendrait à les identifier à un pigment naturel : le **cinabre**.

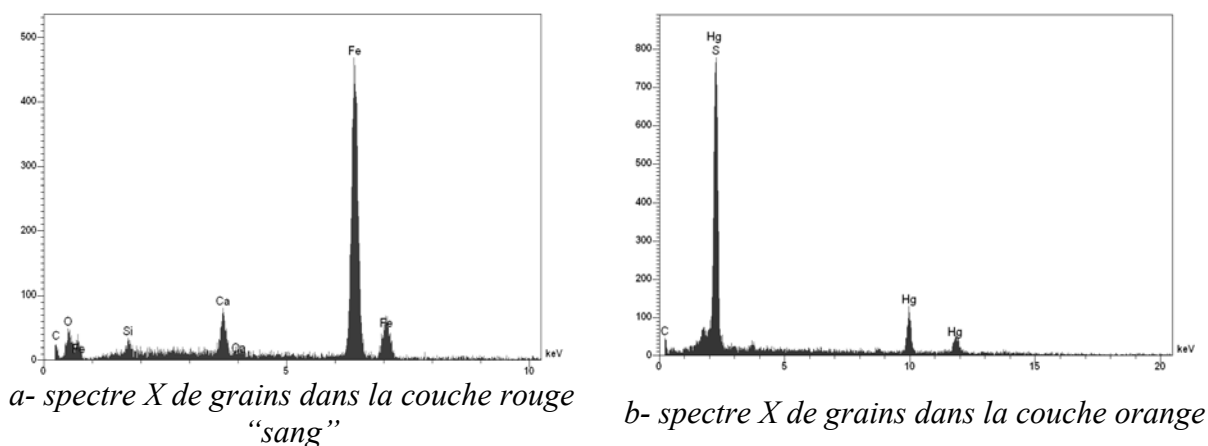


Figure 169 : spectres d'analyse élémentaire par EDS d'un prélèvement rouge, PGm 11.

Quant à la couche brune superficielle, sa composition élémentaire l'identifie à une **ocre brune** (oxyde de fer, alumino-silicates, feldspaths et calcite – fig. 170).

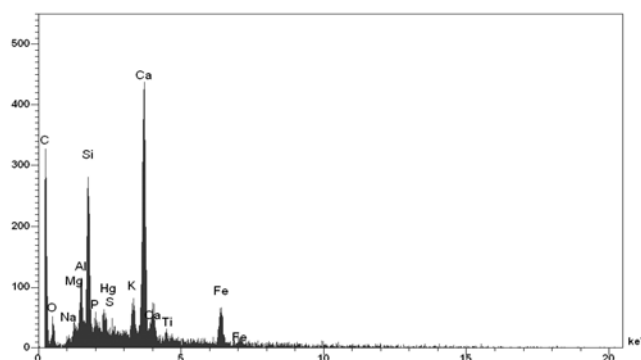


Figure 170 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche superficielle d'un prélèvement rouge, PGm 11.

Nous ne sommes pas en mesure de dire si l'artiste a appliqué les trois dernières couches pour donner de la lumière ou une tonalité particulière à son rouge, ou s'il s'agit d'une restauration ultérieure pour laquelle le second artiste ne possédait pas la même palette de couleur. L'épaisseur de la couche blanche intermédiaire (environ 200µm) nous fait pencher pour la première hypothèse.

Dans son *Hermeneia*, Denys de Fournia indique que, pour faire des reflets naturels, il faut d'abord passer une couleur brillante puis ensuite une couleur plus foncée pour les ombres ou cette même couleur avec du blanc pour les clairs. Cette technique se rapproche de notre stratigraphie.

- ♦ Le troisième rouge est formée d'un couche "discrète" d'à peine 5 ou 6µm (fig. 171).

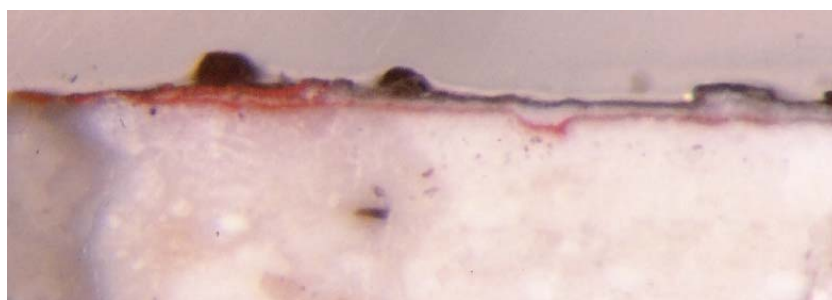


Figure 171 : coupe stratigraphique d'un prélèvement rouge, PGm 13 (MOLR x40).

Cette couche rouge d'une finesse extrême apparaît clairement en blanc sur l'image en mode BSE (fig. 172) : l'artiste semble avoir posé les grains un à un. Le pigment employé est à base d'éléments à haut numéro atomique comme le mercure.

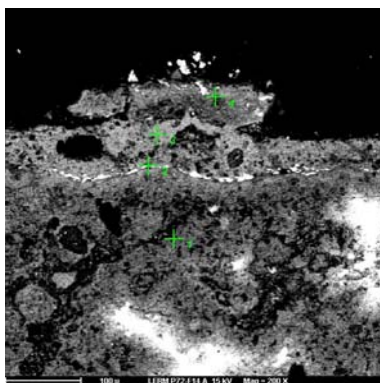


Figure 172 : image en BSE d'un prélèvement rouge, PGm 13 (x200).

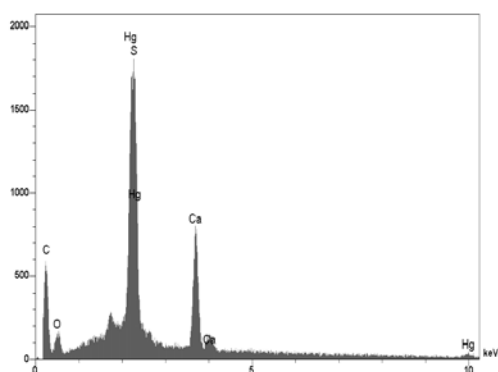


Figure 173 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche rouge, PGm 13.

L'analyse X confirme cette identification à un pigment composé de mercure puisqu'il s'agit d'un **cinabre**. Les raies du calcium qui apparaissent sur le spectre sont dues à l'environnement, c'est-à-dire à la chaux sous-jacente et aussi superficielle.

- ♦ Le quatrième et dernier rouge présente la particularité d'une couche plus sombre et discontinue sous la couche ultime rouge (fig. 174).

La couche superficielle rouge est composée majoritairement de sulfure de mercure dont les grains irréguliers sont de taille non homogène, donc d'origine naturelle c'est-à-dire un **cinabre**. La couche sombre est un oxyde de fer dont la présence d'autres éléments est sous forme de traces. La pureté relative de cet oxyde ainsi que sa couleur l'identifient à une **hématite** native.



Figure 174 : coupe stratigraphique d'un prélèvement rouge, PGm 16 (MOLR x40).

La cartographie X (fig. 175) confirme la superposition de ces deux couches, avec entre elles une légère bande de chaux, et surtout nous voyons avec netteté la couche d'hématite :

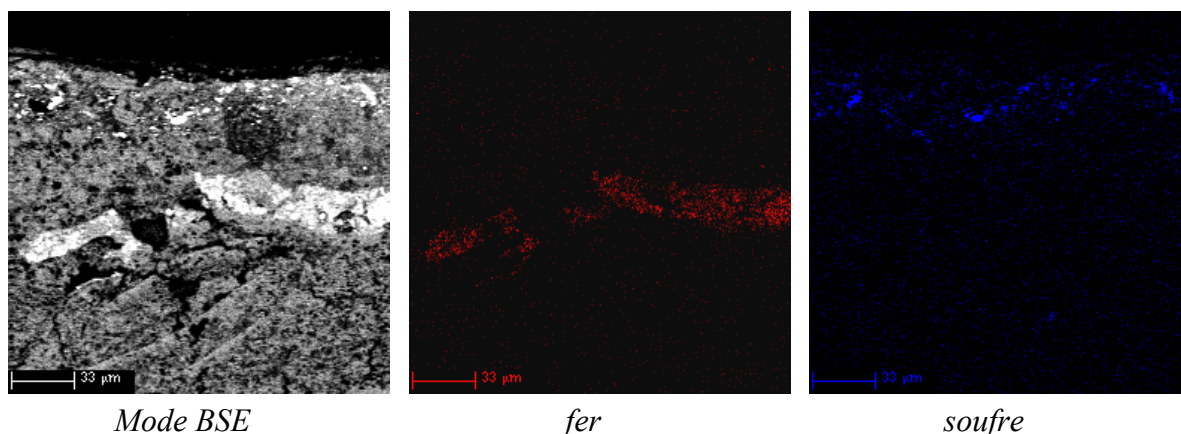


Figure 175 : cartographie des éléments Fe et S d'une zone dans le prélèvement de rouge PGm 16.

Cette couche rouge peut être identifiée au trait du dessin préparatoire qui se faisait avec “un pinceau trempé dans du rouge” [44] connu pour être de l’ocre. D’après le restaurateur, Denys de Fournas a dessiné son esquisse sur l’enduit de finition frais ; nous pouvons rattacher cette technique à la *sinopia*⁽¹⁾ des fresquistes romains.

Selon la finalité qu’il veut donner à son rouge (luminosité et tonalité), l’artiste emploie deux pigments qu’il mélange ou superpose de différentes façons. Dans le cas du cinabre, il est toujours employé très fin et avec parcimonie qu’il soit seul ou mélangé à une “ocre rouge”.

CARNATION

♦ Lors de la préparation de l’échantillon pour réaliser des tests de coloration, nous avons remarqué qu’entre l’enduit et la couche brune, qui s’est avérée pulvérulente, une très fine couche noire à l’éclat métallique était présente. Cette couche, sans doute du noir de charbon, joue peut-être le rôle d’isolant entre la préparation et la couche colorée. Les peintres utilisent parfois une couche d’isolation lorsqu’ils changent de liant entre deux couches successives.

♦ La stratigraphie de cet échantillon prélevé sur le visage d’un saint présente quatre couches (fig. 176) : l’enduit blanc fait de chaux, une fine couche brune irrégulière (entre 10 et 20µm), suivie d’une autre couche blanche assez épaisse et composée aussi de chaux, et enfin une dernière couche brune beaucoup plus large que dans les autres couleurs (environ 120µm sur la partie intacte).

(1) *sinopia* : dessin préparatoire exécuté sur l’enduit généralement avec une ocre.

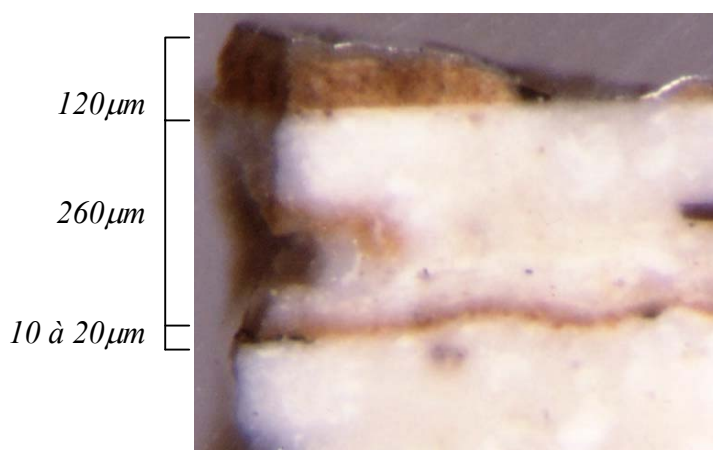


Figure 176 : coupe stratigraphique d'un prélèvement dans le visage d'un saint (MOLR x40).

Dans son *Manuel*, Denys de Fournas enseigne comment peindre les chairs en partant des sombres pour aller vers les clairs. A l'endroit où l'on va peindre les chairs, un fond sombre doit au préalable être appliqué (\rightarrow *proplasmoi*), ensuite les couleurs s'adoucissent et progressivement les chairs s'éclaircissent [44].

♦ La fine couche brune dont la composition élémentaire s'apparente à une **ocre**, est peut-être ce *proplasmoi* dont parle de Fournas. La terre verte qu'il ajoute dans sa recette n'est pas présente ici ; en fait le fond sombre vert est caractéristique des icônes et ne s'emploie pas en peinture murale [29, 111].

La deuxième couche brune, plus épaisse, est essentiellement composée de calcite, sulfure de mercure, oxyde de fer, et kaolinite (fig. 177). Nous avons là un mélange d'ocre, de chaux et de cinabre. Nous pouvons supposer que la chaux fut ajoutée pour éclaircir l'ocre (rôle de charge) et le cinabre pour lui donner une couleur plus vive et moins foncée.

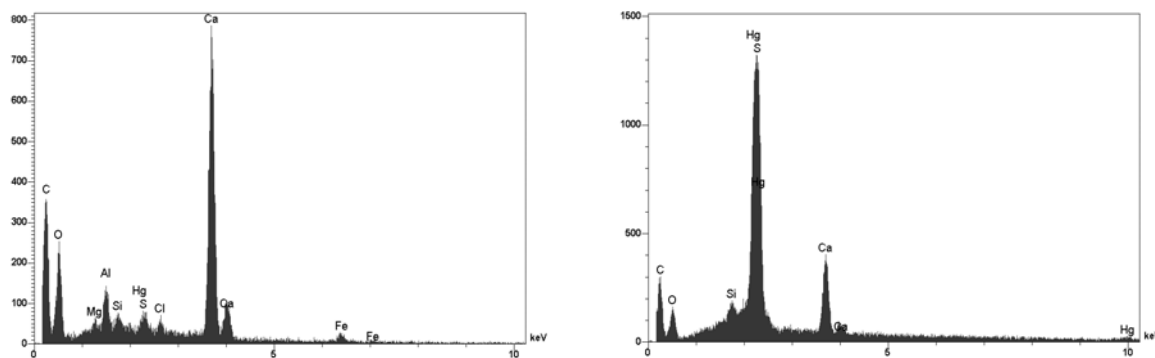


Figure 177 : spectres d'analyse élémentaire dans la matrice de la couche brune superficielle, prélèvement d'une carnation.

I-c-3 conclusion

Denys de Fournas ne peint pas *a fresco* comme son “maître” Manuel Pansélinos et comme il l’a écrit dans son *Hermeneia*, mais il utilise de l’œuf pour lier ses couleurs, technique dite à *tempera* c’est-à-dire avec de l’œuf. Il réalise cependant son dessin préparatoire sur la chaux encore fraîche.

Cette technique de la *tempera* est celle employée pour la peinture d’icônes ; or avant d’écrire son manuel et d’historier la chapelle de son *kellion*, Denys de Fournas était un peintre d’icônes. Il n’avait peut-être pas encore le recul nécessaire pour changer ses “habitudes” techniques. Lorsque quelques années plus tard il rédige son *Hermeneia*, il a acquis plus d’expérience pratique et connaît mieux les théories picturales.

Comme Manuel Pansélinos, Denys de Fournas utilise préférentiellement les terres et peu les pigments purs, mis à part le cinabre, et encore avec parcimonie, et l’hématite pour son esquisse. Il ne fait pas appel à la chimie pour préparer ses couleurs mais joue sur la granulométrie, les épaisseurs et les successions des couches. Il fait preuve d’une grande dextérité et d’un savoir-faire confirmé.

I - d conclusion sur l’étude de ces deux peintures murales

Théophane le Crétois et Denys de Fournas ne peignent pas *a fresco*, même s’ils emploient de la chaux pour leur enduit, mais ils ajoutent un liant à leurs couleurs (œuf ou huile).

Ils réalisent leurs peintures murales comme les artistes font une icône.

Leur palette de couleurs est assez restreinte : nous y trouvons les noirs de charbon et les ocres brunes et jaunes connus dans les travaux d’art pictural depuis la préhistoire. Nous avons pu constater aussi qu’il était parfois difficile de trancher sur la nature des oxydes de fer présents dans ces ocres (artificielles ou natives) : lorsque les tons sont francs, la différenciation entre une goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$ jaune) et une hématite (Fe_2O_3 rouge) est aisée sinon, de multiples informations sont nécessaires pour les identifier.

Nous n’avons pas trouvé d’hématite sur les peintures du réfectoire de Stavronikita, mais elle fut utilisée par Théophane le Crétois en 1557 au monastère *Anapafsas* de Saint-Nicolas aux Météores [Chrysoulakis, 1991].

Théophane le Crétois utilise une variété de pigments non organiques plus large que Denys de Fournà. Il rajoute à sa palette la malachite et l'azurite, alors que Denys de Fournà en revient aux terres vertes pour peindre ses verts. Nous ne pouvons rien dire concernant les bleus n'ayant pas eu d'échantillons de cette couleur. L'utilisation du cinabre est quant à elle constante, comme l'intérêt porté à la qualité des pigments et surtout à leur broyage.

D'un point de vue technique, tous ces pigments ont été finement broyés et ces deux artistes ne semblent pas avoir eu recours aux procédés chimiques. Ils préfèrent jouer sur la taille des particules pour donner plus d'éclat à leurs couleurs et faire ressortir leur teinte. Cennino Cennini enseigne dans son manuel que les couleurs sont autant variées que les différentes façons de les broyer [25]. En parlant des ocres jaunes il dit à son élève: *“broie-les bien, elles n'en seront que meilleures”*. Il donne le même conseil pour *“une couleur rouge que l'on nomme cinabre”* [44].

Autre secret technique connu et utilisé par ces deux peintres : l'application des couleurs en très fine couche pour accentuer la transparence des couleurs.

Plus de lumière et plus de transparence dans les couleurs donnent à l'image une dimension qui traduit son caractère spirituel : les figures semblent illuminées par une lumière intérieure qui les traversent comme la foi a traversé leur cœur.

II - étude scientifique d'icônes de différentes époques

Comme nous l'avons déjà écrit, les artistes qui historient les murs des églises et autres édifices, sont les mêmes qui réalisent de magnifiques icônes qui témoignent de leur ferveur religieuse. Les courants picturaux ont alors suivi des voies identiques, tracées par les iconographes et les dogmes orthodoxes. L'art des icônes est lui aussi marqué par une renaissance sous les Paléologues (1261 – 1453) qui correspond à la dernière floraison des lettres et des arts, en parallèle avec la prérenaissance italienne.

Le nombre d'icônes portables trouvées dans les monastères du mont Athos et leurs dépendances est aujourd'hui considérable. Les recherches, organisées selon un programme de restauration et de conservation, ont permis de faire la lumière sur plusieurs œuvres dont peu à ce jour ont été publiées.

Durant des siècles et encore aujourd'hui, des *écrivains d'icônes* comme on les appelle, ont peint des icônes pour sublimer la présence Divine à travers le Christ, Marie et tous les saints. Elles les accompagnent dans leurs prières, dans leur vie de tous les jours et même dans la mort. Les moines athonites considèrent les icônes comme le bien le plus sacré qui soit en leur possession ; certains monastères furent d'ailleurs construits suite à la découverte d'une icône miraculeuse. L'image que nous pouvons nous faire du mont Athos est celle d'un écrin pour ces icônes.

Nous avons eu la chance de pouvoir participer à l'étude de quatre icônes inédites, c'est-à-dire n'ayant à ce jour jamais été publiées, appartenant au trésor athonite et actuellement restaurées. De plus, c'est la première fois qu'un scientifique est la chance de les étudier.

Trois d'entre elles sont conservées au monastère de la Sainte Trinité, construit en 1857 sur l'île d'Heybeli (l'île à la sacoche), qui est utilisé actuellement comme école de théologie. Cette île fait partie des îles des Princes situées à une vingtaine de kilomètres au sud-ouest d'Istanbul, dans la mer de Marmara [68].

Au total, quarante sept échantillons de l'ordre du millimètre furent prélevés sur ces quatre icônes. Du fait de leur taille et aussi à cause de leur fragilité, tous ne purent malheureusement pas être analysés.

Pour l'anecdote, les prélèvements furent réalisés sous l'œil scrutateur d'une caméra de la télévision allemande. Le Père Pavlos participait ce jour-là à un reportage sur les icônes, leur symbolique, leur évolution stylistique, leur restauration et leur conservation.

Le tableau page suivant présente la liste de tous ces échantillons.

<i>référence</i>	<i>icône</i>	<i>localisation</i>	<i>observation</i>
PGi 02	Christ Pantocrator <i>début du XV^e siècle</i>	manche droite	brun foncé
PGi 03		bras droit	brun clair
PGi 04		près du cou	dorure sur vernis
PGi 05		sous le livre	vert
PGi 06		partie claire du livre	rouge
PGi 07		livre	rouge
PGi 08		partie foncée du livre	rouge
PGi 09		au-dessus du livre	bleu foncé
PGi 10		sous le livre	vert bleuté
PGi 11		au-dessus du livre	“turquoise”
PGi 12	saint Georges terrassant le dragon <i>milieu du XVI^e siècle</i>	rayons du soleil	bleu sombre
PGi 13		rayons du soleil	bleu foncé
PGi 14		rayons du soleil	bleu
PGi 15		rayons du soleil	bleu clair
PGi 16		manche de Dieu	rouge orangé
PGi 17		au-dessus de la patte du cheval	brun
PGi 18		patte haute du cheval	gris foncé
PGi 19		cou du dragon	vert
PGi 20		tête du dragon	vert
PGi 21		cape su saint	rouge
PGi 22		pointe de la lance	bleu
PGi 23	saint Nicolas <i>milieu du XVI^e siècle</i>	croix de droite	”brun”
PGi 24		centre de la croix gauche	”brun”
PGi 25		pages en haut du livre	rouge
PGi 26		triangle droit sur la couverture du livre	vert sur bleu
PGi 27		manche de la Vierge	brun
PGi 28		bordure	rouge
PGi 29		manche du saint	gris
PGi 30		près des lettres	dorure
PGi 31	saint Théodore <i>XIII^e siècle</i> <i>(icône de procession)</i>	cape du saint	brun
PGi 32		auréole	dorure
PGi 33		corps du dragon	bleu
PGi 34		boucle de l'épée	bleu foncé
PGi 35		franges de l'épaulette	bleu
PGi 36		fond	brun
PGi 37		bride du cheval	rouge
PGi 38		sous le cheval	rose
PGi 39		bride du cheval	rouge et noir
PGi 40		préparation	
PGi 41	Vierge Hodigitria <i>XIII^e siècle</i> <i>(icône de procession)</i>	épaule	orange
PGi 42		dorure	jaune
PGi 43		dans le bas	bleu sombre
PGi 44		dans le haut	rouge
PGi 45		ange	rouge
PGi 46		ange	vert
PGi 47		ange	bleu

Tableau 23 : liste des échantillons prélevés sur des icônes.

II - a saint Théodore et l'*Hodigitria* : icône de procession du XIII^e siècle

Le nombre d'icônes byzantines ayant survécu à la chute de Constantinople est limité, de plus elles sont souvent en très mauvais état. Nous avons eu l'opportunité de travailler sur l'une de ces précieuses raretés qui était en cours de "sauvegarde" dans la sacristie du Patriarcat Œcuménique d'Istanbul. Elle proviendrait d'une église de la ville.

Il s'agit d'une icône de procession, c'est-à-dire qu'elle est peinte sur ses deux faces : d'un côté se trouve saint Théodore, et de l'autre une Vierge dite Hodigitria ("*celle qui montre le chemin*") très endommagée.

La première constatation que nous pouvons faire est que tous les prélèvements présentent en surface une couche organique, le vernis. Cette icône n'a donc pas été restaurée par application de couches colorées sur ce vernis, comme cela est parfois le cas sur des icônes très anciennes.

II-a-1 analyse des prélèvements sur la face représentant saint Théodore



Figure 178 : saint Théodore. Icône de procession, XIII^e siècle.

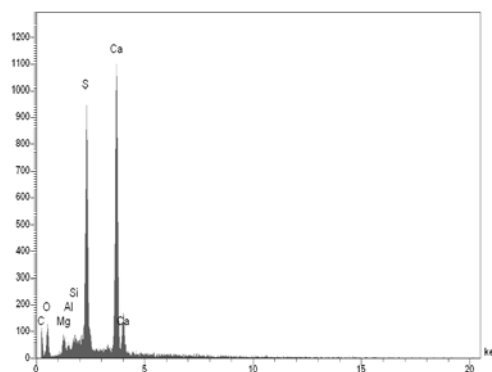
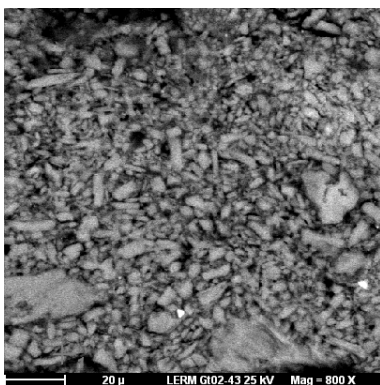
❖ l'enduit

L'artiste n'a pas apposé qu'un seul enduit sous ses couleurs mais au moins deux, en polissant la surface du dernier pour qu'il puisse recevoir les couleurs (cf. la photo de PGi 32 - fig. 182).

- ♦ Le premier enduit très grossier est composé de **gypse** (sulfate de calcium hydraté : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d'argile (phyllosilicates).

D'après la tradition, il sert à préparer le panneau de bois (sorte d'encollage préalable). Dans son *hermeneia*, Denys de Fournia enseigne comment appliquer un premier enduit directement sur le bois avec une grande quantité de colle. Cela expliquerait le fait que cette couche ait beaucoup plus souffert lors de la préparation des “*cross-sections*” (au cours du polissage).

- ♦ Ensuite, l'artiste a appliqué un **plâtre** moins grossier (gypse presque pur - fig. 179b) et de texture plus fine comme on peut nous avoir pu le constater sur les images acquises avec le MEB. Nous distinguons aussi la morphologie caractéristique du gypse qui est fibreuse (fig. 179a) [52].



*a – détail de l'enduit
image en mode BSE (x800 – 25kV)*

b - spectre d'analyse élémentaire par EDS

Figure 179 : analyse de l'enduit

Dans l'échantillon PGi 31, nous avons identifié la présence de célestite SrSO_4 (fig. 180) dans l'enduit, minéral caractéristique du gypse anydrite (plâtre).

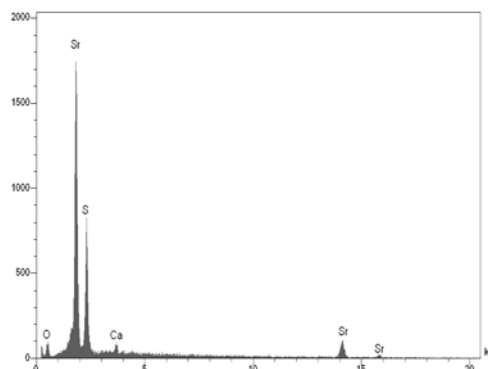


Figure 180 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de grains dans l'enduit de PGi 31.

❖ les liants

Pour identifier ces liants de nature semble-t-il organique (absence de chaux qui exclue la préparation avec un lait de chaux) nous avons procédé à des tests de coloration spécifique sur coupes minces.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus sur trois échantillons :

référence	couche	NA ₁	NA ₂	NA ₃	noir Soudan	Oil Red
PGi 33	couleur	+++	+++	+++	-	-
	enduit	+	++	++	-	-
PGi 38	couleur	+++	+++	+	-	-
	enduit	++	+++	++	-	-
PGi 40	enduit	+	++	++	-	-

Tableau 24 : résumé des tests de coloration effectués sur trois prélèvements de saint Théodore.

La première remarque que nous puissions faire est que le liant est bien organique et qu'il semble même être de nature protéinique et non lipidique (il fut impossible de mettre en évidence la présence de lipides et ce quelle que soit la couche stratigraphique).

♦ L'enduit donne une coloration très intense avec la solution de noir amide neutre (NA₃), et homogène : le liant peut donc être identifié à de la **colle**, sans doute animale comme il est préconisé dans les anciennes recettes. De plus, autre argument en faveur de cette identification, l'enduit réagit avec l'eau (rinçage des coupes).

♦ Les couches colorées réagissent intensément avec la solution de noir amide très acide (NA₁), ce qui nous conduit à identifier de l'œuf comme liant pour les couleurs. Les tests négatifs de la mise en évidence des lipides ne permettent pas d'affirmer l'absence de corps gras ; il est très difficile dans certains cas de les identifier (à cause de la nature des pigments ou autre). De plus, l'utilisation du blanc d'œuf seul est techniquement réservé aux couches de surface pour donner de la brillance.

Nous concluons donc que les couleurs furent liées avec de l'**œuf** et donc qu'il s'agit d'une *tempera*.

❖ les couleurs

BRUN - BORDEAU

Le prélèvement fut effectué dans la cape du saint, près d'une lacune pour ne pas abîmer l'œuvre, comme procède tout restaurateur consciencieux (fig. 181).



Figure 181 : macrophotographie du prélèvement PGi 31.

La couche colorée, très fine (en moyenne $70\mu\text{m}$), est majoritairement composée d'argile (kaolinite, calcite, feldspaths et trace de quartz). Sa couleur est due à la présence d'un oxyde de fer, en faible quantité (par comparaison des intensités liées à la masse des éléments). Il s'agit probablement d'une **ocre brune naturelle** extraite d'un sable ocreux mais, compte-tenu de la couleur particulière de cette cape, nous pensons que de **l'hématite native** grossièrement broyée a été mélangée à cette ocre pour lui donner cette couleur légèrement violacée.

DORURE



Figure 182 : coupe stratigraphique de PGi 32 (MOLR).

La coupe stratigraphique présente une couche colorée d'une épaisseur inférieure à $20\mu\text{m}$, qui se compose de trois couches successives : une couche brune sur laquelle est posée une feuille d'or recouverte d'une couche jaune.

Il s'agit bien d'une feuille d'or et de non de poudre qui, extrêmement fine, s'est repliée et donne l'illusion d'être "épaisse" (fig. 183).

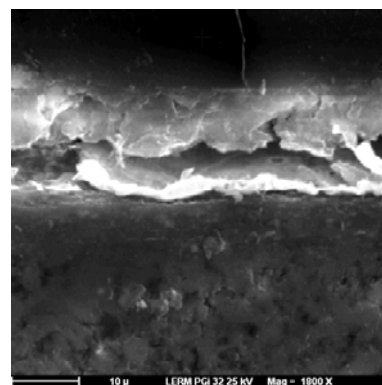


Figure 183 : image électronique en mode BSE ($\times 1800 - 25\text{kV}$).

La couche brune est composée d'une **ocre brune naturelle** dont la couleur est générée par l'oxyde de fer.

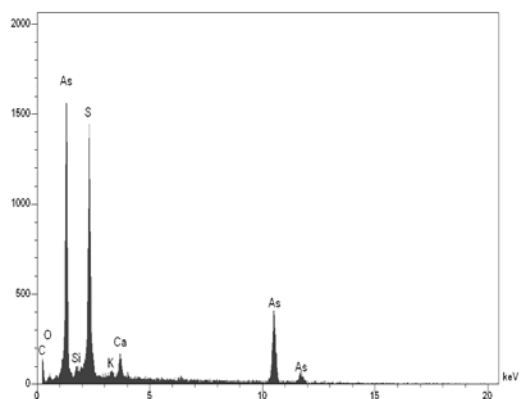
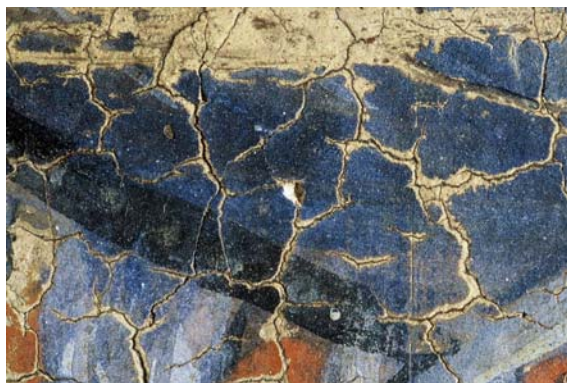


Figure 184 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche jaune dans PGi32.

