CEA – Centre de Grenoble
17 avenue des Martyrs
38054 Grenoble Cedex 9

Tél. : 33 - (0)4 38 78 35 52
nucleart@cea.fr - www.arc-nucleart.fr

Rapport de post-doctorat, rapport ARC-Nucléart 2021-102

Novembre 2019-Juin 2021

Procédés techniques et mécanismes de dégradation des « brocarts appliqués » présents sur des statues polychromes savoyardes de la fin du Moyen-Âge

Ariane Pinto

Avec le soutien de :

Remerciements

Ce contrat post-doctoral a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme Investissements d'Avenir portant la référence ANR-15-IDEX-02 et d'un cofinancement par la Fondation de la Maison de la Chimie. Ce travail n'aurait pu voir le jour sans Pauline MARTINETTO, Laurence RIVIÈRE et Émilie CHALMIN, les co-porteuses du projet CDP PATRIMALP.

Je tiens à remercier, en premier lieu, les membres du laboratoire ARC-Nucléart pour leur accueil, Karine FROMENT pour son accompagnement et son écoute bienveillante tout au long du projet, Frédéric FABRE et Florence LELONG pour les échanges quotidiens qui sont au cœur de ce travail et Sophie CHAMPDAVOINE pour son engagement autour du projet du *Saint Jean-Baptiste.* Sans oublier évidemment Guénaëlle CREAC'H pour son soutien administratif sans faille durant ce contrat.

J'ai eu également l'opportunité d'être accueillie à l'Institut Néel où j'ai pu bénéficier des conseils précieux de Pierre Bordet, et du soutien scientifique et instrumental de Nils BLANC, Valérie REITA et Sébastien PAIRIS.

Mes remerciements vont également à Arnaud GUIOT (CEA) pour sa disponibilité et sa réactivité sans faille tout au long des vieillissements des répliques, ainsi qu'à Jean-François MOTTE (Institut Néel), Eric Gautier et Pierre-Henri Jouneau (CEA, MINATEC) pour les préparations par FIB des échantillons synchrotron sans qui ces mesures n'auraient pu voir le jour.

Table des matières

Remerciements 2
1. Introduction 6
1.1 Définition du « brocart appliqué » 6
1.2 État de l'art 11
1.3 Problématiques du post-doctorat 14
2. Analyse technique des « brocarts appliqués » savoyards 15
2.1 Corpus et approches analytiques 15
2.2 *Saint Jean l'Évangéliste*, Oulx 17
2.3 *Saint évêque Claude*, Rossillon 20
2.4 *Saint Jean-Baptiste,* Aime 23
2.5 *Saint Crépin*, Chambéry 24
2.6 *Vierge à l'Enfant,* Myans 27
2.7 *Vierge parturiente*, Bourget-du-Lac 30
2.8 *Vierge de Pitié*, château de Montrottier 33
157+ 33
158+ 36
159+ 38
160+ 41
161+ 43
2.9 Approche matérielle des pratiques artisanales 45
2.9.1 Couches préparatoires 45
2.9.2 Couches adhésives 45
2.9.3 Matière de remplissage des « brocarts appliqués » 46
2.9.4 Feuille d'étain 51
2.9.5 Encollage de la dorure 51
2.9.6 Or et métal doré 51
2.9.7 Glacis et rehauts colorés 56
2.9.8 Un exemple d'homogénéité des pratiques : la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier 56
2.9.9 Les artisans à l'origine des « brocarts appliqués » 57
3. Dégradation des feuilles métalliques 59
3.1 Problématique et état de l'art 59
3.2 Identification et localisation des produits de dégradation 60
3.2.1 Produits de dégradation de l'étain 60

3.2.2 Produits de dégradation de l'or parti 62
3.3 Interaction des produits de dégradation entre couches voisines 64
4. Impact du vieillissement des adhésifs sur les « brocarts appliqués » 66
4.1 Présentation du sujet et de la problématique de conservation-restauration 66
4.2 Conception et fabrication des répliques 66
4.2.1 Réplique de la matière de remplissage : huile saponifiée 66
4.2.3 Réplique de la feuille d'étain : oxydes d'étain 68
4.2.4 Réplique de l'or parti : feuilles d'argent 68
4.3 Choix des adhésifs 68
4.4 Mise en œuvre des adhésifs sur les répliques et premières observations 70
4.4.1 Mise en œuvre des adhésifs 70
4.4.2 Lames de verre avec huile saponifiée 70
4.4.3 Pastilles d'oxydes d'étain 71
4.4.4 Lames de verre avec feuille d'argent 72
4.5 Protocole de vieillissement 74
4.6 Caractérisation après vieillissement 75
4.6.1 Lames de verre avec huile saponifiée 75
4.6.2 Pastilles d'oxydes d'étain 81
4.6.3 Lames de verre avec feuilles d'argent 82
4.6.4 Synthèse des vieillissements et choix des adhésifs 84
4.7 Identification des facteurs impliqués dans la dégradation 85
4.7.1 Huile saponifiée et Paraloid® B67 et B72 85
4.7.2 Feuille d'argent et Lascaux® 88
4.8 Conclusions de l'étude 88
5. Productions scientifiques 90
5.1 Publications scientifiques 90
5.2 Communications orales 90
5.3 Communications par poster 90
5.4 Projets de recherche 90
Annexe 1 : spectres IRFT 92
/1+ 92
/3+ 96
37+ 102
50+ 103

72+ 108
86+ 109
157+ 116
158+ 120
159+ 127
160+ 131
161+ 134
Répliques vieillies 138
Annexe 2 : spectres Raman 140
/1+ 140
/3+ 142
50+ 144
72+ 149
86+ 152
158+ 154
159+ 157
160+ 158
161+ 160
Annexe 3 : MEB-EDX 162
/1+ 162
/3+ 172
72+ 174
157+ 178
158+ 180
159+ 181
160+ 185
161+ 187

1. Introduction

1.1 Définition du « brocart appliqué »

Le « brocart appliqué » est une technique décorative en relief à base de feuille d'étain moulée et rapportée. La technique des reliefs rapportés en étain (*cast relief*) existe depuis le XIII[e] siècle[1], mais selon Jilleen Nadolny, la différence entre les reliefs en étain imitant le métal et les « brocarts appliqués » repose sur un changement stylistique : on passe d'un désir d'imiter le travail du métal à celui d'imiter le textile[2]. On voit apparaître les premiers exemples de « brocarts appliqués » en Europe du Nord, entre la fin du XIV[e] et le début du XV[e] siècle, autour de Hambourg, Berlin, Cologne[3], Bruxelles et les Pays-Bas[4]. On observe également des exemples précoces en France sur plusieurs sculptures de la fin du XIV[e] et du début du XV[e] siècle[5]. Puis la technique se diffuse et prend de l'ampleur dans le reste de l'Europe et atteint son apogée entre 1430 et 1530 en France, en Suisse, en Autriche, en Bohème, en Lombardie (Italie), dans le nord de l'Espagne, au Portugal et de manière beaucoup plus parcellaire en Suède, en Angleterre et au Pays de Galles[6]. Cette technique décorative complexe ne dure pas plus d'un siècle et est rapidement supplantée par des techniques décoratives plus simples comme la gravure, le *pastiglia*, ou le *sgraffito*.

Les décors de « brocart appliqué » sont destinés à imiter, en volume, des étoffes de soie façonnées (velours, lampas, damas), comportant des motifs faits de fils d'or ou d'argent en trame liserée (fils qui courent sur l'ensemble de la largeur de la pièce tissée) ou brochée (qui ne courent que sur la largeur du motif tissé)[7]. Ces tissus sont décrits communément depuis le XIX[e] siècle sous le nom générique de « brocarts » et ce terme est employé depuis le milieu du XV[e] de manière peu spécifique pour désigner des soieries tissées de fils métalliques[8]. Au cours du Moyen Âge, le commerce des étoffes de luxe se développe en Europe. En provenance du Moyen Orient et de Chine, les précieux textiles transitent par les villes portuaires de Venise et d'Ancône qui organisent l'essentiel des échanges commerciaux. Dès le XIII[e] siècle, de grandes cités d'Italie du Nord se lancent à leur tour dans le façonnage de ces riches

---

[1] D. BRICKHOUSE, *Tin imitating textile: a study of the applied brocade technique using technical reconstruction, Thesis for the degree of Bachelor of Arts in Conservation*, Thèse de l'Université du Delaware, 2016.

[2] J. NADOLNY, "The technical and stylistic context of the relief backgrounds of the Thornham Parva Retable and the Cluny Frontal", in A. MASSING, Hamilton Kerr Institute (dirs.), *Painting and Practice: The Thornham Parva retable. Technique, Construction and Context of an English Medieval Painting*, Wittlesford, 2003, p. 180.

[3] *Ibid.,* p. 324.

[4] I. GEELEN, D. STEYAERT, *Imitation and Illusion.* Applied Brocade in the Art of the Low Countries in the Fifteenth and Sixteenth Centuries, Bruxelles, 2011 (Scientia Artis SCAR 6).

[5] A.-S. LE HÔ, S. MONTLOUIS, S. PAGÈS-CAMAGNA, N. PINGAUD, Y. VANDENBERGHE, « A l'origine des couleurs et éléments matériels d'œuvres peintes des XIV[e] et XIV[e] siècles. Un aperçu des "brocarts appliqués" et d'autres décors d'imitation et d'enrichissement des vêtements », in L. CIAVALDINI RIVIÈRE (dir.), *Imiter le textile en polychromie à la fin du Moyen Âge. Le cas du brocart appliqué*, CeROArt, 2021 (Revue électronique, Hors-série, http://journals.openedition.org/ceroart/7933).

[6] J. GONZALEZ LOPEZ, "Brocado aplicado: Fuentes escritas, materiales y técnicas de ejecución", in *Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 8 (2000), p. 67-77 ; J. NADOLNY, *The Techniques and Use of the Gilded Relief Decoration by Northern European Painters, c.* 1200-1500, Thèse de l'Université de Londres (Courtaud Institute of Art), 2000.

[7] W. WAILLIEZ, *Représentation des textiles dans la sculpture à la fin du Moyen Âge*, Université Louis Lumière, Lyon II, 2001-2002.

[8] Un exemple précoce d'usage du mot "broccare" en lien avec le tissage de la soie apparaît dans les statuts de la Guilde de la Soie de Lucques (1376). Par la suite, le terme "broccati di oro" apparaît comme une catégorie distincte des velours, damas et satins simples dans le *Trattato dell'arte della seta* publié à Florence en 1453. Dans le *Trattario dell arte* de Giovanni Paolo Lomazzo (1548), le terme "broccati" désigne toutes soieries incorporant des fils d'or ou d'argent. Cf. R. DUITS, *Gold Brocade and Renaissance Painting. A Study in Material Culture*, London, 2008, p. 32 note 57 ; I. GEELEN et D. STEYAERT 2011, *op. cit*.

étoffes et, grâce aux avancées techniques, cette « industrie » connait une évolution spectaculaire entre le XIII[e] et le XV[e] siècle. À partir de la seconde moitié du XIV[e] siècle, Venise, Florence et surtout Lucques sont les principales productrices de velours de soie tissés d'or[9]. Leur prix hors d'Italie est élevé du fait des taxes, frais divers et du transport[10] et limitait, de fait, les commanditaires potentiels. Florence Edler de Roover, dans son étude sur la manufacture de soie florentine de Andrea Banchi, montre que le marché pour les soies brochées d'or était essentiellement limité à l'Église et aux cours princières, en partie du fait de leur coût mais également des restrictions imposées par les lois somptuaires[11]. En parallèle du développement de l'industrie textile, les représentations des étoffes précieuses deviennent communes à partir de la fin du XIII[e] siècle en peinture et sculpture[12]. Des contrats passés entre les artistes et les commanditaires mentionnent parfois spécifiquement le type de vêtement dépeint[13]. Ainsi, le contrat signé entre l'artiste Saladin de Stoevere et Willem de Busoen en 1434 pour la commande d'un retable polychrome montre que le commanditaire était particulièrement intéressé par la représentation de riches matériaux comme des damas de soie, des fourrures ou des draps d'or[14]. En effet, malgré la dimension "historique" des scènes bibliques représentées, les figures de la fin du Moyen Âge sont le plus souvent revêtues d'habits et d'ornements luxueux, contemporains de la période de réalisation.

Deux sources textuelles contemporaines décrivent la fabrication des « brocarts appliqués ». Le premier est le *Libro dell'arte*, rédigé par Cennino Cennini, un peintre et écrivain toscan, entre 1390 et 1437[15]. Parmi un nombre important de techniques picturales, il aborde la réalisation de relief à l'étain pour les panneaux muraux dans son chapitre CXXVIII « Comment d'une empreinte de pierre on tire des reliefs qui sont bons sur mur et sur panneau ». Plusieurs autres chapitres abordent la question de l'étain doré, comme le chapitre XCIX « Comment se fait l'étain doré et comment, avec cette dorure, on met l'or fin ». Il explique également comment cet étain doré peut imiter le tissu avec son chapitre CXLIII : « Comment on fait une riche draperie d'or, ou d'argent, ou de bleu outremer, et comment on la fait avec de l'étain doré sur mur », même si dans ces deux derniers cas il n'est pas indiqué si l'étain doré a été travaillé dans un moule pour obtenir un relief. La seconde source textuelle majeure est le *Liber illuministrarum*, aussi appelé *Manuscrit de Tegernsee*. Conservé à la Bayerische Staatsbibliothek de Munich (Cgm 821), il a été compilé par des moines du monastère Saint-Quirin de Tegernsee (Bavière, Allemagne) à la fin du XV[e] siècle, avec une contribution tardive de 1512. Ce manuscrit comprend un nombre important de recettes concernant l'enluminure et la peinture des manuscrits et il aborde, entre autres, la fabrication de relief à l'étain doré, identifiables à des « brocarts appliqués »[16]. Selon les recettes du *Liber illuministrarum*, ils étaient utilisés pour orner la peinture sur panneau, la peinture sur toile, la sculpture sur bois, les murs et le fer[17].

La chaîne opératoire de ce type de décor est complexe mais peut être résumée de la manière suivante :

---

[9] L. MONNAS, *Merchants, Princes and Painters: Silk Fabrics in Italian and Northern Paintings, 1300–1550,* New Haven, 2008, p. 97.

[10] R. DUITS, "Figured Riches: The Value of Gold Brocades in Fifteenth-Century Florentine Painting," *Journal of the Warburg and Courtauld Institutes,* 62 (1999), p. 60-92.

[11] F. EDLER DE ROOVER, "Andrea Banchi, Florentine Silk Manufacturer and Merchant in the Fifteenth Century", *Studies in medieval and Renaissance History*, 3 (1966), p. 223-285.

[12] P. BETTS, G. GATES, "Dressed in Tin: Analysis of the Textiles in the *Abduction of Helen* Series"*, The Journal of the Walters Art Museum,* 74 (2019), en ligne : https://journal.thewalters.org/volume/74/essay/pressbrokat/

[13] R. DUITS 2008, *op. cit.,* p. 5.

[14] E. VANDAMME, *De polychromie van gothische houtsculptuur in de Zuidelijke Nederlanden. Materialen en technieken*, Brussels, 1982, p. 199-200.

[15] Référence utilisée : Chevalier G. TAMBRONI (éd.), V. Mottez (trad.), *Traité de la Peinture de Cennino Cennini*, Paris-Lille, 1863.

[16] A. BARTL, C. KREKEL, M. LAUTENSCHLAGER, D. OLTROGGE, *Der 'Liber illuministrarum' aus Kloster Tegernsee*, Stuttgart, 2005, p. 531-533.

[17] *Ibid*, p. 532.

- Graver un motif dans un moule en réalisant de fines stries parallèles afin de créer l'illusion de fils d'or brillants. Cennini mentionne l'usage de moule en pierre pour ces reliefs à l'étain bien qu'on ne sache pas si ces derniers étaient striés. Le *Liber illuministrarum* n'indique pas de matériau constitutif pour le moule mais des exemplaires en laiton étaient vendus dans la région bavaroise au moment de la rédaction du traité[18].
- Presser une feuille d'étain dans le moule incisé. Couvrir la feuille d'un linge humide et la battre avec un maillet ou un bâton afin de faire qu'elle épouse les détails du moule.
- Appliquer sur la feuille d'étain moulée une matière de remplissage destinée à remplir les trous, renforcer et maintenir le motif en relief afin qu'il garde sa forme lors du démoulage et de l'application. Selon les textes, cette matière de remplissage devrait être « maigre » et composée soit de plâtre broyé avec de la colle (Cennini) soit de craie mélangée avec de la poix et de l'eau de colle (*Liber illuministrarum*). Dans les faits cette matière de remplissage est plus souvent de nature grasse (huile mêlée à des pigments siccatifs à base de plomb)[19] ou cireuse[20]. Le surplus de matière est retiré à l'aide d'un couteau afin d'obtenir une surface bien plate. Dans certains cas, la charge est renforcée par une seconde couche séparée[21].
- Démouler la feuille d'étain et la fixer sur la surface à décorer directement sur la couche préparatoire, sur une première couche colorée (dans le cas des « brocarts appliqués » parsemés) ou sur une fine couche adhésive souvent difficile à identifier.
- Appliquer la couche d'encollage de la dorure sur la feuille d'étain
- Dorer la feuille d'étain. Si elle n'est pas dorée la feuille d'étain peut également être recouverte d'un glacis jaune destiné à imiter l'or. L'ordonnance de 1470 de la guilde de Saint Luc d'Anvers et celle de 1480 à Tournai précisaient que toute feuille d'étain devait être dorée à l'or fin[22]. Cependant, on retrouve dès le XII^{e} siècle des techniques pour contrefaire l'étain doré. Le moine Théophile, dans son *Diversarum artium schedula,* cite une recette pour « colorier les feuilles d'étain en sorte qu'elles paraissent dorées et qu'on puisse s'en servir quand on n'a pas d'or » (chapitre XXVI). Cette dernière consiste à tremper les feuilles d'étain dans une macération d'écorce de bois jaune, de safran, de vin vieux ou de cervoise. Théophile mentionne également une recette de peinture dite *transparente*, destinée à recouvrir une feuille d'étain (chapitre XXIX), ainsi qu'un mélange d'œuf et de safran destiné à recouvrir l'étain dans les livres en cas d'absence d'or et d'argent (chapitre XXXII).
- Rehausser la feuille d'étain moulée et dorée en utilisant des glacis ou rehauts colorés souvent à base de de rouge vermillon, de bleu azurite et de vert d'acétate de cuivre sans doute pour

[18] A. BARTL *et al. 2005, op. cit*., p. 532, note 66.

[19] Voir par exemple : A. LE GAC ARINTO, *Le retable majeur de la Sé Velha de Coimbra et la polychromie dans le diocèse de Coimbra à l'époque baroque. Aspects techniques et esthétiques*, Thèse de l'Université Nouvelle de Lisbonne, 2009 ; A. RODRIGUEZ-LOPEZ, K. EREMIN, N. KHANDEKAR, J. STENGER, R. NEWMAN, F. BAZETA GOBANTES, M. ESCOHOTADO IBOR, "Characterization of calcium sulfate grounds and fillings of applied tin-relief brocades by Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy", *Journal of Raman Spectroscopy,* 41 (2010), p. 1517-1524 ; P. BETTS et G. GATES 2019*, op. cit. ;* I. GEELEN et D. STEYAERT 2011, *op. cit*. ; A. RODRIGUEZ-LOPEZ, N. KHANDEKAR, F. BAZETA GOBANTES, M. ESCOHOTADO IBOR, "The materials and making process of the relief painting technique of 'applied-brocade' in the Basque country", in K. SEYMOUR (ed.*), Polychrome Sculpture: Decorative Practice and Artistic Tradition*, Tomar, 2017, p. 96-101.

[20] Les reliefs à la cire ont été identifiés pour la première fois en 1963 dans M. S. FRINTA, "The Use of Wax for Appliqué Relief Brocade on Wooden Statuary", *Studies in Conservation,* 8 (1963), p. 139–149.

[21] M. BROEKMAN-BOKSTIJN, J. R. CAN ASPEREN DE BOER, E. VAN'T HUL-EHRNREICH, C. M. VERDUYN-GROEN, "The Scientific Examination of the Polychromed Sculpture in the Herlin Altarpiece", *Studies in Conservation,* 15 (1970), p. 370-400 ; A. RODRIGUEZ-LOPEZ *et al.* 2010, *op. cit*. ; M. BARRIO et I. BERASAIN SALVARREDI 2017, *op. cit.* ; I. GEELEN et D. STEYAERT 2011, *op. cit*.

[22] W. WAILLIEZ, « Les couleurs des feuilles et poudres métalliques jaunes », *in* Collectif, *Couleur et temps : la couleur en conservation et restauration*, Champs-sur-Marne, 2006, p. 89-96.

imiter l'indigo, les laques rouges et les teintures vertes des textiles et faire ressortir le motif doré.

Les sculptures du corpus savoyards présentent deux types de « brocarts appliqués » définis par la forme du motif découpé et son emplacement. Le premier type se qualifie de « juxtaposé », « couvrant » ou « continu ». Les feuilles d'étain démoulées, de forme carrée ou rectangulaire, sont appliquées sur la sculpture de manière à couvrir l'intégralité de la surface d'un vêtement (**Fig. 1a**). Le motif va ainsi être répété de manière régulière, horizontalement ou verticalement. Dans notre corpus d'étude, ce type de « brocart appliqué » est principalement présent sur des vêtements de type robe, tunique ou pourpoint[23] mais aussi sur le bonnet du *Saint Crépin de Chambéry*. Ces décors couvrants imitent des vêtements entièrement tissés de fils d'or afin de créer des motifs réguliers, à la manière des draps d'or ou de certains velours. Le terme « drap d'or » [24] apparaît dans les sources historiques, notamment dans les comptabilités de la cour de Savoie[25], et désigne, de manière générique, des étoffes de soie tissées de fils d'or. Ce type de tissu apparaît souvent dans les comptabilités sans précision du type de décor présent mais il est certain que ces étoffes étaient figurées ou tout du moins rayées[26]. L'évocation de ce type de textiles permet de mettre l'accent visuel sur un personnage au sein d'un groupe sculpté, d'autant plus si l'or n'est pas rehaussé de glacis ; l'œil sera alors nécessairement attiré par ce personnage[27]. Il permet également de souligner l'importance symbolique du personnage en l'associant aux tissus précieux les plus coûteux. En effet, la quantité de fils d'or influait sur le prix de la pièce. Le tissage en fils d'or de larges zones de tissu avait ainsi un impact considérable sur le prix par rapport à de petits motifs brochés ou tissés[28].

Le deuxième type de « brocart appliqué » est qualifié de « parsemé », « isolé » ou « local ». La feuille d'étain est découpée afin que le motif adopte une forme ronde ou polygonale et elle est placée de manière assez régulière sur une surface peinte de la sculpture (**Fig. 1b**). Ce type de « brocart appliqué » apparait principalement sur des capes[29] et plus rarement sur des tuniques[30]. La taille réduite de ces décors les rend plus facile à positionner et crée un contraste entre le « brocart appliqué » doré et les autres espaces unis de la polychromie de l'œuvre. Ce type de décor imite des motifs individuels brodés

[23] Robes de la *Vierge à l'Enfant* du Bourget-du-Lac, de la *Vierge de Calvaire* de Rossillon, de la *Vierge de Pitié* de Chamoux-sur-Gélon, de la *Sainte Marie Madeleine* du Musée du Monastère royal de Brou, de la sainte Marie Madeleine et du saint Jean de la *Vierge de Pitié* de Saint-Offenge, des personnages de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier, de la sainte femme de la *Mise au tombeau* de l'église Saint-Pierre de Lémenc, de la *Sainte Catherine d'Alexandrie* de Rossillon. Tunique du saint dans la *Vision de Saint Hubert* d'Annecy. Dalmatie du *Saint évêque Claude* de Rossillon. Pourpoint du *Saint Roch* de Barberaz.

[24] Aussi nommé dans les sources textuelles : « drapo de oro » « panno aureo » ou « panni auri ».

[25] N. GAUFFRE-FAYOLLE, « Nommer et décrire les soieries façonnées. Apports et limites d'une comptabilité princière. L'exemple de la cour de Savoie à la fin du Moyen Âge », in L. CIAVALDINI RIVIERE (dir.), *Imiter le textile en polychromie à la fin du Moyen Âge. Le cas du brocart appliqué*, CeROArt, 2021 (Revue électronique, Hors-série, https://doi.org/10.4000/ceroart.7802).

[26] *Ibid.*

[27] Voir un exemple de restitution du « brocart appliqué » juxtaposé de type « drap d'or » de la *Vierge de Pitié* de Saint-Offenge (**Fig. 1a**) dans : F. BOUQUET, F. LELONG, S. MARIN, P. MARTINETTO, A. PINTO « Piétà. Dans l'atelier des sculpteurs savoyards à la fin du Moyen Âge », in Collectif, *Artistes et artisans dans les Etats de Savoie au Moyen Âge. De l'or au bout des doigts*, Milan, 2020, p. 147-183 (p. 173, fig. 27d).

[28] E. VAN DUIJN, J. ROEDERS, "Gold-Brocades Velvets in Paintings by Cornelis Engebrechtsz", *Journal of Historians of Netherlandish Art*, 4 (2012).

[29] Capes de la Vierge, de la sainte Marie Madeleine et du saint Jean de la *Vierge de Pitié* de Montrottier, de la *Sainte Catherine d'Alexandrie* de Rossillon, du *Saint Roch* de Barberaz, du *Saint Jean-Baptiste* d'Aime, de la *Vierge à l'Enfant* de Myans et de la *Sainte Marie Madeleine* du Musée du Monastère royal de Brou et chape du *Saint évêque Claude* de Rossillon.

[30] Tuniques du saint Jean de la *Mise au tombeau* de l'église Saint-Pierre de Lémenc, du *Saint-Jean l'Évangéliste* d'Oulx.

ou tissés de fil d'or ressortant sur une armure de fond représentée par le fond peint dans le cas des « brocarts appliqués ». Ils peuvent imiter les lampas ou velours rehaussés de fils d'or.

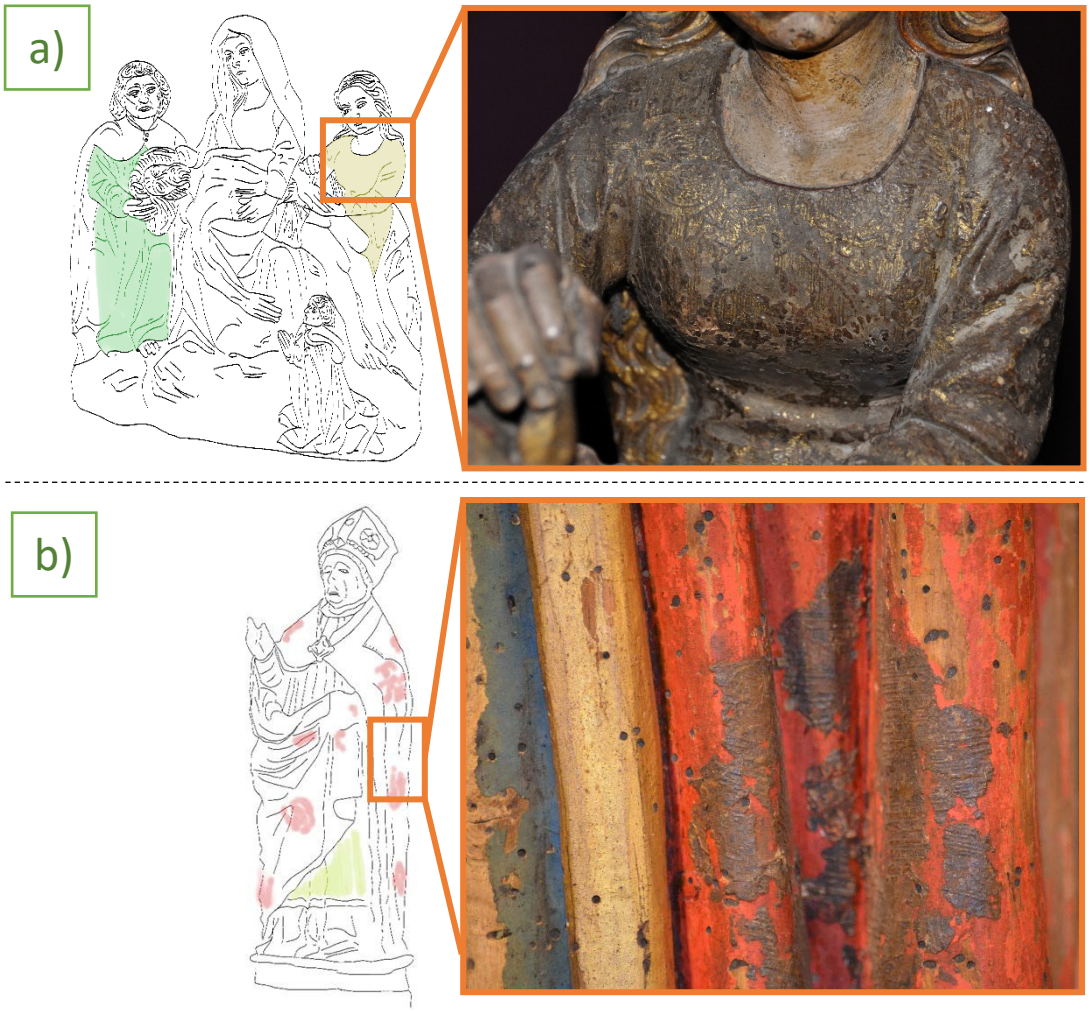


Figure 1 : a) Localisation des « brocart appliqués » juxtaposés de la *Vierge de Pitié*, groupe statuaire en ronde bosse, dernier quart du XV^{e} siècle, bois polychrome, 83 x 77 x 23 cm, provient de l'église de Saint-Offenge, conservé au Musée Savoisien (Chambéry). En vert : « brocart appliqué » juxtaposé de la tunique du saint Jean. En jaune : « brocart appliqué » juxtaposé de la robe de la sainte Marie-Madeleine. Insert : détail du « brocart appliqué » de la sainte Marie-Madeleine.

b) Localisation des « brocart appliqués » du *Saint évêque Claude*, statue en ronde bosse, fin XV^{e}-début XVI^{e} siècles, bois polychrome, 75 x 23,5 cm, provient de l'église de Rossillon, conservée aux Archives départementales de l'Ain (Bourg-en-Bresse). En jaune : « brocarts appliqués » juxtaposés de la dalmatique de l'évêque, en rouge « brocarts appliqués » parsemés de la chape de l'évêque. Insert : détail d'un « brocart appliqué » parsemé de la chape.

Crédits : F. Bouquet et ARC-Nucléart®.

1.2 État de l'art

Les analyses sur les matériaux composant les « brocarts appliqués » sont relativement récentes et émergent avec l'étude pionnière de Mojmir S. Frinta, en 1963, qui identifie pour la première fois de la cire dans les matières de remplissage des brocarts[31]. Depuis les années 1970, les recherches concernant les « brocarts appliqués » se développent, principalement dans le cadre d'études de la polychromie d'œuvres individuelles. Les exemples concernent des objets d'Allemagne (retable d'Herlin à Rothenburg[32]), du Pays Basque espagnol (retable de la Puebla de Arganzón[33], retables de Gipuzkoa[34], retable majeur de la Sé Velha de Coimbra[35], retable du couronnement de la Vierge d'Errenteria[36]), de France (la Nativité[37], Saint Jean du Calvaire du Rouergue[38]), de Bohême orientale (retable de St. Catherine de Chrudim[39]) ou d'Angleterre (retable de Thornham Parva[40]).

À la fin des années 1990, la technique du « brocart appliqué » devient un sujet d'analyse à part entière dans un contexte d'intérêt renouvelé pour les techniques décoratives à base de dorure[41] et de feuille d'étain[42]. Elles ouvrent la voie à des synthèses régionales de petite ampleur : les œuvres issues de l'atelier du « Maître des années 1486/1487 » en Silésie[43] et douze retables de Transylvanie[44]. En 2011 est publié un ouvrage majeur, *Imitation and Illusion*, dédié aux « brocarts appliqués » des anciens Pays-Bas. Il porte sur 142 œuvres et aborde aussi bien les sources écrites que les aspects stylistiques, iconographiques et techniques, notamment grâce à de nombreuses analyses physico-chimiques. Enfin, les années 2010 voient l'émergence de travaux expérimentaux dédiés à la fabrication de répliques de brocarts afin de mieux en appréhender les techniques de fabrication[45].

En France, l'étude des « brocarts appliqués » reste lacunaire. Cette technique est tout au plus mentionnée parmi d'autres techniques décoratives dans de rares essais de synthèse sur la polychromie

[31] M. J. FRINTA 1963, *op. cit*.
[32] K.-W. BACHMAN, E. OELLERMANN, J. TAUBERT, "The Conservation and Technique of the Herlin Altarpiece (1466)", *Studies in Conservation*, 15 (1970), p. 327-369 ; M. BROEKMAN-BOKSTIJN *et al.* 1970, *op. cit.*.
[33] M. BARRIO, I. BERASAIN SALVARREDI, "Consideraciones sobre el brocado aplicado en el retablo de la Puebla de Arganzón", *Akobe : restauracion y conservacion de bienes culturales*, 7 (2006), p. 36-39.
[34] A. RODRIGUEZ-LOPEZ, F. BAZETA-GOBANTES, "Classification of the typologies, techniques and materiales of the applied brocades of the altarpieces of Gipuzkoa by means of the analytical techniques of laboratory", *9th International Conference on NDT of Art*, 2008.
[35] A. LE GAC ARINTO 2009, *op. cit.*
[36] M. BARRIO et I. BERASAIN SALVARREDI 2017, *op. cit.*
[37] S. COLINART, S. GUILLOT DE SUDUIRAUT, « Les brocarts appliqués. La Nativité », *Technè*, 7 (1998), p. 61-67.
[38] S. DESCHAMPS-TAN, D. FAUNIÈRES, P.-Y. LE POGAM, S. PAGÈS-CAMAGNA, « Un Saint Jean de calvaire rouergat, témoin du raffinement et de la signification de la polychromie au début du XVIe siècle », *Technè*, 39 (2014), p. 122-127.
[39] H. DÁŇOVÁ, R. ŠEFCŮ, V. PITTHARD, H. BILAVČÍKOVÁ "Combination of non-invasive and micro-destructive methods used in the investigation of tin-relief patterns on a Bohemian Late Gothic altarpiece", *The European Physical Journal Plus*, 134 (2019), article n°447.
[40] J. NADOLNY 2003, *op. cit.*
[41] J. NADOLNY 2000, *op. cit.* ; J. NADOLNY, "A selected and annotated bibliography for the history of the research on the techniques of "tin-relief" or "pressbrokat", *Technologia Artis*, 4 (1994), p. 44.
[42] J. A. DARRAH, "White and golden tin foil in applied relief decoration 1240-1530", in E. HERMENS, A. OUWERKERK, N. COSTARS (dirs.), *Looking through paintings: the study of painting techniques and materials in support of art historical research*, London, 1998, p. 49.
[43] J. FLIK, J. OLSZEWSKA-SWIETLIK, "Imitacje tkanin brokatowych w slaskim warsztacie Malarskim mistrza lat 1486/1487", *Ochrona zabytkówa*, 1 (2001), p. 49-55.
[44] C. SERENDAN, J. HRADILOVA, D. HRADIL, "The imitation of brocade fabrics in late medieval altarpieces from Transylvania", in D. HRADIL, J. HRADILOVA (éds.), *Acta Artis Academica*, Pragues, 2010, p. 43-62.
[45] D. BRICKHOUSE 2016, *op. cit*.

des sculptures sur de petits corpus régionaux ou analysés en laboratoire[46]. Les sculptures savoyardes ont, quant à elles, connu un renouveau d'intérêt depuis les années 2000 par le biais de campagnes d'inventaires[47] et d'études stylistiques[48] portant sur la partie occidentale du duché (Val d'Aoste en Italie et départements de la Savoie et de la Haute-Savoie en France). C'est dans ce contexte de redécouverte de cet art régional que les premières analyses sur les « brocarts appliqués » ont débuté en 2014[49] et que s'inscrit notre étude.