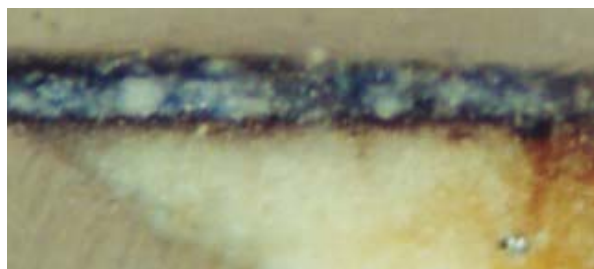
Quant au pigment jaune appliqué sur la feuille d'or, son spectre d'analyse élémentaire (fig. 184) l'identifie à un sulfure d'arsenic d'origine naturelle : l'**orpiment** As_2S_3 . Ce pigment, connu depuis l'Antiquité, est employé pour donner un jaune plus brillant et de tonalité plus soutenue que les ocres ou la goethite.

BLEU

Nous avons à notre disposition deux échantillons de bleu prélevés dans deux zones différentes et dont les stratigraphies sont totalement distinctes :



macrophotographie



coupe stratigraphique (MOLR)

Figure 185 : prélèvement d'un premier bleu PGi 34.



macrophotographie



coupe stratigraphique (MOLR 20x0,8)

Figure 186 : prélèvement d'un deuxième bleu PGi 35.

- ♦ Stratigraphie du premier bleu :
 - bleu (34µm)
 - noir (5µm)
 - enduit

La sous-couche noire directement posée sur le *gesso* semble composée de carbone associé à une multitude de minéraux (fig. 187) :

- du noir de calcination dont la présence de calcium et de phosphore révèle la nature animale de ce noir : les noirs d'os ou d'ivoire sont en partie constitués d'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ [31]
- des silicates tels les feldspaths,
- des phyllosilicates comme la kaolinite et,
- du mica noir dont l'identification est attestée par la présence de magnésium et de fer.

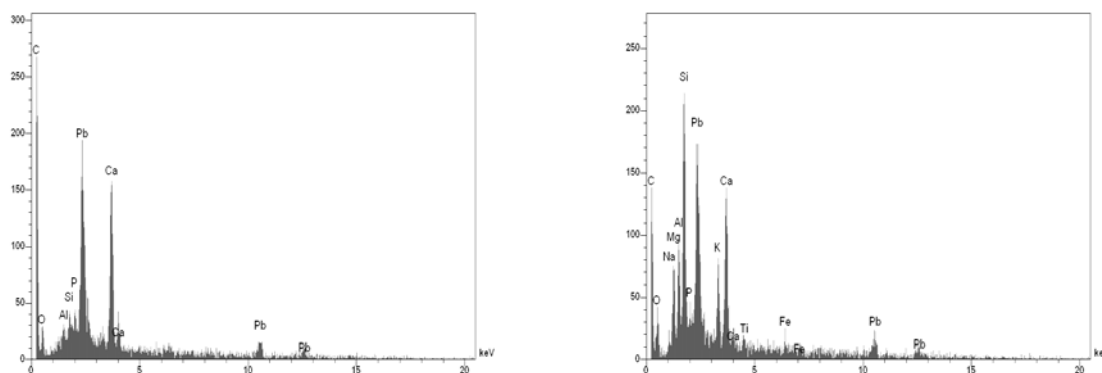


Figure 187 : spectres d'analyse élémentaire par EDS dans la sous-couche noire.

Ce noir semble bien complexe et réalisé avec un mélange de **noir de calcination animal**, de **mica noir** et d'**argile** lavée de ses oxydes.

Le plomb détecté par EDS provient de la couche supérieure ; n'oublions pas que ce noir ne fait que 5µm et qu'il se compose d'éléments très légers, la contamination extérieure par un élément lourd est "inévitable".

La couche supérieure bleue est composée de **blanc de plomb** aussi appelé céruse, qui est un mélange de carbonate et d'hydroxyde de plomb ($2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$), obtenu à partir de cérusite PbCO_3 et de plomb métallique [5].

Aucun élément susceptible de générer la couleur bleue comme par exemple le cuivre ou le cobalt n'est présent dans cette couche bleue.

De plus, l'intensité de la raie du carbone (fig. 188) tend à éliminer l'hypothèse d'un bleu organique. La composition élémentaire permet de conclure à du **lapis-lazuli**, pierre semi-

précieuse dont le principe bleu est un sulfure complexe contenant des alumino-silicates de sodium ($\text{Na}_3\text{CaSi}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{S}$).

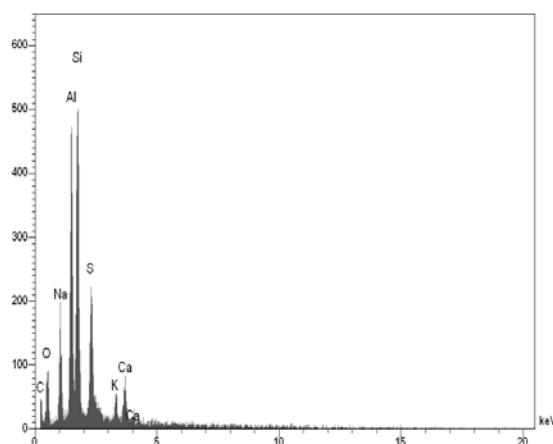


Figure 188 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche bleue.

Ce minéral est aussi appelé outremer naturel en raison de son origine par-delà la Méditerranée.

La technique de l'artiste consiste à poser un fond sombre sous la couche colorée pour l'assombrir, puis ensuite à mélanger le pigment naturel à du blanc de plomb pour lui donner plus de lumière. Grâce à la macrographie nous voyons bien l'effet rendu qui est un bleu foncé lumineux.

- ♦ Stratigraphie du deuxième bleu :
 - bleu ($\approx 15\mu\text{m}$)
 - orange ($15\mu\text{m}$)
 - enduit

Ce deuxième bleu est identique au précédent : **outremer naturel mélangé à du blanc de plomb**.

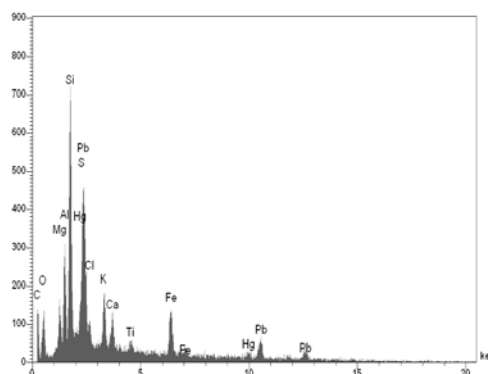
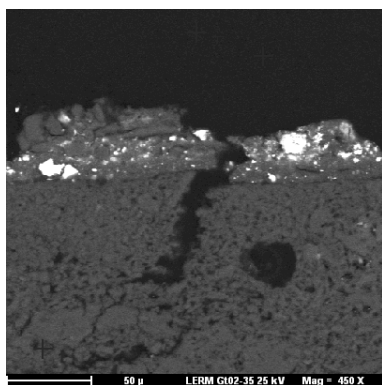
D'après la stratigraphie (fig. 186), ce bleu fut appliqué après une couche orange. Ceci est une indication sur la technique de l'artiste qui pose la couleur claire avant une plus foncée.

ORANGE

Cet orange se situe donc sous la couche bleue du prélèvement PGi 35 (fig. 186).

La couleur est obtenue par un mélange de **cinabre** (sulfure de mercure naturel) dont la granulométrie est hétérogène (le minéral est cependant finement broyé), à de **l'ocre rouge ou de l'hématite** native mélangée à une argile. L'artiste a mélangé à son nouveau pigment

quelques grains de cérusite parfaitement localisables sur l'image électronique en mode BSE (fig. 189).



*Image électronique en mode BSE
(x450 – 25kV)*

*spectre d'analyse élémentaire par EDS de la
couche orange*

Figure 189 : microanalyse de l'échantillon PGi 35.

L'analyse fait apparaître la présence de titane qui pourrait être identifié à un autre oxyde de fer : l'ilménite FeTiO_3 . Cet oxyde est souvent associé aux gisements d'ocres rouges et d'hématite, mais il n'a encore à notre connaissance jamais été trouvé dans des ocres jaunes.

ROSE

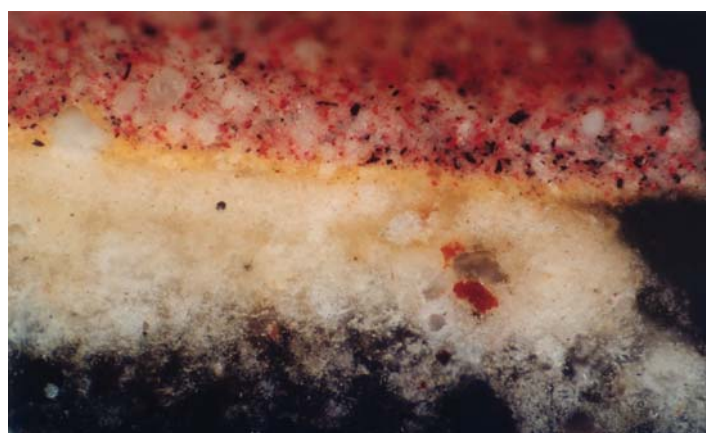


Figure 190 : coupe stratigraphique du prélèvement de rose PGi 38 (MOLR 20x1).

La coupe stratigraphique présente une couche jaune posée sur l'enduit et suivie d'une couche plus épaisse que nous qualifions de mouchetée car c'est un panachage de trois couleurs (rouge, blanc et noir).

♦ Le jaune offre la composition élémentaire d'une argile riche en oxyde de fer jaune (goethite) additionnée de céruse : **ocre jaune naturelle et blanc de plomb**.

♦ Comme nous l'avons dit, le rose résulte d'un mélange de grains rouges très petits, de noirs deux ou trois fois plus gros, et de masses blanches qui semblent énormes en comparaison.

- Les grains rouges sont du **cinabre** finement broyé.
- L'analyse élémentaire des grains noirs les identifie à un silicate riche en magnésium
- La **céruse** est le constituant des masses blanches qui participe à la préparation du rose.

ROUGE ET NOIR

La coupe stratigraphique présente une succession de trois couches fines dont l'analyse élémentaire permet d'identifier les pigments utilisés comme suit :

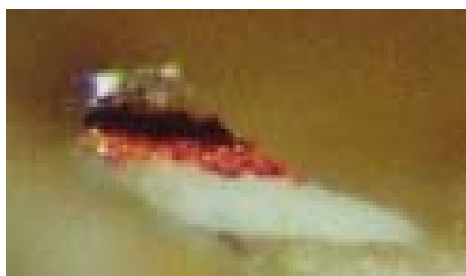


Figure 191 : coupe stratigraphique de PGi 39 (MOLR)

- blanc : environ 20µm de **blanc de plomb** dont le fuseau granulométrique est relativement large,
- rouge (10µm) : sulfure de mercure sous la forme de grains grossiers et d'autres très petits, identifié à du **cinabre**,
- noir : **charbon noir** de même épaisseur que la couche rouge.

Alors que la couche noire ne se voit pas sur l'image électronique (fig. 192 entre 4 et 3), le vernis est lui parfaitement visible sur cette image (fig. 58 ④).

- ④ vernis
(charbon noir non visible)
- ③ rouge granuleux
- ② blanc de plomb
- ① enduit

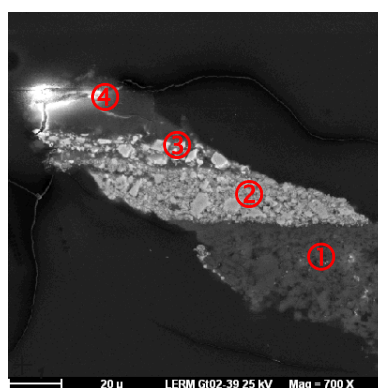


Figure 192 : image électronique en mode SE (x700-25kV).

L'utilisation d'une couche de blanc de plomb précédant les couleurs joue un rôle particulier dans la transmission de la lumière dans les icônes byzantines : symbolise la lumière et la pureté, et aussi l'allégresse [29].

II-a-2 analyse des prélèvements sur la face représentant la Vierge Hodigitria



Figure 193 : ange au-dessus de la Vierge Hodigitria. Icône de procession, XIII^e siècle.

❖ l'enduit

Comme pour l'autre face, il se compose de gypse non homogène caractéristique de par sa texture fibreuse (fig. 194) dans lequel on retrouve une impureté spécifique au **gypse anhydrite (plâtre)** : la célestite (SrSO_4).

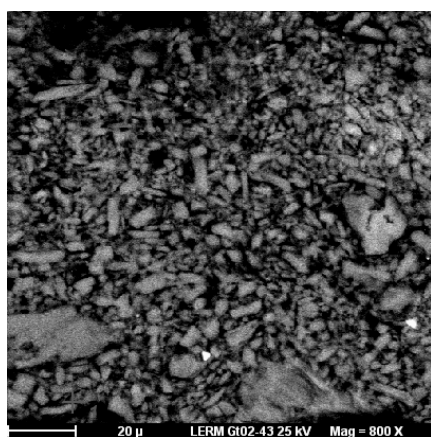


Figure 194 : image électronique en mode BSE d'un détail de l'enduit (x800-25kV).

❖ le liant

Les tests de coloration spécifique sur coupes minces permettent d'identifier la **colle** comme liant de l'enduit. Nous n'avons malheureusement pas pu définir la nature de celui des couches colorées mais nous supposons qu'il est identique à celui utilisé pour saint Théodore, c'est-à-dire de l'œuf.

❖ les couleurs

DORURE

Le prélèvement présente une feuille d'or discontinue ($<1\mu\text{m}$) sur la couche colorée. Invisible sur la coupe stratigraphique classique (fig. 195), elle n'est décelable qu'en lumière dite naturelle sous microscope optique (fig. 196).



Figure 195 : coupe stratigraphique du prélèvement PGi 41 (MOLR 20x1)

feuille d'or

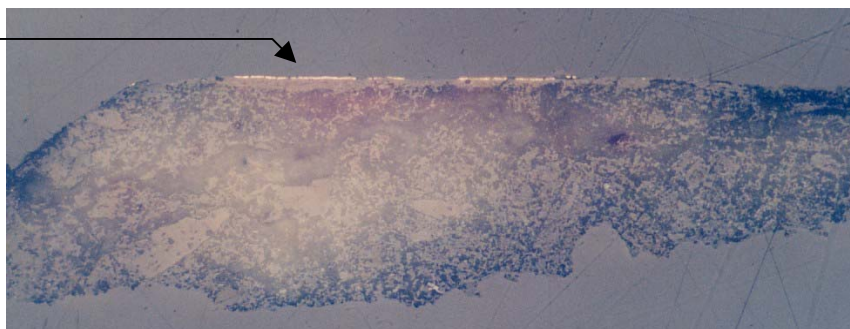


Figure 196 : prélèvement précédent PGi 41 (MOLN 20x1).

La couche colorée est composée d'une **ocre jaune**, argile et goethite, mélangée à de l'**hématite** pour donner cette tonalité orange. La présence de l'hématite est confirmée par celle titane (sans doute ilménite – fig. 197) associé aux gisements d'hématite et d'ocres rouges.

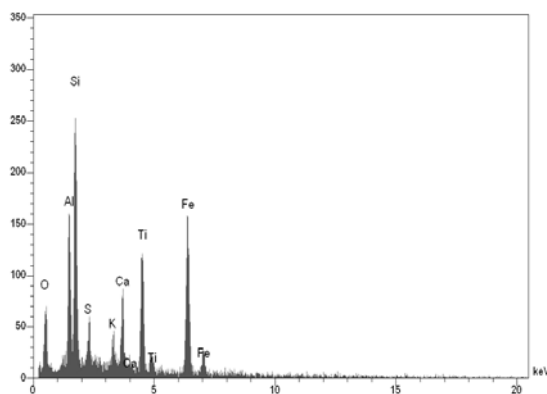


Figure 197 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de grains dans la couche orange de PGi 41.

 VERT FONCE

La couleur du prélèvement ne fut définie qu'après observation sous microscope optique. Nous avons ainsi mis en évidence une couche intermédiaire fine rouge foncé d'environ 15µm entre l'enduit et la couche verte en surface légèrement plus épaisse (presque 30µm).

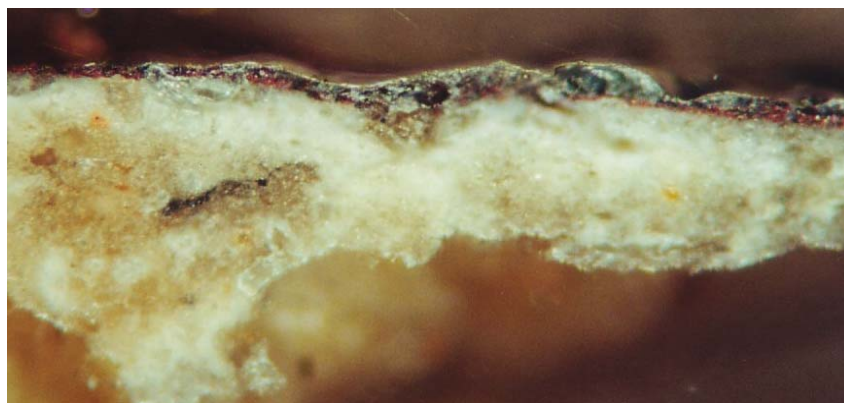


Figure 198 : coupe stratigraphique du prélèvement PGI 43 (MOLR).

Nous avons déjà vu cette superposition particulière d'un rouge sous un vert dans le cas des peintures murales de Denys de Fournas dans sa chapelle.

- ♦ Le rouge est identifié à de l'**hématite** native mélangée à une charge de **blanc de plomb** ; il semblerait qu'une **terre d'ombre** typique par son oxyde de manganèse fasse aussi partie de la préparation (cf. fig. 199 ; l'élément manganèse n'est pas visible sur les cartographies X mais il fut bien identifié par l'analyse élémentaire par EDS).

- ♦ La couche verte présente une morphologie très particulière et assez complexe (fig. 200). Nous pouvons y reconnaître une **terre verte**, malgré l'absence de l'élément magnésium sur le spectre X, mélangée à de la **calcite**.

Vue la morphologie granuleuse et arrondie de cette terre, nous pensons que l'artiste a utilisé des **glauconies** et non de la céladonite qui se caractérise par de longs cristaux plans et rectangulaires (lattes) [42]

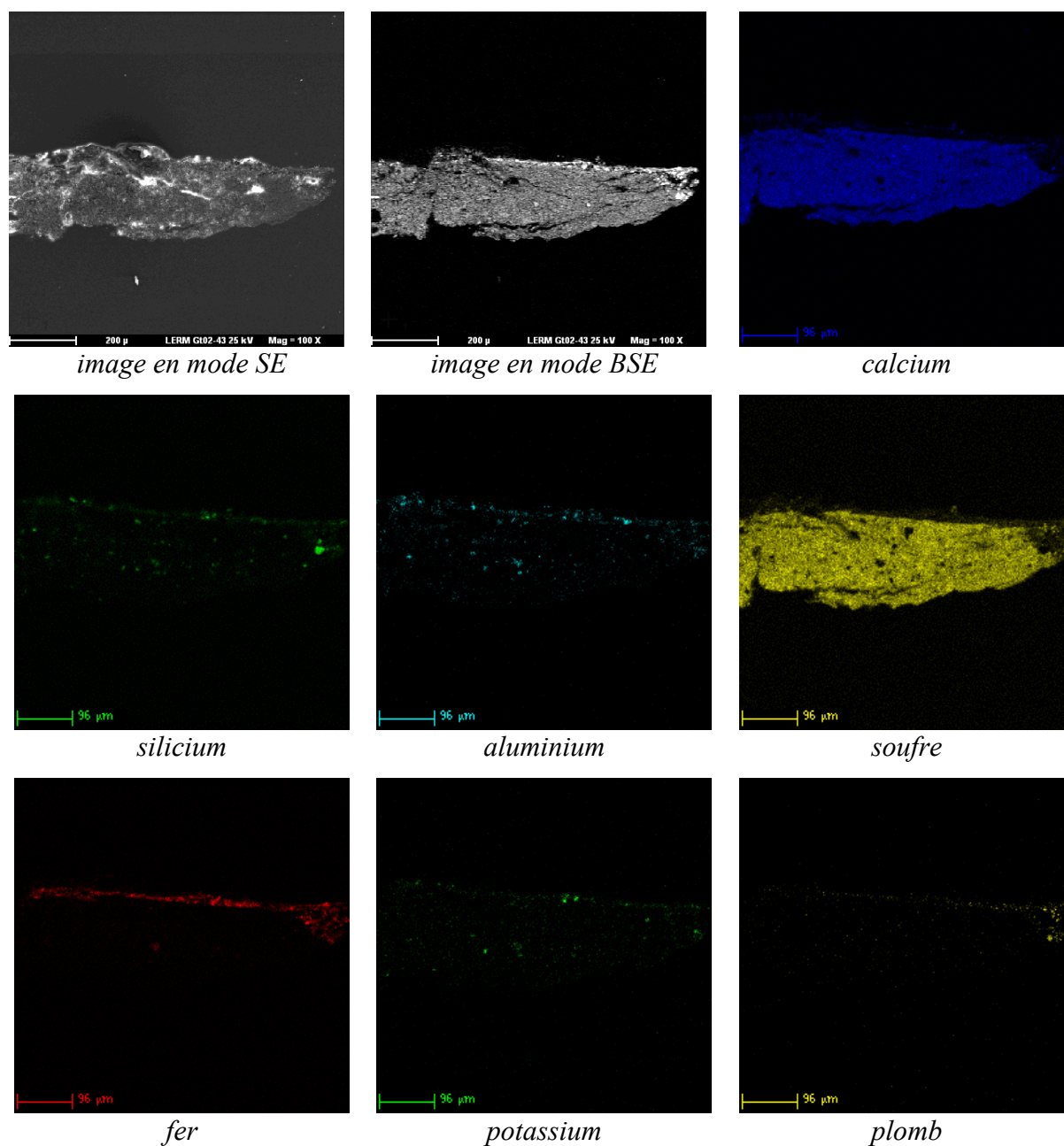


Figure 199 : cartographie des éléments Ca, Si, Al, S, Fe, K et Pb (PGi 43).

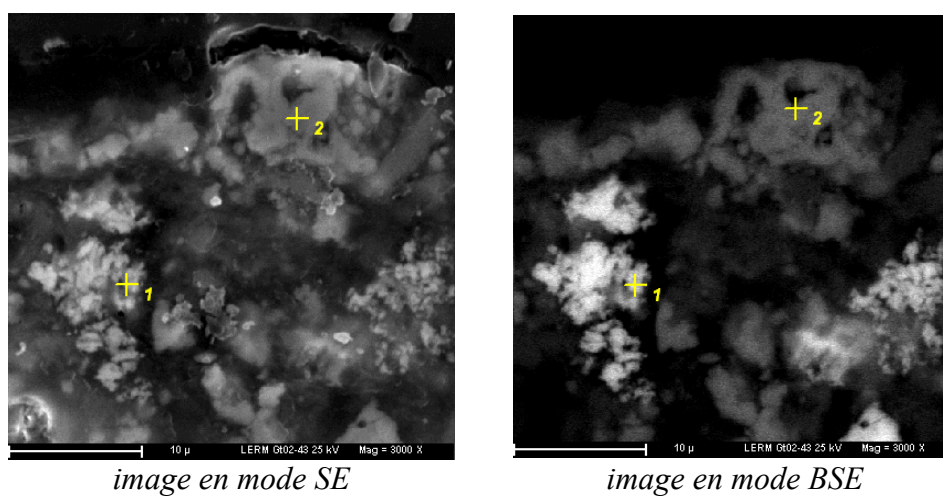


Figure 200 : images électroniques de la couche verte (x3000 – 25kV).

ROUGE

La coupe stratigraphique et l'image électronique en mode BSE (fig. 201) apportent les informations suivantes, enrichies des données analytiques par EDS :

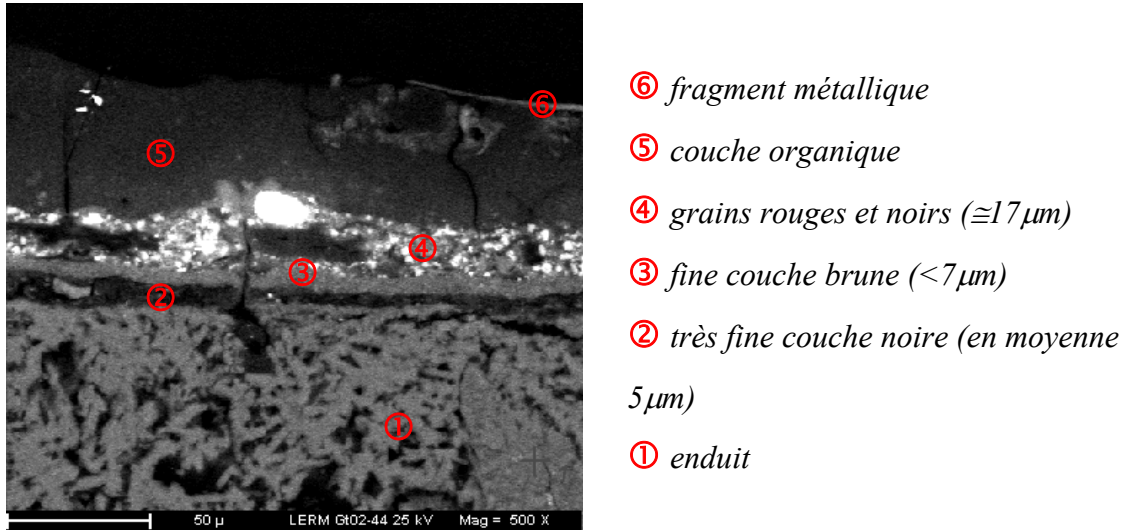


Figure 201 : image électronique en mode BSE du prélèvement PGI 44 (x500-25kV).

- les couleurs ne sont pas directement posées sur l'enduit : une très fine couche noire les sépare : couche de nature organique avec des traces de terre ou d'ocre,
- elle est suivie d'une fine couche brune : composition élémentaire d'**une ocre brune** riche en oxyde de fer (limonite ou goethite),
- la couche colorée se compose de grains rouges et noirs : morceaux de **charbon** mélangés à une **hématite native** avec une charge de **blanc de plomb**,
- couche organique épaisse identifiée au vernis
- au-dessus, des fragments de métal parfaitement visibles en lumière naturelle (fig. 202) identifiés à de l'aluminium.

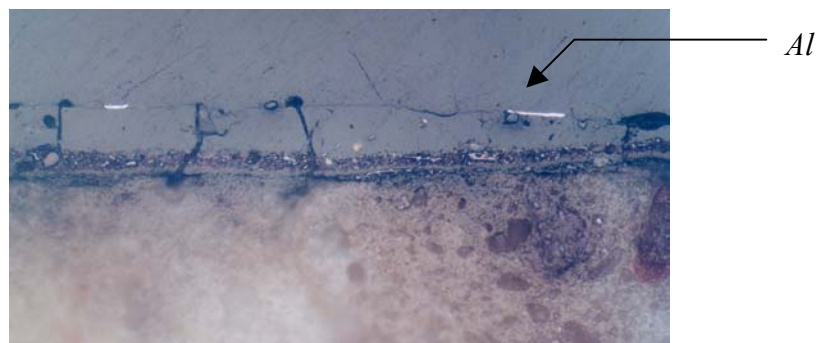


Figure 202 : coupe stratigraphique du prélèvement PGI 44 (MOLN 20x1).

Nous ne sommes malheureusement pas à même de définir la fonction de l'aluminium présent sous forme métallique. Il s'agit peut-être de traces laissées par le *pamphylon* ajouté ultérieurement (revêtement métallique apposé traditionnellement sur les icônes).

La métallurgie de l'aluminium n'apparaît qu'au XIX^e siècle, il ne peut donc s'agir d'un revêtement original ; le coût d'une telle décoration était tel que le prix dépassait celui de l'or.

BLEU

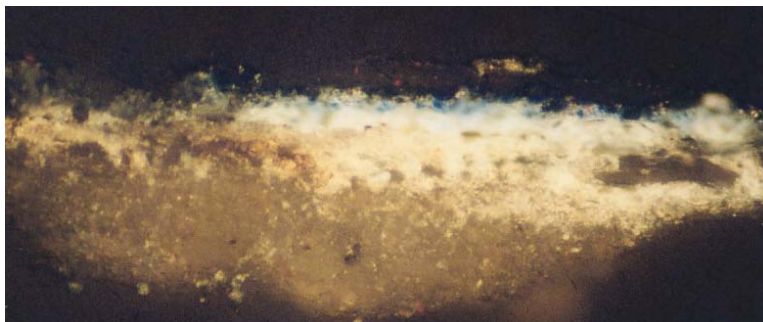


Figure 203 : coupe stratigraphique du prélèvement PGi 47 (MOLR 20x1).

La couche colorée est précédée d'une couche de **blanc de plomb** (technique décrite précédemment pour une réflexion particulière de la lumière). Puis des gains bleus, identifiés à de l'**outremer naturel**, ont été apposés avec une charge de blanc de plomb (fig. 204 et 205).

Il semblerait qu'il y ait ensuite une couche organique présentant des traces de calcium, puis une dernière en surface composée d'argile et d'oxyde de fer.

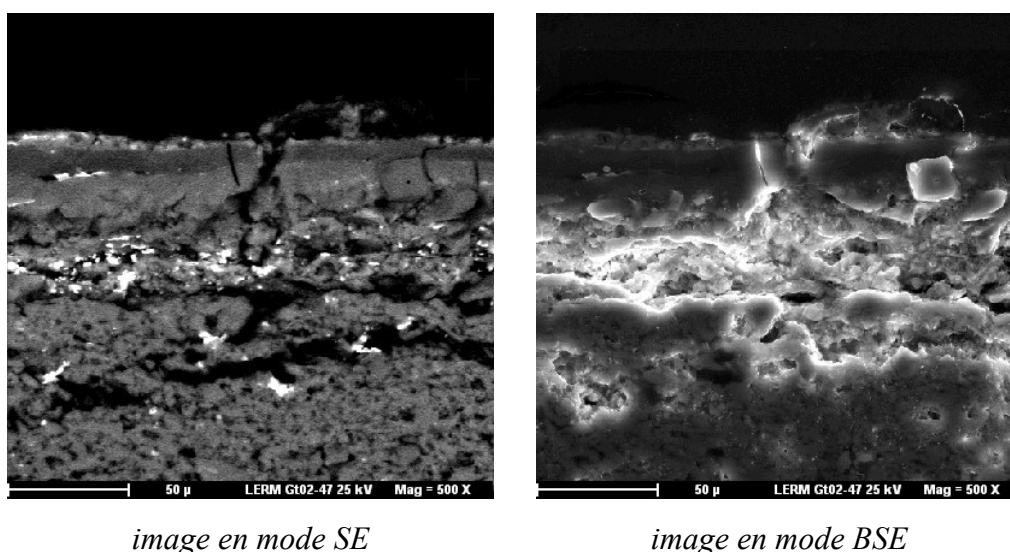


image en mode SE

image en mode BSE

Figure 204 : images électroniques du prélèvement PGi 47 (SE et BSE x 500 – 25kV).