Durant l'été 2013, un projet de recherche interdisciplinaire est lancé impliquant des chercheurs de nombreux laboratoires : Pauline Martinetto (CNRS-Institut Néel), Marine Cotte et Émeline Pouyet (ESRF), Thomas Guiblain (ARC-Nucléart, CEA Grenoble), Philippe Walter (CNRS-LAMS) et Sandrine Boisset-Thermes (doctorante en histoire de l'art, Laboratoire CRHIPA, Université de Grenoble). Mais également des conservateurs : Sophie Omère (Conservateur des Monuments Historiques DRAC Rhône-Alpes), Magalie Briat-Philippe (Conservateur du Patrimoine Musée de Brou), Sophie Marin-David (Conservateur du Patrimoine Musée-Château d'Annecy), Philippe Raffaelli, (Conservateur des AOA de la Savoie), Magdeleine Clermont-Joly (Conservateur du Patrimoine ARC-Nucléart). Ainsi que des conservateurs-restaurateurs : Florence Lelong (indépendante à cette date, aujourd'hui à ARC-Nucléart) et Sophie Champdavoine (ARC-Nucléart). Ce projet intitulé « Caractérisation de brocarts appliqués sur sept sculptures savoyardes datées des XV^{e} et XVI^{e} siècles » porte un corpus constitué de la *Vision de Saint Hubert* du Musée du Château d'Annecy, la *Sainte Marie Madeleine* du Musée du Monastère royal de Brou, le *Saint Roch* de Barberaz, la *Mise au tombeau* de l'église Saint-Pierre de Lémenc, la *Vierge de Pitié* de Saint-Offenge, la *Vierge à l'Enfant* du Bourget-du-Lac et le *Saint Jean l'Évangéliste* du Bourget-du-Lac.

En 2014, une campagne d'analyses non invasives est lancée combinant diffraction et fluorescence des rayons X avec l'appareil portable du LAMS[50]. Elle s'accompagne, d'analyses de prélèvements par MEB-EDX et par SR-µXRF, SR-µIRFT et SR-µXRD sur la ligne ID21 de l'ESRF dans le cadre d'une vacation d'Émeline Pouyet subventionnée par le Ministère de la Culture[51]. La vacation d'Émeline Pouyet est

[46] E. RAVAUD, « Apport des techniques de laboratoire pour l'étude des brocarts appliqués ou pressbrokat ou tin-relief », in Collectif, *Les cires, matériaux de sculpture, matériaux de restauration*, Arset, 2005, p. 45-48 ; S. GUILLOT DE SUDUIRAUT, « Quelques réflexions sur la polychromie des sculptures en France dans la seconde moitié du XV^{e} et au XVI^{e} siècle », *Technè*, 39 (2014), p. 98-106 ; A. MOUNIER, F. DANIEL, « Sgraffito, zwishgold et brocart appliqué. La dorure dans tous ses états au sein de quelques peintures murales (XI^{e}-XVI^{e} siècle) du Sud-Ouest de la France », *ArcheoSciences*, 37 (2013), p. 33-40 ; A.-S. LE HÔ, S. PAGÈS-CAMAGNA, « La polychromie de la sculpture médiévale française, XII^{e}-XV^{e} siècles. Bilan des examens et analyses entrepris au C2RMF », *Technè*, 39 (2014), p. 34-41.

[47] Pour exemple : S. MARIN DAVID, *Inventaire de la sculpture religieuse en Savoie et en Haute-Savoie,* Conservation départementale du Patrimoine de la Savoie et de la Haute-Savoie, version informatisée, 2000 ; P. CATTIN, *Répertoire des artistes et ouvriers d'art de l'Ain*, Archives départementales de l'Ain, Bourg-en-Bresse, 2004.

[48] V. NATALE, « Maître de la Pietà des Antonins », in Collectif, *La Renaissance en Savoie : les arts au temps du Duc Charles II (1504-1553)*, Genève, 2002, p. 141-142 et p. 150-152 ; V. NATALE, « Maître de la Pietà des Antonins, fin du XV^{e} siècle », in Collectif, *Sculpture Gothique dans les États de Savoie*, *1200-1500*, Chambéry, 2003, p. 109-117.

[49] F. LELONG, S. CHAMPDAVOINE, É. POUYET, T. GUIBLAIN*,* « Caractérisation de décors dits « brocarts appliqués » dans la polychromie de sculptures, datées des années 1480–1530, rattachées à l'ancien duché de Savoie », *La rubrique des patrimoines de Savoie*, 35 (2015), p. 24-25.

[50] Rapport : H. ROUSSELIÈRE, P. WALTER, *Étude de Brocarts appliqués par diffraction et fluorescence des rayons X, Savoie, 17-20 février 2014*, Rapport du LAMS, 2014.

Publication : P. MARTINETTO, N. BLANC, P. BORDET, S. CHAMPDAVOINE, F. FABRE, T. GUIBLAIN, J.-L. HODEAU, F. LELONG, O. LEYNAUD, A. PRAT, É. POUYET, E. UHER, P. WALTER, "Non-invasive X-ray powder diffraction and fluorescence measurements on medieval sculptures: new insights on "applied tin-relief brocade" technique in 15th and 16th century Savoy Duchy", *Journal of Cultural Heritage*, 47 (2020), p. 89-99.

[51] Rapports : É. POUYET, *Brocarts appliqués sur 7 sculptures savoyardes (1460-1530). Caractérisation de prélèvements et identification des motifs*, Compte-rendu de vacation du Ministère de la Culture, septembre-

reconduite en 2015, ce qui lui permet d'analyser trois œuvres supplémentaires : le *Saint-Jean l'Évangéliste* d'Oulx, la *Vierge du Calvaire* de Rossillon et le *Saint Évêque Claude* de Rossillon. Ce délai supplémentaire lui permet également de réaliser des répliques de « brocarts appliqués » afin d'étudier la dégradation des feuilles d'étain[52]. Cependant, malgré des vieillissements artificiels, aucune dégradation n'est observée à cette date. Les résultats de ces deux premières campagnes de vacations sont valorisés fin 2015 par l'organisation du colloque « Imiter le textile en polychromie à la fin du Moyen Âge. Le cas du « brocart appliqué » : enjeux interdisciplinaires » (10-11 décembre 2015, Grenoble)[53].

Entre 2016 et 2019, les « brocarts appliqués » savoyards ne bénéficient pas d'une étude particulière mais des prélèvements sont analysés à ARC-Nucléart par MEB-EDX et IRTF dans le cadre d'études de polychromie liées à des restaurations. Six œuvres rejoignent ainsi le corpus : la *Vierge à l'Enfant* de Myans en 2016[54], la *Vierge de Pitié* de Chamoux-sur-Gélon en 2017[55], le *Saint Jean-Baptiste* d'Aime[56] et la *Vierge parturiente* du Bourget-du-Lac en 2018[57], et la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier en 2019.

Entre 2018 et 2021, l'étude des « brocarts appliqués » savoyards est remise à l'honneur grâce au financement obtenu dans le cadre d'un appel à projet interdisciplinaire proposé par l'UGA : l'IDEX-*Cross Disciplinary Program*[58]. Labellisé en 2018, ce projet est devenu un programme de recherche sous le titre PATRIMALP (2018-2021)[59]. PATRIMALP finance ainsi entre mai 2018 et août 2019 le contrat post-doctoral de Florian Kergoulay dédié à l'étude par X-Ray Diffraction / X-Ray Fluorescence Computed Tomography de « brocarts appliqués »[60]. Lors de deux campagnes d'études sur la ligne D2AM (BM02) de l'ESRF, 12 échantillons provenant de huit œuvres du corpus sont étudiés. Le *Saint-Jean l'Évangéliste* d'Oulx (Oulx 1), la *Vierge à l'Enfant* de Myans (S2016-72), la *Vierge de Calvaire* de Rossillon (ROV2), le *Saint Évêque Claude* de Rossillon (ROE3), la *Vierge Parturiente* du Bourget-du-Lac (S2018-86), le *Saint Jean-Baptiste* d'Aime (S2018-37) et le *Saint Crépin* de Chambéry (S2018-50) ont été analysés lors de la campagne de juillet 2018, alors que la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier

décembre 2014, 2014 ; É. POUYET, *Étude des dégradations de feuilles métalliques entrant dans la composition des « brocarts appliqués » de l'ancien duché de Savoie entre 1450-1530*, Rapport de vacation mai-septembre 2015, 2015.

Publications : F. LELONG et al. 2015, *op. cit.* ; F. LELONG, É. POUYET, S. CHAMPDAVOINE, T. GUIBLAIN, P. MARTINETTO, P. WALTER, H. ROUSSELIÈRE, M. COTTE, « Des « brocarts appliqués » dans la sculpture savoyarde : vers une caractérisation interdisciplinaire », in L. CIAVALDINI RIVIÈRE (dir.), *Imiter le textile en polychromie à la fin du Moyen Âge. Le cas du brocart appliqué*, CeROArt, 2021 (Revue électronique, http://journals.openedition.org/ceroart/7802).

[52] É. POUYET 2015, *op. cit*.

[53] Publication : L. CIAVALDINI RIVIÈRE (dir.), *Imiter le textile en polychromie à la fin du Moyen Âge. Le cas du brocart appliqué*, CeROArt, 2021 (Revue électronique, https://journals.openedition.org/ceroart/6943).

[54] S. CHAMPDAVOINE, T. GUIBLAIN, *Rapport d'étude et de conservation-restauration* Vierge à l'Enfant *Myans (Savoie),* Rapport ARC-Nucléart n°2017-212, 2017.

[55] F. LELONG, T. GUIBLAIN, *Rapport d'étude et de conservation* Vierge de Pitié*, vers 1515-1530, Église Saint-Martin, Chamoux-sur-Gélon (Savoie). Œuvre classée (PM73003709),* Rapport ARC-Nucléart n°2017-138, 2017.

[56] S. CHAMPDAVOINE *et al.* 2018, *op. cit*.

[57] T. GUIBLAIN, *Caractérisation de polychromie de la* Vierge parturiente *du Musée Savoisien de Chambéry (Savoie)*, Rapport d'analyse de polychromie n°2018-57, 2018.

[58] L. CIAVALDINI RIVIÈRE « Pour une science du patrimoine, interdisciplinaire et inclusive », in L. CIAVALDINI RIVIÈRE (dir.), *Imiter le textile en polychromie à la fin du Moyen Âge. Le cas du brocart appliqué*, CeROArt, 2021 (Revue électronique, https://journals.openedition.org/ceroart/7668).

[59] www.patrimalp-univ-grenoble-alpes.fr.

[60] Rapport : F. KERGOULAY, *Étude par X-ray diffraction/X-ray fluorescence computed-tomography Brocarts appliqués*, Rapport de post-doc mai 2018-août 2019, 2019.

Publication : P. BORDET, F. KERGOULAY, A. PINTO, N. BLANC, P. MARTINETTO, "Applying multivariate analysis artificial intelligence methods to X-ray diffraction tomography: the study of medieval applied brocade samples", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36 (2021), p. 1724-1734.

(S2018-157, S2018-158, S2018-159, S2018-160, S2018-161) a été analysée lors de la campagne de novembre 2018.

En 2019, Luana Cuvillier réalise, dans le cadre d'un master de l'École Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique de Bordeaux, un stage dédié à l'étude de la dégradation de feuilles d'étain sur des « brocarts appliqués » de sculptures issues de l'ancien Duché de Savoie[61]. À cette occasion elle réalise de nouvelles répliques de brocarts et leur fait subir des vieillissements sous UV, sous humidité relative, et par congélation.

La même année, PATRIMALP subventionne une thèse et ce contrat post-doctoral sur le thème des « brocarts appliqués » savoyards. La thèse débutée par Florian Bouquet, pour une durée de trois ans (2019-2022), est intitulée « Aux confins de la route de la soie ? Imitations de textiles précieux sur des sculptures polychromes en Savoie. Techniques, modèles et circulations de motifs de « brocarts appliqués » à la fin du Moyen Âge ». Le contrat post-doctoral dont j'ai bénéficié a débuté en novembre 2019 et achevé en juin 2021 a bénéficié d'une aide de l'État gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du programme Investissements d'Avenir portant la référence ANR-15-IDEX-02 et d'un financement de douze mois par la Fondation de la Maison de la Chimie.

1.3 Problématiques du post-doctorat

Dans le cadre de ce post-doctorat deux problématiques principales ont été abordées :

- La question de l'analyse technique des « brocarts appliqués » en s'appuyant sur les résultats des analyses physico-chimiques et leur comparaison avec les sources textuelles : comment ont été fabriqués les « brocarts appliqués » savoyards ? Est-ce qu'on peut mettre en évidence des pratiques locales ? Comment l'analyse physico-chimique nous permet de remonter à l'artisan responsable de la fabrication des « brocarts appliqués » ?
- La question de la dégradation de ces décors : quels sont les produits de dégradation de la feuille d'étain et de l'or parti ? Quels facteurs semblent impacter particulièrement cette dégradation ? En fonction de l'altération des matériaux constitutifs du « brocart appliqué » quel adhésif serait le mieux indiqué pour la restauration de ces décors fortement altérés ?

[61] L. CUVILLIER, *Étude de la dégradation de feuilles d'étain sur des « brocarts appliqués » de sculptures issues de l'ancien Duché de Savoie*, Synthèse de stage Spécialisation de l'ENSCBP (Bordeaux), 2019.

2. Analyse technique des « brocarts appliqués » savoyards

2.1 Corpus et approches analytiques

Afin de réaliser une analyse technique des « brocarts appliqués » savoyards nous avons travaillé sur les échantillons analysés par Florian Kergoulay par CT-XFR/XRD. Ces échantillons ont été coupés en deux au niveau d'une des tranches analysées par tomographie. Une moitié de l'échantillon a été enrobée dans une résine afin de réaliser des coupes transverses alors que la seconde moitié a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin d'identifier les éléments organiques (cire, résine, huile, colle de peau etc.) et certains composés minéraux présents.

La structure des « brocarts appliqués » a été observée à faible grandissement (x 200) par microscopie optique à l'aide d'un microscope digital Keyence VHX 500FE équipé d'un zoom VH-Z20R (ARC-Nucléart), puis à fort grandissement par microscopie électronique à balayage (MEB) (jusqu'à x 2500). La microscopie électronique à balayage a été couplée à un microanalyseur X à dispersion d'énergie (EDX) afin d'avoir accès aux éléments chimiques présents dans les différentes couches du « brocart appliqué ». Deux microscopes électroniques ont été employés : un MEB Philips XL30 couplé à un microanalyseur EDX OXFORD INCA, disponible au CEA, et un MEB-FEG ZEISS Ultra 55 disponible à l'Institut Néel. Dans les deux cas les images et analyses ont été réalisées à 15 keV.

Les coupes transverses ont également été analysées par micro-spectroscopie Raman afin d'identifier et localiser les différents pigments et minéraux. La micro-analyse a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Raman Witec Alpha 500 (Institut Néel) pourvu d'un laser à 532 nm. La puissance du laser a été limitée à 0.5 mW afin de réduire le risque d'oxydation ou de transformation des pigments étudiés.

Sur la seconde moitié d'échantillon, chaque couche (dans la limite du possible) a été prélevée par scalpel puis déposée sur une demi-cellule, écrasée, et enfin analysée par IRTF en transmission sur un spectromètre FT-IR Nicolet 380 Continuμm couplé à un microscope Olympus (ARC-Nucléart).

Onze échantillons ont été analysés (**Tableau 1**) : six issus de la première campagne sur BM02 (Oulx 1, ROE3, S2018-37, S2018-50, S2018-72, S2018-86), ainsi que cinq de la seconde campagne (S2018-157, S2018-158, S2018-159, S2018-160, S2018-161). L'échantillon ROV2 prélevé sur la *Vierge de Calvaire* de Rossillon (ROV2) n'a pas été retrouvé à la suite des analyses sur BM02.

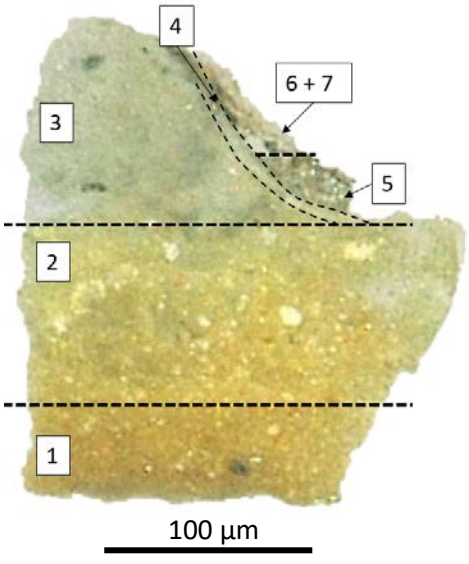
Nom œuvre	Type d'œuvre	Noms échantillons	Datation	Lieu de provenance	Lieu de conservation
Vierge parturiente	Groupe sculpté en calcaire	86+	XIII^{e} siècle mais peut-être ajouts postérieurs	Bourget-du-Lac (73)	Musée Savoisien, Chambéry (73)
Saint évêque Claude	Statue en bois	/3+	XV^{e} siècle	Église de Rossillon (01)	Archives Départementales de l'Ain, Bourg-en-Bresse (01)
Saint Jean l'Évangéliste	Statue en bois	/1+	Fin XV^{e}-début XVI^{e} siècle	Inconnu	Collection privée, Oulx (Val d'Aoste, Italie)
Vierge à l'Enfant	Statue en bois de noyer	72+	Fin XV^{e}-début XVI^{e} siècle	Sanctuaire de Myans (73)	Sanctuaire de Myans (73)
Vierge de Pitié	Groupe statuaire en bois (noyer)	157+ 158+ 159+ 160+ 161+	Début du XVI^{e} siècle	Inconnu	Château de Montrottier, Lovagny (74). Inv. 2349
Saint Jean-Baptiste	Statue en bois de noyer	37+	Premier quart du XVI^{e} siècle	Proviendrait d'une chapelle près de Aime (73)	Musée Savoisien, Chambéry (73). Inv. D 8668-368
Saint Crépin	Statue en bois (noyer ?)	50+	Premier quart du XVI^{e} siècle	Église Saint-Léger, Chambéry (73)	Musée Savoisien, Chambéry (73)

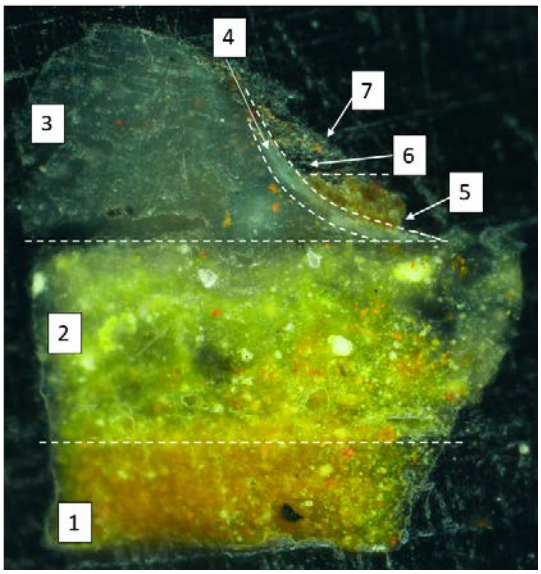
Tableau 1. Présentation des sept œuvres analysées. Dans le texte les œuvres sont citées par leur nom et leur lieu de provenance. En cas de lieu de provenance inconnu, c'est le lieu de conservation qui est nommé.

2.2 *Saint Jean l'Évangéliste*, Oulx

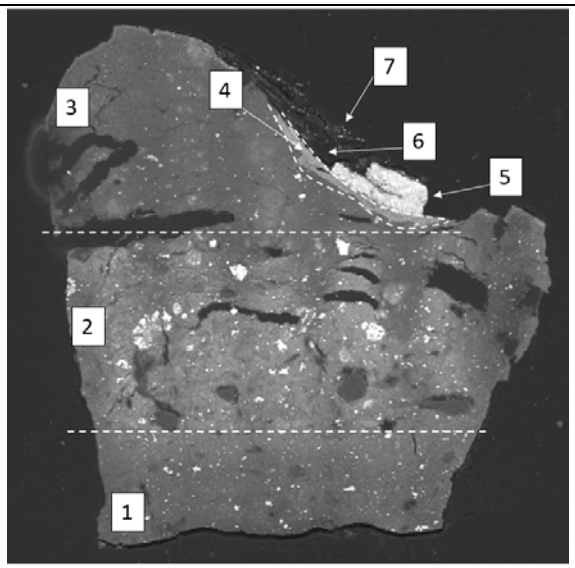
Statue en bois polychromé, fin XV^{e} – début du XVI^{e} siècle, provenance inconnue, conservée dans une collection privée à Oulx (Piémont, Italie).

- Nom de l'échantillon original : Oulx 1. Nom de l'échantillon enrobé : /1+
- Localisation : « Brocarts appliqués » parsemés sur la cape du saint





Ecaille en coupe, vue optique, échantillon n°/1+



Ecaille en coupe, vue MEB, échantillon n°/1+

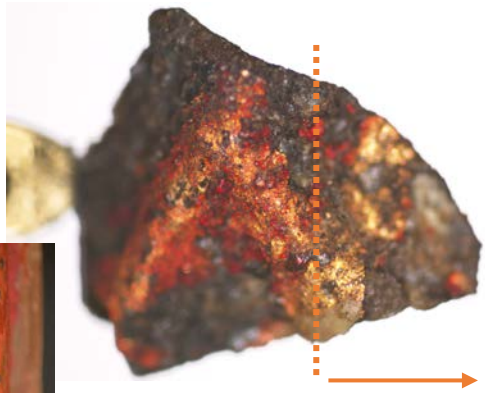
Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRTF Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
7	Beige	Vernis : En IRFT, couche organique composée de pure cire d'abeille au contact de la feuille d'étain (spectre IRFT n°1)	Spectre n°1	-	Al, Si, O
6	-	Glacis ? : grain de vermillon (HgS) (EDX, Pt01)	-	-	Hg, S, Ca, (Si), O
5	Gris brillant	Feuille d'étain (~ 20 µm) : plutôt chamboulée, uniquement romarchite (SnO) détectée par Raman (n°1), distribution hétérogène de la romarchite (Raman carto 01).	-	Spectre n°1 Carto 01	Sn, (Cl), O
4	Gris	Couche encollage ou de dégradation de l'étain ? : riche en chlore, étain et plomb (EDX Pt02).	-	-	Cl, Sn, Pb, O
3	Gris-clair	Première couche de matière de remplissage du brocart ? (20-30 µm) : riche en plomb, oxyde de plomb (probablement minium, EDX Pt03), grains de vermillon (EDX Pt04), liant difficile à interpréter qui pourrait correspondre à une huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1709 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1529 et 1408 cm^{-1}) avec la présence possible de protéines (bande faible vers 1630 cm^{-1} qui pourrait correspondre au pic des amides I) (IRFT n°2)	Spectre n°2	-	Pb, O
2	Beige-jaune	Seconde couche de matière de remplissage du brocart ? (~ 125 µm) : matière organique très chargée en pigment et	Spectre n°3	Spectre n°2	Pb, Si, (Al, Ca, Fe), O

		minéraux : les grains jaunes sont du jaune de plomb étain I (Raman n°2, EDX Pt05), les grains orangés un oxyde de plomb de type minium (Pb_3O_4) (EDX Pt06), grains de quartz (EDX Pt07) et un probable feldspath sodique de type albite (EDX Pt08). Liant cohérent avec l'emploi d'une huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1709 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1523 et 1408 cm^{-1}) (IRFT n°3)			
1	Orange	Couche possible de matière de remplissage du brocart (~ 65 µm) : matière organique fortement chargée en pigment et minéraux, riche en plomb (grain oxyde de plomb, EDX Pt09, et jaune de plomb étain, EDX Pt10) et silicium (grain de quartz), grains de vermillon (HgS) et un grain de carbone (Raman n°3). Liant cohérent avec l'emploi d'une huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1709 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1523 et 1408 cm^{-1}) (IRFT n°4). Possiblement même couche que n°2 mais avec moins de gros grains de jaune de plomb-étain I.	Spectre n°4	Spectre n°3	Pb, Si, (Al, Ca, Fe), O

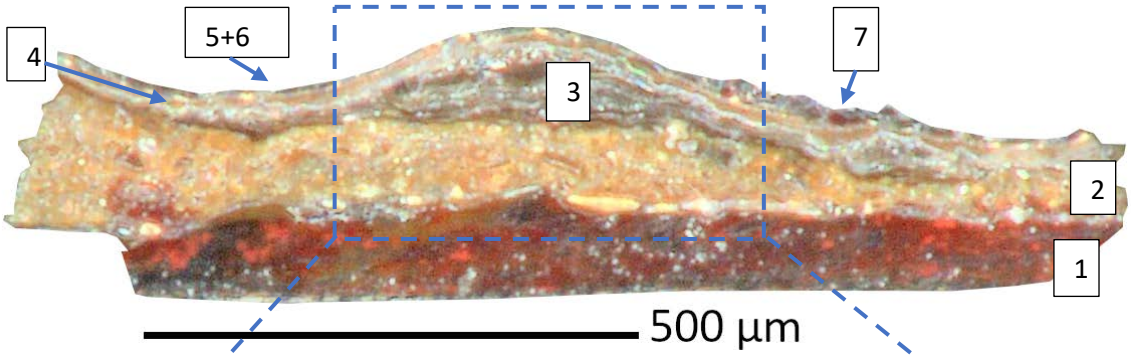
2.3 *Saint évêque Claude*, Rossillon

Statue en bois polychromé, 75 x 23,5 cm, fin XV^{e} – début XVI^{e} siècle, provient de l'Église de Rossillon (Ain), conservé aux Archives départementales de l'Ain (Bourg-en-Bresse).

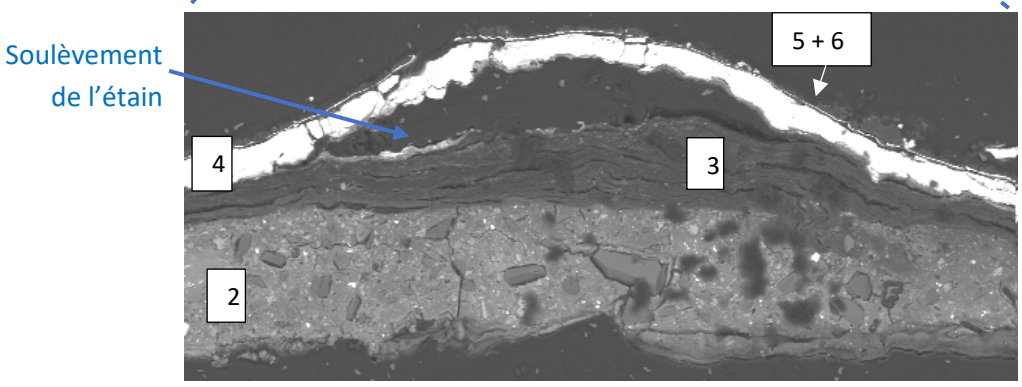
- Nom de l'échantillon original : ROE3. Nom de l'échantillon enrobé : /3+
- Localisation : « Brocarts appliqués » parsemés, partie inférieure de la chape de l'évêque



Emplacement de la découpe et partie enrobée



Ecaille en coupe, vue optique, échantillon n°/3+



Ecaille en coupe, vue MEB, échantillon n°/3+

Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
	Noire	Sur ou sous l'or ? Encollage de l'or (équivalent couche 5 ?) ou vernis ? : couche noire visible optiquement mais pas sur la coupe transverse, spectre IRFT cohérent avec celui d'une huile (C=O 1736 cm^{-1}) (IRFT n°5)	Spectre n°5	-	-
7	Rouge	Glacis rouge : visible optiquement sur l'or, analysé en IRFT, mais pas prélevé sur la coupe transverse. Liant de nature protéinique probablement de type colle de peau (pics des amides I et II vers 1658 et 1547 cm^{-1}), possiblement présence d'huile saponifiée (C=O 1708 cm^{-1}) (IRFT n°6)	Spectre n°6	-	-
6	Doré	Dorure (600-900 nm) : or parti ou alliage or-argent. Possible grain de sulfure d'argent (EDX, Pt11)	-	-	Au, Ag, Cl, Sn, Al, Si
5	Orange	Couche d'encollage de la dorure : couche organique non prélevée	-	-	Al, Sn, (Si, S, Cl, Au, Ag)
4	Gris brillant	Feuille d'étain (entre 13 et 20 µm d'épaisseur) : étain oxydé (romarchite identifiée par Raman, spectre n°4). Différence de composition entre la surface (SnO) et la profondeur de la feuille (présence de S, Pb, Cl, Mg, Ca)	-	Spectre n°4	Sn, (S, Cl, Ca, Pb, Mg)
3	Brun	Première couche de matière de remplissage du brocart (~ 50 µm) : couche organique homogène. Spectre IRFT très bruité pouvant correspondre à une huile ou à une cire (IRFT n°7)	Spectre n°7	-	Pb, Si, Cl (Ca, Mg, Al)
2	Orange	Seconde couche de matière de remplissage du brocart (~ 100 µm) : couche organique très hétérogène, fortement chargée en grains de pigments et de minéraux : grains de blanc de plomb (Raman n°5), grains de vermillon (EDX Pt12), grains de goethite (Raman n°6), grains de quartz. Liant possiblement mixte dont le spectre pourrait correspondre au mélange d'une huile saponifiée (liaisons C=O décalé autour de 1710 cm^{-1}, et pics à 1553 et 1412 cm^{-1} qui pourraient correspondre aux bandes d'élongations C=O asymétriques et symétriques des savons de plomb) avec un matériau protéique (pic possible des amides I à 1653 cm^{-1} et	Spectre n°8	Spectres n°5 et 6	Si, Fe, Pb, Ca, Al, (Mg, Cl, K)

		II à 1553 cm^{-1}) (IRFT n°8). La présence de protéines est peut-être dû à la contamination de la couche 1			
1	Rouge	Couche colorée rouge (probablement vermillon) : spectre IRFT cohérent avec l'usage d'un liant protéinique de type colle de peau (pic des amides I à 1650 cm^{-1}) (IRFT n°9). À repolir pour finir l'analyse.	Spectre n°9	-	-

2.4 *Saint Jean-Baptiste,* Aime

Statue en bois (noyer ?) polychromé, premier quart du XVI[e] siècle, provient Savoie occidentale probablement d'une chapelle près d'Aime, déposée au Musée Savoisien (Chambéry).

- Nom de l'échantillon original : S2018-37. Nom de l'échantillon enrobé : 37+
- Localisation : « Brocarts appliqués » parsemés, extérieur de la cape du saint Jean-Baptiste

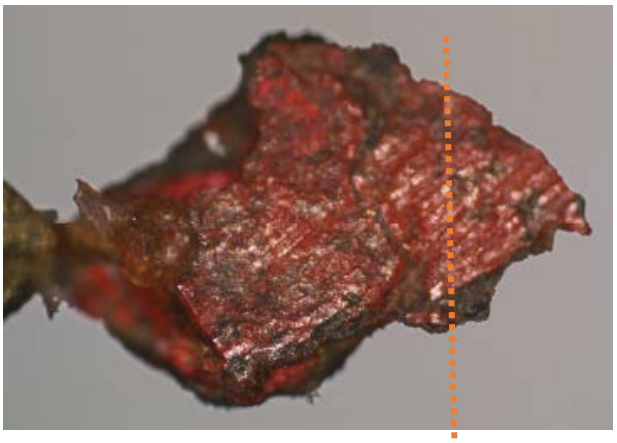
Le prélèvement original a été perdu lors d'un polissage mais une miette composée de matière de remplissage a pu être analysée par IRTF

Pas d'image disponible, uniquement matière de remplissage analysée par spectroscopie infrarouge					
Couche	**Couleur**	**Composition des couches**	**Spectre IRFT Annexe 1**	**Spectre Raman Annexe 2**	**Eléments chimiques Annexe 3**
1	Marron	Matière de remplissage riche en protéines avec la présence de pics des amides I et II à 1653 et 1544 cm^{-1}, plus proche des références de l'œuf que de la colle de peau). Présence possible d'un liant huileux (pic de liaisons C=O à 1736 cm^{-1}) (IRFT n°10)	Spectre n°10	-	-

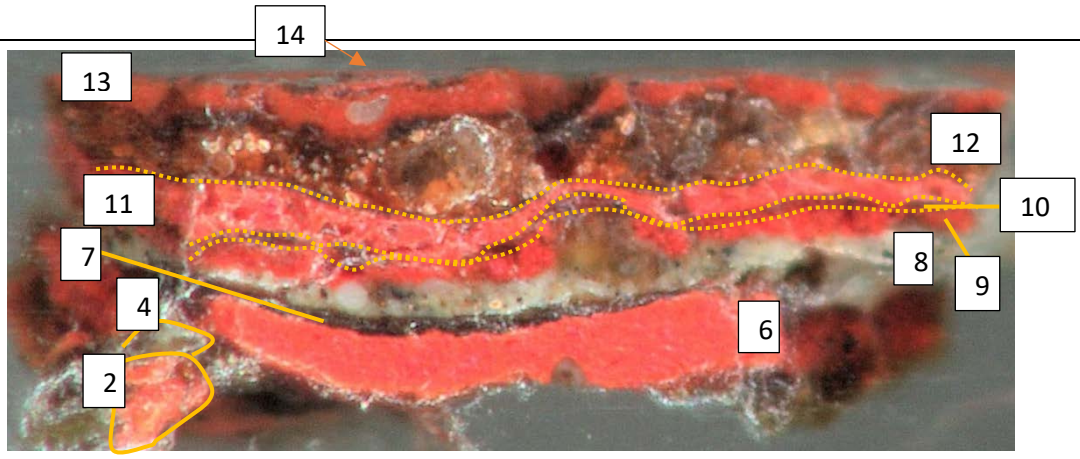
2.5 *Saint Crépin*, Chambéry

Statue en bois (noyer ?) polychromé, premier quart du XVI[e] siècle, provient de la chapelle de l'église Saint-Léger, déposée au Musée Savoisien (Chambéry).