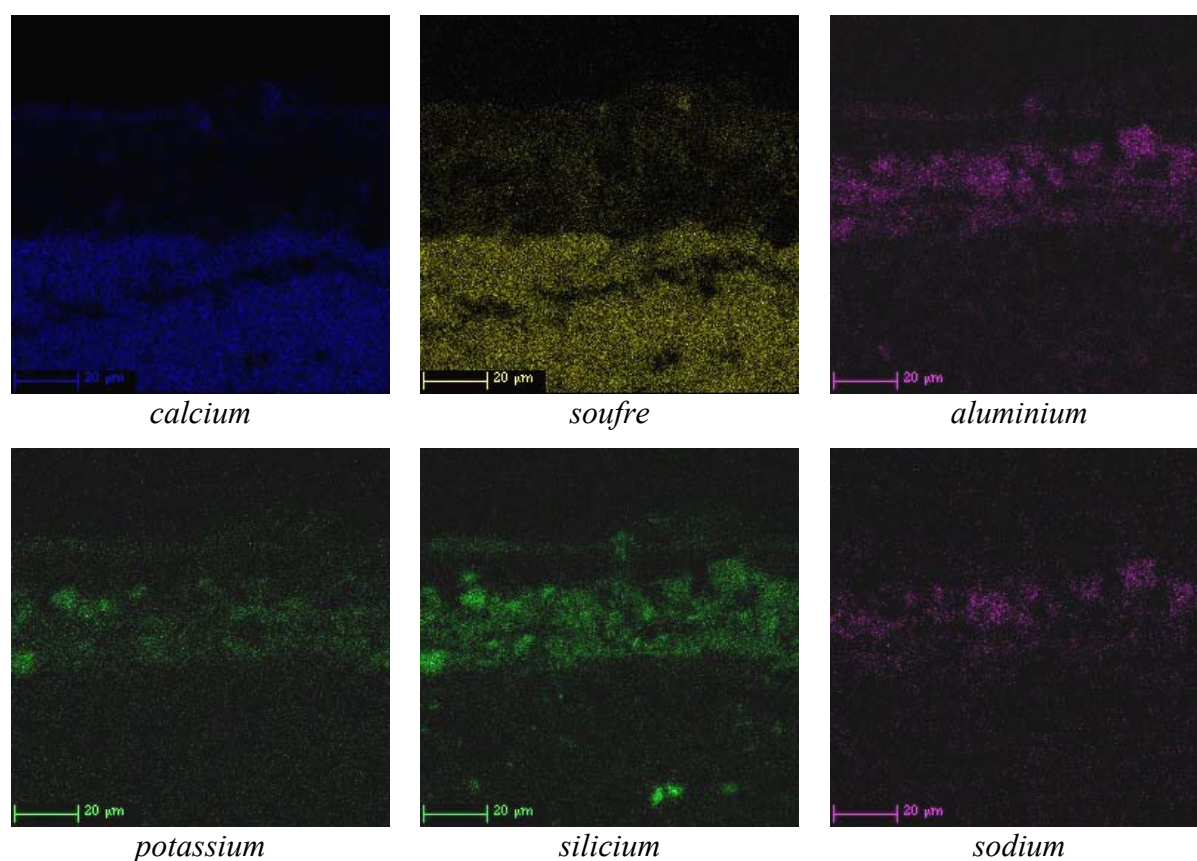


Figure 205 : cartographie des éléments Ca, S, Al, K, Si et Na (PGi 47).

II-a-3 conclusion sous forme d'un tableau récapitulatif

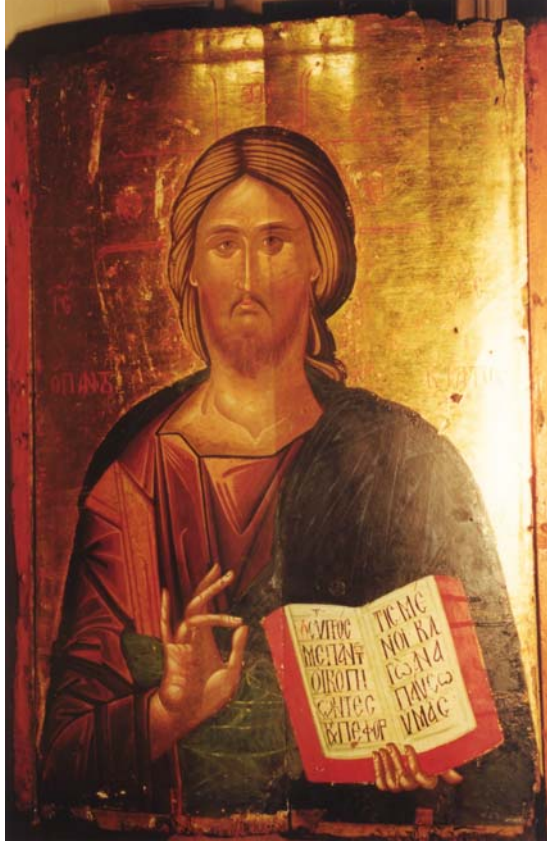
couches	saint Théodore	Vierge Hodigitria
enduit	gypse (plâtre) et argile avec de la colle comme liant	
couleurs (<i>tempera</i>)		
brun	ocre brune (+ hématite)	
orange	cinabre + ocre rouge ou hématite	
rouge	cinabre	charbon + hématite + blanc de plomb ; ocre brune
rose	cinabre + mica noir + blanc de plomb	
bleu	blanc de plomb + outremer naturel	blanc de plomb + outremer naturel
vert		terre verte (glauconies) + calcite
dorure		
	3- orpiment	2- feuille d'or
	2- feuille d'or	1-hématite + ocre jaune (goethite)
	1- ocre brune	

Tableau 25 : récapitulatif des pigments identifiés sur les deux faces de l'icône de procession du XIII^e siècle.

Le peintre utilise des fonds sombres très fins pour les ombres alors que les fonds clairs pour les lumières sont plus épais. Toujours pour donner de la lumière à ses couleurs, il emploie du blanc de plomb en tant que charge, pour délier ses pigments, mais rarement comme pigment

blanc. Les pigments, minéraux ou terres, sont appliqués en fine couche (en moyenne 40µm) sur un beaucoup plus important.

II - b Christ Pantocrator : icône de la première moitié du XV^e siècle



L'étude de cette icône a été présentée au cours du XX^e Congrès International des Etudes byzantines qui s'est tenu au Collège de France et à la Sorbonne, du 19 au 25 août 2001.

Figure 206 : Pantocrator, XV^esiècle.

Cette icône datant de la première moitié du XV^e siècle appartient au monastère de la Sainte-Trinité (*Haghia Triada*) sur l'île de Chalki (Heybeliada). Nous ne connaissons malheureusement pas sa provenance mais nous savons qu'elle était autrefois conservée au Patriarcat de Constantinople. Désormais elle a pris place sur l'iconostase du sanctuaire de Kamariotissa, dans une salle de l'Ecole de Théologie au monastère de la Sainte Trinité à Chalki.

L'icône, peinte sur un support de bois composé de deux planches verticales, a été réalisée selon la technique *al tempera* (détrempe à l'œuf). Elle portait un recouvrement en argent sur toute sa surface excepté le visage du Christ. Ce *pamphylon*, ajouté à posteriori, est conservé à la sacristie du monastère.

D'après les macrophotographies, le fond entourant le Christ Pantocrator est couvert de feuilles d'or polies sur un *bolus* rouge orange.

Nous observons des surpeints sur une grande partie de l'icône ainsi qu'une nouvelle dorure sur un autre *bolus* orange. Une partie du vernis original est conservé entre la première dorure et le *bolus* postérieur.

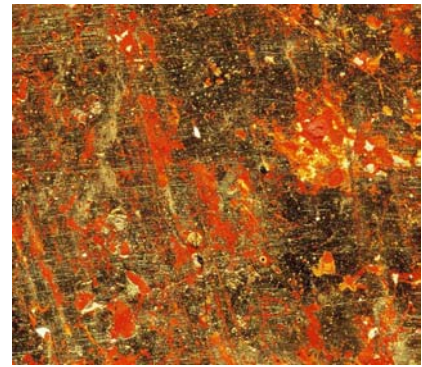


Figure 207 : macrophotographie près du visage du Christ.

❖ l'enduit

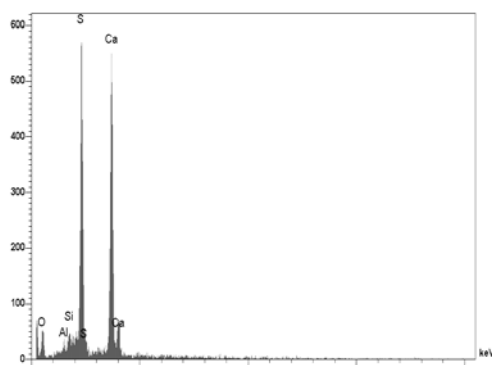


Figure 208 : Spectre d'analyse élémentaire par EDS de l'enduit.

- éléments majoritaires :
calcium (Ca) et soufre (S)
- éléments minoritaires :
aluminium (Al) et silicium (Si)

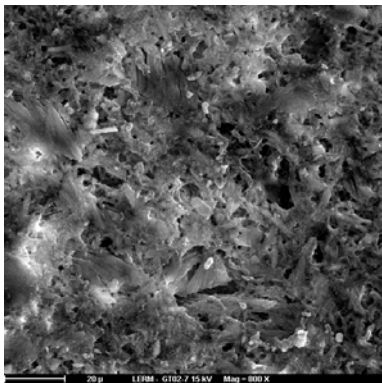


Figure 209 : image électronique en mode SE (x900-15kV) de l'enduit.

- cristaux d'environ 20µm
- texture fibreuse

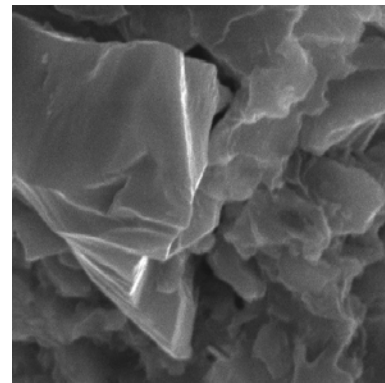


Figure 210 : image électronique en mode SE d'un détail de l'enduit.

- grain riche en silicium (SiO_2 : quartz) entouré de grains plus petits et altérés constitués d'aluminium et de silicium avec du sodium, du calcium et du potassium (aluminosilicates sodiques, calciques et potassiques : feldspaths)
- cristaux de gypse $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ avec présence d'argile (silicate d'aluminium).

❖ les couleurs

BLEU

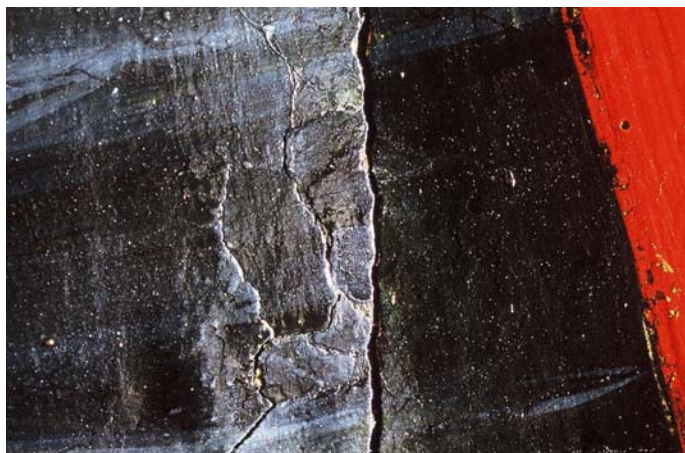


Figure 211 : macrophotographie où furent prélevés PGi 09 et PGi 10.

Deux échantillons de bleu présentant une stratigraphie relativement identique ont été analysés (fig. 212).

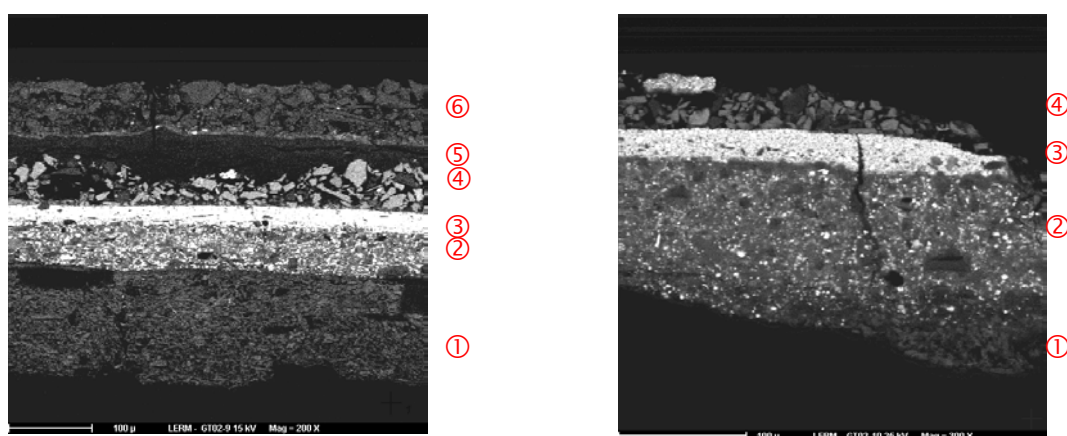


Figure 212 : images électroniques en mode BSE des prélèvements PGi 09 (x200) et PGi 10 (x300) respectivement.

Elles furent successivement identifiées comme suit :

- ① enduit blanc de sulfate de calcium avec présence d'argile.
- ② couche sombre argileuse, avec présence d'**oxyde de fer** et de **blanc de plomb**, plus ou moins épaisse (échantillon 09 : e=50μm et échantillon 10 : e=100μm). La couleur très sombre de cette couche peut être due soit à la présence de magnétite, un oxyde de fer noir de formule chimique Fe_3O_4 , soit à une dégradation chimique de la céruse en présence de soufre (le plomb sous sa forme de galène noire n'a jamais, à notre connaissance, été utilisée comme pigment pictural). Sur les spectres d'analyse élémentaire, nous avons pu noter la proportion importante

de carbone qui confirme la présence d'un liant organique non négligeable, à moins qu'il ne s'agisse de la présence d'un colorant organique comme de l'indigo.

③ fine couche (environ 25µm) de **blanc de plomb** avec présence de grains de cuivre près de la deuxième couche.

④ couche à granulométrie importante (taille des grains comprise entre 10 et 40µm) : quartz, feldspaths, calcite et présence de grains d'**azurite** (2CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$) et d'ocre rouge (hématite + argile) et des traces d'antimoine Sb et d'arsenic As (notons la présence aussi de malachite sous forme de trace).

Les grains riches en cuivre et identifiés à de l'azurite sont parfaitement localisables sur la carte de répartition de l'élément cuivre :

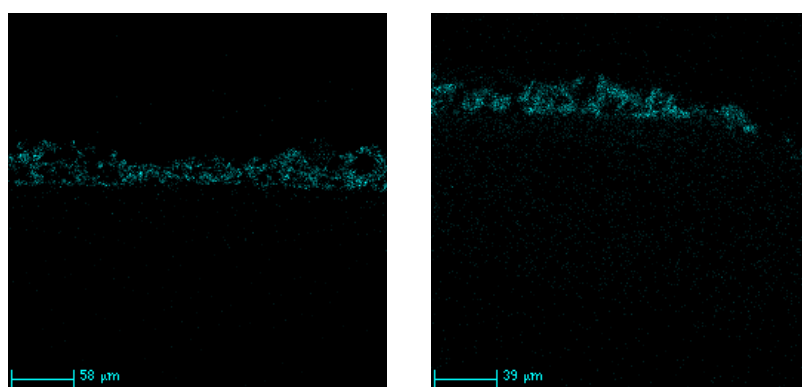


Figure 213 : cartographies de l'élément cuivre respectivement dans les échantillons PGi 09 (x200) et PGi 10 (x300).

Une des techniques picturales pour obtenir un bleu profond dans une zone de lumière est l'application d'une sous-couche bleue à base d'indigo jouant le rôle de *proplasmoi* suivie d'une fine couche de blanc de plomb [84].

Le *proplasmoi* est une couche colorée appliquée sur l'enduit pour servir de fond sur lequel vont être apposées les "lumières", la ou les autres couches colorées.

L'analyse par CLHP pour mettre en évidence ou non la présence d'indigo dans la couche ② n'a pu être réalisée compte-tenu de l'infime quantité de matière.

Le premier échantillon présente encore deux autres couches :

⑤ couche organique présentant des grains d'**alumine** (Al_2O_3) : sans doute s'agit-il d'une laque (colorant organique précipité sur un support minéral tel l'alumine).

⑥ couche majoritairement composée de grains de feldspaths

Ces deux dernières couches sont peut-être dues à un repeint mais l'absence de vernis laisse perplexe.

ROUGE

Deux échantillons de rouge furent prélevés dans le livre ; l'un est plus sombre que l'autre.



Figure 214 : macrophotographie où furent prélevés PGi 06 et PGi 07.

Dans les deux échantillons, la couche colorée très dense est parfaitement distincte de l'enduit, il n'y a pas de phénomène d'interpénétration entre elles. L'analyse élémentaire fait apparaître la composition d'un sulfure de mercure HgS associé à quelques impuretés et dont la morphologie n'est pas homogène (taille des grains). Le pigment rouge utilisé pour réaliser les pages du livre est d'origine naturelle, il s'agit d'un **cinabre**.

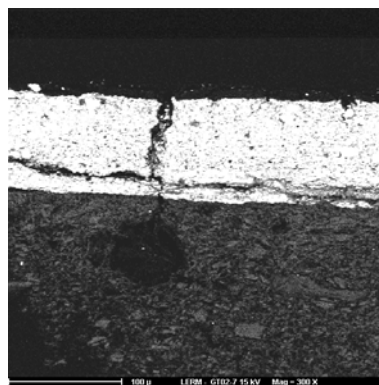
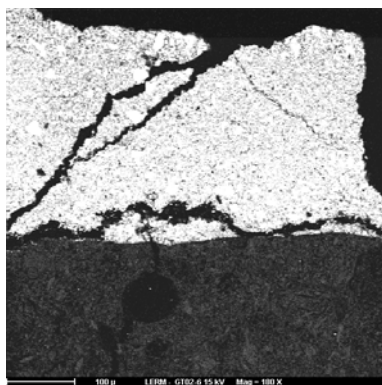


Figure 215 : images électroniques en mode BSE des prélèvements PGi 06 (x180) et PGi 07 (x300) respectivement.

Nous observons cependant quelques distinctions techniques entre ces deux couches rouges, qui influent sur la couleur finale (fig. 215) :

- épaisseur de la couche : elle mesure 320µm dans l'échantillon PGi 06 et seulement 95µm dans PGi 07 ➤ l'absorption de la lumière est différente : PGi 07 a plus d'éclat,
- granulométrie : le fuseau granulométrique est plus large dans l'échantillon PGi 07 (fig. 217) que dans PGi 06 (fig. 216) ➤ la finesse du broyage joue sur la teinte du cinabre : PGi 06 est plus intense.

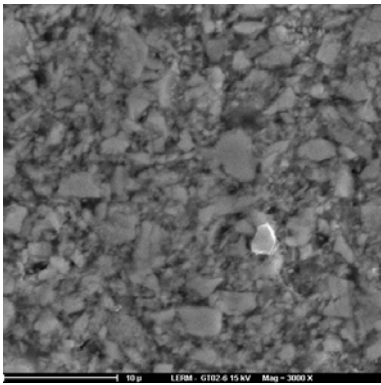


Figure 216 : détail de la couche rouge de PGi 06 image électronique en mode SE (x3000-15kV).

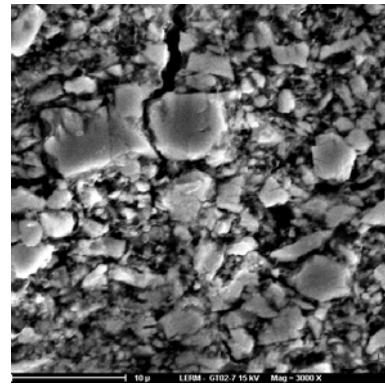


Figure 217 : détail de la couche rouge de PGi 07 image électronique en mode SE (x3000-15kV).

BRUN

Les deux échantillons de brun ont été prélevés dans la manche du bras du Christ.

♦ Le premier possède une stratigraphie très simple : une seule couche colorée sur l'enduit de plâtre. Nous constatons que cette couche colorée n'est pas homogène mais qu'elle est constituée de grains de différentes couleurs. Il ne s'agit donc pas d'un pigment pur mais d'un mélange visant à donner une couleur particulière.

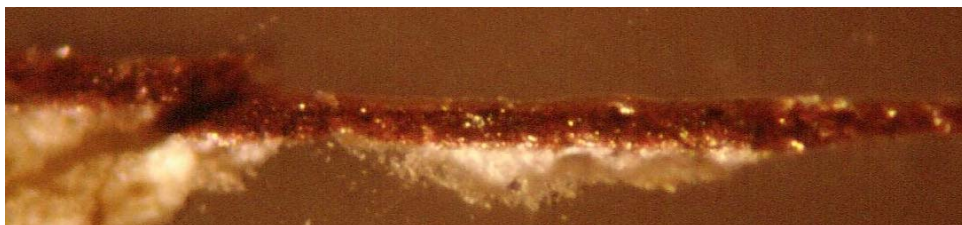


Figure 218 : coupe stratigraphique du prélèvement PGi 02 (MOLR x40).

La cartographie nous renseigne sur la répartition des divers éléments détectés (fig. 219).

Elle montre que la couche rouge se compose d'une **argile riche en oxyde de fer rouge** (hématite) à laquelle fut mélangée du **noir de charbon** obtenu par calcination de végétaux (absence de calcium dans la couche de surface).

Remarque : le carbone n'est pas pris en compte dans les cartographies X car la métallisation (nom impropre mais vulgarisée) des sections polies a été faite avec du carbone (cf. annexe). De plus, la résine est aussi majoritairement composée de carbone.

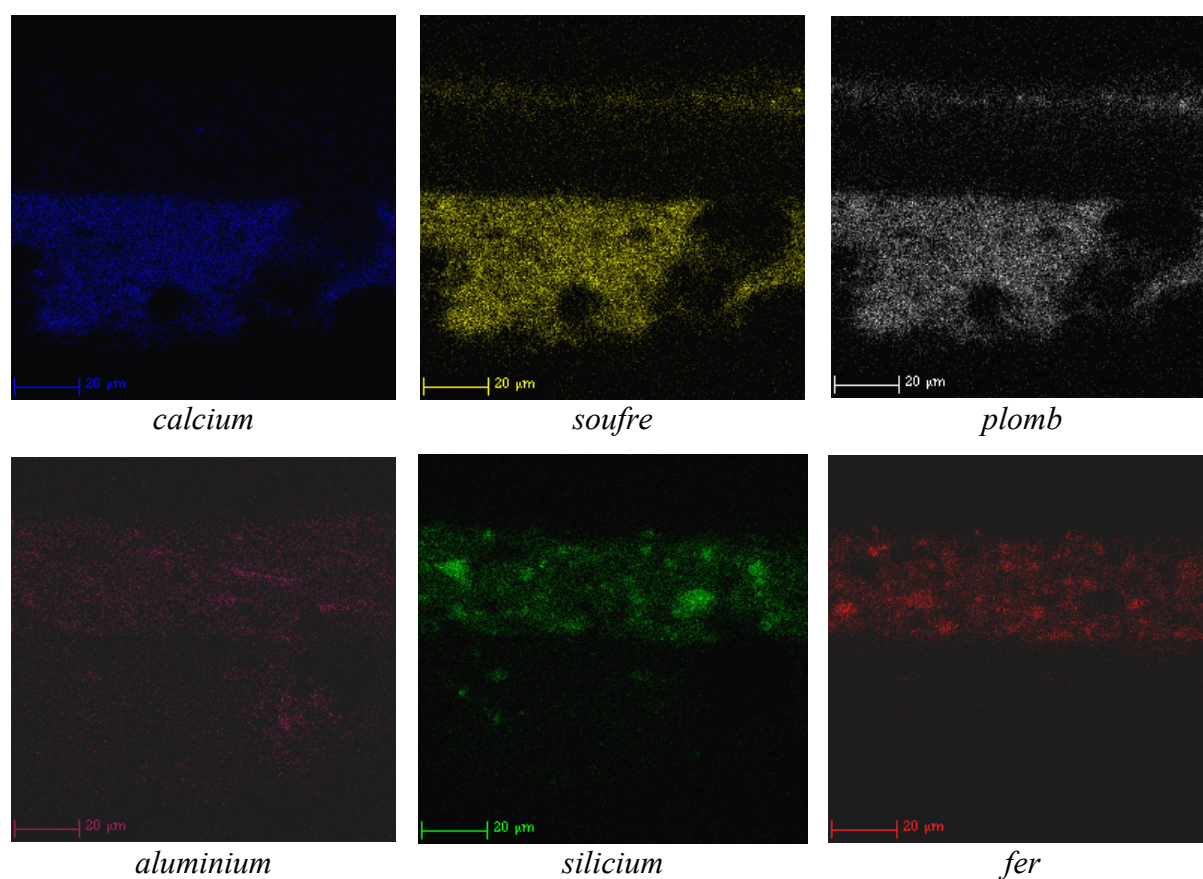


Figure 219 : cartographie des éléments Ca, S, Pb, Al, Si et Fe (PGi 02).

Le plomb détecté par EDS se présente sous la forme de quelques grains localisés uniquement sur la surface ; nous voyons très bien qu'il est complètement absent de la couche rouge (il est aussi absent dans l'enduit, le signal détecté correspond au soufre dont les raies sont proches en énergie).

♦ Le deuxième brun provient d'une zone qui fut restaurée comme le montre la macrophotographie suivante (fig. 220) :



Figure 220 : macrographie de l'endroit où fut prélevé PGi 03.

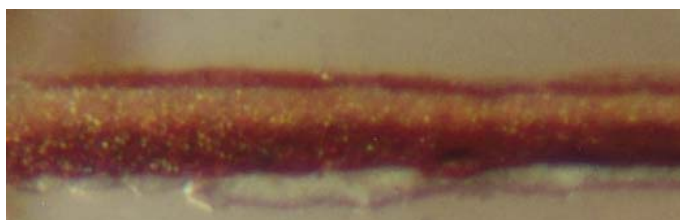


Figure 221 : coupe stratigraphique du prélèvement PGi 03 (MOLR x40).

La coupe stratigraphique (fig. 221) et l'image électronique (fig. 222) associées à la cartographie fournit des informations nous permettant d'identifier les différentes couches colorées (fig. 223). Nous voyons aussi que les interfaces montrent une bonne cohésion entre les différentes couches.

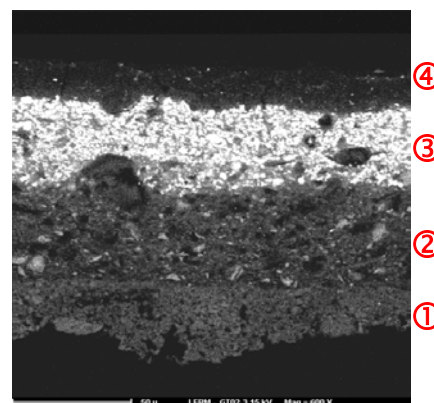


Figure 222 : image électronique en mode BSE (x600 – 15kV).

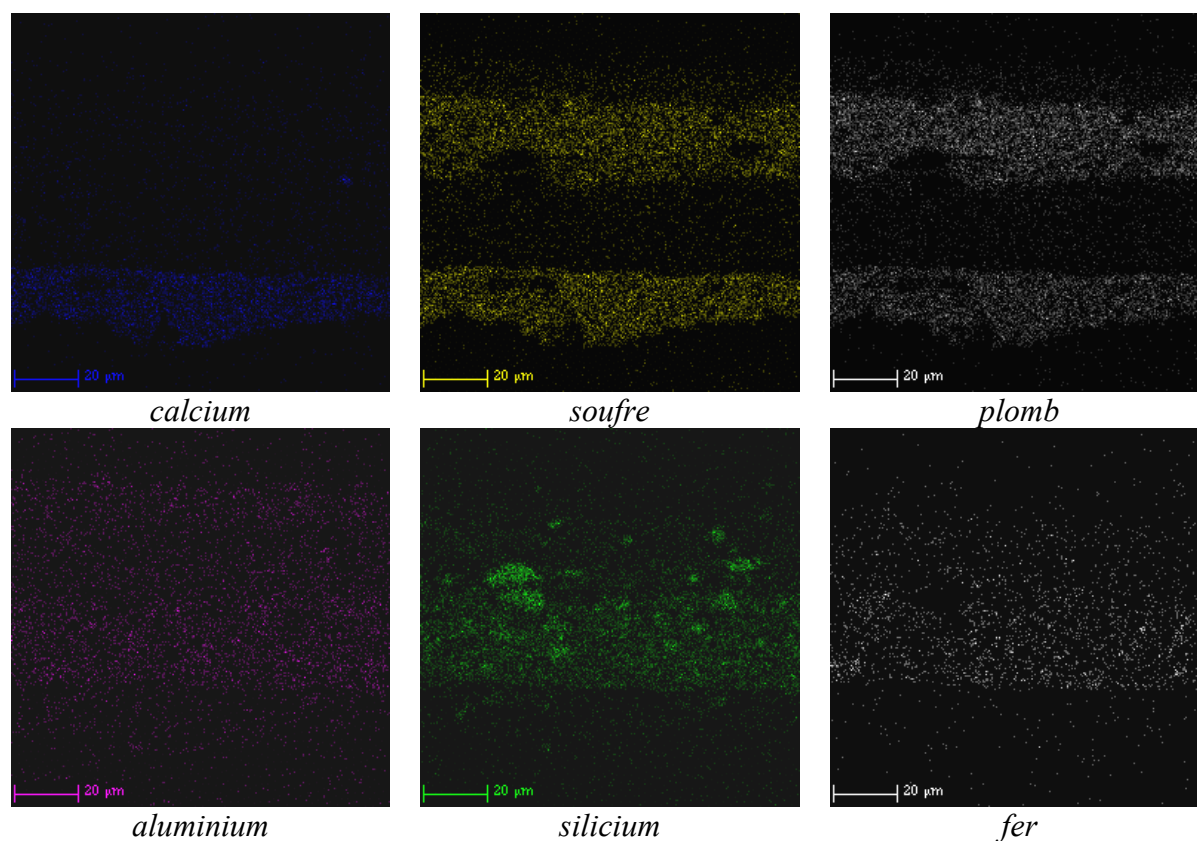


Figure 223 : cartographie des éléments Ca, S, Pb, Al, Si et Fe (PGi 03).

La couche brune ② (42µm) est composée d'une **ocre naturelle**. Elle est suivie d'une couche riche en plomb ③ (37µm) dont le fuseau granulométrique est restreint. L'identification à un blanc de plomb est exclue (fig. 224), il s'agit plutôt d'un pigment jaune à base d'oxyde de plomb : PbO, appelé **massicot** ou **litharge**.

Remarque

Sur la cartographie, le soufre comme le plomb semblent être présents dans deux couches ; l'analyse élémentaire affirme que seul le soufre est dans l'enduit, et que le plomb ne se trouve

que dans la seconde couche colorée. Cette confusion est due à la proximité des énergies de la raie K du soufre et de la raie M du plomb.

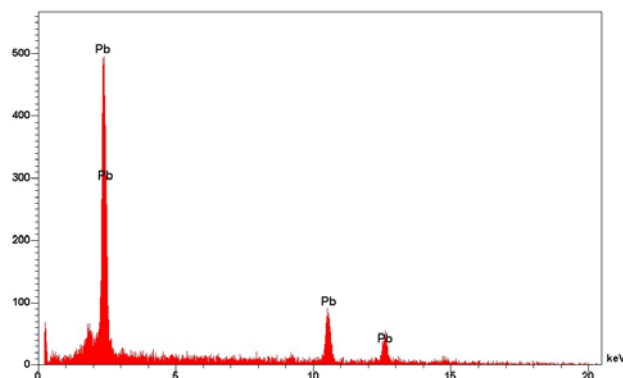


Figure 224 : spectre d'analyse élémentaire par EDS dans la couche ③ (PGi 03).

La couche de surface ④ (13µm) est essentiellement constituée de carbone (raie très intense sur le spectre X) et d'aluminium : il s'agit sans doute d'une **laque rouge**, comme par exemple de la garance précipitée sur de l'alumine, dont la tonalité fut renforcée par quelques grains épars de sulfure de mercure et d'oxyde de fer.

Ce peintre du début du XV^e siècle suit la tradition byzantine en utilisant un *proplasmoi* entre l'enduit et les couches colorées. Il joue aussi bien sur la superposition des couleurs que sur le mélange de pigments pour obtenir des teintes particulières. Dans le cas où la finalité doit être une teinte franche, il broie plus ou moins le pigment seul, et l'appose ensuite directement sur le *gesso* en une couche plus ou moins épaisse.

II - c saint Nicolas et saint Georges terrassant le dragon : deux icônes d'un artiste de la seconde moitié du XVI^e siècle

Ces deux peintures font probablement partie d'un ensemble d'icônes commandées pour l'iconostase d'un édifice religieux sur l'île de Chalki (Heybeliada). Elles appartiennent au monastère de la Sainte-Trinité et, jusqu'en 1970, étaient placées dans l'iconostase de l'église du même nom. Elles sont actuellement conservées dans la sacristie.