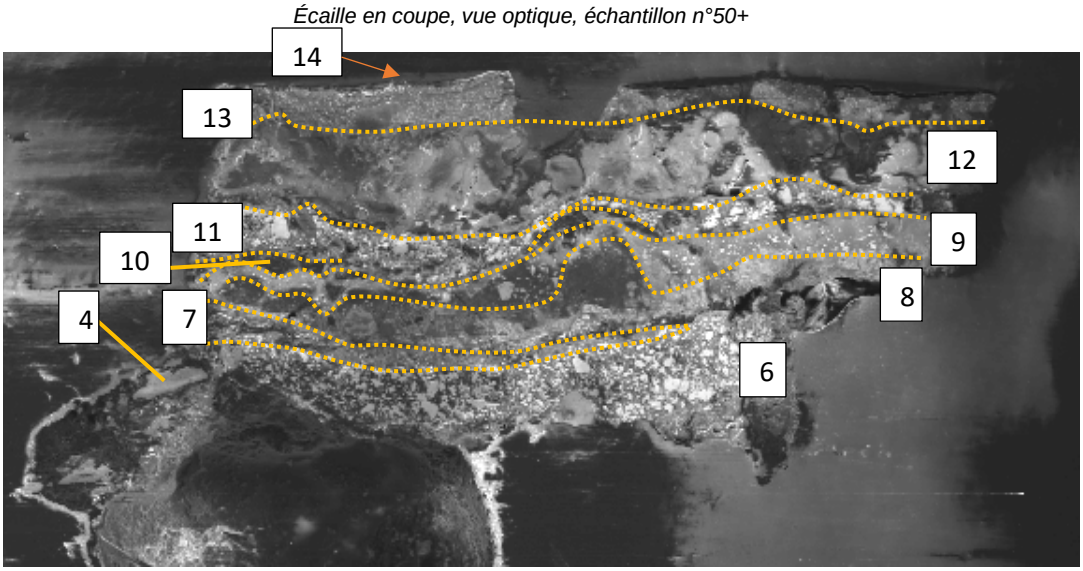
- Nom de l'échantillon original : S2018-50. Nom de l'échantillon enrobé : 50+
- Localisation : « Brocarts appliqués » parsemés/juxtaposés ? du bonnet du saint



Emplacement de la découpe et partie enrobée



Écaille en coupe, vue optique, échantillon n°50+



Écaille en coupe, vue MEB, échantillon n°50+

Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
14	Rouge vif	Repeint rouge : blanc de plomb (Raman n°7, raie à 1056 cm^{-1}) et un colorant rouge (le rapport Guiblain 2018 mentionne des grains de vermillon)	-	Spectre n°7	-
13	Rouge grenat	Repeint rouge (~ 25 µm) : grains de rouge vermillon (Raman n°8, pics à 260, 301, 348 cm^{-1})	-	Spectre n°8	-
12	Marron/ orangé	Repeint orangé (~ 70 µm) : grains de minium (Pb_3O_4) (Raman n°9, raies à 485 et 552 cm^{-1}) dans un liant qui correspond à de l'huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1704 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1512 et 1406 cm^{-1}, IRFT n°11)	Spectre n°11	Spectre n°9	-
11	Rouge vif	Repeint rouge : grains de vermillon (Raman n°10, raie à 257, 347 cm^{-1})	-	Spectre n°10	-

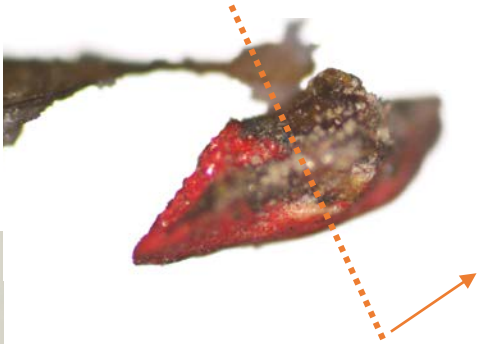
10	Marron	Repeint/vernis ? : couche principalement organique	-	-	-
9	Rouge grenat	Repeint rouge : grains de vermillon (Raman n°11, raie à 257, 347 cm^{-1})	-	Spectre n°11	-
8	Vert/ gris	Repeint : grains de blanc de plomb riches en cérusite (IRFT n°12), grains de minium (Pb_3O_4) (Raman n°12, raies à 485 et 551 cm^{-1}), quelques grain noir (noir de carbone, Raman n°13, raies 1348 et 1604 cm^{-1}) dans un liant possiblement huileux (IRFT n°12)	Spectre n°12	Spectres n°12-13	-
7	Brun	Repeint brun/rouge : couche principalement organique	-	-	-
6	Rouge vif	Glacis rouge : grains de vermillon (Raman n°14, raie à 257 et 346 cm^{-1}) dans un liant protéinique peut-être de type blanc d'œuf (pics des amides I et II vers 1657 et 1546 cm^{-1}, IRFT n°13)	Spectre n°13	Spectre n°14	-
5	Noir	Encollage ?	-	-	-
4	Gris brillant	Feuille d'étain (~ 15 µm) : présence d'oxydes d'étain comme la romarchite (Raman n°15)	-	Spectre n°15	-
3		Matière de remplissage du brocart : uniquement analysée par IRFT, le spectre correspond à une huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1709 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1514 et 1416 cm^{-1}, IRFT n°14)	Spectre n°14	-	-
2	Rouge vif	Couche colorée : grains de vermillon (Raman n°16, raie à 260 cm^{-1})	-	Spectre n°16	-
1		Couche de préparation : uniquement analysée par IRFT, gypse (IRFT n°15)	Spectre n°15	-	-

→ Remarques : une grande partie du « brocart appliqué » (couche de préparation, première couche colorée et matière de remplissage) n'est pas visible sur la coupe transverse mais a été analysée par spectroscopie infrarouge. L'analyse par MEB-EDX a été difficile car l'échantillon chargeait énormément malgré la couche de carbone.

2.6 *Vierge à l'Enfant,* Myans

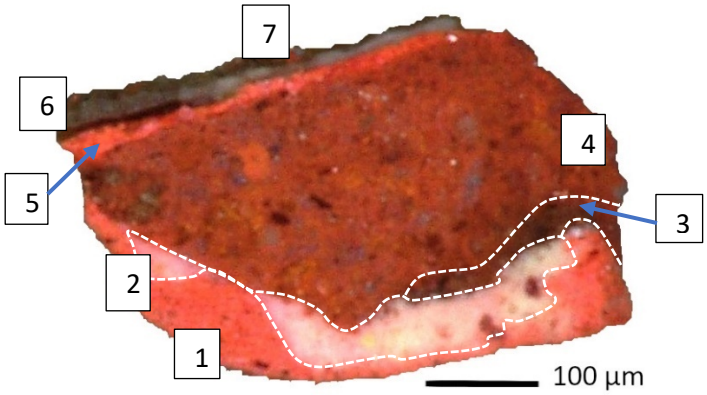
Statue en bois (noyer) polychromé, fin XV[e] – début XVI[e] siècle, provient du sanctuaire de Myans (Savoie), conservé *in situ*.

- Nom de l'échantillon original : S2016-72. Nom de l'ézchantillon enrobé : 72+
- Localisation : « Brocarts appliqués » parsemé sur la cape de la Vierge

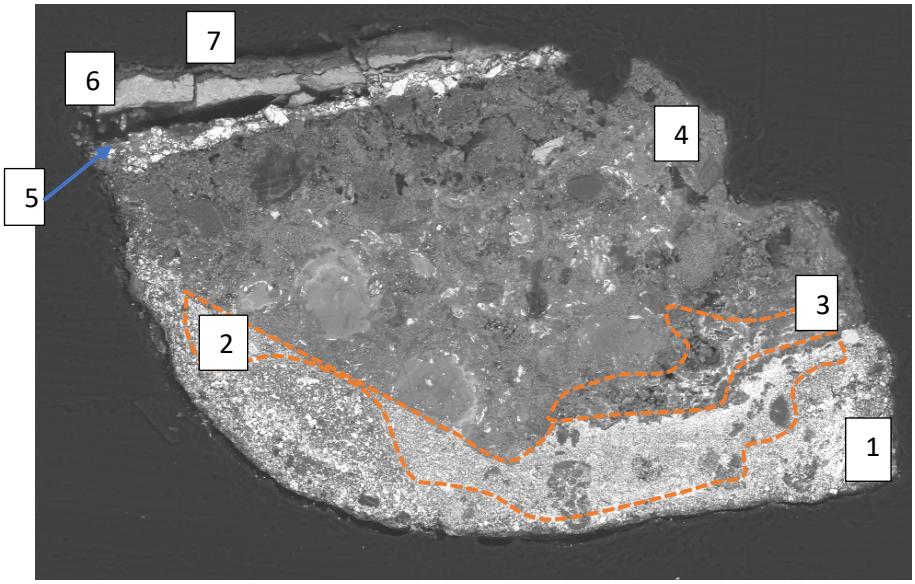


Emplacement de la découpe et partie enrobée

ATTENTION ! : la coupe transverse analysée ne correspond pas à l'échantillon S2016-72 étudié par Thomas Guiblain dans son rapport. Il est très vraisemblable que l'échantillon 72+ ait été mal identifié lors de son étude sur BM02 ou mal inventorié après analyse. L'œuvre d'où provient cet échantillon est donc inconnue.



Ecaille en coupe, vue optique, échantillon n°72+



Ecaille en coupe, vue MEB, échantillon n°72+

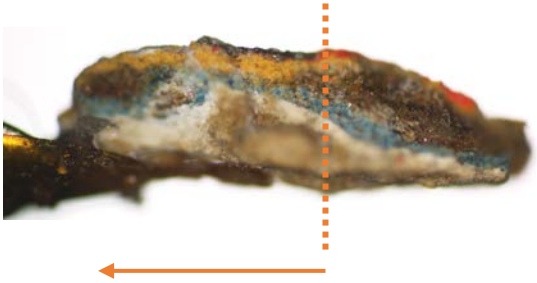
Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
7	Rouge	Glacis rouge : (10 µm) : colorant rouge de nature probablement organique (non identifiable en MEB-EDX et non prélevé pour analyses IRFT)	-	-	-
6	Gris	Feuille d'étain (14 µm) : feuille métallique oxydée avec la présence de romarchite (Raman n° 17, raies à 118 et 216 cm^{-1})	-	Spectre n°17	Sn, O
5	Rouge vif	Couche colorée (?) rouge (14 µm) : grains de rouge vermillon (Raman n°18, raies à 257 et 348 cm^{-1}) et de gypse	Spectre n°16	Spectre n°18	Hg, S, Ca, O

		dans un liant potentiellement huileux (pics des C=O à 1742 cm^{-1}, IRFT n°16)			
4	Rouge-orangée	Matière de remplissage du brocart ? (200 µm) : couche organique extrêmement chargée en pigments et minéraux (nombreux grains orange, blanc, gris). Présence de silicium, aluminium et potassium et de nombreux grains d'hématite (α-Fe_2O_3) (Raman n°19, raies à 232, 251, 299, 418, 505, 621 et 1328 cm^{-1}) donnant la couleur rouge à la couche. Il est tout à fait probable que la contribution des aluminosilicates et de l'hématite provienne d'un ajout d'argile. Présence de grains de pigments : grains riches en plomb probablement blanc de plomb (EDX Pt13), grains riches en plomb et antimoine peut-être de type jaune de Naples ($Pb_2Sb_2O_7$) ou blanc plomb et antimoine (EDX Pt14), rares grains de vermillon (EDX 15). Nombreux minéraux : grains de quartz (Raman n°20, pic à 469 cm^{-1}, SiO_2 confirmé en EDX), grains de carbonates et de sulfates de calcium (MEB carto 01).	-	Spectres n°19 et 20	Fe, Si, Pb, Ca, Al, Hg, K, S (Sn, Mg, Na), O
3	Noir	Couche organique	-	-	-
2	Blanche	Couche blanche riche en plomb et antimoine (et petite teneur en aluminium) indiquant la possible présence de grains de jaune de Naples. Présence de quelques gros grains rouges riches en fer (EDX Pt16)	-	-	Pb, Sb, Al (Fe), O
1	Rouge vif	Couche colorée rouge : nombreux grains de vermillon (Raman n°21), couche également riche en plomb	-	Spectre n°21	Hg, S, Pb, Al, (Mg, Si), O

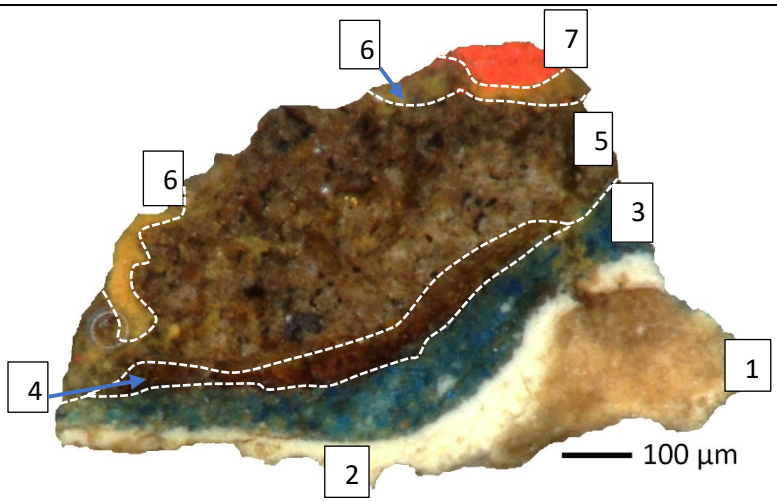
2.7 *Vierge parturiente*, Bourget-du-Lac

Groupe sculpté en calcaire polychromé, XIII^{e} siècle mais présence de décors striés en relief (« brocart appliqué ? Ajouter postérieurement ?), provient du Bourget-du-Lac (Savoie), déposé au Musée Savoisien (Chambéry).

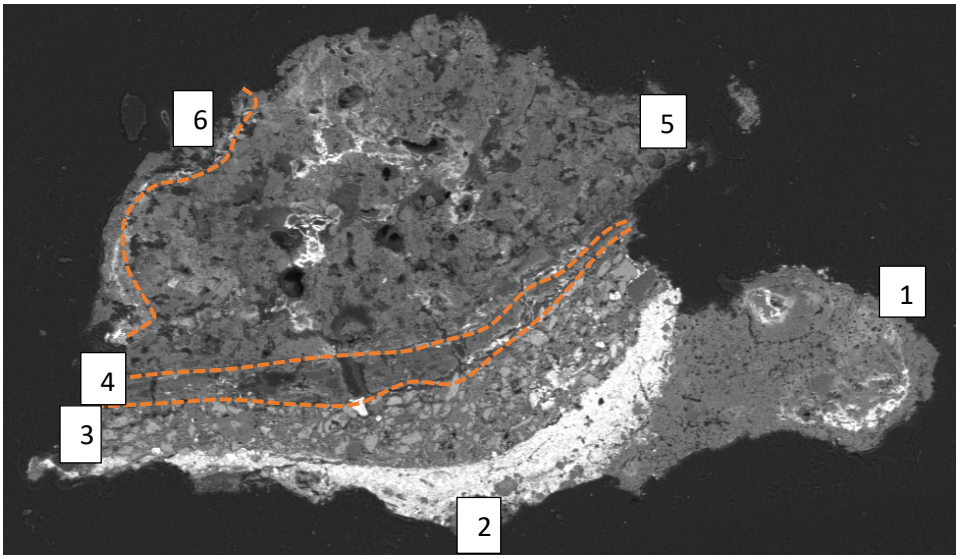
- Nom de l'échantillon original : S2018-86. Nom de l'échantillon enrobé : 86+
- Localisation : « Brocarts appliqués » parsemés sur le drap entre les cuisses de la Vierge



Emplacement de la découpe et partie enrobée



Ecaille en coupe, vue optique, échantillon n°86+



Ecaille en coupe, vue MEB, échantillon n°86+

Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
7	Rouge vif	Repeint rouge dans un liant très probablement huileux (pic des C=O à 1739 cm^{-1}, IRFT n°17). Présence de carbonate de calcium. L'argile identifiée sur le spectre IRFT pourrait être une contamination de la couche 6. Cette couche n'a pas pu être analysée par Raman et MEB suite à un problème de polissage mais l'étude précédente de Thomas Guiblain montrait la présence de rouge de vermillon	Spectre n°17	-	-

6	Jaune-beige	Couche colorée à base d'ocre jaune composée majoritairement d'argile dans un liant de nature non déterminée (IRFT n°18).	Spectre n°18	-	Fe, Ca, Si Al, Pb, O
5	Marron-beige	Matière de remplissage du brocart ? (au moins 350 µm) : couche organique très hétérogène avec de nombreux grains riche en carbonate de calcium (IRFT n°18). Le liant est plus difficile à identifier peut-être une huile (pic C=O à 1742 cm^{-1}) et/ou protéines (pic des amides II à 1550 cm^{-1}) (IRFT n°19). Couche riche en composés argileux (Si, Al, Mg, Na) et plomb.	Spectre n°19	-	Si, Ca, Mg, Pb, Al, Na (K), O
4	Brun	Couche adhésive ? (40 µm) purement organique	-	-	C, O
3	Bleu	Couche colorée bleue (100 µm) composée de grains d'azurite (Raman n°22, raies à 255, 407 et 1100 cm^{-1}) et de blanc de plomb (Raman n°23, raie à 1059 cm^{-1}). Présence d'éléments caractéristiques des argiles (Si, Al, Mg, K, Na) et de grains riches en fer possiblement de type hématite ou goethite (Raman n°24, spectre très bruité mais bande autour de 670 cm^{-1}).	Spectre n°20	Spectres n°22, 23 et 24	Cu, Si, Al, Pb, Mg, K, (Na) O
2	Blanche	Couche blanche, possiblement deuxième couche de préparation (70 µm) : couche très riche en plomb, probablement blanc de plomb mais présence également d'éléments caractéristiques des argiles (Si, Al, Mg, K).	-	-	Pb, Si, Mg, Al, Ca, (K), O
1	Beige	Couche de préparation composée de carbonate de calcium et de blanc de plomb (IRFT n°21). Présence possible de silicates avec la présence d'un pic à 1004 cm^{-1} sur le spectre IRFT (n°21) et d'une identification possible de quartz sur le spectre Raman n°25 (pic à 470 cm^{-1}). Le liant est possiblement un liant protéique du fait de la présence d'un pic autour de 1550 cm^{-1} pouvant correspondre à la bande des amides II (IRFT n°21)	Spectre n°21	Spectre n°25	Ca, Si, Al, Pb, (K, Cl), O

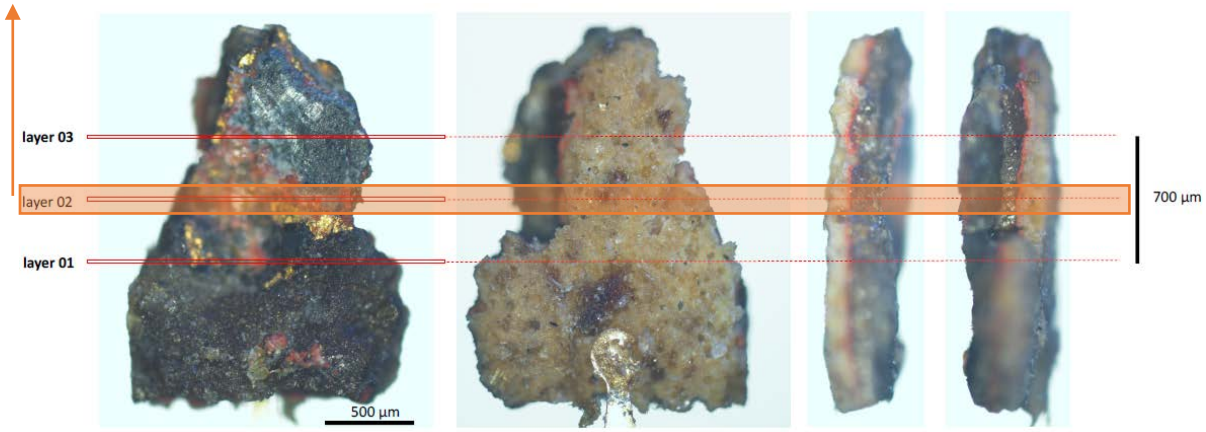
Remarques : ces reliefs rapportés ne présentent ni étain ni or mais les oxydes d'étain ont été bien identifiés sur les données de BM02. Il s'agit peut-être d'un problème de préparation de la section transverse.

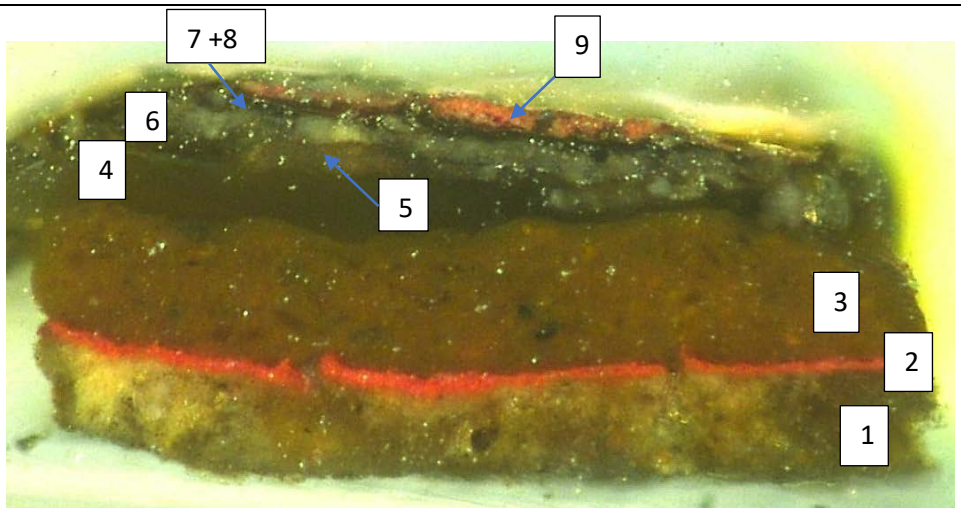
2.8 *Vierge de Pitié*, château de Montrottier

Groupe sculpté en bois (noyer) polychromé, 57 x 64 x 20 cm, début du XVI[e] siècle, provenance inconnue, collection de l'Académie Florimontane, conservée au Château de Montrottier (Lovagny).

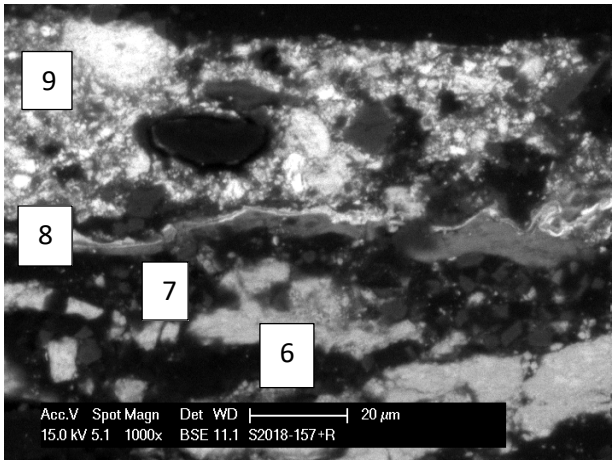
157+

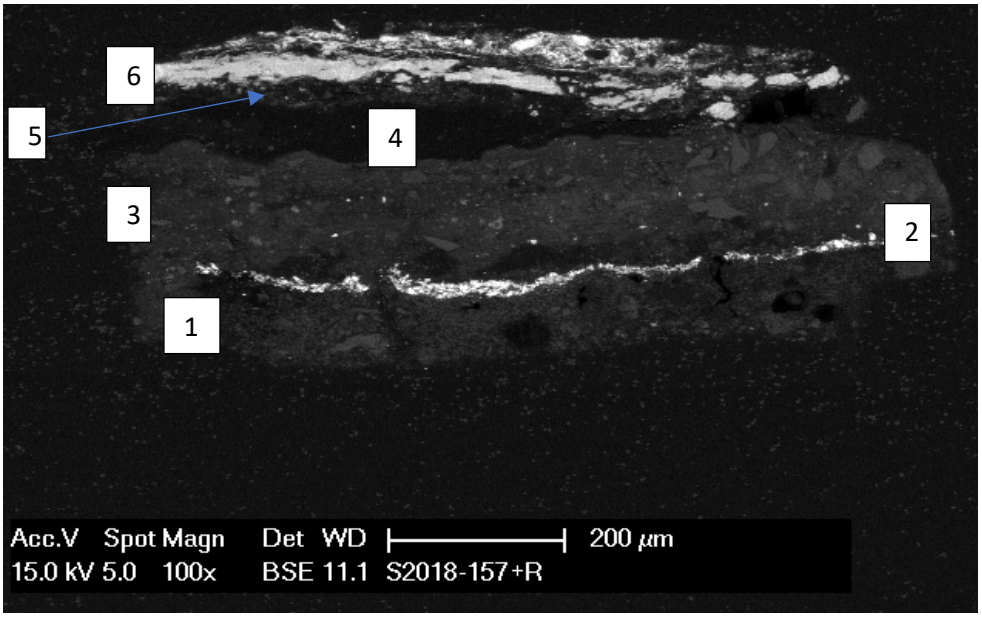
- Nom de l'échantillon original : S2018-157. Nom de l'échantillon enrobé : 157+
- Localisation : « Brocarts appliqués » juxtaposé sur la robe de la sainte Marie-Madeleine, au niveau de l'extrémité de la manche sénestre





Micro-prélèvement en coupe, vue optique, échantillon n°157+





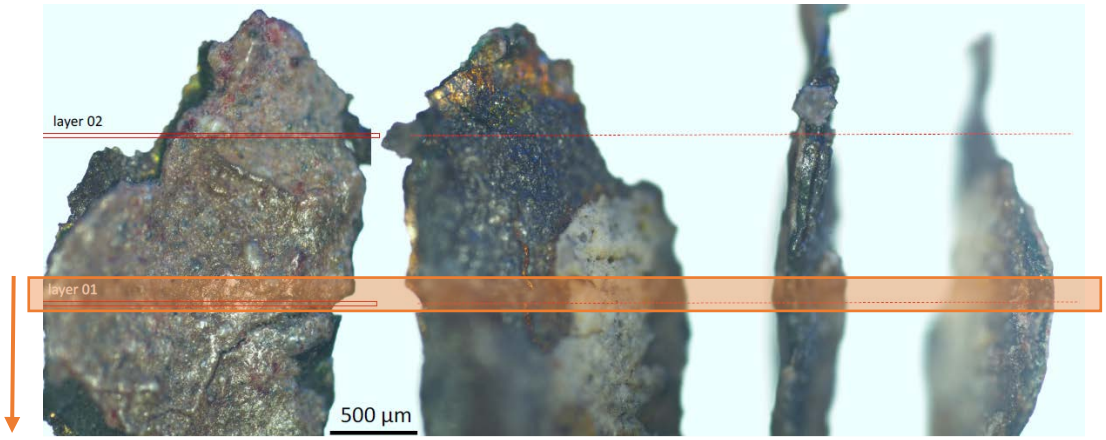
Micro-prélèvement en coupe, vue MEB, échantillon n°157+

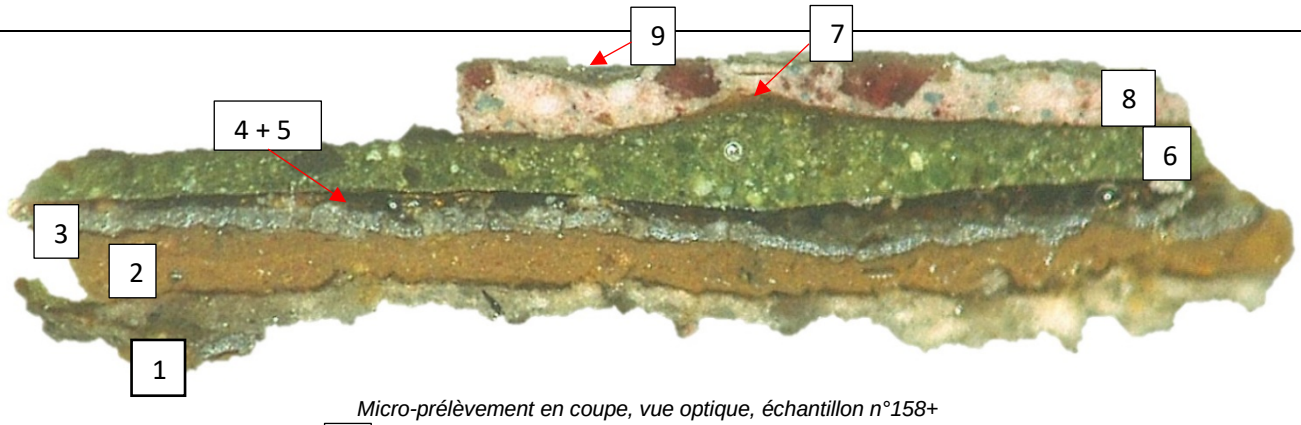
Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
9	Rouge	Repeint (20 µm) : rouge vif composé de grains de vermillon (HgS) et de grains de blanc de plomb riche en cérusite (IRFT n°22)	Spectre n°22	-	Pb, Si, Hg, S, Ca
8	Doré	Dorure (1-2 µm) : feuille d'or parti (?), or (EDX Pt17) et grains de chlorure d'argent (EDX, Pt18). Impression sur les images MEB d'une double feuille confirmée par les analyses en ptychographie. Par endroit présence d'une couche riche en plomb et étain sous la couche d'or (EDX, Pt19)	-	-	Au, Ag, Cl (Pb)
7	Gris	Couche encollage entre or et étain (10 µm) : couche organique	-	-	-
6	Gris	Feuille d'étain (13 à 20 µm) : chamboulée par endroit	-	-	Sn, (Cl)
5	Gris/ marron	Couche encollage étain ? : couche organique avec du plomb (mixtion ?)	-	-	Pb, Cl, Si (Sn, Ca, Al)
4	Noir	Première couche de matière de remplissage du brocart (40-80 µm) : couche organique beaucoup plus homogène et d'une granulométrie plus fine composée de cire pure (C=O pic à 1735 cm^{-1}) (IRFT n°23)	Spectre n°23	-	Cl, Ca
3	Marron foncé	Seconde couche de matière du brocart (~ 130 µm) : matière organique très chargée en pigment et minéraux : grains riches en en plomb (minium ?), grains rouges de vermillon (HgS), grains terreux riches en fer, probables grains de quartz. Le liant est une huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1708 cm^{-1} et bandes correspondant aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1540 et 1414 cm^{-1}) (IRFT n°24)	Spectre n°24	-	Si, Fe, Ca, Al, Pb, (Mg, Na, Cl, K, S, Hg, As)
2	Rouge	Couche colorée (7-17 µm) : à base de vermillon (HgS), présence de calcium (mélangé à des sulfates/carbonates de calcium ?)	-	-	Hg, S, (Ca)

1	Blanc/ beige	Couche de préparation (75-110 µm) : sulfate de calcium de type gypse (IRFT n°25) et liant de nature indéterminé	Spectre n°25	-	Ca, S, (Cl)

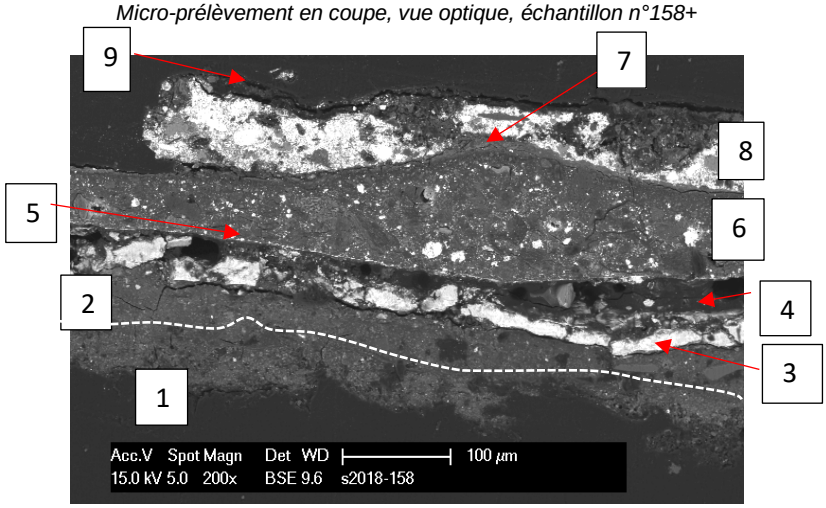
158+

- Nom de l'échantillon original : S2018-158. Nom de l'échantillon enrobé : 158+
- Localisation : « Brocarts appliqués » parsemés sur la partie basse de la cape de la sainte Marie-Madeleine





Micro-prélèvement en coupe, vue optique, échantillon n°158+



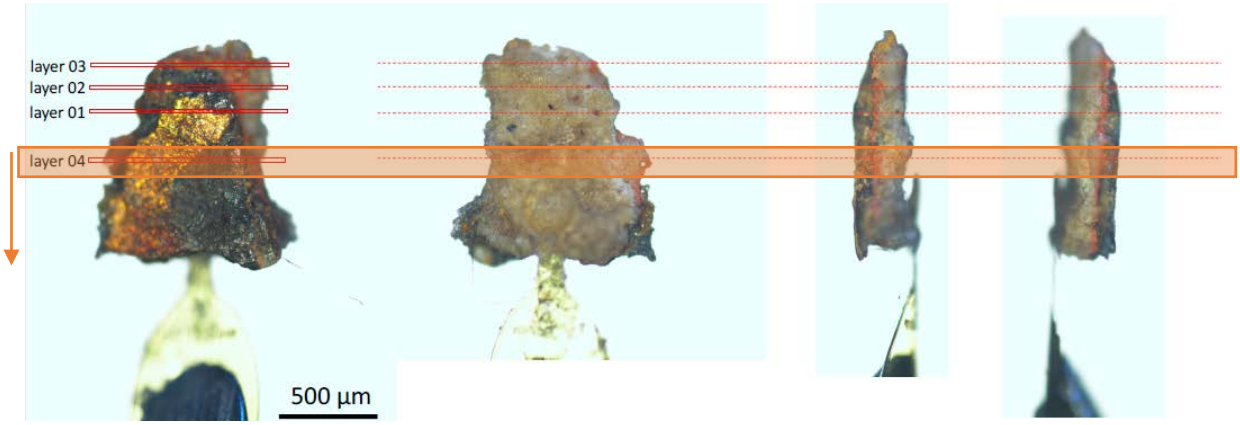
Micro-prélèvement en coupe, vue MEB, échantillon n°158+