Toutes deux sont peintes sur un support de bois avec une préparation faite de *gesso* (gypse : sulfate de calcium) et de colle animale qui est renforcée par une toile épaisse, à la différence des icônes précédentes.

Les fonds sont réalisés à la feuille d'or polie sur un *bolus* jaune pour saint Nicolas et rouge-orange pour saint Georges. Elles ont été au moins une fois retouchées car on note la présence de surpeints à différents endroits.

II-c-1 analyse des prélèvements sur l'icône représentant saint Georges



Figure 225 : Saint Georges terrassant le dragon illustre le combat incessant du bien contre les forces du mal.

BLEU

Le soleil divin offre un dégradé de bleus qui va nous permettre de connaître la technique utilisée par l'artiste pour obtenir ces couleurs de clarté et de saturation différentes.



PGi 12

PGi 13

PGi 15

Figure 226 : macrophotographies des bleus.

♦ Le premier prélèvement est un bleu très sombre dont la stratigraphie présente une fine couche tassée entre l'enduit et la couche colorée.

Cette sous-couche est composée de **blanc de plomb** et son épaisseur est inférieure à 9µm. Son utilité est purement esthétique puisque nous ne sommes pas ici en présence d'une fresque (certains pigments sont sensibles à la réaction de carbonatation et donc une couche d'isolation est nécessaire).

La couche colorée est constituée de cristaux d'**azurite**, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, grossièrement broyés (fuseau granulométrique compris entre 6 et 30µm - fig. 227) et d'une multitude d'autre petits grains considérés comme des impuretés (fig. 228).

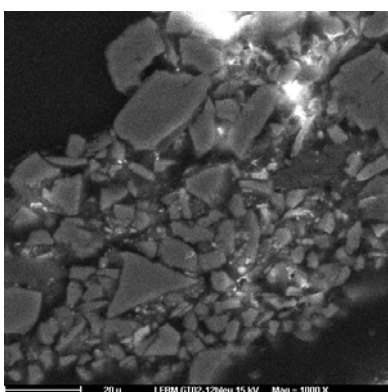


Figure 227 : image électronique en mode SE d'un détail de la couche bleue (PGi 12 – x1000 – 15kV).

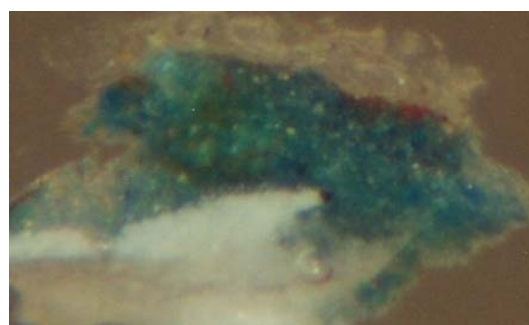


Figure 228 : photographie sous microscope optique du prélèvement PGi 12 (MOLR x40).

Les analyses élémentaires couplées à l'observation préalable sous microscope optique (fig. 228) ont permis d'identifier certains de ces cristaux, ou du moins de proposer des minéraux compatibles.

Ont été identifiés de la calcite, un carbonate de calcium blanc (fig. 229a) ainsi que des silicates très riches en magnésium (fig. 229b).

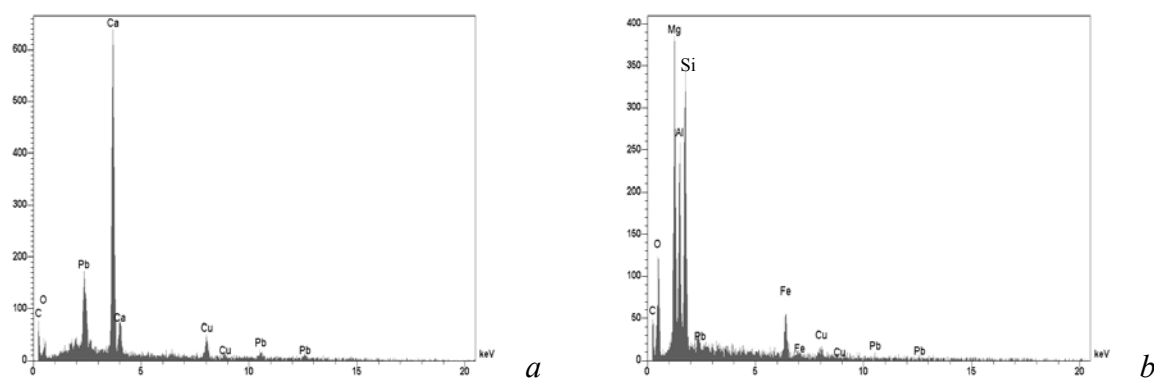


Figure 229 : spectres d'analyse élémentaire par EDS de différents grains présents dans la couche bleue de l'échantillon PGi 12.

Sont aussi présents des cristaux de cuivre relativement purs dont la couleur est rouge (fig. 230) : il s'agit sans doute de cuprite Cu_2O

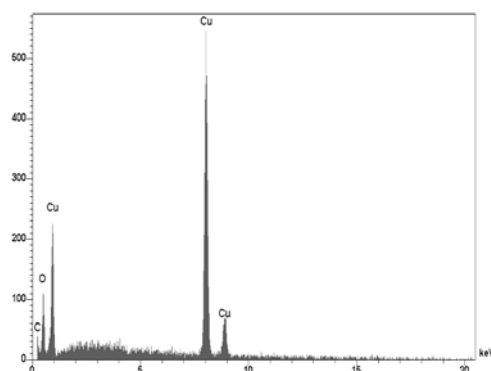


Figure 230 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de grains rouges présents dans la couche bleue de l'échantillon PGI 12

Ces minéraux sont des artefacts naturellement présents dans les gîtes cuprifères (c'est-à-dire dans l'environnement des gisements d'azurite).

♦ La coupe stratigraphique du deuxième bleu, légèrement plus clair (PGI 13), nous apporte les informations suivantes :

- il ne semble pas y avoir de couche sous-jacente (fond) au blanc de plomb et,
- la couche bleue est en fait constituée de deux couches qui ne se distinguent que par leur granulométrie et leur couleur car l'analyse EDS affirme qu'au niveau élémentaire elles sont identiques.



Figure 231 : coupe stratigraphique du deuxième prélèvement de bleu (MOLR x40).

La première couche est composée d'un pigment à base de cuivre très finement broyé et dont la couleur tire plutôt sur le vert que sur le bleu : il s'agit sans doute d'**azurite** dont la finesse de grains génère cette tonalité verdâtre. Elle joue peut-être le rôle de *proplasmos*.

La deuxième couche est, comme dans le précédent prélèvement bleu (PGI 12), composée d'**azurite** associée à ses impuretés, mais dans laquelle des grains jaunes d'oxyde de fer (goethite) ont été mélangés.

Grâce à l'image sous MEB en mode électrons rétrodiffusés (fig. 232), et à la cartographie X, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une très fine couche de **blanc de plomb** sous les couleurs (10µm) (fig. 233).

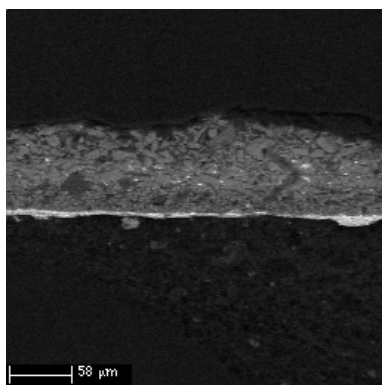


Figure 232 : image électronique en mode BSE de l'échantillon PGi 13.

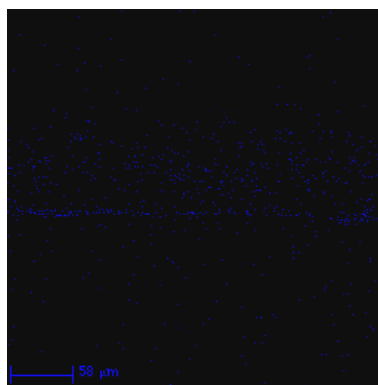


Figure 233 : carte de répartition du plomb dans l'échantillon PGi 13.

♦ Pour réaliser son bleu clair, l'artiste a multiplié les couches (jusqu'à 6 - fig. 234) :

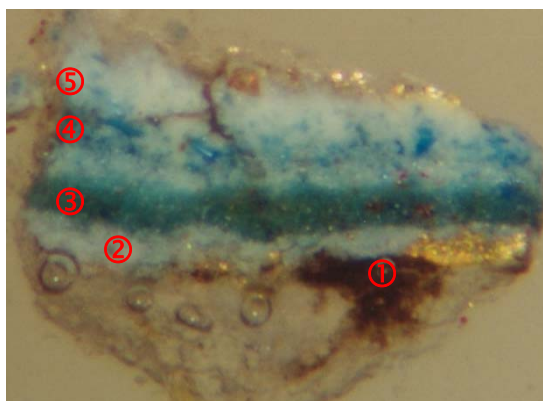


Figure 234 : coupe stratigraphique de PGi 15 (MOLR x40).

- ① sulfate de calcium et ocre brune
- ② fond de **blanc de plomb** plus épais que précédemment (30µm) ; sur le côté, on note la présence d'or (prélèvement effectué en bordure des rayons du soleil)
- ③ **azurite** (présence de grains de goethite et d'argile)
- ④ couche épaisse de céruse dans laquelle de gros grains d'azurite ont été disséminés
- ⑤ blanc de plomb et feldspaths.

La répartition de ces divers pigments ou charge est parfaitement visible sur la cartographie (fig.235).

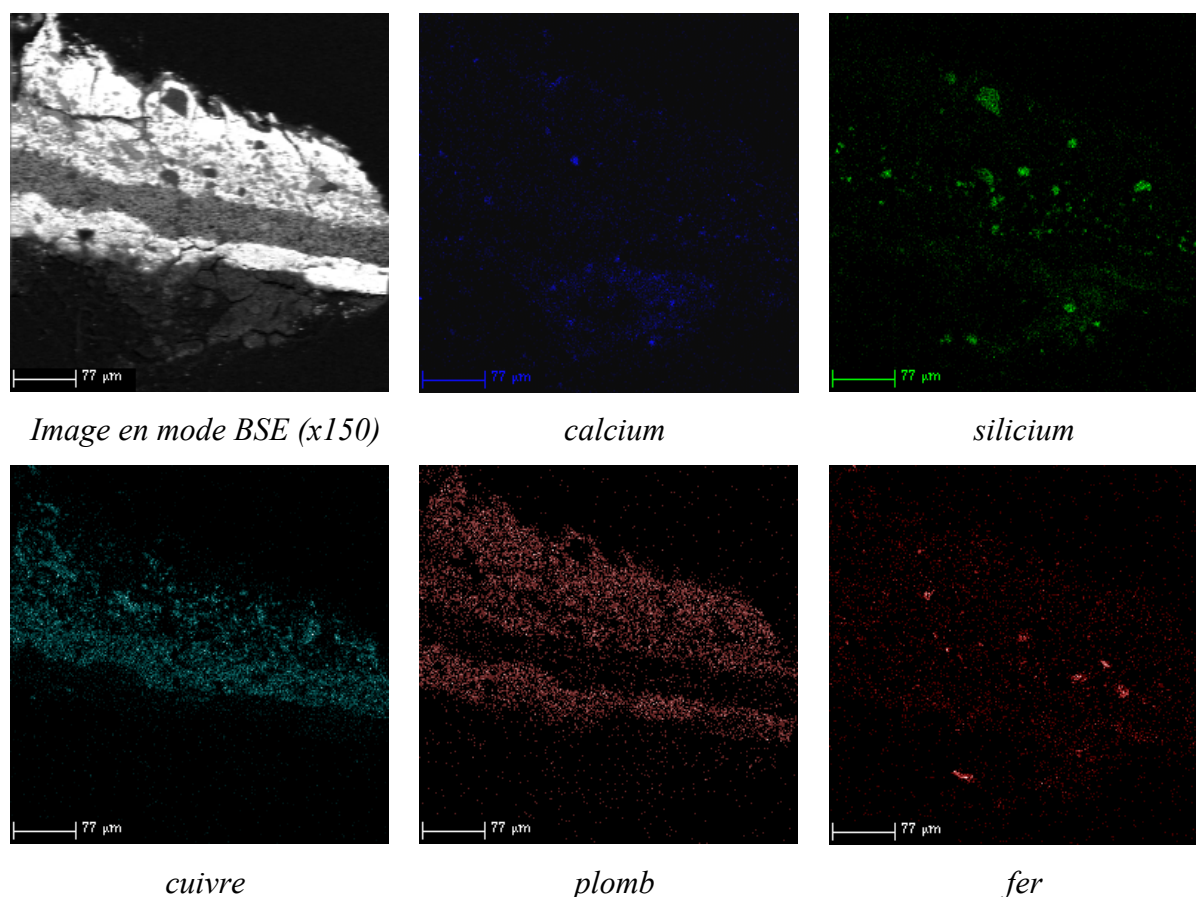


Figure 235 : cartographie des éléments Ca, Si, Cu, Pb et Fe (PGi 15).

Le soleil divin est entièrement “couché d’azur”, selon l’expression de C. Cennini [25]. Quel que soit l’échantillon, l’emploi d’un fond blanc est constant. La première étape, pour éclaircir légèrement la couleur, est l’application d’une couche intermédiaire dans laquelle l’azurite est très finement broyée. Pour les rendre encore plus clairs, l’artiste augmente la taille des grains et finit par les dissiper dans une épaisse couche de céruse qu’il applique en surface.

♦Un dernier bleu fut étudié et il ne présente pas les mêmes caractéristiques que les trois autres.

Sa stratigraphie tout d’abord est totalement différente :

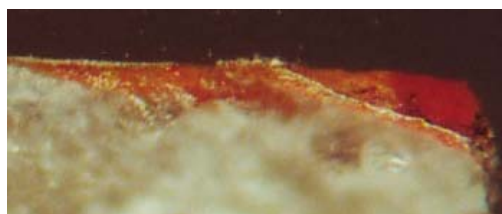


Figure 236 : coupe stratigraphique (MOLR x40).

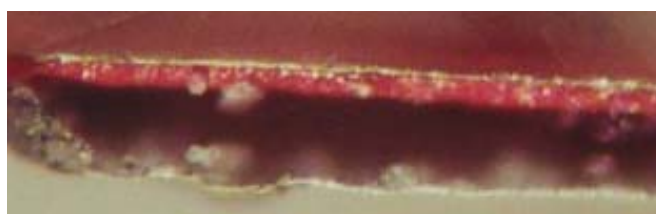
La couche de fond n'est plus fine et blanche mais légèrement plus épaisse (20µm) et de l'ocre fut mélangée à la céruse. Cette même ocre brune fut appliquée pure par dessus en une très fine couche (3µm). Une première couche colorée bleue se compose de lapis-lazuli et de céruse, comme dans la suivante où le lapis est plus diluée ce qui lui donne une couleur plus claire. De la calcite fut aussi ajoutée.

Cette différence de pigments est-elle due à l'artiste lui-même qui a voulu que le bleu de la lance de son saint soit plus transparent et moins couvrant, ou s'agit-il d'une "restauration" ultérieure (pas de traces de vernis) avec un pigment plus coûteux ?

ROUGE



rouge orange (PGi 16)



rouge (PGi 21)

Figure 237 : coupes stratigraphiques de deux prélèvements rouges (MOLR x40).

Le rouge est apposé pur en une très fine couche (10 à 15µm) sur l'enduit. Une fois de plus il s'agit du sulfure de mercure naturel qui n'est autre que le **cinabre**, dans lequel de l'ocre jaune y est parfois mélangée pour lui donner une teinte orangée.

GRIS

Ce gris fut très difficile à identifier car aucun élément susceptible d'engendrer une telle couleur ne fut détecté. S'agissant d'une couche composée de céruse dont la texture est très fine, un pigment noir a dû être ajouté en très faible quantité. Ou peut-être s'agit-il tout simplement de salissures qui donnent au blanc de plomb cet aspect un peu grisé.

Une analyse de surface pourrait être envisagée pour déterminer la couleur et la nature de cette couche.

VERT

Deux verts furent prélevés dans le corps du dragon (un dans la tête et l'autre dans le cou).

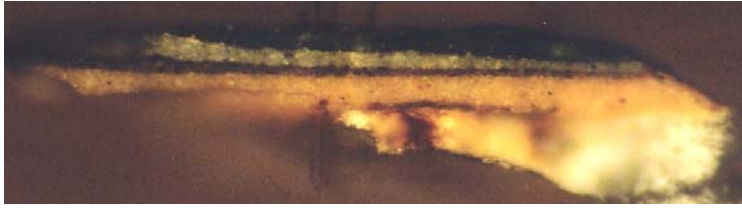


Figure 238 : coupe stratigraphique du vert PGi 19 et zone de prélèvement (MOLR x40).

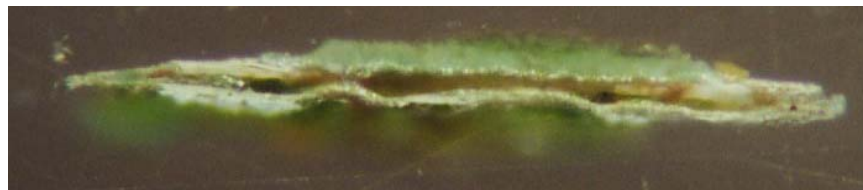


Figure 239 : macrophotographie du vert PGi 20 et sa coupe stratigraphique (MOLR x40).

Comme l'a montré l'analyse, ils sont très distincts de par leur stratigraphie et leur composition.

♦ Dans le cas du premier vert :

- couche jaune granuleuse identifiée à une **ocre naturelle** mélangée à de la **céruse** (22µm),
- très fine couche noire d'oxyde de fer et de carbone : magnétite et noir de charbon (3µm),
- couche verte ne comportant aucun élément susceptible d'engendrer cette couleur : **terre verte naturelle**, probablement des glauconies (8µm),
- patine organique qui ne présente pas de limites de grains.

♦ Dans le cas du second vert :

- couche verte discontinue identifiée à un **chlorure basique de cuivre** $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$; de même formule chimique, nous n'avons pas pu trancher entre l'atacamite et la paratacamite, deux pigments verts connus depuis l'Antiquité,

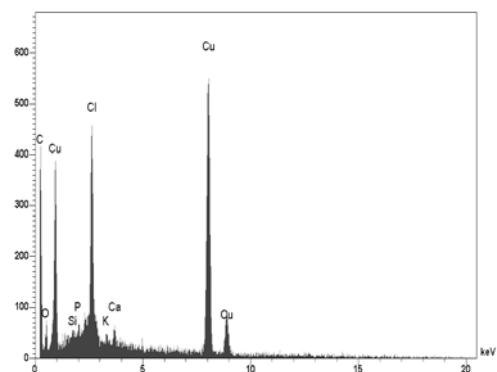


Figure 240 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche verte discontinue.

- vert plus clair qui semble être une **terre verte additionnée de céruse** (16µm),
- vert moins clair composé de terre verte (glauconies) ; la quantité de blanc de plomb est plus faible (16µm).

Le peintre utilisant l'azurite pour ses bleus, on s'attend à trouver de la malachite dans les verts, or ce sont des terres vertes et des chlorures de cuivre qui furent identifiées.

Les chlorures de cuivre sont des produits de corrosion du cuivre en milieu marin ; or la couche contenant l'atacamite ou la paratacamite est "profonde", il ne peut donc pas s'agir d'un sous-produit mais bien d'un pigment.

Remarque : la présence de chlore en telle quantité et la quasi absence de silicium nous ont fait écarter l'identification à de la chrysocolle qui est un hydrosilicate de cuivre.

L'usage de sous-couches a sans doute une finalité esthétique, la réflexion de la lumière n'étant pas la même. Elles permettent aussi de jouer sur les volumes par ce jeu d'ombre et de lumière.

II-c-2 analyse des prélèvements sur l'icône représentant saint Nicolas



Figure 241 : Nicolas porte le titre de "confesseur", donné aux saints qui n'ont été ni apôtres ni martyrs.

Des interventions postérieures réalisées, nous reconnaissons le surpeint sur la main du saint et tout autour de son vêtement (endroits très endommagés).

ROUGE

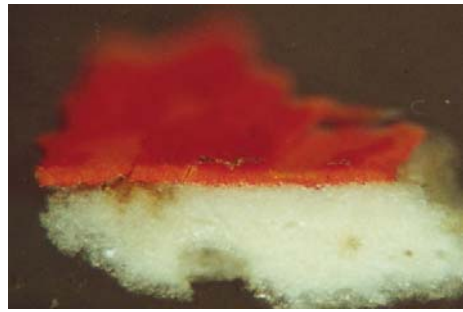


Figure 242 : coupe stratigraphique du rouge PGI 25 (MOLR x40).

La tonalité orangée de ce rouge est obtenue grâce à la superposition de trois couches colorées sur l'enduit de plâtre :

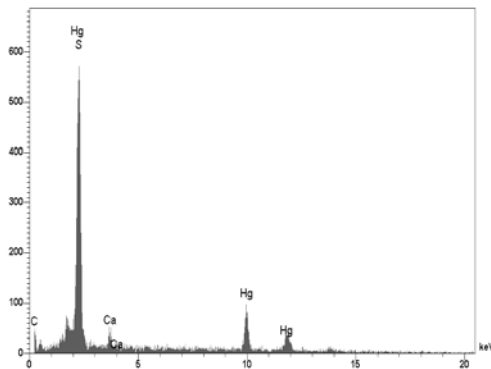


Figure 243 : spectre d'analyse élémentaire par EDS d'une couche rouge.

- une couche orange plus épaisse (20µm) qui résulte d'un mélange de cinabre, de blanc de plomb et d'ocre jaune

- un premier rouge composé de **cinabre** pur et apposé en une très fine couche (3µm)

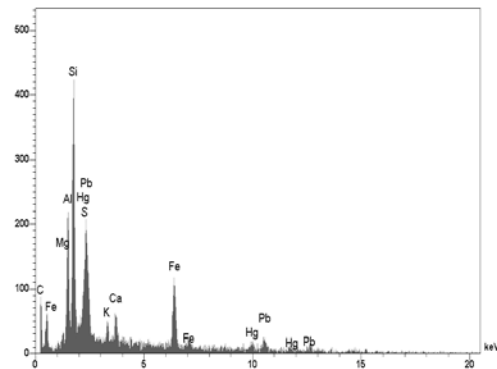


Figure 244 : spectre d'analyse élémentaire par EDS de la couche orange.

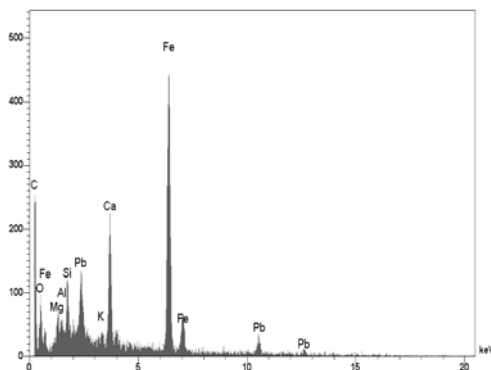


Figure 245 : spectre d'analyse élémentaire par EDS d'une couche rouge.

- une dernière couche aussi fine que la première (3mm) dont l'analyse révèle la composition d'une argile très riche en oxyde de fer rouge, peut-être de l'**hématite**.

VERT

Ce vert fut prélevé dans l'un des triangles décorant la reliure de l'évangile que tient saint Nicolas.

L'échantillon fut fortement endommagé lors du polissage et nous ne connaissons donc pas sa stratigraphie (fond noir, *proplasmoi*...?).



Figure 246 : macrophotographie de PGI 26.

Nous pouvons seulement dire que la couche de surface est très granuleuse et qu'elle résulte d'un mélange d'**azurite** et de traces de malachite et d'hématite. Il s'agit du même pigment bleu utilisé pour le soleil azur de *saint Georges terrassant le dragon*.

BRUN



Figure 247 : détail de l'icône de saint Nicolas.

Il fut prélevé dans la scène à la droite du saint, soit dans la manche du manteau de la Vierge.



Figure 248 : macrophotographie de PGI 27.

Sa stratigraphie est la suivante :

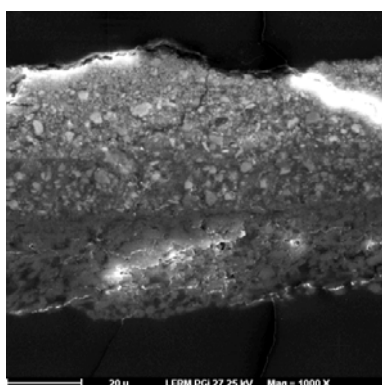


Figure 249 : image électronique en mode SE (x1000-25kV)

- très fine couche d'une **terre d'ombre** riche en oxydes de fer et de manganèse (2µm), elle semble avoir été polie ou du moins tassée car elle apparaît dense,
- d'une épaisseur d'environ 15 à 20µm est la couche rouge suivante : elle est composée de grains broyés d'**hématite** dans une matrice argileuse ; une fois de plus on note la présence d'ilménite,
- en surface, le pigment précédent fut apposé avec du **blanc de plomb**.

GRIS

Alors que le prélèvement fut réalisé dans les gris de la manche du saint, sa stratigraphie laisse apparaître une couche rouge sous celle de surface :

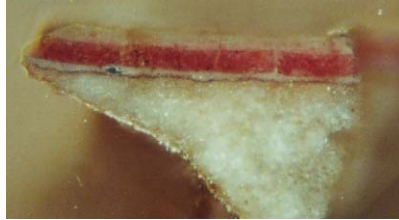


Figure 250 : stratigraphie et zone de prélèvement de PGi 29.

Une très fine couche (2µm) de **terre d'ombre** fut apposée sur l'enduit pour jouer le rôle de fond ou d'isolation. Ensuite se trouve du **blanc de plomb** sur une épaisseur de 6 à 10µm. Puis une couche rouge d'une tonalité très différente à celle du cinabre, de 20 à 30µm ; la forte intensité du carbone et la présence de l'élément aluminium sur le spectre X nous porte à identifier la présence d'une **laque rouge sur alumine** mélangée à une charge de blanc de plomb. En surface, la même chose mais avec plus de charge et sur une épaisseur inférieure à 20µm.

L'utilisation d'une laque rouge et de plomb pour faire les plis du vêtement gris est un élément tout à fait intéressant de la technique utilisée par l'artiste car elle n'est pas à notre connaissance mentionnée dans la littérature.

DORURE

Le fond des icônes est généralement doré pour accentuer le côté glorieux du saint et surtout pour qu'émane de l'icône elle-même la lumière. Quel autre matériaux que l'or pourrait alors remplir cette fonction ?

La feuille d'or est appliquée sur une **ocre orange "artificielle"** (de l'hématite fut rajoutée dans l'ocre jaune composée de goethite) mélangée à de l'œuf : technique du **bolus** sous-jacent à l'or qui ensuite est poli. La couche de *bolus* ne fait guère plus de 3µm sur l'enduit de plâtre très épais.

BORDURE

A une certaine époque, la tradition iconographique byzantine a voulu que ses images soient encadrées de rouge.

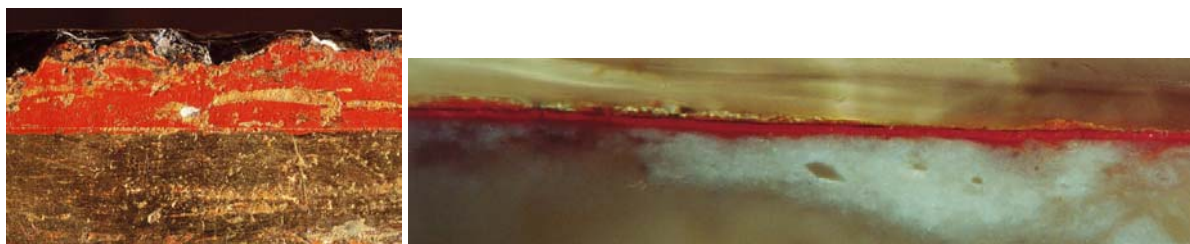


Figure 251 : macrophotographie et stratigraphie du PGI 28.

Nous pourrions croire qu'il s'agisse d'un simple rouge sous-jacent à une feuille d'or discontinue, or en réalité plusieurs rouges plus ou moins orangés se succèdent :

- couche rouge de 10 à 12 μ m composée d'un sulfure de mercure très pur dont le fuseau de granulométrie est assez étendu (0,1 à 2 μ m) ; cette couche de **cinabre** très dense est en fait précédée d'une très fine couche d'**ocre** qui se voit parfaitement grâce à la cartographie X,
- couche noire très fine (<2 μ m) qui semble être de nature organique. Il faut s'interroger sur une éventuelle restauration des bords de l'icône, qui auraient été partiellement dévernissés...
- couche très orangée et discontinue dont l'analyse élémentaire ne fait apparaître que l'élément plomb. La charge de blanc de plomb masque les autres éléments qui pourraient être présents, mais il se peut que cet orange soit dû à un oxyde de plomb : soit un monoxyde (PbO : massicot ou litharge, jaune à jaune orange) soit un tétroxyde (Pb₃O₄ : minium, rouge géranium).

La présence de la fine couche noire organique nous laisse penser que la dorure n'est pas d'origine. Il pourrait alors s'agir d'une mixtion (huile).

II-c-3 conclusion sur l'évolution de la palette de l'artiste entre ces deux peintures

L'artiste semble avoir utilisé la même palette picturale pour faire ses couleurs.

Du cinabre pur pour les rouges francs, et de l'ocre pour lui donner une teinte orangée, et toujours des ocres pour les bruns (terre d'ombre).

Des minéraux pour les bleus. Il semble préférer l'azurite au lapis-lazuli que nous n'avons trouvé qu'à un seul endroit, peut-être parce que l'azurite est un pigment dont le prix est moins élevé que le lapis-lazuli, souvent réservé à des œuvres "religieusement" plus précieuses. Cependant, le choix d'un pigment dépend aussi du commanditaire, de la taille de l'œuvre et de son caractère symbolique ou sacré.

Des terres pour peindre les verts qu'il applique sur un fond jaune mais aussi des minéraux identifiés non pas à de la malachite mais à des chlorures de cuivre (atacamite ou paratacamite).

Il semble aussi que l'artiste ait utilisé pour son saint Nicolas un colorant qu'il aurait précipité sur de l'alumine ; il faudrait vérifier la présence de ce composé organique.

II - d conclusion sur la peinture d'icônes

Les techniques, conditionnées par le temps, n'ont aucun caractère absolu. Pourtant, il semble que la technique traditionnelle de la *tempera*, c'est-à-dire à l'œuf, se soit imposée dans la peinture des icônes sur bois. Jusqu'à l'iconoclasme, la technique à l'encaustique prédomina (héritage antique) avant de céder la place à la *tempera*.

L'utilisation constante d'un enduit à base de sulfate de calcium (gypse communément appelé plâtre ou *gesso*) est aussi un héritage de la tradition. L'artiste a suivi la tradition hagiographe byzantine où le gypse est le produit le plus utilisé pour la fabrication des enduits d'icônes sur bois [126]. Les traités de peinture fournissent les recettes pour obtenir un bon plâtre et comment l'appliquer [25, 44, 66].

L'utilisation des terres telles les ocres jaunes ou la terre d'ombre est assidue, comme celle de l'hématite et du cinabre pour mettre du rouge dans les peintures.

Pour les verts, les terres vertes sont toujours présentes mais au XIII^e siècle elles s'appliquent sur un fond rouge alors qu'au XVI^e c'est sur un fond jaune. Les chlorures basiques de cuivre font aussi leur "apparition" (n'oublions pas qu'ils étaient déjà connus des égyptiens en tant que pigments).

Quant aux bleus, l'artiste du XIII^e siècle peint avec du lapis-lazuli mais ses successeurs vont trouver dans les pigments à base de cuivre d'autres nuances de bleus. On trouve cependant encore l'outremer naturel dans un "détail" sur une des icônes du XVI^e siècle.

Le plomb est utilisé sous différentes formes minérales et pour diverses fonctions.

Aux XV^e et au XVI^e siècle, le massicot et la litharge font partie de la palette des artistes, alors qu'au XIII^e siècle on préférait le jaune de l'orpiment.

Nous trouvons dans presque tous les prélèvements de la cérusite : sa présence quasi constante nous porte à penser que le blanc de plomb est souvent employé en tant que charge, il sert aussi parfois de pigment pour donner de la lumière aux couleurs.