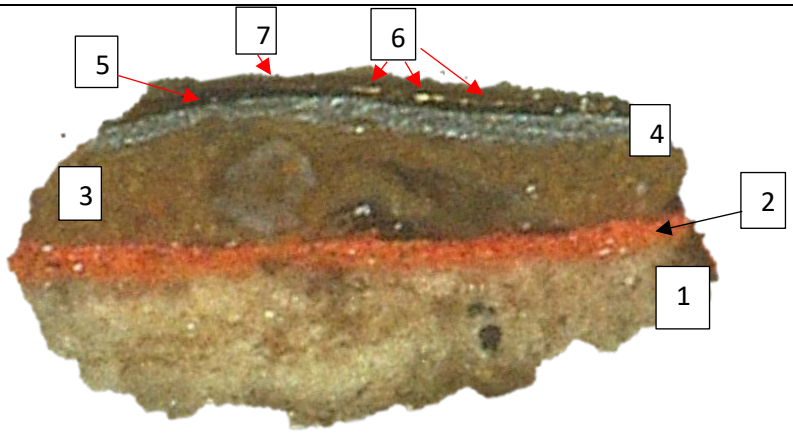
Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
9	Vert	Vernis : matière organique correspondant probablement à une cire (1732, 1460, 1167, 728 cm^{-1}, IRFT n°26) mais très bruité	Spectre n°26	-	-
8	Rose	Repeint rose (30-80 µm) : couche de repeint hétérogène avec grains rouges, blancs (blanc de plomb riche en cérusite, IRFT n°27), bleu (azurite, Raman n°26) et orange (vermillon identifié en Raman). Gros grains rouge tirant vers le pourpre avec du plomb et de l'aluminium qui pourraient être de la laque de cochenille ou carmin. Cette laque est préparée en faisant bouillir des cochenilles avec de l'alun. Liant mixte de type huile (vibrations C=O autour de 1730 cm^{-1}) (IRFT n°27)	Spectre n°27	Spectre n°26	Pb, Cu, Si, Ca (Al, Cl)
7	Brun-orangé	Couche d'encollage du repeint ? : couche organique très riche en calcium et également riche en plomb et cuivre	-	-	Ca, Pb, Cu, Cl, Si (Al, K, P)
6	Vert	Glacis vert (50-130 µm) : couche de repeint hétérogène riche en cuivre, plomb et calcium avec des grains vert clair (jaune de plomb-étain I, Raman n°27), gris (blanc de plomb Raman n°28, riche en cérusite, IRFT n°28) et vert foncé. Pigment vert de type acétate de cuivre (pic à 1740 cm^{-1} de l'huile, IRFT n°28). Appartient très probablement à la stratigraphie originelle.	Spectre n°28	Spectre n°27-28	Cu, Pb, Ca (Cl, Al)
5	Or	Dorure (~ 655 nm) : or et argent, usage probable de zwischgold ou d'un alliage	-	-	Au, Ag (Cl)
4	Noir (rouge optique)	Couche d'encollage de l'or : liant organique constitué d'huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1716 cm^{-1} et bandes correspondant aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1543 et 1416 cm^{-1}) et présence possible d'une argile (dans la gamme des vibrations O-H caractéristiques vers 3700-3600 cm^{-1}, pic caractéristique vers 790 cm^{-1}) (IRFT n°29)	Spectre n°29	-	-
3	Gris brillant	Feuille d'étain (20 µm) : bien conservée, romarchite (SnO) identifiée (Raman n°29), majoritairement en surface de feuille selon la cartographie (Raman Carto 02).	-	Spectre n°29 Carto 02	Sn, O

2b	Blanc-gris	Possible première couche de matière de remplissage du brocart : non identifiée sur la coupe mais prélevée au contact de l'étain pour analyse IRFT. Couche composée de cire pure (IRFT n°30)	Spectre n°30	-	-
2	Marron clair	Seconde couche de matière de remplissage du brocart (~ 60 µm) : matière organique riche en fer, silicium et plomb chargée en grain de pigment et minéraux : petit grain blanc (quartz, IRFT n°31), gros grain de probable carbonate de calcium ($CaCO_3$), grain rouge (vermillon, EDX Pt20). Le liant organique correspond à une huile saponifiée (vibrations C=O à 1710 cm^{-1} et bandes d'étirement des savons de plomb à 1410 et 1530 cm^{-1}) dans laquelle a possiblement été ajoutée de la cire (pic supplémentaire à 1735 cm^{-1}) (IRFT n°32)	Spectre n°31-32	-	Fe, Si, (Ca, Al, Pb, Cl)
1	Blanc/ beige	Couche de préparation (35-40 µm) : uniquement analysé par MEB-EDX, majoritairement composée d'un mélange de sulfate de calcium (Ca, S) dans un liant de nature indéterminée	-	-	Ca, S, (Fe, Si, Al, Cl)

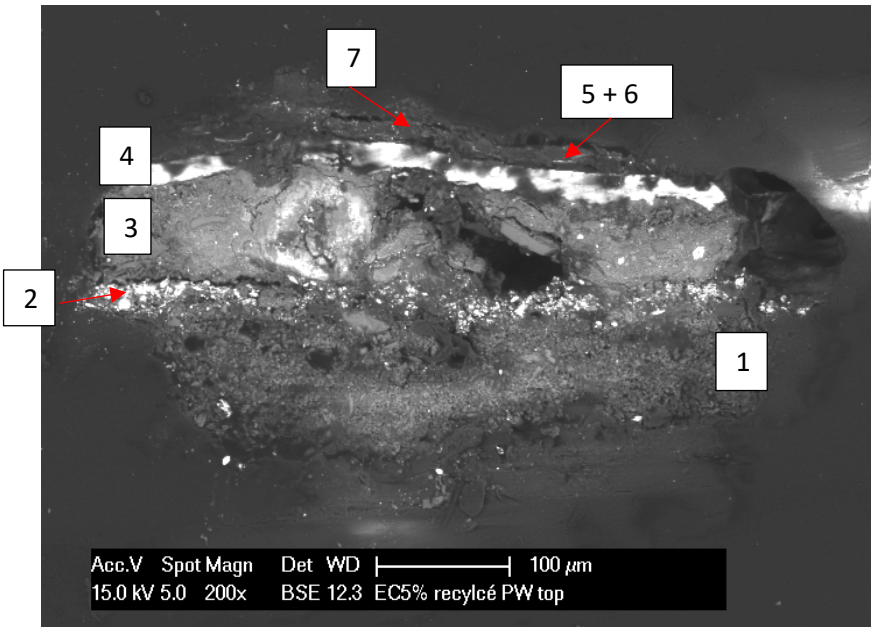
159+

- Nom de l'échantillon original : S2018-159. Nom de l'échantillon enrobé : 159+
- Localisation : « Brocarts appliqués » parsemés sur la partie basse de la cape du saint Jean





Ecaille en coupe, vue optique, échantillon n° 159+



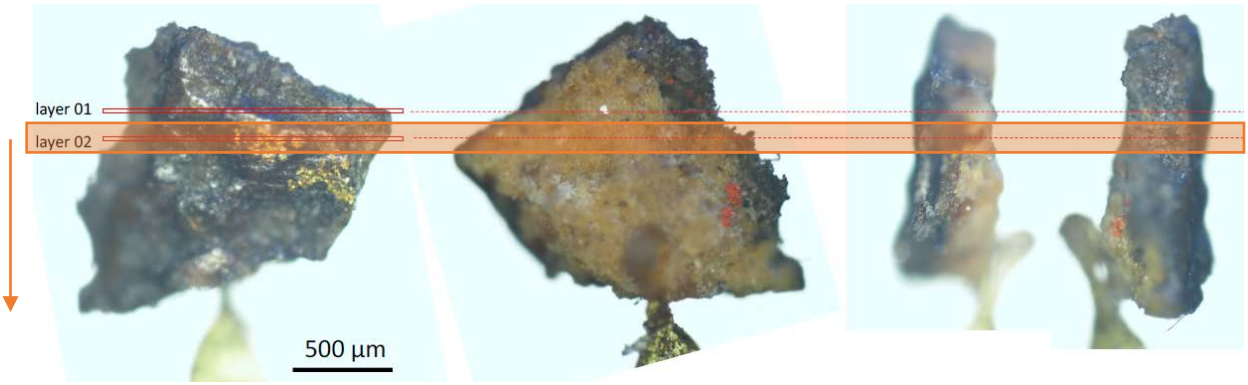
Ecaille en coupe, vue MEB, échantillon n°159+

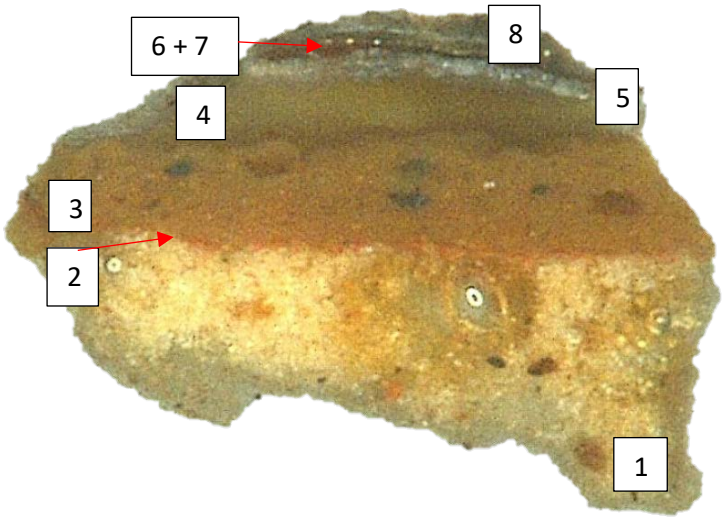
Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
7	Marron	Vernis ? : constitué d'huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1710 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1542 et 1417 cm^{-1}) avec la présence possible de cire (pics fins à 720, 1165, 1463 et 1735 cm^{-1}) (IRFT n°33).	Spectre n°33	-	Si, Al, Ca, Pb, S, Cl (Na)
6	Doré	Dorure (~ 1 µm) : Au, Ag, Cl. Or-parti (*zwischgold*) ou alliage. Pas la même proportion Au/Ag entre les différents points de mesure EDX (Pt21 et Pt22). Argent dégradé : présence de chlorure d'argent	-	-	Au, Ag, Cl

5	Noir	Couche d'encollage de l'or ? : organique	-	-	O (Cl)
4	Gris brillant	Feuille d'étain (~ 15 µm) : bien conservée, uniquement romarchite (SnO) détectée par Raman (n°30)	-	Spectre n°30	Sn
3	Marron	Matière de remplissage du brocart (~ 80 µm) : matière organique très chargée en pigment et minéraux (grains bleus, rouges, blanc). Grains riches en plomb (minium ? litharge ? blanc de plomb, EDX Pt23) et en étain et plomb (EDX Pt24, jaune de plomb-étain ?), grains riches en fer potentiellement entre goethite et hématite (Raman n°31). Deux signatures infrarouges pour le liant : de la cire pure (IRFT n°34) et une huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1710 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1558 et 1414 cm^{-1}) possiblement mélangée à une cire (pic fin supplémentaire à 1734 cm^{-1}) (IRFT n°35) Soit, on a affaire à une seule couche de remplissage cire/résine avec des hétérogénéités (grains de cire), soit, plus vraisemblablement, nous avons également ici une double couche de remplissage (comme sur les autres personnages du groupe sculpté) mais non visible sur l'image.	Spectres n°34-35	Spectre n°31	Si, Fe, Al, Ca, Pb (Na, K, Mg, Cl)
2	Rouge	Couche colorée (~ 23 µm) : gros grains de vermillon (HgS)	-	-	Hg, S, Ca (Si, Al, Fe)
1	Blanc/ beige	Couche de préparation (~ 115 µm) : sulfate de calcium de type gypse (IRFT n°36) et quelques grains de vermillon (HgS) dans un liant de nature indéterminé	Spectre n°36	-	Ca, S, (Al, Si, Mg, Cl)

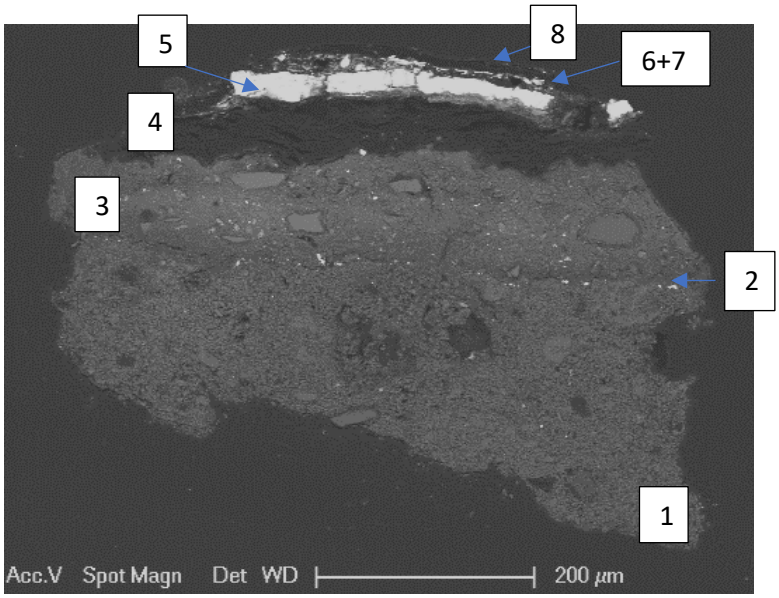
160+

- Nom de l'échantillon original : S2018-160. Nom de l'échantillon enrobé : 160+
- Localisation : « Brocarts appliqués » juxtaposé sur la robe de la Vierge





Ecaille en coupe, vue optique, échantillon n°160+

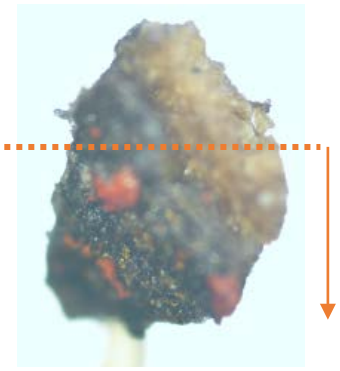


Ecaille en coupe, vue MEB, échantillon n°160+

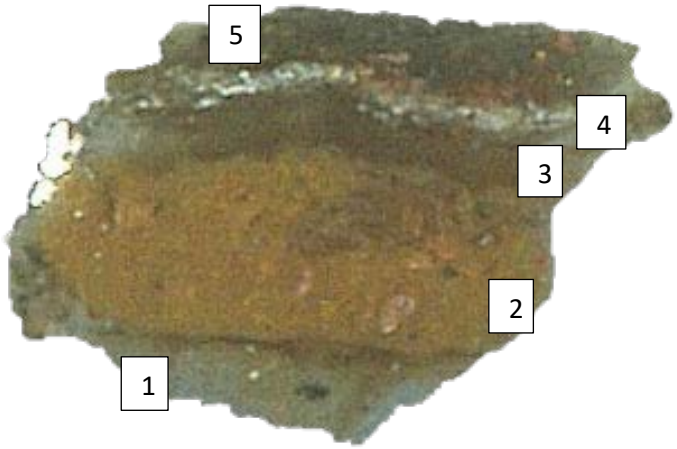
Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
8	Gris	Rehaut : couche organique	-	-	Cl
7	Doré	Dorure (<1 µm) : Au, Ag, Cl. Or-parti (*zwischgold*) ou alliage	-	-	Au, Ag, Cl, (Pb, Sn, Al)
6	Noir	Couche d'encollage de l'or ? : couche organique	-	-	Al, Cl, Sn
5	Gris	Feuille d'étain (~ 20 µm) : bien conservée, uniquement romarchite (SnO) détectée par Raman (n°32). Cartographie qui montre une couche non homogène (Raman Carto 03)	-	Spectre n°32 Carto 03	Sn, O, (Al, Cl)
4	Marron foncé	Première couche de matière de remplissage du brocart (~ 50 µm) : couche beaucoup plus homogène et d'une granulométrie plus fine. Couche de cire pure prélevée au contact de l'étain (IRFT n°37)	Spectre n°37	-	O, Cl
3	Marron clair	Seconde couche de matière de remplissage du brocart (70-100 µm) : couche organique riche en silicium, fer, aluminium, calcium et plomb, très chargée en pigment et minéraux : vermillon (EDX Pt25), grains terreux riches en fer, grains riches en plomb, gros grain de quartz. Le liant organique est consistant avec une huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1710 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1547 et 1413 cm^{-1}) (IRFT n°38)	Spectre n°38	-	Si, Fe, Al, Ca, Pb, (K, As)
2	Rouge	Sous-couche adhésive (~ 5 µm) : grains de vermillon (EDX Pt26) dans une couche riche en calcium	-	-	Hg, S, Ca, (Al)
1	Blanc/ beige	Couche de préparation (165-230 µm) : hétérogène avec des grains rouges et jaunes composée majoritaire de gypse avec un liant organique difficile à identifier (IRFT n°39)	Spectre n°39	-	Ca, S (Al, Si)

161+

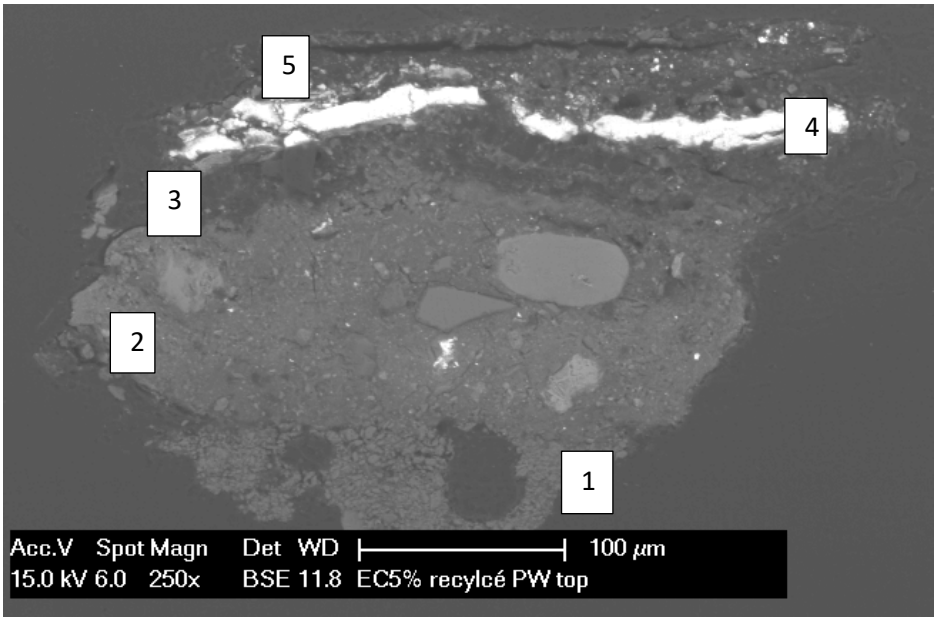
- Nom de l'échantillon original : S2018-161. Non de l'échantillon enrobé : 161+
- Localisation : « Brocarts appliqués » juxtaposé sur la manche dextre de la tunique du saint Jean, proche du poignet



Emplacement de la découpe et partie enrobée
Au niveau du layer 4



Ecaille en coupe, vue optique, échantillon n°161+



Ecaille en coupe, vue MEB, échantillon n°161+

Couche	Couleur	Composition des couches	Spectre IRFT Annexe 1	Spectre Raman Annexe 2	Eléments chimiques Annexe 3
5	Grains rouges	Glacis : grains de rouge vermillon (HgS, EDX Pt27, Raman n°33) dans une couche organique. Possible liant mixte avec de l'huile saponifiée (C=O à 1710 et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation symétriques un peu décalées, 1556 cm^{-1}, et asymétriques, 1411 cm^{-1}) et un liant protéinique (pics 1656 et 1556 cm^{-1} qui pourraient correspondre à la bande des amides mais pics à 1556 cm^{-1} peu intense) (IRFT n°40).	Spectre n°40	Spectre n°33	Ca, Cl, Si, S, Al, Fe, Hg (Pb)
4b	-	Dorure : non observée	-	-	-
4	Gris brillant	Feuille d'étain (~ 23 µm) : un peu chamboulée, romarchite (SnO) détectée par Raman (n°34).	-	Spectre n°34	Sn (Ca, Cl, Pb, Si)
3	Marron foncé	Première couche de matière du brocart (~ 30 µm) : couche organique	-	-	Ca, Fe, S, Cl
2	Marron clair/ orange	Seconde couche de matière de remplissage du brocart (~ 120 µm) : couche organique très chargée en pigment et minéraux (grains bleus, rouges, blanc et jaune). Grains de goethite (Raman n°35), grains riches en fer et plomb (EDX Pt28), grains riches en plomb (minium ? EDX Pt29), grains riches en calcium, les grains bleus sont composés d'azurite (IRFT n°42). Liant consistant avec l'usage d'une huile saponifiée (liaisons C=O autour de 1706 cm^{-1} et bandes pouvant correspondre aux bandes d'élongation C=O des savons de plomb à 1530 et 1411 cm^{-1}) (IRFT n°41)	Spectres n°41-42	Spectre n°35	Si, Fe, Ca, Pb, Al, Cl (Na, P, K)
1	Gris	Couche de préparation (~ 60 µm) : grains de gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (Raman n°36, IRFT n°42) et liant organique (pics fins des C-H à 2919 et 1850 cm^{-1}) (IRFT n°43) de type indéterminé	Spectre n°43	Spectre n°36	Ca, S, (Cl)

2.9 Approche matérielle des pratiques artisanales

2.9.1 Couches préparatoires

Les couches préparatoires n'ont pu être étudiées que sur sept échantillons : le *Saint Crépin* de Chambéry (50+), les cinq prélèvements de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier (157+ à 161+) et la *Vierge parturiente* du Bourget-du-Lac (86+). Toutes les couches préparatoires sont à base de sulfate de calcium (gypse), hormis celles de la *Vierge parturiente* du Bourget-du-Lac (86+). Cette dernière présente une possible double couche de préparation : une première couche à base de carbonate de calcium et de blanc de plomb dans un liant protéique et une deuxième couche de blanc de plomb.