L'utilisation d'une couche de blanc de plomb précédant les couleurs joue un rôle particulier dans la transmission de la lumière dans les icônes byzantines : symbolise la lumière et la pureté, et aussi la joie [29].

Au début du XV^e siècle, nous supposons que les artistes ont employé des colorants naturels appliqués sous la forme de laque. Ces colorants sont probablement de l'indigo et de la garance comme il est écrit dans la littérature [35, 36, 84]. Malheureusement le manque de matière ne nous a pas permis d'apporter une preuve scientifique à cette hypothèse de laques.

Quel que soit le siècle, l'artiste connaît les secrets du broyage des pigments pour accentuer les tons, il sait comment mélanger les terres et les minéraux pour obtenir d'autres couleurs (exemple du rose), et surtout il connaît les "lois" de la lumière et se joue des superpositions plus ou moins complexes de différentes couches, claires ou sombres.

Les artistes de ces différentes époques se sont transmis leur savoir relatif aux jeux d'ombre et de lumière, et surtout les techniques pour donner de l'éclat aux couleurs, pour les rendre lumineuses "de l'intérieur".

III - bilan : la palette des écrivains d'images et l'évolution des techniques picturales athonites

Un artiste en toute logique travaille avec les produits qu'il trouve à portée de main, mais les artistes athonites, contrairement à d'autres peintres proches des alchimistes, ont utilisé les terres et les minéraux tels quels, sans leur faire subir une quelconque réaction chimique mais simplement en les broyant plus ou moins. Ils ne dénaturent pas les matériaux créés par Dieu car *"c'est ainsi que toute la création participe à la louange de Dieu, depuis le monde minéral, en passant par le monde végétal, jusqu'au monde animal"*. Ils laissent au Divin le côté mystique de la création pour se consacrer à la réalisation de peintures selon des secrets transmis de génération en génération. Mais il ne suffit pas de connaître ces recettes et ces secrets pour réaliser une œuvre, encore faut-il avoir du talent.

L'éventail des pigments identifiés est relativement restreint et les analyses élémentaires confirment leur origine naturelle : présence constante d'impuretés dans les enduits (célestite

SrSO₄) et dans les pigments (titane associé à l'hématite ou la cuprite Cu₂O présente dans les couches d'azurite).

La palette de couleurs des peintures, qu'elles soient murales ou non, fait la part belle aux terres (terre de Sienne ou d'ombre, terre verte). Les ocres brunes, jaunes et rouges sont abondamment présentes. Autres pigments connus de puis la préhistoire et employés encore à cette époque par les peintres : le noir de charbon, celui provenant de la calcination d'os et la suie.

Des minéraux aux couleurs franches constituent aussi cette palette, mais leur utilisation est fonction de la nature de l'œuvre.

Sur les murs et sur le bois, nous avons identifié pour les rouges de l'hématite Fe₂O₃ et du cinabre HgS parfois mélangé à de l'ocre ou de l'hématite – il ne semble pas que ces artistes aient utilisé le vermillon, sulfure de synthèse.

Pour les bleus, il s'agit d'azurite 2CuCO₃ Cu(OH)₂ mais elle n'est pas appliquée de la même façon sur les icônes et sur les murs.

Comme nous l'avons dit, les terres vertes sont présentes quelle que soit l'œuvre.

La malachite CuCO₃ Cu(OH)₂ "recouvre" les murs alors que ce sont des chlorures basiques de cuivre, Cu₂(OH)₃Cl de couleur verte, qui enrichissent la palette du peintre sur bois. Palette enrichie aussi par des jaunes à l'arsenic (orpiment) ou au plomb (massicot ou litharge).

L'emploi du plomb fait apparaître des différences techniques entre les peintures murales et les peintures sur bois. Dans presque tous les prélèvements provenant d'icônes nous avons trouvé de la céruse : sa présence quasi constante nous porte à penser que ce blanc de plomb était employé en tant que charge, mais il servait aussi parfois de pigment pour donner de la lumière aux couleurs. L'utilisation d'une couche de blanc de plomb précédant les couleurs joue un rôle particulier dans la transmission de la lumière dans les icônes byzantines : elle symbolise la pureté. En plus de son emploi pour réaliser des effets de demi-teintes, la céruse sert également de siccatif dans les techniques grasses.

Le lapis-lazuli est réservé aux icônes, c'est un pigment relativement cher que les artistes ne peuvent se permettre d'appliquer sur des murs de plusieurs mètres.

De même les peintres n'ont pas employé de colorants naturels dans les peintures murales alors qu'ils semblent présents dans les icônes du XIV^e et XV^e siècles, mais cela n'est qu'une hypothèse qui reste à confirmer de façon scientifique.

Cette liste non exhaustive des terres et minéraux utilisés par les écrivains d'images athonites (cf. tab. 26) n'a pas de réelle valeur sans la connaissance des techniques picturales des artistes. Tout leur talent réside dans les mélanges et les superpositions qu'ils en ont fait.

couleur	pigment	formule chimique
<i>noir</i>	noir de charbon	carbone
	suie	carbone
	noir de calcination animal	C + Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃ hydroxyapatite
<i>brun</i>	terre d'ombre	oxydes de fer et de manganèse
	ocre brune (argile +goethite)	α FeO(OH) hydroxyde de fer
<i>jaune</i>	ocre jaune (argile +goethite)	α FeO(OH) hydroxyde de fer
	orpiment	As ₂ S ₃ sulfure d'arsenic
	massicot ou litharge	PbO oxyde de plomb
<i>rouge</i>	ocre rouge (argile + hématite)	Fe ₂ O ₃ oxyde de fer
	hématite native	Fe ₂ O ₃ oxyde de fer
	cinabre	HgS (sulfure de mercure naturel)
<i>bleu</i>	azurite	2CuCO ₃ , Cu(OH) ₂ carbonate de cuivre
	lapis-lazuli ou outremer naturel	Na ₃ CaSi ₃ Al ₃ O ₁₂ S sulfure d'aluminosilicates de sodium
<i>vert</i>	malachite	CuCO ₃ , Cu(OH) ₂ carbonate basique de cuivre
	terre verte	phylittes : Si, Al, Fe, Mg, K
	atacamite ou paratacamite	Cu ₂ (OH) ₃ Cl chlorure basique de cuivre
	calcite	CaCO ₃ carbonate de calcium
<i>blanc</i>	kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) aluminosilicate
	céruse ou blanc de plomb	carbonate + 2PbCO ₃ Pb(OH) ₂ hydroxyde de plomb

Tableau 26 : liste des pigments présents sur la palette de couleur des peintres athonites.

Les pigments ont été plus ou moins finement broyés et les artistes ne semblent pas avoir eu recours aux procédés chimiques pour inventer de nouvelles couleurs ; ils préfèrent jouer sur la taille des particules pour leur donner plus d'éclat.

De même ils jouent sur la succession des couches colorées pour accentuer la transparence des couleurs ou renforcer une tonalité. C'est le cas pour le bleu dans la Pêche Miraculeuse où

Théophane ajoute une fine couche noire sous l'azurite pour accentuer son bleu ; les sections des prélèvements faits dans les zones claires ne présentent pas cette fine couche de noir de charbon sous-jacent. Autre jeu des superpositions, la présence d'une couche rouge sous une terre verte est technique utilisée en peinture murale comme pour les icônes. A ce jour, nous ne nous expliquons pas son rôle.

Concernant cette superposition des couches, nous remarquons que les stratigraphies des peintures murales sont moins élaborées que celles provenant des icônes qui peuvent parfois s'avérer complexes. Avec de telles techniques les artistes arrivent avec peu de pigments à réaliser des dégradés surprenants, par exemple avec de l'azurite et du blanc de plomb.

Nous trouvons souvent écrit que l'art byzantin s'est "survécu à lui-même", qu'il a perdu sa force créatrice et qu'il trouva au fond des monastères athonites une retraite confortable. Pourtant les moines-artistes de la Sainte Montagne ont su créer leur propre style, inspiré des modèles byzantins originaux et nourri des nombreux courants qui ont marqué l'histoire de la peinture. Depuis plus de dix siècles, les moines qui se sont succédés ont laissé derrière eux un pêle-mêle d'œuvres de toutes les époques que nous étudions progressivement depuis quelques années.

Au fil des ans, malgré les guerres, les pillages, les incendies, les religieux se sont peu à peu constitué une collection d'art que l'on dit d'une richesse inouïe.

Bilan et perspectives

Le mont Athos renferme d'innombrables trésors, amassés et conservés depuis plus de mille ans dans des forteresses érigées sur les flancs d'une montagne sainte. Les moines ont en ces lieux exprimé leur foi à travers des prières et des écrits, mais aussi avec des pinceaux et des couleurs. Ils ont su transcrire sur le bois ou sur la pierre la présence divine qui les guide jour après jour dans leur vie ascétique.

Au cours de cette thèse, l'opportunité nous a été offerte d'étudier certaines de ces oeuvres tant vénérées. Les deux faciès de la peinture athonite ont été abordés : les icônes peintes sur bois et la peinture murale.

Les icônes ont été étudiées sous un double aspect : tout d'abord les vernis apposés pour les protéger ou leur donner plus de brillant puis, les pigments entrant dans la palette des artistes hagiorites (ainsi que les liants et les enduits). Cette étude a été réalisée sur deux séries distinctes de prélèvements.

L'étude des peintures murales n'a concerné elle que les matériaux constitutifs des couches colorées et des enduits.

Ces trois thématiques, compte tenu de la diversité des matériaux abordés, nous ont permis de mettre en œuvre différentes techniques scientifiques d'analyse (IRTF, CLHP, UV, fluorimétrie, MEB et EDS) et de nous familiariser avec les tests dits de routine (tests sur platine chauffante et tests de coloration spécifiques).

Bilan

Etude et identification des vernis

Il semblerait que le premier matériau utilisé pour protéger une peinture, quelle soit murale ou sur bois ou tissu, ait été la cire (généralement d'abeille) appliquée à chaud (les solvants n'ayant pas encore été découverts par les alchimistes). Cette technique est un héritage de la tradition païenne des portraits funéraires dont les plus fameux exemples sont ceux mis au jour dans le Fayoum en Egypte.

Les artistes conservèrent cette tradition en appliquant plus tard des vernis sur leurs icônes pour les protéger mais aussi pour leur donner plus de brillance et de profondeur. Ces vernis ont évolué au cours des âges mais pas de la même manière en Orient et en Occident.

Alors que les vernis résineux ont progressivement été abandonnés en Occident au profit des peintures à l'huile, cette technique traditionnelle fut conservée par les artistes byzantins et leurs successeurs, en particulier au mont Athos.

Nos analyses ont montré que les vernis post-byzantins athonites sont en majorité des vernis gras (présence d'huile végétale de type huile de lin avec parfois de la cire d'abeille) composés essentiellement de colophane mélangée ou non à de la mastic ou de la dammar.

La présence de la dammar soulève ici deux problèmes :

- est-on en présence d'un mélange contenant de la dammar ou s'agit-il d'une restauration à la dammar sur un vernis original,
- doit-on remettre à jour la date d'utilisation de la dammar dans les recettes de vernis.

Faute de stratigraphie nous ne pouvons dire si effectivement deux résines ont été mélangées ou s'il s'agit d'une superposition de deux vernis distincts (se pose alors aussi le problème de savoir si ces deux vernis ont été appliqués à deux époques proches ou s'il y a eu revernissage "moderne"). La technique de vernissage nous échappe.

Ces identifications sont en parfaite adéquation avec les écrits de Denys de Fournia qui mentionne dans son *Hermeneia* l'utilisation de colophane et d'huile de lin cuite pour obtenir

un bon vernis. Nous trouvons mention aussi de la sandaraque, souvent observée dans des vernis d'icônes, mais dans les vingt-cinq prélèvements réalisés sur les icônes de cinq monastères athonites elle n'a jamais été mise en évidence.

Palette et techniques des peintres hagiorites

Peintures murales

La technique classique de la peinture romaine *a fresco* semble avoir été abandonnée par les deux artistes étudiés au profit de la détrempe : Théophane le Crétois a lié ses couleurs avec de la colle pour peindre les murs du réfectoire de Stavronikita alors que Denys de Fournas a utilisé la technique de la *tempera* pour historier sa chapelle près de Karyes.

Tous deux emploient une palette de couleur relativement restreinte où les terres sont abondamment représentées. Ils n'ont pas eu recours à des procédés chimiques pour l'enrichir, mais préfèrent jouer sur la granulométrie des minéraux pour obtenir une plus grande variété de teintes. Autre secret technique, l'application des couleurs en très fines couches, ce qui accentue leur transparence.

Peintures sur bois : les icônes

Comme pour la peinture murale, les artistes ont su merveilleusement bien exploiter les matériaux qu'ils avaient à portée de main pour donner vie à leurs œuvres. Ils n'ont pas eu recours aux *grimoires* ou aux *creusets* mais ils peignaient en superposant de très fines couches de couleur pour aboutir à des clairs-obscur étonnants.

A travers les siècles, les artistes se sont transmis leur savoir-faire pour donner de l'éclat aux couleurs tout en respectant l'origine naturelle et donc divine des matériaux à leur disposition. Ils possèdent les secrets du broyage et des mélanges et connaissent les lois de la lumière avec laquelle ils jouent pour qu'elle semble émaner de l'œuvre.

Grâce à ces trois thèmes de recherche, nous voyons que les moines athonites sont non seulement les gardiens d'un riche passé byzantin, mais qu'ils sont aussi les gardiens d'une tradition picturale aujourd'hui encore peu connue du grand public.

La littérature fait encore défaut dans ce domaine, les écrits sont peu nombreux ou malheureusement non publiés en langue nationale. De plus, il ne faut pas prendre pour acquis les recettes anciennes même si elles font office de référence. L'*Hermeneia* de Denys de Fournia est une source d'informations très utile mais nous avons constaté que parfois les recettes mentionnées ne correspondaient pas à la réalité de terrain. Nous retrouvons bien les pigments, la préparation des enduits ou encore des vernis, mais la technique citée (*a fresco*) n'est pas ici celle employée (détrempe).

Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette thèse sont riches en informations et seront probablement une aide pour les conservateurs-restaurateurs de l'art pictural. Cependant nous avons pu constater quelques limites à notre étude.

La fluorimétrie est prometteuse comme technique d'analyse en couplage avec la chromatographie liquide, mais les conditions d'excitation et d'émission demandent encore à être affinées. Elle nous a permis par exemple de faire la distinction entre la dammar et la mastic, et elle permet de suivre l'évolution d'un vieillissement artificiel.

Nous avons pris conscience de l'importance de l'authenticité des standards, qu'il s'agisse des résines (constitution d'une bibliographie pour les identifications automatiques par IRTF) ou des composés purs particulièrement dans le cas de produits d'extrasyntèse (il serait bon de contacter d'autres fournisseurs).

Le vieillissement demanderait à être étudié plus précisément, notamment la stabilité des résines vis-à-vis du degré d'hygrométrie. Nous avons pu constater que de nombreux composés apparaissaient lors d'une exposition prolongée aux UV, mais ils n'ont pas tous été identifiés.

D'autres analyses de vieillissement nous permettraient d'enrichir notre banque de données sur les standards référencés. Il serait bon aussi d'acquérir d'autres résines certifiées provenant de sources géographiques différentes.

Pour venir en aide aux conservateurs-restaurateurs pour lesquels les produits organiques sont un véritable problème, une étude concernant les produits modernes utilisés en tant que vernis seraient aussi une recherche à envisager.

Enfin, une analyse par résonance magnétique nucléaire est à effectuer pour renouveler l'essai initié sur seulement quatre résines et dont les résultats encourageants n'ont pas été approfondis.

Bibliographie

1. *Analyse des couleurs, parlons clair. De l'appréciation visuelle de la couleur à la mesure précise par l'instrument.*
Minolta, **1994**.

2. ARCHIER P., VIEILLESCHAZES C.
Characterisation of various geographical origin incense based on chemical criteria
Analusis, **2000**, 28, pp. 233-237.

3. *Art Byzantin.*
Les Dossiers d'Archéologie, **1992**, 176.

4. *Art et chimie, la couleur.*
Congrès international sur l'apport de la chimie aux œuvres d'art (1 : 1998 : Paris)
Paris : CNRS Editions, **2000**, 222p.

5. *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics.*
London : Ashok Roy, **1997**, volumes 1 et 2.

6. AUSSET P., PHILIPPON J. et PICHON R.
Analyses topographiques et chimiques des pigments des œuvres peintes.
Colloque International du CNRS : Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Age.
Teinture, peinture, enluminure – études historiques et physico-chimiques.
Paris, **1990**, pp. 127-130.

7. BAILEY M.
Les dilemmes du Mont Athos.
Le journal des Arts, **2000**, 99, pp. 19-20.

8. BAYET C.
L'art byzantin.
Paris : A. Picard et Kaan, **1904** (3^e édition).

9. BEGUIN A.
Dictionnaire technique de la peinture.
Paris, **1984**.

10. BELLAMY L.J.
The Infra-red Spectra of Complex Molecules.
London : Methuen & Co Ltd, **1966** (2^e édition).

11. BEREZKIN V.G.

M.S. Tswett's Intellectual Heritage and Modern Chromatography.
Journal of Analytical Chemistry, **2001**, 56, pp. 587-592.

12. BERTRAND D. et DUFOUR E.

La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques.
Paris : TEC & DOC, **2000**.

13. BIKIARIS D., Sister DANIILIA, SOTIROPOULOU S., KATSIMBIRI O., PAVLIDOU E., MOUTSATSOU A.P. and CHRYSSOULAKIS Y.

Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece.
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2000**, 56 (1), pp. 3-18.

14. BIKIARIS D., Sister DANIILIA, PAPAGGELOS I. and CHRYSSOULAKIS Y.

Non-destructive characterization of the painting materials through μ Raman and μ ATR-FTIR spectroscopic measurements. Two case studies from the post-Byzantine iconography.
Physics in Culture I : The Solid State Physics in the Study of Cultural Heritage.
Aristotle University of Thessaloniki, **2000**, pp. 73-90.

15. BINET M.L., COMMEREUC S., VERNEY V.

Thermo-oxidation of polyterpenes : influence of the physical state.
European Polymer Journal, **2000**, 36, pp. 2133-2142.

16. BOBROV Y.

Interpretation as an Inevitable Risk in Conservation of Icons.
ICOM Committee for Conservation, 11th triennial meeting.
Edimbourg, **1996**, I, pp. 335-340.

17. BREWIS S. and HALSALL T.G.

The Chemistry of Triterpenes and Related Compounds. Part XXXVIII. Acidic Constituents of Dammar resin.
Journal of the Chemical Society, **1961**, pp. 646-500.

18. BRUNETON J.

Pharmacognosie : phytochimie, plantes médicinales.
Paris : Technique et Documentation, **1999** (3^e édition).

19. BUESS-HERMAN C., DAUCHOT-WEYMEERS J. , DUMONT F.

Chimie analytique.
Paris : De Boeck & Larcier, **1997**, (7^e édition américaine).

20. BURGIO L., CIOMARTAN D.A., CLARK R.

Pigment identification on medieval manuscripts, paintings and other artefacts by Raman microscopy : applications to the study of three German manuscripts.
Journal of Molecular Structure, **1997**, 405, pp. 1-11.

-
- 21. CARDON D. et du CHATENET G.**
Guide des teintures naturelles.
Paris : Delachaux et Niestlé, **1990**.
- 22. CASOLI A., MUSINI P.C., PALLA G.**
Gas chromatographic-mass spectrometric approach to the problem of characterizing binding media in paintings.
Journal of Chromatography A, **1996**, 731, pp. 237-246.
- 23. CASOLI A., PALLA G. and TAVLARIDIS J.**
Gas-chromatography/mass-spectrometry of works of art: characterization of binding media in post-Byzantine icons.
Studies in Conservation, **1998**, 43, pp. 150-158.
- 24. CAWTHORNE N.**
L'art des icônes.
Paris : Solar, **2000**.
- 25. CENNINI C.** (traduit par V. Mottez en 1858, l'original aurait été achevé en 1437)
Le livre de l'art ou traité de la peinture.
Paris : F. de Nobele, **1978**.
- 26. CHATZIDAKIS M. et GRABAR A.**
La peinture byzantine et du haut Moyen Age.
Paris : Pont Royal, **1965**.
- 27. CHADEFAUD M. et EMBERGER L.**
Traité de botanique.
Paris : Masson et Cie Editeurs, **1960**.
- 28. CHRISMENT A.**
De la couleur à la colorimétrie - Qualité et acceptabilité de la couleur.
Gazette de l'association européenne de la couleur, **1998**, 1, pp.3-4.
- 29. CHRYSSOULAKIS Y. and sister DANIILIA**
The contribution of modern technologies to the true interpretation of the inner spiritual meaning expressed through Byzantine iconography.
Physics in Culture I : The Solid State Physics in the Study of Cultural Heritage.
Thessaloniki : Aristotle University of Thessaloniki, **2000**, pp. 91-118.
- 30. COCHE de LA FERTE E.**
L'art de Byzance.
Paris : Mazenod, **1981**.
- 31. COLINART S., DELANGE E., PAGES S.**
Couleurs et pigments de la peinture de l'Egypte Ancienne.
TECHNE, **1996**, 4, pp. 29-45.

32. COLLIEX C.

Que sais-je ? La microscopie électronique.

Paris : Presses Universitaires de France, **1998**.

33. COLOMBINI M.P., MODUGNO F., GIANNARELLI S., FUOCO R. and MATTEINI M.

GC-MS characterisation of paint varnishes.

Microchemical Journal, **2000**, 67, pp. 385-396.

34. COUPRY C.

Application of Raman microspectrometry to art objects.

Analisis, **2000**, 28 (1), pp. 39-46.

35. Sister DANILIA, sister MAXIMI, PAPAGGELOS I., BIKIARIS D., SOTIROPOULOU S., KARAGIANNIS G., PANDI R., SALPISTIS Ch. and CHRYSSOULAKIS Y.

An extensive non destructive and micro-spectroscopic research of "the Mother of God, Hodegetria", a Byzantine icon of the Palaeogeon era.

Physics in Culture I : The Solid State Physics in the Study of Cultural Heritage.

Thessaloniki : Aristotle University of Thessaloniki, **2000**, pp. 53-72.

36. Sister DANILIA, SOTIROPOULOU S., BIKIARIS D., SALPISTIS Ch., KARAGIANNIS G., CHRYSSOULAKIS Y., PRICE B.A. and CARLSON J.H.

Panselinos 's Byzantine wall paintings in the Protaton Church, Mount Athos, Greece: a technical examination.

6th International Conference on "Non-Destructive Testing and Microanalysis for the Conservation of the Cultural and Environmental Heritage", Rome, Italy, **1999**.

37. DATTEE J.

Denys de Fournas. Du peint à l'écrit - 104p.

Mémoire de fin de cycle : Conservation et Restauration : Ecole d'Art d'Avignon, **1998**.

38. DELAMARE F.

Les pigments à base d'oxydes de fer et leur utilisation en peinture pariétale et murale.

Datation-Characterisation des peintures pariétales et murales, éd. par F. Delamare, PACT 17, **1987**, pp. 333-344.

39. DELAMARE F.

Techniques analytiques : microscopie électronique à balayage et micro-analyse élémentaire.

Datation-Characterisation des peintures pariétales et murales, éd. par F. Delamare, PACT 17, **1987**, pp. 235-258.

40. DELAMARE F.

Vision et mesure de la couleur.

PACT 17, **1987**, pp. 195-222.

41. DELAMARE F. et GUINEAU B.

Les matériaux de la couleur.

Paris : Découvertes Gallimard - Techniques, **1999**.

- 42.** DELAMARE F., DELAMARE L., GUINEAU B. et ODIN G.S.
Couleur, nature et origine des pigments verts employés en peinture murale gallo-romaine.
Colloque International du CNRS : Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Age.
Teinture, peinture, enluminure – études historiques et physico-chimiques.
Paris, **1990**, pp. 103-116.
- 43.** *Dictionnaire des pigments.*
Paris, **1962**.
- 44.** DIDRON M. et DURAND P.
Manuel d'iconographie chrétienne grecque et latine, traduit du manuscrit byzantin le guide de la peinture du moine Denys.
Paris : Imprimerie royale, **1846**.
- 45.** DOMÉNECH CARBÓ M.T., BOSCH REIG F., GIMENO ADELANTADO J.V., PERIZ MARTINEZ V.
Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation.
Analytica Chimica Acta, **1996**, 330, pp. 207-215.
- 46.** DORDET Y.
La colorimétrie. Principes et applications.
Paris : Eyrolles, **1990**.
- 47.** DUVAL A., BOUQUILLON A.
La microscopie électronique à balayage.
Laboratoire de Recherche des Musées de France (@5).
- 48.** EBERHART J.-P.
Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides.
Paris : Doin, **1976**.
- 49.** EL KADI L. et GUICHARD P.
Etude du vieillissement des peintures artistiques anciennes.
Université des Sciences et Technologies de Lille, **1999**.
- 50.** ERHARDT D.
Paints Based on Drying-Oil Media.
Painted Wood : History and Conservation.
Williamsburg : American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, **1994**, pp. 17-32.
- 51.** *Encyclopædia Universalis.*
Universalis® multimédia - CD-ROM version 5, **1999**.

52. FABRE J.

Contribution à l'étude d'enduits peints et de pigments minéraux anciens. Recherche méthodologique et applications.

Thèse : Université M. de Montaigne – Bordeaux III : **1991**.

53. FANTON E., ATHENOR B., SEINERA H., ARNAUD R. et LEMAIRE J.

Vieillissement naturel et photovieillissement accéléré.

Caoutchoucs et Plastiques, **1986**, 659, pp. 135-139.

54. FLEISCHAUER M.

X-Ray Spectroscopy; X-Ray Fluorescence (Moseley's Law).

PHYS*4500 Advanced Laboratory. University of Guelph, **2000**.

55. FOUCAULT A. & RAOULT J.F.

Dictionnaire de géologie.

Paris : Masson, **1984** (2^e édition).

56. FULLER M. and ROSENTHAL R.

Spectral Library Searching and FTIR/FT-Raman Spectroscopies: The Effects of resolution and Search Algorithms.

Nicolet Spectroscopy Research Center, USA.

57. GARCIA P.

Le problème des vernis jaunes en restauration et conservation.

Revue technique des Artistes Restaurateurs des Œuvres d'Art, **1988**, 9, pp. 15-22.

58. GLANVILLE H.

Varnish, Grounds, Viewing Distance, and Lighting : Some Notes on Seventeenth Century Italian Painting Techniques.

Historical Painting Techniques, Materials, and Studio Practice.

The Netherlands : The Getty Conservation Institute, **1995**, pp. 12-19.

59. GRANDOU P. et PASTOUR P.

Peintures et vernis. Les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants.

Paris : Hermann, **1966**.

60. Guide to Scanning Microscope Observation.

JEOL, Serving Advanced Technology, **2001**.

61. HAIRFIELD H.H. and HAIRFIELD E.M.

Identification of a Late Bronze Age Resin.

Analytical Chemistry, **1990**, 62, pp. 41-45.

62. HALPINE S.M.

An improved dye and lake pigment analysis method for high-performance liquid chromatography and diode-array detector.
Studies in Conservation, **1996**, 41, pp. 76-94.

63. HERON S., TCHAPLA A.

Propriétés et caractérisations des phases stationnaires et phases mobiles de chromatographie liquide à polarité de phases inversée.
Analisis, **1993**, 21, pp. 327-347.

64. HERON S., TCHAPLA A.

Les théories prévisionnelles en chromatographie liquide à polarité de phases inverses.
Analisis, **1994**, 22, pp. 161-177.

65. HERON S., TCHAPLA A. and CHERVET J.-P.

Influence of Injection Parameters on Column Performance in Nanoscale High-Performance Liquid Chromatography.
Chromatographia, **2000**, 51 (7/8), pp. 495-500.

66. HETHERINGTON P.

The "Painter's Manual" of Dionysius of Fourna.
London : The Sagittarius Press, **1981**.

67. IOAKIMOGLU E., YANOVITS – ARGIRIADI N., PAGANIS J., TZIAMOURANI E., TERLIXI A.V.

Analytical Characterisation of Varnishes Used in Byzantine Icons by Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry.
Physics in Culture I : The Solid State Physics in the Study of Cultural Heritage.
Thessaloniki : Aristotle University of Thessaloniki, **2000**, pp. 128-135.

68. KADAS S.

Mount Athos. An illustrated guide to the monasteries and their history.
Athens : Ekdotike Athenon S.A., **1993**.

69. KAPLAN M.

Tout l'or de Byzance.
Paris : Découvertes Gallimard - Histoire, **1991**.

70. KARTSOVA L.A., MARKOVA O.V. and AMEL'CHENKO A.I.

Effect of 18-Crown-6 on the Separation Selectivity of Organic Compounds by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography.
Journal of Analytical Chemistry, **2001**, 56 (3), pp. 272-277.

71. KELE M., GUIOCHON G.

Repeatability and reproducibility of retention data and band profiles on reversed-phase liquid chromatography columns. I. Experimental protocol.
Journal of Chromatography A, **1999**, 830, pp. 41-54.

72. KHALED S.

Gommes et gommiers du Maroc – 423p.

Thèse : Faculté de Pharmacie, Université Montpellier I, **1999**.

73. KIMATA K., IWAGUCHI K., ONISHI S. and al.

Chromatographic Characterization of Silica C₁₈ packing Materials. Correlation between a Preparation Method and Retention Behavior of Stationary Phase.

Journal of Chromatographic Science, **1989**, 27, pp. 721-728.

74. LAFONTAINE R.

Decreasing the yellowing rate of dammar varnish using antioxidants.

Studies of Conservation, **1979**, 24, pp. 14-22.

75. LEE B. L., KOH D., ONG H. Y. and ONG C. N.

High-performance liquid chromatographic determination of dehydroabietic and abietic acids in traditional Chinese medications.

Journal of Chromatography A, **1997**, 763, pp. 221-226.

76. LE MEN G.

Le vernis des icônes – 83p.

D.E.A. : “Sciences des Religions” : Ecole Pratique des Hautes Etudes, section des Sciences religieuses : **2001**.

77. LUCAS A.

Ancient Egyptian Materials and Industries.

London : Edward Arnold Ltd, **1962** (4^o edition).

78. Mc CALLEY D., BRERETON R.

High-performance liquid chromatography of basic compounds. Problems, possible solutions and tests of reversed-phase columns.

Journal of Chromatography A, **1998**, 828, pp. 407-420.

79. Mc CALLEY D.

Comparison of the performance of conventional C₁₈ phases with others of alternative functionality for the analysis of basic compounds by reversed-phase high-performance liquid chromatography.

Journal of Chromatography A, **1999**, 844, pp. 23-38.

80. MALLEGOL J., GONON L., LEMAIRE J., GARDETTE J.-L.

Long-term behaviour of oil-based varnishes and paints. 4. Influence of film thickness on the photooxidation.

Polymer Degradation and Stability, **2001**, 72, pp. 191-197.

81. MALLEGOL J., LEMAIRE J. and GARDETTE J.-L.

Yellowing of oil-based paints.

Studies in Conservation, **2001**, 46, pp. 121-131.

- 82.** *Manuel d'utilisation du spectrocolorimètre CM-2002.*
Minolta, **1992**.
- 83.** MARTIN E.
Application des tests sur coupes minces à l'identification des émulsions dans les liants de peinture.
Annales du Laboratoire de Recherche des Musées de France, **1977**, pp. 23-28.
- 84.** MARTIN E., BERGEON S.
Des bleus profonds chez les Primitifs italiens.
TECHNE, **1996**, 4, pp. 74-89.
- 85.** MARTIN J.S.
Microscopic Examination and Analysis of the Structure and Composition of Paint and Varnish Layers.
Painted Wood : History and Conservation.
Williamsburg : American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, **1994**, pp. 64-77.
- 86.** MARTIN P., ARCHIER P., VIEILLESCHAZES C., PISTRE M.S.
HPLC Coupled with Fluorimetric Detection for the Identification of Natural Resins in Archaeological materials.
Chromatographia, **2001**, 53, pp. 380-384.
- 87.** MASSCHELEIN-KLEINER L.
Liants, vernis et adhésifs anciens.
Bruxelles : Institut Royal du Patrimoine Artistique, **1978**, pp. 1-105.
- 88.** MASSCHELEIN-KLEINER L.
Analysis of paint media, varnishes and adhesives.
Art History and Laboratory Scientific Examination of Easel Paintings.
PACT, **1986**, 13, pp. 185-207.
- 89.** MASSCHELEIN-KLEINER L., HEYLEN J. et TRICOT-MARCKX F.
Contribution à l'analyse des liants, adhésifs et vernis anciens.
Studies of Conservation, **1968**, 13, pp. 105-121.
- 90.** MATHE C.
Etude et caractérisation des liants picturaux protéiques à l'aide du Noir Amide 10B.
D.E.A. : "Synthèse et modélisation de molécules bioactives" : Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse – Faculté des Sciences : **2000**.
- 91.** MERCK Index
1996 (12^e édition).

92. MERIMEE J.F.L.

De la peinture à l'huile, ou des procédés matériels employés dans ce genre de peinture, depuis Hubert et Jean Van Eyck jusqu'à nos jours.

Paris : Mme Huzard, Librairie, **1830**.

93. MERTENS J.

Attitude du restaurateur face au sacré en se basant sur l'étymologie du terme.

Conservation et restauration des biens culturels, **1998**, 11.

94. MILLS J.S. and WHITE R.

The Organic Chemistry of Museum Objects.

London : Butterworth Heinemann, **1991** (2^o edition).

95. MILLS J.S. and WERNER A.E.A.

The Chemistry of Dammar Resin.

Journal of Chemistry Society, **1955**, pp. 3132-3140.

96. MONOD T., BEL J.M.

Botanique au pays de l'encens. Périphe au Yémen.

Bruxelles : Amyris, **1996**.

97. NEWBURY D.E., WOLLMAN D.A., HILTON G.C., IRWIN K.D., BERGREN N.F.

The approaching revolution in X-ray microanalysis : the microcalorimeter energy dispersive spectrometer.

Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **2000**, 244, pp. 627-635.

98. NEWMAN R.

Tempera and Other Nondrying-Oil Media

Painted Wood : History and Conservation.

Williamsburg : American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, **1994**, pp. 33-58.

99. NOWIK W.

Acides aminés et acides gras sur un même chromatogramme – un autre regard sur l'analyse des liants en peinture.

Studies in Conservation, **1995**, 40, pp. 120-126.

100. PAGES S.

Le bleu et le vert égyptiens : deux pigments synthétiques.

Ecole de printemps **2000**, Roussillon.

101. PALEOLOGUE A.

Le Mont Athos. Merveille du christianisme byzantin.

Paris : Découvertes Gallimard - Religions, **1997**.

- 102.** PAPAGEORGIOU V.P., BAKOLA-CHRISTIANOPOULOU M.N., APAZIDOU K.K., PSARROS E.E.
Gas chromatographic-mass spectroscopic analysis of the acidic triterpenic fraction of mastic gum.
Journal of Chromatography A, **1997**, 769, pp. 263-273.
- 103.** PERROT E.
Matières premières usuelles du règne végétal.
Paris : Masson et Cie, **1943-44**.
- 104.** PETIT J., ROIRE J., VALOT H.
Des liants et des couleurs pour servir aux artistes et aux restaurateurs.
Paris : EREC, **1995**.
- 105.** PHILIPPON J.
Microanalyse des pigments et des liants par voie humide.
Institut Français de Restauration des Œuvres d'Art, **1986**.
- 106.** PHILLIPS M.A., CROTEAU R.B.
Resin-based defenses in conifers.
Trends in plant science, **1999**, Vol.4, N°5, pp. 184-190.
- 107.** PINCAS A. et col.
Le lustre de la main. Esprit, matière et techniques de la peinture.
Puteaux : EREC, **1991**.
- 108.** PISTRE M.-S.
Analyse de matériaux résineux anciens par CLHP et FTIR – 140p.
Rapport de stage, Maîtrise de Chimie-Physique : Université Paul Sabatier – Toulouse III : **1996**.
- 109.** PISTRE M.-S.
Implantation d'un détecteur pour l'analyse élémentaire et ponctuelle par fluorescence X en dispersion d'énergie. Contribution à un programme d'intercomparaison. Mise en œuvre sur des archéomatériaux – 119p.
D.E.A. : "Histoire, Civilisation, Archéologie des Mondes Antiques" option "Physique appliquée à l'archéologie et muséographie" : Université M. de Montaigne – Bordeaux III, Centre de Recherche en Physique Appliquée à l'Archéologie : **1998**.
- 110.** PISTRE M.-S., VIEILLESCHAZES C., ARCHIER P., ROCHEVILLE C.
Contribution to Study of Byzantine Icon's Varnishes with Various Chromatographic and Spectroscopic Methods.
Physics in Culture I : The Solid State Physics in the Study of Cultural Heritage.
Thessaloniki : Aristotle University of Thessaloniki, **2000**, pp. 119-127.
- 111.** POPOVA O., SMIRNOVA E., CORTESI P.
Les icônes.
Paris : Solar, **1996**.

112. « *Qui contient les secrets des vernis* ». *Secrets concernant les arts et métiers*. Nouvelle édition.

Nancy : chez Jean de la Rivière, librairie à la cour de S.A.R., **1721**, I, pp. 57-83.

113. RENE DE LA RIE E.

Photochemical and Thermal Degradation of Films of Dammar Resin.

Studies in Conservation, **1988**, 33, pp. 53-70.

114. RENE DE LA RIE E. and Mc GLINCHEY C. W.

Stabilized Dammar Picture Varnish.

Studies in Conservation, **1989**, 34, pp. 137-146.

115. RICHARDIN P. et al.

Identification par CPG/SM et Py/CPG/SM d'un prélèvement de fond de vase provenant de fouilles phéniciennes.

Poster présenté au Congrès Sep'99, Techniques séparatives et couplages.

Lyon, **1999**.

116. RINUY A. et GROS L.

Liants dans les peintures anciennes : méthodes d'identification et étude du vieillissement.

pp. 9-39.

117. ROBARDS K., HADDAD P.R., JACKSON P.E.

Principles and Practice of Modern Chromatographics Methods.

London : Academic Press,

118. ROMAIN A.

Fabricant de vernis de toutes espèces.

Manuels Robert, Paris : Baudouin.

119. ROSSET R., CAUDE M., JARDY A.

Manuel pratique de chromatographie en phase liquide.

Paris : Masson, **1990** (2^o édition).

120. ROUESSAC F. et ROUESSAC A.

Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes.

Paris : Dunod, **2000** (5^o édition).

121. SADHRA S., GRAY C.N., FOULDS I.S.

High-performance liquid chromatography of unmodified rosin and its applications in contact dermatology.

Journal of Chromatography B, **1997**, 700, pp. 101-110.

122. SAMPSON A.R.

Scanning Electron Microscopy.

Advanced Research Systems, **1996**, pp. 1-17.

- 123.** SCIUTI S., FRONTEROTTA G., VENDITTELLI M., LONGONI A. and FIORINI C.
A non-destructive analytical study of a recently discovered roman wall painting.
Studies in Conservation, **2001**, 46, pp. 132-140.
- 124.** SENDLER E.
L'icône image de l'invisible : éléments de théologie, esthétique et technique.
Paris : Desclée De Brouwer, **1982**.
- 125.** SINTAS M.
Introduction à la colorimétrie (1° et 2° parties).
@4, **1998**, 13p.
- 126.** SOTIROPOULOU S., sister DANIILIA, BIKIARIS D. and CHRYSSOULAKIS Y.
An extensive non-destructive and micro-spectroscopic study of "the birth of saint John the Baptist". A typical post-Byzantine icon painted during the second half of the 15th century.
Revue d'Archéométrie, **1999**, 23, pp. 79-89.
- 127.** STERN H.
L'art byzantin.
Paris : Presses Universitaires de France, **1966** (1° édition).
- 128.** SYKORA D., TESAROVA E., POPL M.
Interactions of basic compounds in reversed-phase high-performance liquid chromatography. Influence of sorbent character, mobile phase composition, and pH on retention of basic compounds.
Journal of Chromatography A, **1997**, 758, 37-51.
- 129.** TCHAPLA A.
Apports de quelques techniques modernes d'analyses à la connaissance en égyptologie.
Catalogue de l'exposition *Egypte, Vision d'éternité*.
Le Cap d'Agde Musée de l'Ephèbe, **1999**.
- 130.** TCHAPLA A., BLETON J., GOURSAUD S., MEJANELLE P.
Contribution à la connaissance des substances organiques utilisées en Egypte ancienne.
L'apport de techniques physico-chimiques d'analyse.
Encyclopédie religieuse de l'Univers végétal (croyances phytoreligieuses de l'Egypte ancienne), **1999**, Vol I, 445-488.
- 131.** *TECHNE : Couleur et Perception.*
Paris : RMN, **1999**, 9-10.
- 132.** THEOPHILE
Diversarum artium schedula (original publié au X° ou XII° siècle).
Traduit et publié en 1843 par le Comte Charles de l'Escalopier, *Essai sur divers arts*. Nouv.
Traduction par BLANC A.
Paris : A & I. Picard, **1980**.

133. THOMSON G.

Annual Exposure to Light within Museums.
Studies of Conservation, **1967**, 12, pp. 26-35.

134. Treasures of Mount Athos.

Thessaloniki, **1997** (B' Edition).

135. TSESMELOGLOU K.

L'icône et sa dimension spirituelle. Ambiguïté des deux aspects : objet de culte – objet d'art.
Problèmes de restauration issus de sa particularité en tant qu'objet – 201p.
Mémoire de fin de cycle : Restauration de peintures de chevalet : Ecole d'Art d'Avignon,
1991-1992.

136. TSESMELOGLOU K. et LE MEN G.

Quelques réflexions sur la restauration des icônes en tant qu'objets de culte.
Conservation Restauration des Biens Culturels, **1998**, 11, pp. 13-19.

137. TURQUET DE MAYERNE (1620)

Manuscrit présenté par M. Faidutti et C. Versini.
Lyon : Audin Imprimeurs, **1974**.

138. VANDENABEELE P., WEHLING B., MOENS L. et al.

Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art.
Analytica Chimica Acta, **2000**, 407, pp. 261-274.

139. VAN DEN BERG K.J., VAN DER HORST J., BOON J.J.

Recognition of copals in aged resin/oil paints and varnishes.
ICOM Committee for Conservation, 12th triennial meeting.
Lyon, **1999**, II, pp. 855-861.

140. VAN DEN BERG K.J., PASTOROVA I., SPETTER L.F.M., BOON J.J.

State of Oxidation of Diterpenoid Pinaceae Resins in Varnish, Max Lining Material, 18th Century Resin Oil Paint, and a recent Copper Resinate Glaze.
ICOM Committee for Conservation, 11th triennial meeting.
Edimbourg, **1996**, II, pp. 930-937.

141. VAN DER DOELEN G.A.

Molecular studies of fresh and aged triterpenoid varnishes – 173p.
Thèse : Université d'Amsterdam, **1999**.

142. VAN DER DOELEN G.A. and BOON J.J.

Artificial ageing of varnish triterpenoids in solution.
Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, **2000**, 134 (1-2), 45-57.

- 143.** VAN DER DOELEN G.A., VAN DEN BERG K.J. and BOON J.J.
Comparative Chromatographic and Mass-Spectrometric Studies of Triterpenoid Varnishes : Fresh Material and Aged Samples from Paintings.
Studies in Conservation, **1998**, 43, pp. 249-264.
- 144.** VAN DER DOELEN G.A., VAN DEN BERG K.J., BOON J.J. et al.
Analysis of fresh triterpenoid resins and aged triterpenoid varnishes by high-performance liquid chromatography – atmospheric pressure chemical ionisation (tandem) mass spectrometry.
Journal of Chromatography A, **1998**, 809, pp. 21-37.
- 145.** VIEILLESCHAZES C. et COEN S.
Caractérisation de quelques résines utilisées en Egypte ancienne.
Studies in Conservation, **1993**, 38, pp. 255-264.
- 146.** VIEILLESCHAZES C., LARICE J.L., COEN S.
Ancient resinous substances characterisation, an approach by principal component analysis.
Analytica Chimica Acta, **1995**, 317, pp. 65-73.
- 147.** WACKER N.
La peinture à partir du matériau brut et le rôle de la technique dans la création d'art.
Paris : Allia, **1993**.
- 148.** WALCH K. & KOLLER J.
Baroque and Rococo Lacquers.
München : Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege, **1997**.
- 149.** WATIN M.
L'art du peintre, doreur, vernisseur.
Paris : Belin-Leprieur, **1823** (9^e édition).
- 150.** ZENKEVICH I.G. and KOSMAN V.M.
Potentialities of Quantitative Analysis by High-Performance Liquid Chromatography without Reference Standards of Analytes: Use of Reference Data on UV Spectra for Calculating Calibration Coefficients.
Journal of Analytical Chemistry, **2001**, 56 (3), pp. 263-271.
- 151.** ZORBA T., SIAPKAS D. and PARASKEVOPOULOS K.
Investigation of paint materials of the Greek tetrachromia by FTIR spectroscopy and spectroscopic microscopy.
Poster présenté lors du congrès Physics in Culture I : The Solid State Physics in the Study of Cultural Heritage.
Aristotle University of Thessaloniki, **1999**.
- 152.** Xenotest^R 150S. *Appareil d'essais de résistance des matériaux à la lumière et aux influences climatiques.*
Heraeus.

Sites Internet (<http://www.->)

@1 – amolf.nl

@2 – cci-icc.gc.ca

@3 – cnam.fr

@4 – cst.fr/dtech/

@5 – culture.fr

@6 – duth.gr

@7 – educnet.education.fr

@8 – er.uqam.ca

@9 – mcs.net

@10 – mssmat.ecp.fr

@11 – webmineral.brgm.fr

@12 – tsi-enst.fr

ANNEXES

ANNEXE 1	Partie expérimentale et informations complémentaires	322
	<i>Spectroscopie infrarouge</i>	322
	<i>Chromatographie liquide à haute performance</i>	324
	<i>Microscopie électronique à balayage et spectroscopie de fluorescence X en dispersion d'énergie</i>	325
	<i>Tests de coloration spécifique</i>	326
	<i>Chambre de vieillissement et Spectrocolorimétrie</i>	327
	<i>Essais d'analyse par RMN avec quatre résines</i>	333
ANNEXE 2	le mont Athos : la Sainte Montagne	335
	<i>son histoire</i>	335
	<i>entre politique et religion</i>	336
ANNEXE 3	les icônes du programme Platon	338
	<i>les monastères</i>	338
	<i>les icônes</i>	341
ANNEXE 4	RS16 : rapports d'étude d'un vernis ancien	352
	<i>Centre National d'Evaluation de Photoprotection, Clermont-Ferrand</i>	352
	<i>Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, Champs-sur-Marne</i>	355
ANNEXE 5	localisation d'écailles picturales	357
	<i>localisation des prélèvements effectués dans la chapelle de Denys de Fournas</i>	

Annexe 1

Partie expérimentale

IRTF

① préparation des échantillons : pastille de KBr

mise en solution dans du méthanol de qualité CLHP de Prolabo
bain à ultrasons 15min environ
mise à l'étuve pour évaporation de l'alcool

♦ prélèvements solides :

Les échantillons solides étudiés sont broyés de manière homogène dans un mortier en agate avec du bromure de potassium sec (KBr) transparent aux rayonnements IR dans la zone 4000cm^{-1} à 700cm^{-1} (entre 5 et 10% de matière sont broyés selon la quantité d'échantillon à notre disposition) ; la poudre est ensuite comprimée sous une pression d'environ 10t/cm^2 , avec une presse manuelle, pour former une pastille très fine d'aspect translucide.

♦ prélèvements sur coton :

Pour les échantillons de vernis prélevés sur coton, ils sont mis en solution dans du méthanol de qualité CLHP sous un bain à ultrasons durant plus d'un quart d'heure puis la solution résultante est mise à l'étuve jusqu'à évaporation totale de l'alcool. Le résidu est alors conditionné en pastille de KBr comme précédemment.

② matériel expérimental

- spectromètre : MATTSON série 1000, de la marque UNICAM,
- ordinateur : KENITEC 386 SX-20
- logiciel : FIRST
- méthanol : qualité CLHP de Prolabo
- KBr : Prolabo

③ conditions d'analyse

- type de donnée : RAS (en mode transmittance)
- résolution : $4,0\text{cm}^{-1}$
- nombre de passages pour l'enregistrement du spectre de l'échantillon : 50
- nombre de passages pour l'enregistrement du spectre du *background* : 20
- plage spectrale : moyen infrarouge
- nombre d'onde de départ : 400cm^{-1}
- nombre d'onde de fin : 4000cm^{-1}
- gain du signal : automatique
- nombre de banc : 1



Figure 252 : instrumentation pour la spectroscopie IRTF.

④ **traitements des spectres : identification automatique**

Le logiciel FIRST permet des identifications automatiques à partir de plusieurs librairies de spectres de références (*Library Searching*), grâce à deux types de méthode et différents algorithmes (6). Les résultats ne sont pas affirmatifs mais présentent des indices de similitude entre le spectre de l'échantillon et ceux référencés.

Nous avons réalisé une étude préalable sur ces identifications mathématiques pour juger de la pertinence des résultats. Cette étude nous a permis de constater la différence des résultats selon l'algorithme choisi.

Cela confirme aussi la nécessité d'avoir des références de qualité et une idée de la composition de l'échantillon.

œ méthodes de recherche

La méthode de recherche se fait selon deux types :

- *metric* : des mesures sont réalisées sur tout le spectre, la recherche se fait donc point par point
- *pattern* : cette méthode filtre les spectres de la librairie pour éliminer des calculs ultérieurs ceux ne présentant pas la même allure que celui de l'échantillon inconnu.

La deuxième méthode semble plus adaptée à notre type d'échantillons car elle prend en compte l'allure des spectres et donc elle est plus discriminante vis-à-vis des mélanges.

œ algorithmes mathématiques

Les calculs sont basés sur des équations mathématiques qui sont au nombre de six :

- *absolute difference* : insiste sur la hauteur des bandes
- *squared difference* : insiste sur la hauteur et le poids des bandes
- *absolute derivative* : se base sur la position des bandes
- *squared derivative* : se base sur la position et le poids des bandes
- *euclidean distance* : dissocie les composés présents dans un mélange, ce qui aboutit parfois à des aberrations

- *correlation coefficient* : cet algorithme présente les spectres de la librairie qui semblent les plus similaires de l'inconnu, contrairement aux cinq premiers qui présentaient les moins différents.

Les quatre premiers algorithmes donnent de bons résultats en présence d'un échantillon inconnu "pur" (composé d'une seule matière) ; dans le cas de mélanges, les résultats sont parfois incohérents.

Il semble que les deux derniers algorithmes soient les mieux adaptés pour l'identification des vernis.

conclusion

La méthode *metric* est abandonnée car elle est purement mathématique et donc elle ne tient pas compte de la possibilité qu'il s'agisse d'un mélange. Elle est trop restrictive contrairement au mode *pattern* qui repose sur l'allure des spectres et donc est mieux adapté aux mélanges. Dans ce cas, il est préférable de ne pas fractionner le spectre en différentes régions mais de l'analyser dans sa totalité.

La meilleure discrimination réalisée entre les différentes références enregistrées en librairies est celle faisant intervenir la méthode *pattern* et les algorithmes des distances euclidiennes et des coefficients de corrélation. Nos constatations furent confirmées par une étude menée par le centre de recherche en spectroscopie de la firme Nicolet [56].

Les concepteurs des spectromètres Nicolet ont présenté un article montrant que l'algorithme de calcul corrélation était le seul valable dans l'identification automatique d'un spectre IR inconnu. Dans leur nouveau logiciel EZ.OMNIC, les autres algorithmes ont été purement et simplement abandonnés.

CLHP

① préparation des échantillons : extraction de la fraction résinique

- mise en solution dans du méthanol de qualité CLHP
- bain à ultrasons durant 15min
- filtration sur papier filtre

② matériel expérimental

- pompe ternaire Spectraphysics SP8800
- injecteur 7125 équipé d'une boucle d'injection de 20mL
- colonnes : LiChroCART[®] cartridge 250-4 Superspher 100RP-18
Nova-Pak C₁₈
- détecteurs : PDA Waters 991
PDA Waters 996
fluorimètre Waters 471
- logiciels : NEC APC IV
Millennium 2010
Millennium³²
- méthanol : qualité CLHP

③ conditions d'analyse

♦ gradient 1 :	t (min)	0	50	120	débit = 0,6mL/min
	CH ₃ OH (%)	60	100	100	
	H ₂ O (%)	40	0	0	

♦ gradient 6 :	t (min)	0	40	50	120	débit = 0,6mL/min	
	CH ₃ OH (%)	20	80	100	100		
	H ₂ O (%)	80	20	0	0		
♦ gradient 9 :	t (min)	0	14	34	37	70	débit = 0,7mL/min
	CH ₃ OH (%)	15	85	85	100	100	
	H ₂ O (%)	85	15	15	0	0	
♦ conditions fluorimétriques :		$\lambda_{EX}=271\text{nm}$ & $\lambda_{EM}=576\text{nm}$ $\lambda_{EX}=280\text{nm}$ & $\lambda_{EM}=330\text{nm}$					

MEB/EDS

① préparation des échantillons

De manière générale, chaque prélèvement doit respecter l'intégrité artistique de l'œuvre tout en faisant preuve de pertinence (prélèvement d'une écaille perpendiculairement à l'œuvre dans des lacunes ou des fissures).

La qualité des images obtenues par microscopie électronique est directement liée à la nature de l'échantillon étudié et à sa préparation. N'importe quel objet solide ou partie d'objet peut être visualisé, à condition qu'il soit bien préparé. Cela constitue donc une étape décisive pour la suite des opérations d'analyse. De cette préparation découlent les résultats et les interprétations possibles.

Une inclusion idéale, quelle que soit sa nature (archéologique, géologique, artistique...), doit être parfaitement plane et conductrice, et elle doit supporter un bombardement électronique dans le vide.

œ préparation des échantillons sous forme de coupes épaisses

Les prélèvements picturaux se présentent sous la forme d'écailles ne mesurant souvent qu'un ou deux millimètres. Afin de les manipuler avec plus de facilité, les écailles ont au préalable été incluses dans une goutte de résine époxy qui prend à froid avec un durcisseur. Les coupes épaisses ou "cross-section" nécessaires aux analyses sont ensuite préparées : chaque goutte est placée dans un moule en Téflon puis incluse à son tour dans de la résine époxy mélangée à un durcisseur.

œ planéité

Le polissage est sans nul doute la partie la plus délicate de tout le processus de préparation car la section doit affleurer en surface de l'inclusion et elle doit être aussi lisse que possible (effet miroir). De la qualité du polissage dépendra les observations en microscopie électronique et, la planéité de l'échantillon permettra d'éviter les artefacts d'absorption.

Nous ne parlerons plus d'analyse topographique mais morphologique et stratigraphique.

Le polissage se fait généralement sous un mince filet d'eau or dans le cas des icônes, exception faite de celle du XIII^e siècle, nous avons dû utiliser de l'alcool car la préparation réagissait avec l'eau. De plus, l'étape finale est le polissage proprement dit de la section qui est réalisé avec un disque de feutrine et une solution liquide d'alumine ; nous avons préféré ne pas utiliser ce "contaminant extérieur" qui aurait pu masquer la présence éventuelle d'une laque (colorant organique précipité sur un support minéral traditionnellement de l'alumine).

Malgré d'énormes précautions, certains prélèvements n'ont pas survécus à cette étape essentielle.

∞ conduction de l'électricité

Sous l'effet du bombardement électronique, la matière accumule localement une charge négative qui perturbe l'émission électronique et déforme l'image.

Pour assurer l'écoulement de ces charges électriques et réduire les phénomènes de contraste anormal ou de déplacement d'image, l'échantillon doit être rendu superficiellement conducteur par évaporation sous vide d'une mince couche "métallique". Le plus courant est la "métallisation" au carbone (nom impropre mais vulgarisé). La présence trop importante de carbone peut cependant être préjudiciable aux analyses. Seule une appréciation visuelle nous permet d'appréhender la qualité du dépôt de carbone.

On trouve aussi des métallisations à l'or ou à l'argent mais il faut faire attention aux problèmes de convolution de certaines raies.

Les sections ont été au final rendues conductrices d'électricité par une métallisation au carbone, sauf dans le cas des peintures murales du réfectoire de Stavronikita où elles ont été métallisées à l'or.

② paramètres expérimentaux d'acquisition

L'objectif de notre étude par microanalyse X est l'acquisition d'images de qualité simultanément avec des analyses élémentaires qualitatives aussi précises et exactes que possibles. Nous avons donc été amenés à faire des compromis entre la tension d'accélération et le réglage du courant du faisceau.

Dans le cas de nos prélèvements picturaux, nous avons choisi de ne faire que des analyses qualitatives et non quantitatives. Nous avons donc paramétré la tension d'accélération de telle sorte que tous les éléments soient identifiables simultanément, c'est-à-dire à 25kV. Pour une meilleure qualité d'image nous avons parfois réalisé quelques acquisition avec une tension moindre (15kV) pour échapper à la trop grande intensité du plomb (luminosité excessive).

③ matériel expérimental

- microscope : JEOL JSM820
- détecteur : KEVEX DELTA 8000 SiLi:Be (résolution 142eV)
- logiciel : IDFix

Seul un cas ne fut pas étudié avec cette configuration (peintures murales du monastère de Stavronikita). Les analyses furent réalisées à Orsay, dans les laboratoires de la société Oxford Instruments. Le matériel utilisé est :

- microscope : JEOL
- détecteur : SiLi:S.ATW (résolution 74eV)
- logiciel : ISIS 300

Tests de coloration spécifique

Cette méthode d'analyse, bien connue en histologie, fournit un diagnostic global d'identification. Elle fut appliquée aux œuvres artistiques par E. Martin du C2RMF.

① préparation des échantillons : coupe mince

- inclusion des prélèvements de quelques dixièmes de millimètre dans un tube en Téflon avec de la résine époxy
- après séchage, réalisation de coupes transversales d'environ 50µm d'épaisseur à l'aide d'un microtome et d'un scalpel
- sélection des coupes minces

② matériel expérimental

- résine : SODY-33 d'Escil

③ conditions d'analyse

- chaque coupe mince est immergée dans une des solutions tests
- rinçage trois fois à l'eau distillée ou à l'alcool
- observation des résultats de coloration sous microscope optique

*** *tests spécifiques des protéines***

- la fuchsine S acide combinée aux lipides prend une teinte rouge,
- le vert lumière se colore en vert lorsque la réaction est positive,
- le noir amide forme un complexe bleu plus ou moins intense et réagit selon le pH de la solution : NA₁ est très acide (2,0) et caractérise les protéines de l'œuf, NA₂ a un pH de 3,6 et NA₃, neutre, révèle plus spécifiquement la présence de colle.

*** *tests spécifiques des lipides***

- l'Oil Red O se fixe sur les lipides pour donner une teinte rose-rouge et,
- le noir Soudan colore en noir les lipides

Des travaux ont montré que les tests au noir Soudan n'étaient pas réellement reproductibles et qu'il réagissait aussi avec les résines [116].

Chambre de vieillissement et Spectrocolorimétrie

① matériel expérimental

La chambre de vieillissement mise à notre disposition par le LRMH est : XENOTEST[®] 150S Heraeus.

L'appareil utilisé pour mesurer la couleur des résines après chaque exposition à la lumière est un spectrocolorimètre portable CM-2002 de Minolta équipé d'une sphère d'intégration et d'une source lumineuse (lampe arc xénon pulsé), ainsi qu'une géométrie conforme aux géométries d/0 et d/8 (éclairage diffus/angle de lecture 0° ou 8°).

② quantification de la couleur

L'appréciation des couleurs d'un tableau ou d'un objet n'est pas chose facile. Chaque individu construit sa propre image colorée à travers ses yeux, son filtre culturel, sa sensibilité à la lumière et à la matière. Nous avons chacun notre propre sensation visuelle.

La couleur n'est donc pas une réalité physique mais le résultat d'une interprétation physique, neurophysiologique et psychologique.

Le monde de la couleur s'organise selon trois critères fondamentaux fondés sur la perception :

- la **teinte** : représente la longueur d'onde principale de la couleur. Elle constitue la dénomination d'une couleur pure (rouge, jaune, vert, bleu, etc.). Le blanc, les gris et le noir sont des couleurs neutres dépourvues de teinte.
- La **saturation** ou **chroma** : exprime la pureté de la couleur qui représente le pourcentage de la longueur d'onde principale dans son spectre. Elle rend compte du niveau de coloration d'une couleur sur une échelle s'étendant du gris à la teinte la plus vive.
- La **luminosité** ou **clarté** : exprime la quantité totale de lumière émise par la couleur. Elle est associée à l'intensité de lumière perçue. On l'appelle aussi réflectance ou luminance.

Ces trois valeurs ont conduit à un modèle de représentation de la couleur (modèle TSL), mais elles servent surtout de base au calcul des différents jeux de paramètres, chacun adapté à la représentation des couleurs dans un espace colorimétrique particulier.

Le premier modèle mis en place pour quantifier la couleur était fondé sur les observations faites par Thomas Young au XIX^e siècle : une large bande de couleurs peut être engendrée en mélangeant trois faisceaux de lumière colorée de fréquences ν distinctes. Ces trois faisceaux fondamentaux sont dits les couleurs primaires : rouge, vert et bleu, qui par addition deux à deux engendrent les couleurs secondaires : jaune, magenta, cyan. La lumière blanche est la superposition de ces trois couleurs primaires alors que le noir est la négation de toute couleur, c'est-à-dire la superposition de pigments aux couleurs secondaires qui absorbent la lumière blanche de la toile.

La photographie, l'écran cathodique d'une télévision et l'informatique exploitent la synthèse additive (base RVB) ; les observations de synthèse soustractive sont à la base de l'imprimerie et de la peinture (base CMJ).

Ce modèle fut plus tard amélioré avec la définition d'un nouveau jeu de couleurs primaires XYZ. Ces coordonnées ne sont pas facilement exploitables, d'où la création en 1931 d'un diagramme de chromaticité : il s'agit d'un espace coloré à deux dimensions (x et y) qui, associé à la troisième valeur Y définissant la luminosité, constitue l'espace trichromatique Yxy (ou CIE 1931).

Cet espace n'est malheureusement pas homogène, ce qui a pour conséquence une certaine difficulté à y calculer et visualiser les différences entre couleurs.

En 1976, la CIE définit un nouvel espace uniforme (CIELAB) particulièrement adapté à la quantification des écarts de couleurs, les distances représentent les écarts de perception. En revanche il ne permet pas de prévoir les mélanges de couleurs.

Comme les autres systèmes, il définit une couleur par trois paramètres proches de nos concepts visuels dont la clarté notée L^* , mais il est basé sur la remarque simplificatrice qu'une même couleur ne peut être à la fois rouge et verte, ou bleue et jaune.

Les coordonnées trichromatiques sont donc :

- la clarté L^* ,
- la chromaticité représentée soit par le couple $a^* b^*$ soit par le couple $C^* h$.

Remarque

La sensation de couleur et de clarté des corps transparents ou translucides est liée au fond coloré sur lequel se trouve l'échantillon observé et est fonction de l'épaisseur de sa couche. Pour cette raison, les mesures sont toujours effectuées avec l'échantillon posé sur une mire blanche standard.

1 coordonnées rectangulaires

♦ L^* : variable de clarté ou indice de luminosité relatif allant de 0 pour le noir à 100 pour le blanc absolu,

$$L^* = 116.(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

♦ a^* : axe correspondant au couple antagoniste vert-rouge,

$$a^* = 500.[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

♦ b^* : axe correspondant au couple antagoniste bleu-jaune,

$$b^* = 200.[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}]$$

où X , Y , Z sont les valeurs tristimuli XYZ de l'échantillon coloré et X_n , Y_n , Z_n les valeurs tristimuli XYZ d'un diffuseur par réflexion idéal dans le système CIE 1931.

La figure suivante représente le solide des couleurs pour l'espace couleur $L^*a^*b^*$. Dans un diagramme de chromaticité a^*b^* (coupe horizontale de ce solide à valeur L^* constante), les coordonnées indiquent les sens des couleurs : $+a^*$ va vers le rouge, $-a^*$ vers le vert, $+b^*$ va vers le jaune et $-b^*$ vers le bleu ; le centre est achromatique [Une couleur présentant un spectre de réflectance plat quelle que soit la répartition spectrale de la source lumineuse est dite achromatique, tel le noir ou le blanc]. Au fur et à mesure que les valeurs a^* et b^* augmentent, c'est-à-dire que l'on s'éloigne du centre, la saturation aussi augmente.

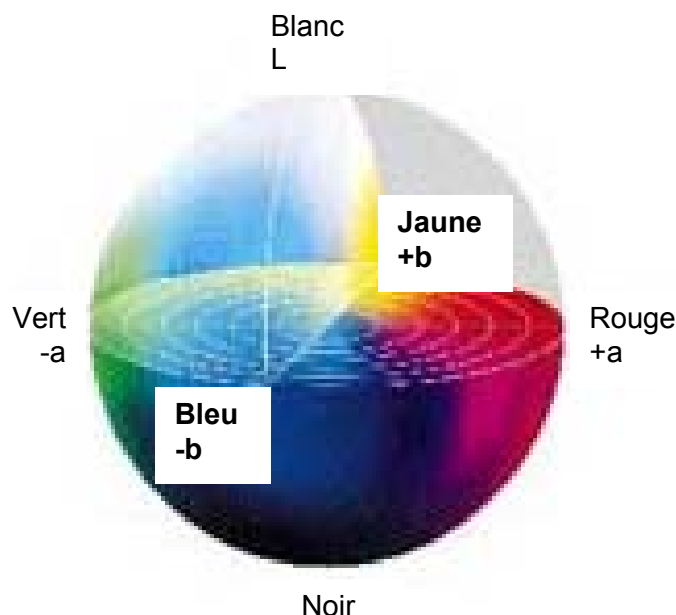


Figure 253 : représentation du solide des couleurs pour l'espace couleur $L^*a^*b^*$.

2 coordonnées cylindriques

♦ L^* : comme précédemment,

♦ C^* : chroma appelé de préférence niveau de coloration et indiquant la saturation,

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

♦ h : angle de teinte qui part de l'axe $+a^*$ (rouge) et s'exprime en degrés (par exemple un angle de 90° correspond à $+b^*$ soit le jaune)

$$h = \text{tg}^{-1} (b^*/a^*).$$

CIELAB est actuellement l'un des systèmes les plus utilisés pour mesurer la couleur des objets dans pratiquement tous les domaines. L'intérêt d'un tel système réside dans le fait qu'il utilise un référentiel indépendant du périphérique de traitement de la couleur (scanner, moniteur, imprimante etc.). Elle est ainsi décrite de façon univoque.

Les coordonnées, qu'elles soient cartésiennes ou polaires, vont nous permettre d'évaluer les écarts de couleur car notre objectif n'est pas de mesurer des couleurs mais de quantifier les différences apparues au cours du vieillissement artificiel.

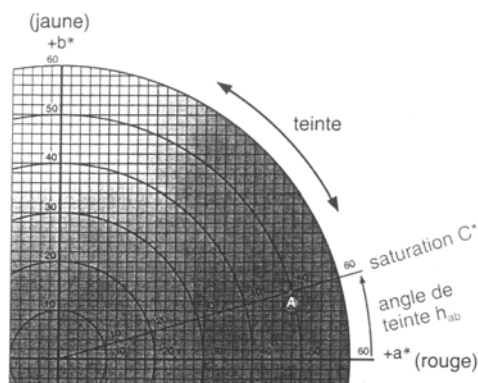


Figure 254 : coordonnées polaires dans l'espace CIELAB.

3 écarts de tolérance

Dans le système CIELAB, la différence totale de couleur ΔE^* intègre la différence des trois variables indépendantes soit en coordonnées rectangulaires $L^* a^* b^*$, soit en coordonnées cylindriques $L^* C^* h$. Nous avons donc la possibilité d'exprimer les écarts de couleurs dans deux modes.

❖ en mode $L^* a^* b^*$

Le mode d'expression en coordonnées rectangulaires de l'écart de couleur reprend le concept de base des couleurs antagonistes de la vision.

- ♦ Δa^* exprime l'écart chromatique rouge - vert
- ♦ Δb^* exprime l'écart chromatique jaune - bleu
- ♦ ΔL^* exprime l'écart de clarté et le signe de cette différence montre le sens de la variation par rapport à la perception psychosensorielle :
 - une valeur négative représente un écart vers le foncé
 - une valeur positive représente un écart vers le clair.

On définit alors l'écart total de couleur ΔE^*_{ab} qui indique de combien deux couleurs sont différentes mais pas comment elles le sont.

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

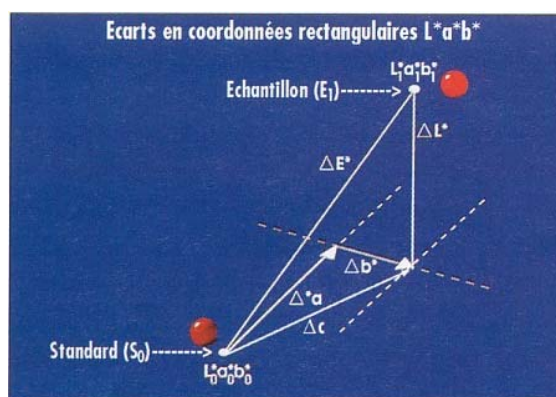


Figure 255 : écarts en coordonnées rectangulaires $L^* a^* b^*$ dans l'espace CIELAB.

Le mode d'expression des écarts de couleur $L^* a^* b^*$ est très pratique et souvent exploité par les coloristes qui associent aux quatre directions, rouge, vert, jaune, bleu, les matières

colorantes qui constituent la formule de la teinte à corriger. Les écarts exprimés permettent de prévoir le sens de leur correction, ce que ne permet pas l'écart total.

❖ **en mode $L^* C^* h$**

Le mode de repérage en coordonnées cylindriques permet d'exprimer la couleur et les différences de couleurs comme nous les percevons visuellement. L'écart total de couleur ΔE^* se décompose de la façon suivante :

- ♦ écart de clarté ΔL^* , de valeur et d'interprétation identiques à l'expression en $L^* a^* b^*$
- ♦ écart de chroma ou de saturation ΔC^* , qui représente la différence des distances depuis chaque point de couleur jusqu'à l'axe de clarté
- ♦ écart d'angle de teinte Δh , qui représente l'écart angulaire exprimé en degrés.

Pour être homogène aux autres termes et intégrée à l'écart total, cette valeur est transformée en écart de distance et devient la différence de teinte ΔH^* :

$$\Delta H^* = [(\Delta E^*_{ab})^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C^*)^2]^{1/2}$$

L'écart de teinte métrique est positif si l'angle de teinte métrique h de l'échantillon est supérieur à celui de la couleur de référence et négatif dans le cas contraire.

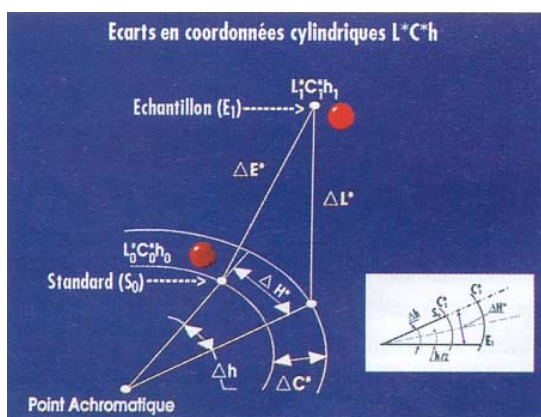


Figure 256 : écarts en coordonnées cylindriques L^*C^*h dans l'espace CIELAB.

Une telle décomposition de l'écart total de couleur ΔE^* en ΔL^* , ΔC^* et ΔH^* ramène l'expression des écarts de couleur à l'évaluation visuelle dans la classification naturelle des couleurs.

Remarque

Bien que les mots ne soient pas aussi précis que les chiffres, nous pouvons les utiliser pour décrire les écarts de clarté ou de saturation, comme le montre la figure .

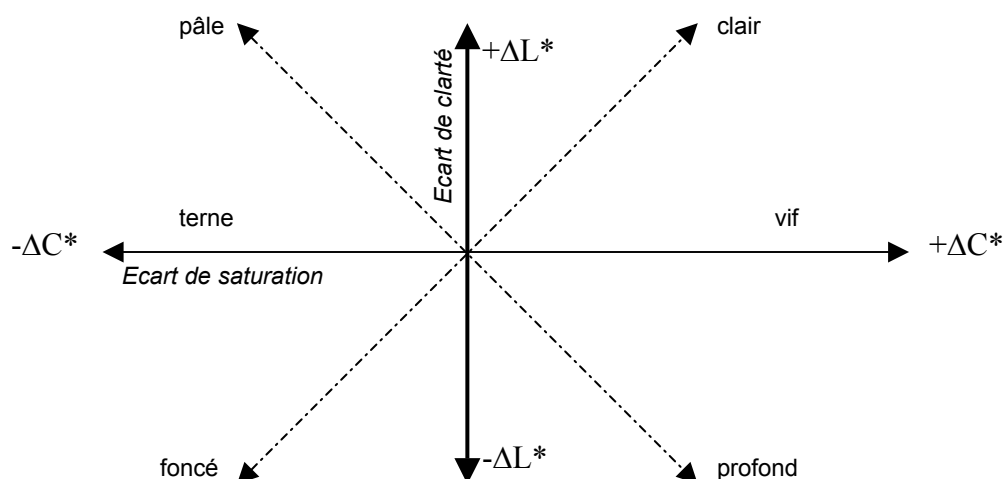


Figure 257 : termes permettant de décrire les écarts de saturation et de clarté.

Ces données sont utilisées en industrie : définition d'un cahier des charges, contrôle de fabrication et surveillance, respect de normes..., et aussi dans le secteur artistique et muséographique : connaissance des couleurs elles-mêmes (contribution à l'étude de l'œuvre et sa création), souci d'archivage et contrôle (surveillance des états de surface, aide à l'expertise et à la restauration).

③ mesures

Térébenthine de Venise

Mesures	L*	a*	b*
0h (référence)	91.69	-3.92	15.37
50h (100h)	91.17	-2.34	12.51
150h (300h)	89.12	-2.40	13.87
250h (500h)	82.59	-1.90	15.58
350h (700h)	77.37	-0.94	18.40

Colophane

Mesures	L*	a*	b*
0h (référence)	87.54	-6.02	35.74
50h (100h)	84.76	-2.74	24.40
150h (300h)	73.53	-1.26	24.74
250h (500h)	70.14	-0.36	27.57
350h (700h)	67.24	0.80	31.36

Sandaraque

Mesures	L*	a*	b*
0h (référence)	93.53	-1.35	3.76
50h (100h)	93.29	-1.18	3.46
150h (300h)	83.89	-1.11	4.50
250h (500h)	83.06	-1.32	5.44
350h (700h)	81.77	-1.62	6.82

Dammar

Mesures	L*	a*	b*
0h (référence)	91.09	-2.57	5.14
50h (100h)	90.52	-1.71	3.83
150h (300h)	87.48	-1.67	4.85
250h (500h)	82.99	-1.80	5.61
350h (700h)	79.90	-2.41	7.17

Mastic

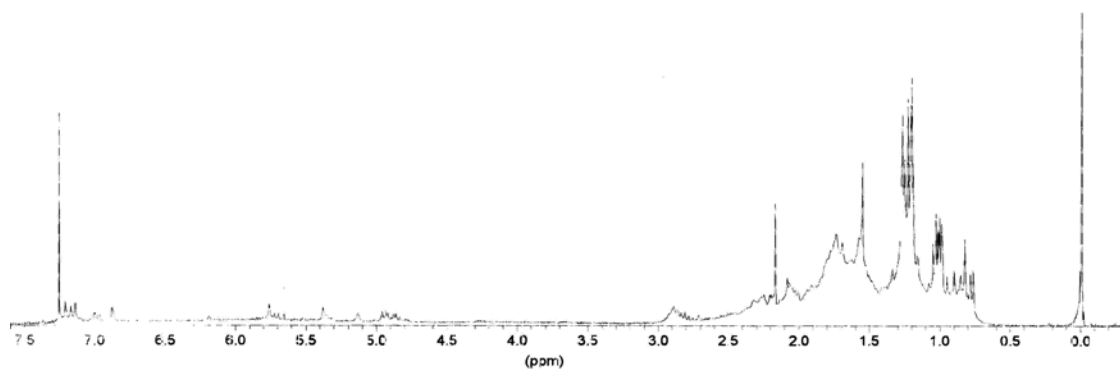
Mesures	L*	a*	b*
0h (référence)	82.65	-3.28	42.48
50h (100h)	83.74	-1.83	24.31
150h (300h)	78.36	-1.13	22.70
250h (500h)	76.53	-1.12	22.89
350h (700h)	75.01	-1.29	22.20

Gomme laque

Mesures	L*	a*	b*
0h (référence)	78.24	8.45	64.42
50h (100h)	76.39	9.22	52.46
150h (300h)	76.32	6.96	44.81
250h (500h)	77.05	5.26	40.65
350h (700h)	77.44	3.97	37.42

Huile de lin

Mesures	L*	a*	b*
0h (référence)	94.83	-2.63	6.52
50h (100h)	94.97	-1.52	3.35
150h (300h)	95.07	-1.24	2.37
250h (500h)	94.75	-1.87	4.98
350h (700h)	93.50	-2.53	8.35

Essais d'analyse par RMN avec quatre résines*Figure 258 : RMN de la colophane.*

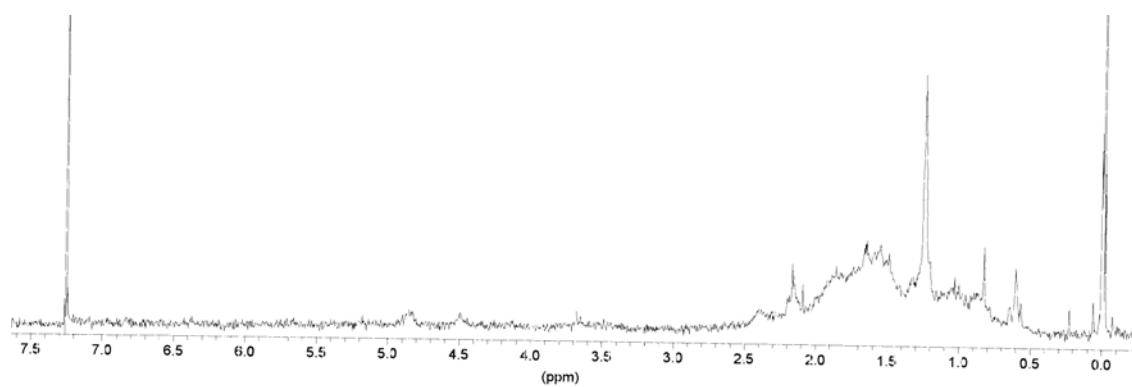


Figure 259 : RMN de la sandaraque.

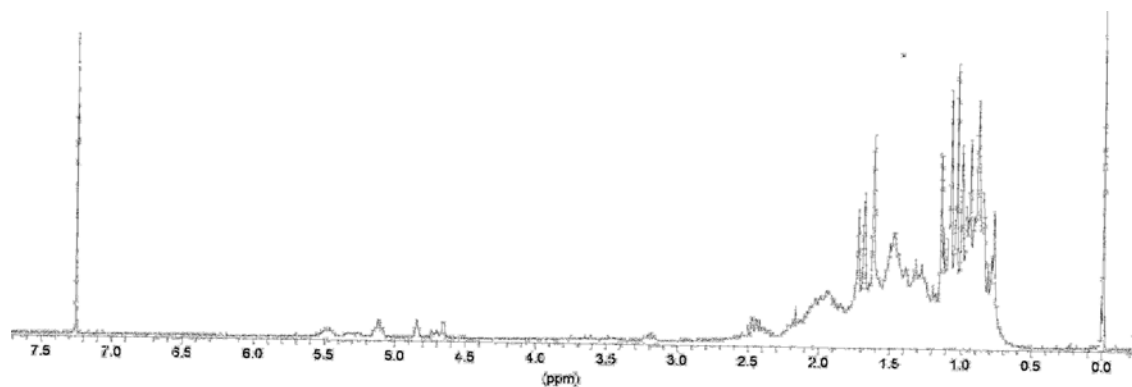


Figure 260 : RMN de la dammar.

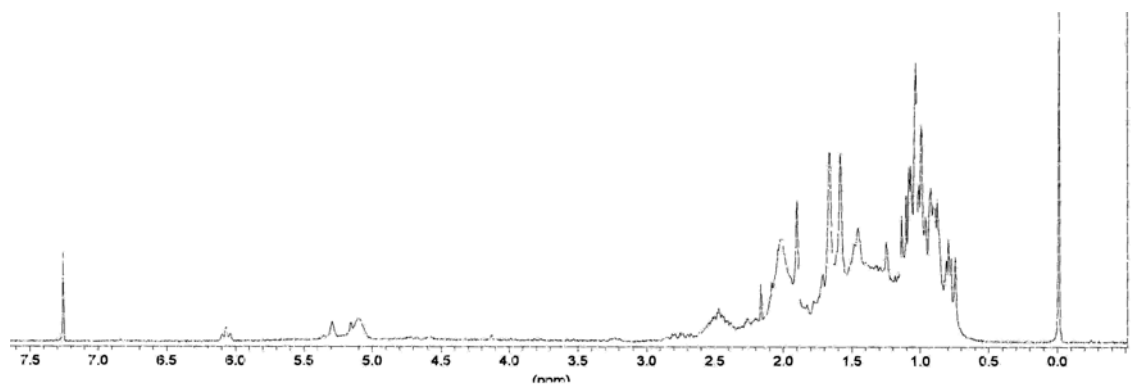


Figure 261 : RMN de la mastic.

Annexe 2

Le mont Athos : la Sainte Montagne

Trident planté dans les flots de la mer Egée entre les golfes de Salonique et de Strymon, l'Athos est le plus à l'est des trois promontoires de Chalcidique. Cet éperon s'étire sur environ 60km, avec 8 à 12km de largeur, en une suite de pics aussi hauts les uns que les autres, pour finir à l'extrémité de la presqu'île par le mont Athos qui domine la mer à plus de 2000m.

D'inaccessibles montagnes, des pentes très boisées qui plongent dans la mer profonde, des baies retirées, des caps rocheux et de larges anses bordées de plages de sable constituent un paysage magnifique.



Mont Athos : son histoire

L'histoire de l'Athos se perd dans les légendes et la mythologie. Son nom est lié à Poséidon et Athos, opposés dans une bataille entre les Olympiens et les Géants. Selon un autre mythe, un amour déçu entre Apollon et Daphné aurait laissé son nom à cette montagne.

L'Athos est mentionné pour la première fois de l'Histoire au V^e siècle av. J.C., lors de la tentative d'invasion de la Grèce par les Perses. Dix ans plus tard Xerxès répéta l'expédition.

En 368 av. J.C., la péninsule devient partie intégrante de l'état de Philippe de Macédoine et, quelques années plus tard, son fils Alexandre le Grand devenu roi de Macédoine réunit toute la Grèce sous son Empire.

Le IV^e siècle marque la christianisation complète de la péninsule.

Devant la trop rapide adaptation de l'Eglise au monde romain, certains hommes fuient pour vivre seuls comme les Pères du désert. Ils trouvent pour certains refuge sur la presqu'île de l'Athos : c'est alors le début du monachisme.

En 963, avec l'aide de l'empereur Nicéphore Phocas, Athanase l'athonite fonde le monastère de Meghisti Lavra et érige le *katholicon* (église). Il rédige aussi les *typika*, ces lois qui réglementent la vie des moines depuis 972 (comparable à la règle de saint Benoît). La réputation d'Athanase attire un grand nombre de moines qui viennent mener une vie ascétique près de leur guide. Durant cette période les monastères de Xeropotamou, Vatopedi, Hagiou Pavlou, Zographou et le non-grec Iviron se développent.

Après la dissolution de l'Empire Byzantin par les Francs en 1205, la Montagne tombe sous le commandement du roi Franc de Thessalonique. Pendant cette période la Montagne subît de terribles massacres, des pillages et des incendies dus au refus des moines athonites d'accepter toute tentative d'union religieuse (Lyon, 1274).

Au XV^e siècle, Byzance capitule devant le pouvoir ottoman. Pour sauver leur Sainte Montagne les moines choisissent d'établir de bonnes relations avec les Turcs. Ceux-ci leur reconnaissent des droits mais imposent de lourdes taxes qui fragilisent l'économie de l'Athos. Presque désertée, la Montagne survit grâce à l'aide du Patriarche Œcuménique qui offre un support matériel et moral. Des aides économiques sont aussi fournies par les dirigeants de pays du nord et aussi par le peuple orthodoxe.

Un nouveau désastre frappe l'Athos en 1821 lors de la guerre d'indépendance grecque. Des moines sont assassinés par les forces turques ainsi que des femmes et des enfants qui avaient trouvé refuge sur la Sainte Montagne. De nombreux trésors sont aussi saccagés comme des inestimables manuscrits que les turcs utilisent pour faire des cartouches et du feu.

La Montagne retrouve la souveraineté grecque le 5 Novembre 1912. Le mont Athos connaît alors une nouvelle période de développement (les monastères sont restaurés ou reconstruits). En 1963 l'Athos célébra son millénaire ; ce fut l'occasion pour de nombreux hommes en quête "d'un idéal" spirituel de découvrir la vie monastique athonite qui resta toujours fidèle à sa vocation de refuge, de source sacrée pour le monde chrétien ou non croyant.

Mont Athos : entre politique et religion

La Sainte Montagne est un territoire monastique autonome possédant sa propre Charte constitutionnelle reconnue par le gouvernement grec le 10 septembre 1926 ; d'ailleurs, depuis 1912, tout moine d'Athos peut acquérir la nationalité grecque en particulier les hagiorites qui sont des moines volontaires et non indigènes. Elle peut être considérée comme un état à l'intérieur des frontières de la Grèce.



L'*Aghion Oros* se compose de vingt monastères classés selon un ordre hiérarchique établi et qui sont seuls à posséder des droits de propriétés. Tous les autres établissements (*skites*, *kellia*, ermitages) constituent des dépendances de ces monastères souverains.

Le pouvoir est organisée selon le modèle d'une république élective où démocratie et autorité spirituelle s'accordent ; c'est l'unique république théocratique prospère. Le pouvoir administratif à la charge de la Sainte Montagne se situe dans la capitale, Karyes, où sont tous les services publics. Le pouvoir législatif est lui exercé par la Sainte Assemblée (*Synaxe*) qui rassemble les représentants supérieurs des vingt monastères (*higoumènes*) deux fois par an.

Un gouverneur civil mandaté par le ministère grec des Affaires étrangères est responsable de l'ordre public et de la sécurité sur l'Athos ; il veille aussi au respect de l'application de la Charte. Il peut prendre part aux réunions de la Sainte Communauté, si il y est invité, mais son vote est seulement consultatif.

Cette entité autonome de l'état hellénique est spirituellement assujetti au Patriarcat Œcuménique de Constantinople et est soumise à la juridiction de la Grande Eglise du Christ, Orientale Orthodoxe.

Dans ce jardin mystique ont fleuri des communautés qui ont fait de la Sainte Montagne un des hauts lieux de l'orthodoxie et qui portent encore aujourd'hui "le témoignage d'une authenticité jamais pervertie" (A. Paléologue).

Le temps semble s'être arrêté pour laisser le moines prier, étudier, travailler, en silence, selon leur vocation. L'étranger est toujours le bienvenu, mais pas l'étrangère car c'est ici "le paradis" de la Vierge Marie. Tout ce qui est féminin, femme ou animal, y est impur et donc interdit depuis toujours, c'est-à-dire depuis l'an 843, date à laquelle la montagne sacrée est apparue pour la première fois en tant que monastère.

Au fil des ans, malgré les guerres, les pillages, les incendies, les moines ont peu à peu constitué une collection d'art que l'on dit d'une richesse inouïe (icônes, broderies, reliques, manuscrits, vêtements liturgiques, miniatures...). Seuls quelques privilégiés y ont eu accès.

Annexe 3

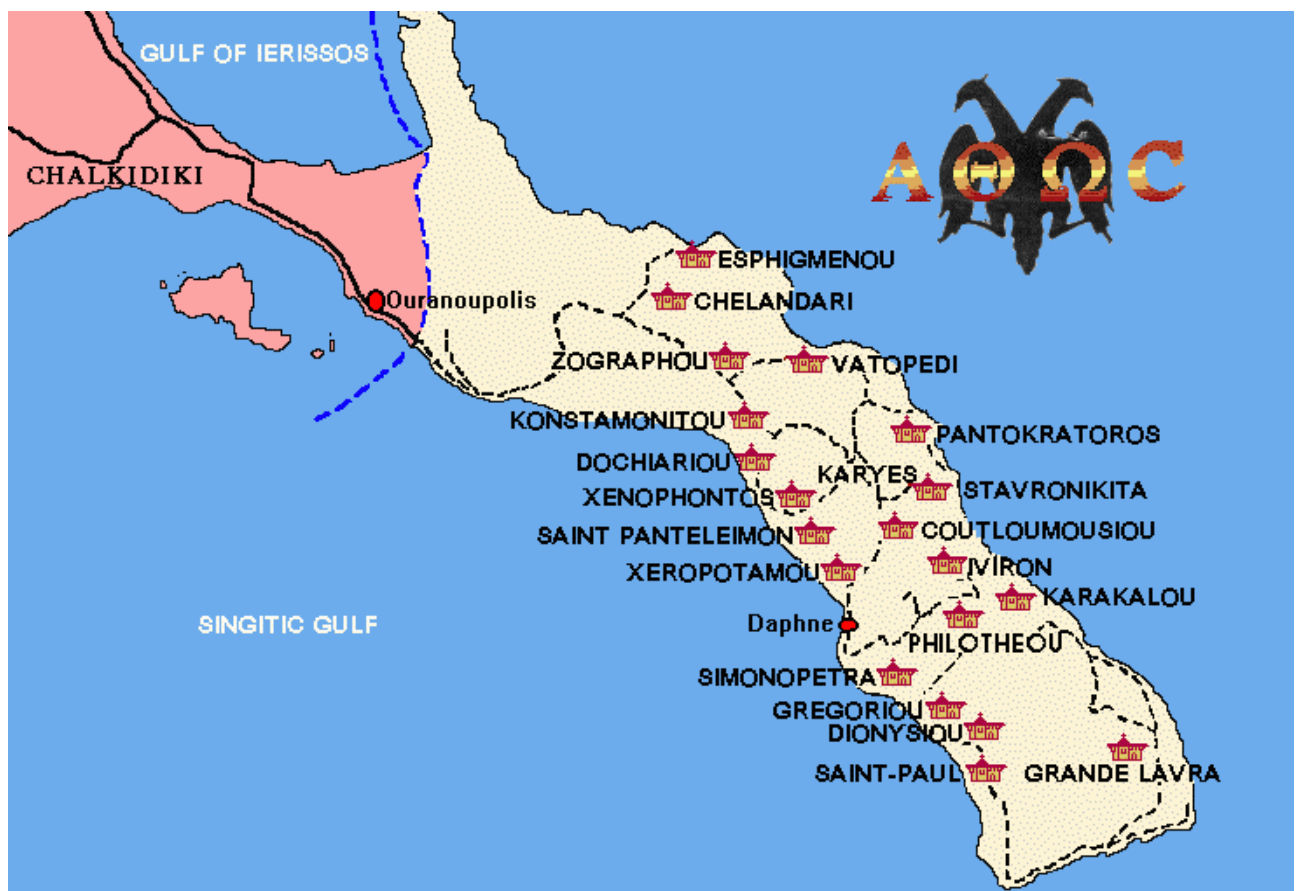
Les icônes du programme Platon

Le mont Athos est un éperon rocheux où des hommes sont venus trouver refuge et sérénité pour mener leur vie d'ascète.

La communauté monastique du mont Athos referme la plus grande collection d'art byzantin au monde. Depuis plus de mille ans, les monastères et les *skites* répartis sur les pentes de la Sainte Montagne gardent précieusement des chefs-d'œuvre d'art religieux.

Les icônes portables choisies pour le programme Platon proviennent de quatre monastères et d'une *skite*, et font partie de ce patrimoine athonite. La majorité n'a pas encore fait l'objet de publications, les rares données citées sur ces icônes sont extraites du site Internet créé à la suite de l'exposition de 1997 sur "les Trésors de l'Athos" [6].

Les monastères



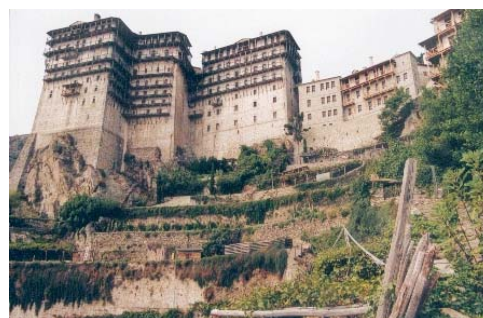


Simon Petra

Le monastère de Simon Petra est le plus impressionnant des vingt monastères athonites ; construit sur un rocher, il domine la mer Egée de son allure de forteresse tout droit sortie du Moyen Âge.

Il a été fondé par saint Simon qui vivait en ermite sur l'Athos au milieu du XIII^e siècle et c'est à la suite d'une de ses visions que Simon Petra a été dédié à la Nativité du Christ.

Les premiers bâtiments auraient été construits grâce à des donations serbes en 1362 (une copie fidèle d'une chrysobulle de 1368 atteste la construction du monastère dédié à saint Simon dans les années 1360). Après deux siècles de prospérité, une série de désastres s'abattit sur le monastère : des incendies détruisirent les édifices, les trésors et les archives en 1581 et en 1626, mais le plus terrible survint en 1891, seules les reliques sacrées purent être sauvées *in extremis*.



Il a été reconstruit grâce aux aides russes et les moines ont réintégré leur cellule.



Xenophontos

Selon la tradition, ce monastère dédié à saint Georges aurait été fondé au X^e siècle. Il est mentionné pour la première fois au XI^e siècle dans les références anciennes. Son histoire se confond avec celle de tous les monastères athonites : incendies, reconstructions, attaques répétées de pirates, rénovations... Au début du XIX^e siècle (1817) une large partie du monastère fut ravagée par un feu qui détruisit aussi les archives du monastère.

Son *katholikon* à la taille impressionnante, a été construit entre 1809 et 1819 grâce à des donations. Par une galerie on accède au réfectoire où des peintures murales du XVI^e siècle ont été conservées.



Xeropotamou

Le monastère domine les eaux calmes du golfe de Singitique à l'ouest de la presqu'île, sur la route menant du port de Daphne à la capitale. Cet important monastère dédié aux "Quarante saints" a été fondé à la fin du X^e siècle (sources écrites anciennes).

Comme tous les monastères, Xeropotamou possède de nombreux trésors : un *katholicon* restauré au XVIII^e siècle et décoré de peintures datées de 1783, un *phiale* de marbre rouge comportant un relief représentant le monastère, une librairie riche de 409 manuscrits dont 20 sont sur parchemins.

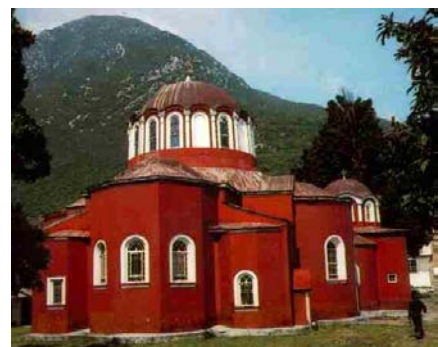


Meghisti Lavra

Meghisti Lavra a été le premier grand monastère cénobitique à être fondé sur la Sainte Montagne par saint Athanase. Situé à l'extrême pointe de la péninsule, d'où son inaccessibilité, sa construction commença en 962 ou 963 grâce aux donations de l'empereur Nicéphore Phokas et son successeur.

Etant le plus ancien des monastères, et aussi le plus grand, il servit de prototype pour les autres, en terme d'organisation de la vie monastique mais aussi en terme d'architecture ; son *katholicon* a servi de modèle à tous les *katholika* de l'Athos.

Plus de mille ans après, malgré les diverses interventions de restauration et la construction de nouveaux bâtiments, le monastère fascine encore les rares visiteurs.





Meghisti Lavra possède comme tous les autres monastères un véritable trésor : une *phiale* (fontaine protégée d'eau bénite) dont la coupole est souvent couverte de peintures, une bibliothèque contenant plus de 2500 manuscrits, des peintures murales comme celles du réfectoire attribuées aux peintres crétois et, des icônes d'une grande beauté dont cinq servirent de support à notre étude.

Les icônes

Ref.	Sujet / datation	dimensions (cm)	prélèvement	observations du restaurateur publication
------	------------------	-----------------	-------------	--

Monastère Simon Petra ΣΙΜΩΝΟΣ ΠΙΕΤΡΑΣ

RS01	Panaghio / XVIII-XIX° (saints du calendrier)	158x139x4	acétone + éthanol 1:1	verniss naturel Trésors du mont Athos - p. 200
RS02	Nativité de la Vierge Marie / XVII-XVIII°	69x51,1x4,5	acétone + éthanol 1:1	+ RS06, verniss naturel
RS03	Panaghiario 1 / XVII-XVIII° (ustensile de messe)	$\theta = 9,5$	mécanique	sculpté sur bois, verniss naturel
RS04	Panaghiario 3 / XVII-XVIII° (ustensile de messe)	$\theta = 10$	acétone + éthanol 1:1	verniss naturel
RS05	Panaghiario 2 / XVII-XVIII° (ustensile de messe)	$\theta \approx 10$	acétone + éthanol 1:1	verniss naturel
RS06	Nativité de la Vierge Marie / XVII-XVIII°	69x51,1x4,5	mécanique	+ RS02, verniss naturel
RS07	saint Antoine XVII-XVIII°		acétone + éthanol 1:1	verniss naturel
RS08	Saint Christophe XVII-XVIII°		acétone + éthanol 1:1	verniss naturel
RS09	saint Jean XVII-XVIII°		acétone + éthanol 1:1	verniss naturel
RS10	Déisis XVI-XVII°		acétone + éthanol 1:1	verniss naturel
RS11	les Quarante saints XVII-XVIII°		acétone + éthanol 1:1	verniss naturel

Monastère Nea Skiti

NEA ΣΚΗΤΗ

RS18	<i>première assemblée œcuménique / 1768</i>	34,5x26,5x2,5	acétone + éthanol 1:1	verniss naturel ; l'icône fut "nettoyée" antérieurement ; perte des couleurs et fendillement Trésors du mont Athos - p. 190
RS19	<i>saints Antoine, Eftymios et Savvas / 1766</i>	29,5x21,5x2	acétone + éthanol 1:1	surimpression des images Trésors du mont Athos - p. 188
RS20	<i>saints Etienne et Paul le Xiro potaminos / XVIII°</i>	66x48x4,5	acétone + éthanol 1:1	verniss naturel ; fendillement Trésors du mont Athos - p. 185
RS21	<i>tous les saints</i>	52x32,5x2,5		verniss dur, gras (?) ; écaillage du verniss, craquelures, fendillement Trésors du mont Athos - p. 188

Ref.	Sujet / datation	dimensions (cm)	prélèvement	observations du restaurateur publication
------	------------------	-----------------	-------------	--

Monastère Meghisti Lavra

ΜΕΓΙΣΤΗΣ ΛΑΥΡΑΣ

RS12	<i>saint Georges XVI-XVII°</i>	87x62x4	acétone + éthanol 1:1	+ RS16 ; gesso gonflé ; verniss noir brûlé, fendillement
RS13	<i>Panaghiario 4 / XVII° (ustensile de messe)</i>	θ = 10x2,5	acétone + éthanol 1:1	gesso
RS14	<i>Christ Pantocrator / XVII°</i>	87x61x4	Mécanique	+ RS15 ; gesso gonflé ; verniss noir brûlé, fendillement
RS15	<i>Christ Pantocrator / XVII°</i>	87x61x4	Mécanique	+ RS14 ; gesso gonflé ; verniss noir brûlé, fendillement
RS16	<i>saint Georges XVI-XVII°</i>	87x62x4	Mécanique	+ RS12 ; gesso gonflé ; verniss noir brûlé, fendillement
RS17	<i>Apostolique / XVII°</i>		Mécanique	Temple de la chapelle saint Georges

Ref.	Sujet / datation	dimensions (cm)	prélèvement	observations du restaurateur publication
------	------------------	-----------------	-------------	--

Monastère Xenophontos

ΞΕΝΟΦΩΝΤΟΣ

RS22	<i>Les trois Hiérarques</i> XVII ^e	61x43x4	acétone + éthanol 1:1	verniss naturel
RS23	<i>Vierge de la Miséricorde</i> XVIII ^e	54,5x32x4		verniss naturel
RS24	<i>Pantocrator</i> XVII ^e	41x35,5x4	acétone + éthanol 1:1	l'icône fut nettoyée antérieurement ; nouveau verniss
RS25	<i>apôtre</i>	21,5x30,5x3,5	acétone + éthanol 1:1	verniss naturel

Monastère Xeropotamou

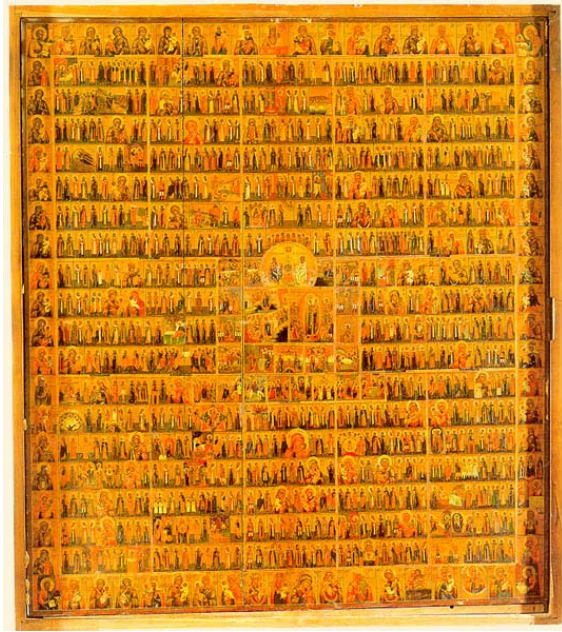
ΞΗΡΟΠΟΤΑΜΟΥ

RS26	<i>saint Jean Prodôme</i>	54,5x43x4		Ecaillage du verniss, craquelures, fendillements Trésors du mont Athos - p. 186
------	---------------------------	-----------	--	--

RS1

This exceptionally large Russian menologion with its profusion of figures contains the twelve months in one composition, and also a central group covering the Dodekaorton and other scenes, the four Evangelists and seventy different types of the Virgin. Tradition has it that this icon was presented by the Tsar Nicholas II to monks from Simonopetra who had travelled to Russia for 'Alms-begging'.

The Evangelists are portrayed at the four corners of the icon, and the half-length types of the Virgin create a continuous border running round the central theme, the menologion. The months run from January to December, starting from the top left corner. The first five months of the year cover the upper part of the icon, and the last five months the lower part, while a narrower band in the middle contains June and July, and twenty-three scenes from the Dodekaorton set between them.



**Menologion icon (*Panagion*), 19th c.
Wood, egg tempera, 158 x 139 cm**

Russian monthly menologia in the form of portable icons made their appearance on Mount Athos in the seventeenth century. A full set of the twelve months is preserved at the Monastery of Vatopedi and five individual months at the Monastery of St Paul. Their distinctive features are the arrangement in bands, which was also a feature of Byzantine menologia, and the menologion scenes between the full-length saints.

Due to the great number of figures the work has something of the character of a miniature, and it is clear that at least two painters have worked on it and all the subjects are distinct, complete, and fully detailed.

RS2 et RS6



Nativité de la Vierge, XVII^e-XVIII^e siècle (69x51,5x4,5 cm)

RS3



recto

verso

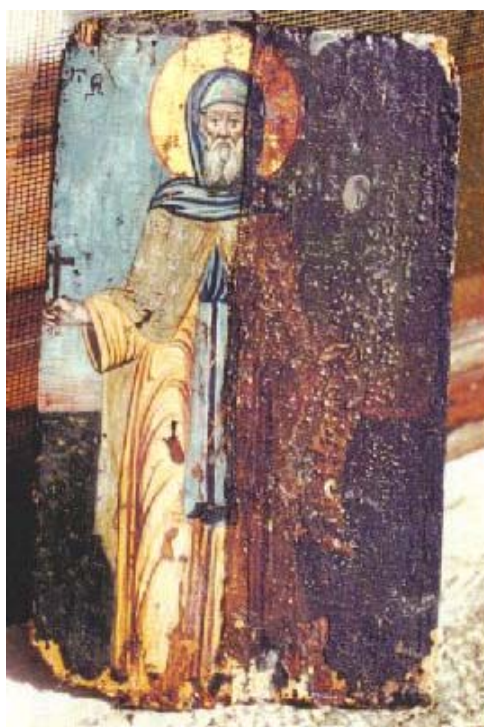
Panaghiario (*ustensiles de messe*), XVII^e-XVIII^e

RS4



Panaghiario (*ustensiles de messe après restauration*)

RS7



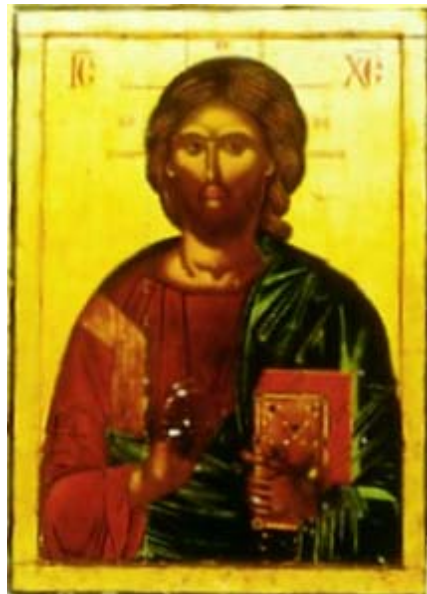
Saint Antoine, XVII^e-XVIII^e siècle

RS12 et RS16



Saint Georges, XVI° - XVII° siècle (87x62x4 cm)

RS14 et RS15



Christ Pantocrator, XVII° siècle (87x61x4 cm)

RS17



Les apôtres, XVII° siècle

RS18

The subject of this icon is identical to that of icon no. 2.106 in the Protaton. It is an iconographic type that renders in a specific way the Church Fathers of the First Ecumenical Council and the Emperor Constantine the Great, and appears to have been developed on Mount Athos from the sixteenth century onwards. Although this icon carries no date, its style and technique suggest that it is roughly contemporary with the identical work in the Protaton, that is from the second half of the eighteenth century. Despite small differences in the treatment of the subject (e.g. the number of figures) the iconographic type remained unaltered throughout the post-Byzantine period, from the sixteenth century to the end of the eighteenth.



The First Ecumenical Council, 1768
Wood, egg tempera, 34.6 x 26.5 cm

RS19



Sts Anthony, Euthymios and Sabbas, 1766
Wood, egg tempera, 29.3 x 21.5 cm

The three saints are portrayed in full-length frontal poses, wearing monastic garb. Anthony also wears his hood, while the other two are bare-headed. Their haloes are outlined with dotted ornamentation. Each holds an open scroll in his left hand; with his right hand, Euthymios makes a gesture of blessing, Sabbas holds a cross, and Anthony rests his on a staff. Anthony's scroll has probably been rewritten, and bears the inscription: 'I do not fear God, but I love him.' The inscriptions on the other two scrolls are half obliterated and illegible.

The saints' names are written in white on the upper section of the frame, followed by the epithet of each one in red lettering on the gold ground: 'St Anthony the Great', 'St Euthymios the Great', 'St Sabbas the Blessed'. The year 1766 is inscribed in the lower part of the composition.

The icon was probably painted in an Athonite workshop which followed the tradition of Cretan painting in the eighteenth century, a period when art had acquired something of the nature of a handicraft.



Sts Stephen and Paul of Xeropotamou,
ca. mid-18th c
Wood, egg tempera, 66 x 48 cm

The two saints in full-length and frontal stand against a gold field, their feet resting on a dark blue ground. In the upper part of the icon, Christ in bust in the semicircle of heaven blesses them with both hands. St Stephen, the first Christian martyr, is on the left, wearing a deacon's vestments and holding a censer in one hand and a Gospel in the other. St Paul on the right is beardless, in accordance with the tradition, and wears a monastic habit, holding a cross in one hand and a closed scroll in the other. Their haloes, like the frame of the icon, are filled in with dotted ornamentation, a typical feature of Athonite technique. The saints' names are inscribed in red lettering: 'St Stephen' and 'St Paul of Xeropotamou'. The icon was painted in an Athonite workshop in the eighteenth century and adheres closely to the tradition, although the facial features of the two figures have become stereotyped, dry, and stylised.

The icon depicts the Communion of Saints, a theme that forms part of the Last Judgement and had already been established by the fifteenth century. The upper part of the icon is occupied by Christ in a circular glory in the centre, together with the choirs of the just. The Preparation of the Throne lies above the glory, with the prophets David and Solomon kneeling with the open scrolls. Below is paradise, shown as an idyllic landscape with trees and flowers, and the Ancestors of Christ Abraham, Isaac and Jacob seated on thrones. Between them the thief, clothed only in a loincloth, holds the cross.

The subject is common in Athonite icons, particularly of the minor foundations, such as sketae and cells, where the All Saints icon is usually included on the iconostasis with the icons of Christ, the Virgin, and St John the Baptist. Similar works have been located in the Monasteries of St Paul, Koutlounousiou, Karakalou and Stavronikita.



All Saints, 1770
Wood, egg tempera, 52 x 32 cm

RS22



Les trois Hiérarques, XVII^e siècle (61x43x4)

RS23



Vierge de la Miséricorde, XVIII^e (54,5x32x4)

RS24



Pantocrator, XVII^e siècle (41x35,5x4)

RS25



Apôtre, XVIII^e siècle (21,5x30,5x3,5)



St John the Baptist, 1747
Wood, egg tempera, 54.5 x 32.5 cm

The Baptist is portrayed from the waist up with wings, according to an iconographical type established by the Cretan painters of the fifteenth century. He wears an orange-red sheepskin and an olive-green himation with gold highlights, gives a blessing with his right hand, and holds in his left a basin containing his own severed head. The modelling of the face is painterly and soft, with wrinkles that are more decorative than realistic.

On the olive-green ground is an inscription with his name - 'St John the Forerunner' - and below his right arm the date 1747.

This robust figure with its obvious allusions to earlier models nonetheless moves away from the Byzantine approach to painting and reveals the characteristics that would be continued by the painters of the nineteenth century.

Annexe 4
**RS16 : rapports d'étude de ce
vernis**

Rapport du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, Champs-sur-Marne

SERIE : C9901

Analyse :

La matière organique, après une hydrolyse acide, a été dérivée avec du chloroformiate d'éthyle. Les dérivés éthyliques et les molécules non dérivées mais naturellement volatiles ont été chromatographiés en GC et détectés/identifiés par la SM.

Résultats :

Icône byzantine. La majorité des pics a pu être reconnue. Il existe néanmoins quelques composés non identifiés.

- Une série d'acides aminés : alanine (Ala), glycine (Gly), valine (Val), isoleucine (Ile), leucine (Leu), proline (Pro), acide aspartique (Asp), hydroxyproline (Hpr), acide glutamique (Glu), phenylalanine (Phe) et lysine (Lys)
- Une série de diacides : adypique (Ady), Pim, Sub, Aze, Séb
- Une série d'acides gras saturés : Myr, Pal, Mar, Ste, arachidonique (Ara), Beh, Lig
- Une série de stéroïdes (frag. car. $M^{\bullet+}=368$)
- acide butyrique (But)
- acide levulinique (Lev)

Ce prélèvement est constitué de différentes matières premières :

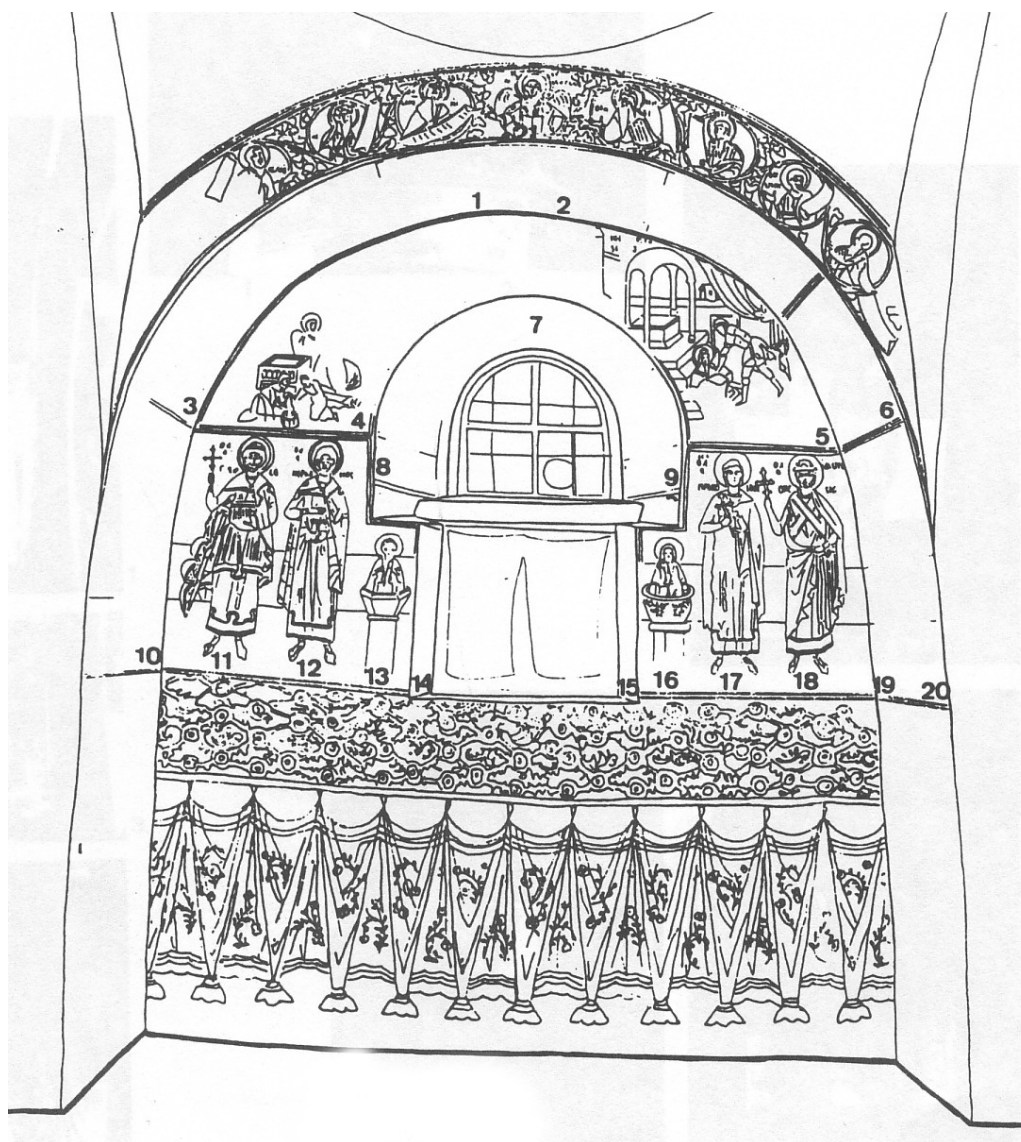
- œuf (acides aminés, acides gras saturés, stéroïdes – ceux-ci caractéristiques du jaune d'œuf)
- colle collagène ou fibre animale (acides aminés, surtout le marqueur Hpr, peut-être aussi les traces des acides gras saturés)
- probablement un peu d'huile siccative (diacides, acides gras saturés)
- sucres – cellulose ? (acide levulinique) – peut provenir des fibres visibles dans l'échantillon ou du support
- micro-organismes ? (l'acide butyrique peut en être le témoin, mais peut-être sa présence a une autre explication...)

Annexe 5

localisation d'écailles picturales

localisation des prélèvements effectués dans la chapelle de Denys de Fournas

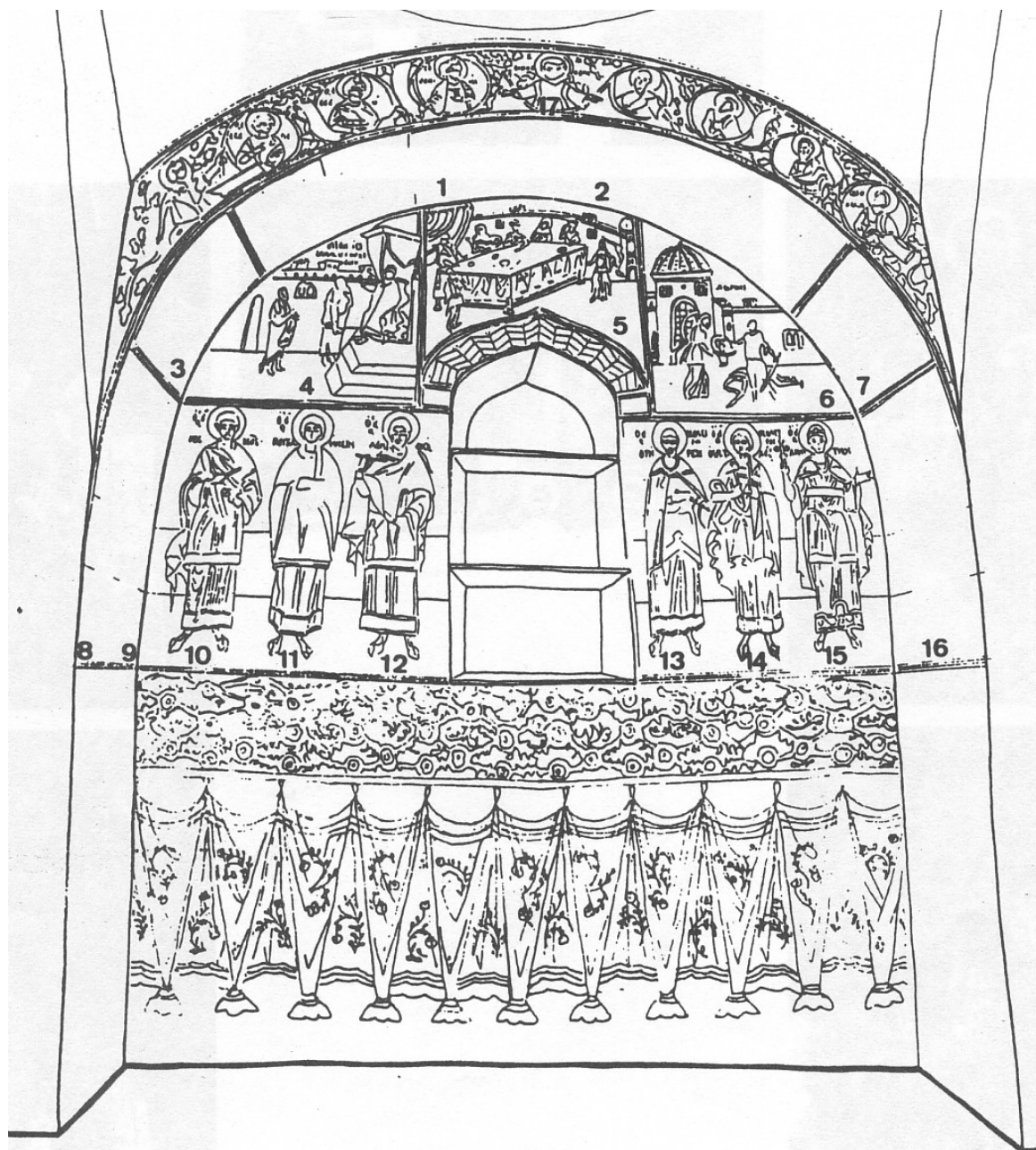
Paroi sud



4 et 5 scènes de la vie de saint Jean-Baptiste
 11 saint
 12 Mercure martyr

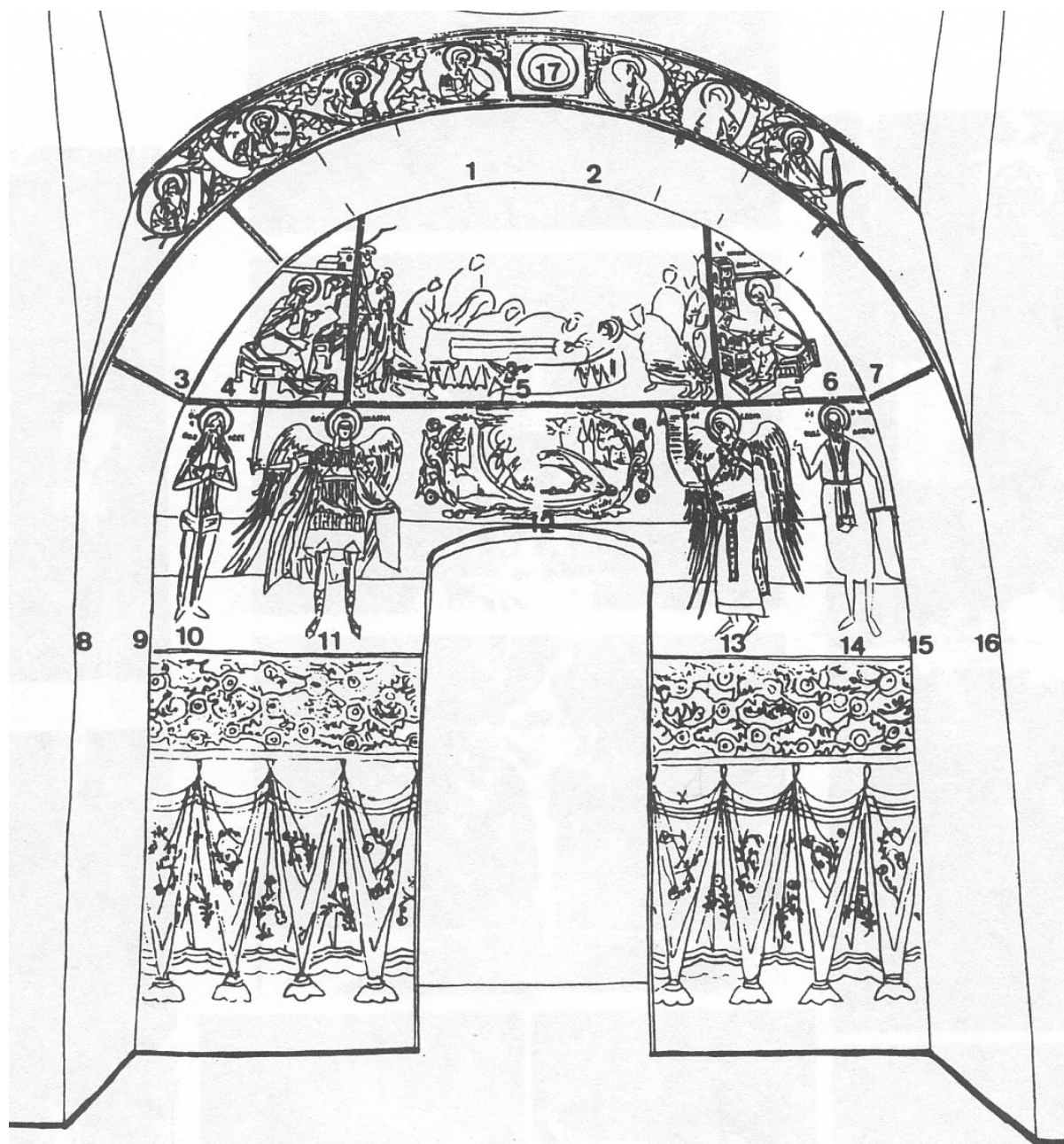
- 13 Stylite
- 16 saint Syméon le Stylite
- 17 Procopius martyr
- 18 Jacob

Paroi nord



- 4 5 6 scènes de la vie de saint Jean-Baptiste
- 10 Cosmes martyr
- 11 Pateleimon martyr
- 12 Damien martyr
- 13 Théodore Teron martyr
- 14 Theodore Stratelates martyr
- 15 Dimitri

Paroi ouest



- 4 saint Jean Damascène
- 5 Dormition de la Vierge
- 6 saint Cosmes
- 10 Onuphreus
- 11 archange Michel
- 12 enfant endormi (fig.)
- 13 archange Gabriel
- 14 saint Paul en Latros

Résumé

En 1997, une exposition unique baptisée “Trésors du mont Athos” fut organisée à Thessalonique (nord-est de la Grèce). Parmi ces trésors figuraient des icônes qui nécessitèrent un allègement de leur vernis afin d’être montrées.

Suite aux travaux des restaurateurs, un programme européen Platon a été présenté par l’Université d’Athènes en partenariat avec la Faculté des Sciences d’Avignon pour participer à l’étude scientifique des vernis post-byzantins. Ce projet ambitieux donna lieu à une recherche doctorale dont l’objectif était la redécouverte des secrets de fabrication de vernis des moines athonites. Deux techniques d’analyse ont été mises en œuvre (recherche d’un protocole d’étude) : la spectroscopie IR et la chromatographie liquide couplée à deux détecteurs (UV et fluorimétrie). Cette thématique a été l’occasion d’approfondir nos connaissances sur les résines naturelles (composant majeur des vernis) et de mettre en évidence des marqueurs résineux comme les acides abiétique $C_{20}H_{30}O_2$ et 7-oxodéhydroabiétique $C_{20}H_{26}O_3$ (élaboration d’un *corpus* analytique). Les 26 prélèvements de vernis ont ainsi pu être identifiés.

Au cours de l’avancée des travaux le sujet a évolué et pris de l’ampleur jusqu’à pénétrer dans les couches colorées de peintures murales athonites et d’icônes conservées au Patriarcat Orthodoxe d’Istanbul (2 peintures murales 4 icônes inédites). La déformulation des couches picturales a été menée par MEB/EDS, ce qui nous a permis d’enrichir nos connaissances sur les recettes anciennes. La réflexion s’est ensuite portée sur les rapports existant entre les peintures murales et celles de chevalet, et sur la constance de la palette de couleurs des artistes-moines.

Nous pensons que notre travail scientifique peut participer au maintien, à la conservation et à la mise en valeur de notre Patrimoine. Il aide à la mise au jour de processus techniques et de recettes oubliées ou tenues secrètes, et c’est une source complémentaire d’informations pour les conservateurs-restaurateurs.

Mots - clefs

Athos, icônes, peintures murales, vernis, résine naturelle, enduit, pigment, liant, vieillissement artificiel, IRTF, CLHP, fluorimétrie, MEB, EDS.

Abstract

In 1997, a unique exhibition baptized “Treasures of mount Athos” was organised in Thessalonica (north-east of Greece). Among these treasures are icons that required a lightening of their varnish in order to be exhibited.

After the work of restorers, an European program Platon was presented by the University of Athens with the Science Faculty of Avignon for the scientific study of post-Byzantine varnishes. This ambitious project give rise to a doctoral research which the end was the rediscovery of secrets of varnish making. Two techniques of analyse were used (research of a protocol of study) : the IR spectroscopy and the liquid chromatography with two detectors (UV and fluorimetry). This topic was the opportunity to study our knowledge thoroughly on the natural resins (greater component of varnish) and to show off resinous markers like abietic $C_{20}H_{30}O_2$ and 7-oxodehydroabietic $C_{20}H_{26}O_3$ acids (elaboration of an analytic *corpus*). The 26 samplings of varnish would be also identified.

During the advance of works the subject is developed so far as to penetrate into the coloured layers of athonites mural paintings and icons preserved in Orthodox Patriarcat of Istanbul (2 mural paintings and 4 unpublished icons). The deformulation of pictorial layers was carried out by SEM/EDS, which is allowed us to enrich our knowledge of hold receipts. The consideration is turned then to the relations between easel’s paintings and mural ones, and is turned to the constancy of the colours of artists-monks.

We think that our scientific work can participate in keeping, in the conservation and in the show our Heritage to advantage. Our work contribute to the rediscovery of technical process and forgotten or kept dark written formula, and it’s a fuller source of information for curators of a museum and restorers.

Keywords

Athos, icons, mural paintings, varnish, natural resin, coating, pigment, binder, artificial ageing, FTIR, HPLC, fluorimetry, SEM, EDS.