Entre le nord et le sud de l'Europe, certaines étapes de la chaîne opératoire ne sont pas réalisées de la même façon. L'usage de sulfate de calcium, aussi appelé *gesso*, comme couche préparatoire est propre aux artisans de l'Europe du sud (Italie[62], sud de la France, Espagne[63]) à la différence des Flandres ou de l'Allemagne qui emploient des carbonates de calcium[64]. Les artisans savoyards semblent donc plutôt tributaires d'une tradition méridionale pour les couches de préparation des sculptures à l'exception de l'exemple plus précoce de la *Vierge parturiente* du Bourget-du-Lac.

2.9.2 Couches adhésives

Cennino Cennini dans son *Libro dell'arte* dédie plusieurs chapitres à la manière de relever les reliefs moulés sur une surface, dans son cas un panneau peint. Il cite comme matières adhérentes : de la cire pétrie avec du goudron (CXXX), un « vernis » (CXXIX) ou du *gesso* « de la même façon que celle enseignée pour le travail sur panneau » (CXXVII). Le *Liber illuministrarum*, pour sa part, cite de la colle à bois ou un mélange de farine de poix et de colle à bois.

Dans le cas des « brocarts appliqués » savoyards, la couche adhésive posée entre les couches préparatoires à base de sulfate de calcium et la matière de remplissage du « brocart appliqué », n'est presque jamais observée, peut-être du fait de sa finesse ou de sa nature proche des couches préparatoires (*gesso*) ou des matières de remplissage (cire/huile saponifiée). Un cas cependant peut être souligné, il s'agit des « brocarts appliqués » juxtaposés ornant la robe de la Vierge de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier (160+). Une fine sous-couche rouge constituée de grains de vermillons et de composés riches en calcium est visible sur la coupe transverse (**Fig. 3**, **couche 2**). Son emplacement rappelle les couches d'*imprimatura* notamment visibles dans de nombreux exemples de « brocarts appliqués » espagnols[65]. Néanmoins, l'épaisseur de la couche (25 µm pour les exemplaires espagnols, autour du micron dans notre cas) et sa nature (une couche huileuse ou protéinique avec du blanc de plomb, de la craie et/ou du minium pour les exemplaires espagnols, des grains de vermillon et un liant de nature indéterminé dans notre cas) nous font penser à une fine couche adhésive plutôt qu'à une couche d'*imprimatura.*

Les « brocarts appliqués » parsemés, pour leur part, sont disposés en semis sur des fonds colorés rouges ou verts. Des différences techniques sont observées entre ces deux cas. Les brocarts parsemés sur fonds rouges sont toujours appliqués directement sur la couche picturale encore humide et

[62] E. MARTIN, N. SONODA, A. R. DUVAL, « Contribution à l'étude des préparations blanches des tableaux italiens sur bois », *Studies in Conservation*, 37 (1992), p. 82-92.
[63] A. RODRIGUEZ-LOPEZ et al. 2010, *op. cit.*
[64] S. COLINART, M. EVENO, « La polychromie, les études de laboratoire », in S. GUILLOT DE SUDUIRAUT (dir.), *Sculpture médiévales allemandes. Conservation et restauration*, Paris, 1993, p. 157-175 ; R. J. GETTENS, E. W. FITZHUGH, R. L. FELLER, "Calcium Carbonate Whites, Artists' Pigments", in A. ROY (ed.), *A Handbook of their History and Characteristics. Volume 2*, Oxford, 1993, p. 203-226.
[65] A. RODRIGUEZ-LOPEZ *et al.* 2010, *op. cit.;* A. RODRIGUEZ-LOPEZ *et al.* 2017, *op. cit*.

collante (chape du *Saint évêque Claude* de Rossillon /3+, bonnet du *Saint-Crépin* de Chambéry 50+, cape du saint Jean de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier 160+).

À la différence des « brocarts appliqués » sur fonds rouges, le « brocart appliqué » parsemé sur fond vert de la cape de la sainte Marie-Madeleine de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier (158+) n'est pas disposé directement sur la couche colorée. La matière de remplissage du « brocart appliqué » semble directement au contact de la couche de préparation à base de *gesso* et le glacis d'acétate de cuivre est posé uniquement sur l'or (cf. **Fig. 4**). Les « brocarts appliqués » parsemé de la cape de la sainte Marie-Madeleine du château de Montrottier ont pu être appliqués dans un premier temps sur la couche de préparation de *gesso* avant que la couche verte ne soit peinte sur le fond de la cape. Cette dernière a pu également être peinte dans un premier temps en laissant en réserve les zones destinées à l'application des « brocarts appliqués ».

157+ a été prélevé sur un « brocart appliqué » juxtaposé. De ce fait, la présence de l'épaisse couche colorée rouge (couche 2) entre la couche préparatoire et la matière de remplissage du brocart est étonnante puisque ces couches colorées ne sont habituellement présentes que sur les « brocarts appliqués » parsemés. Une de nos hypothèses est que cette couche rouge est un débordement de la couche colorée intérieure du manteau au niveau de la manche. Cette hypothèse a été validée par l'analyse du prélèvement S2020-70 réalisé sur un autre emplacement du « brocart appliqué » de la robe de la sainte Marie-Madeleine. La couche préparatoire y apparaît directement en contact avec la matière de remplissage du brocart sans couche colorée rouge (**Fig. 2**).

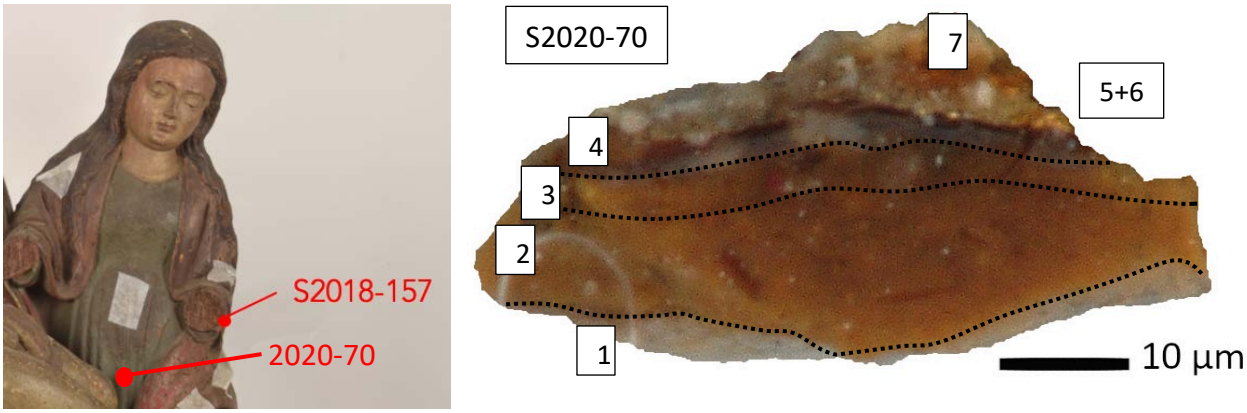


Figure 2 : À gauche : localisation des deux prélèvements sur le « brocart appliqué » juxtaposé de la robe de la sainte Marie-Madeleine de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier**.**

À droite : coupe transverse de l'échantillon S2020-70. 1) Couche préparatoire. 2) Seconde couche de matière de remplissage du brocart. 3) Première couche de remplissage du brocart. 4) Feuille d'étain. 5) Couche d'encollage de dorure. 6) Dorure. 7) Repeint.

Crédits : A. Pinto et ARC-Nucléart®.

2.9.3 Matière de remplissage des « brocarts appliqués »

Selon les analyses réalisées sur les échantillons de « brocarts appliqués » savoyards, deux échantillons présentent une matière de remplissage du brocart en couche unique (72+, 86+) alors que trois œuvres présentent des doubles couches de remplissage : le *Saint évêque Claude* de Rossillon (/3+), le *Saint-Jean l'Évangéliste* d'Oulx (/1+) et la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier (157+ à 161+). Que ce soit dans le cas des couches uniques ou des doubles couches, les analyses par spectroscopie infrarouge n'ont montré aucune utilisation des recettes à base de calcium (*gesso*, craie) suggérées par Cennini et le *Liber illuministrarum* (**Tableau 2**).

Échantillon	Structure	Liants organiques			Éléments inorganiques	
		Cire	Huile	Protéines	Pigments	Autres
/1	1ère couche		X	?	Vermillon, oxydes de plomb (minium ?)	
	2nd couche		X		Vermillon, oxydes de plomb (minium ?), jaune de plomb étain I	Quartz, feldspaths
/3	1ère couche	?	?			
	2nd couche		X	?	Blanc de plomb, vermillon	Quartz, goethite (ocre)
37+	Non observée		X	X		
50+	Non observée		X			
72+	Couche unique				Hématite	Quartz
86+	Couche unique		?	?		Carbonate de calcium
157+	1ère couche	X				
	2nd couche		X		Oxydes ou carbonates de plomb, vermillon	Quartz, probablement ocre
158+	1ère couche	X				
	2nd couche		X		Vermillon	Quartz, carbonate de calcium
159+	1ère couche	X				
	2nd couche		X		Oxydes ou carbonates de plomb, jaune de plomb étain	Goethite/hématite (ocre)
160+	1ère couche	X				
	2nd couche		X		Oxydes ou carbonates de plomb, vermillon	Quartz, probablement ocre
161+	1ère couche	?				
	2nd couche		X		Oxydes ou carbonates de plomb, azurite	Goethite (ocre)

Tableau 2. Structure et composition des matières de remplissage des brocarts. Synthèse des résultats analytiques obtenus par IRTF, MEB-EDX et spectroscopie Raman.

Sur les deux échantillons présentant une matière de remplissage en couche unique les liants organiques n'ont pas pu être identifiés mais des éléments de charge ont été observés : de l'hématite et du quartz cohérents avec l'usage possible d'une terre (72+) ou de carbonates de calcium (86+). Sur les deux échantillons où la structure de la matière de remplissage n'a pu être identifiée le liant présent est de l'huile saponifiée (50+) parfois additionnée d'un liant riche en protéines de type colle animale (colle d'os, de nerf, de peau de lapin) identifiable à la présence du pic des amides I à 1647 cm^{-1} (37+).

Les matières de remplissages en double couche ont déjà été observées sur des exemples germaniques[66], espagnols[67] et flamands[68]. Dans le cas des « brocarts appliqués » savoyards, les matières de remplissages en double couche témoignent d'un processus technique relativement homogène. La première couche, au contact de l'étain (**Fig. 3, couche 4**), est composée de cire pure. La seconde couche, au contact de la préparation ou d'une couche colorée (**Fig. 3, couche 3**), est plus épaisse, hétérogène, et composée d'huile saponifiée (*Vierge de Pitié* du château de Montrottier, *Saint évêque Claude* de Rossillon). Des exemples flamands montrent également ce type de double matière de remplissage avec une première couche translucide brune composée de cire et une seconde couche opaque beige composée d'huile et de pigments (blanc de plomb)[69] ou d'huile, de cire et de pigments (minium, ocre, blanc de plomb)[70]

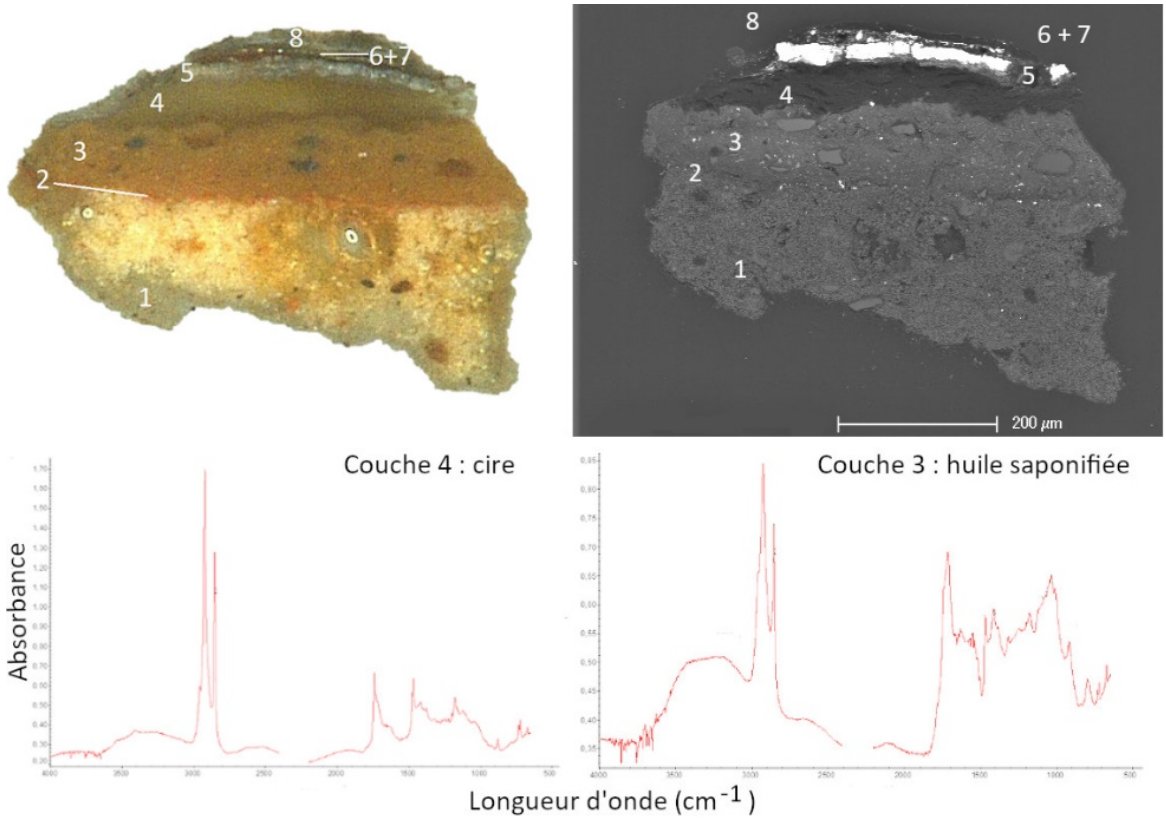


Figure 3. Image optique (haut, gauche) et MEB (haut, droite) de l'échantillon 160+, « brocart appliqué » juxtaposé de la robe de la Vierge du groupe sculptural de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier.

1) Couche de préparation ; 2) Sous-couche adhésive pigmentée ; 3) Seconde couche de remplissage ; 4) Première couche de remplissage ; 5) Feuille d'étain ; 6) Couche d'encollage de la dorure ; 7) Dorure ; 8) Rehauts/glacis.
En bas à gauche : spectre IRTF de la première couche de remplissage (couche 4) composée de cire.
En bas à droite : spectre IRTF de la seconde couche de remplissage (couche 3) composée d'huile saponifiée.
Crédits : A. Pinto®.

[66] M. BROEKMAN-BOKSTIJN *et al.* 1970, *op. cit.*
[67] A. RODRIGUEZ-LOPEZ *et al.* 2010*, op. cit.* ; M. BARRIO et I. BERASAIN SALVARREDI 2017*, op. cit.*
[68] I. GEELEN et D. STEYAERT 2011*, op. cit*.
[69] I. GEELEN et D. STEYAERT 2011*, op. cit*., p. 155 et p. 156, Table B, cat. 14.1.
[70] *Ibid*., p. 157, Table B, cat. 59.1.

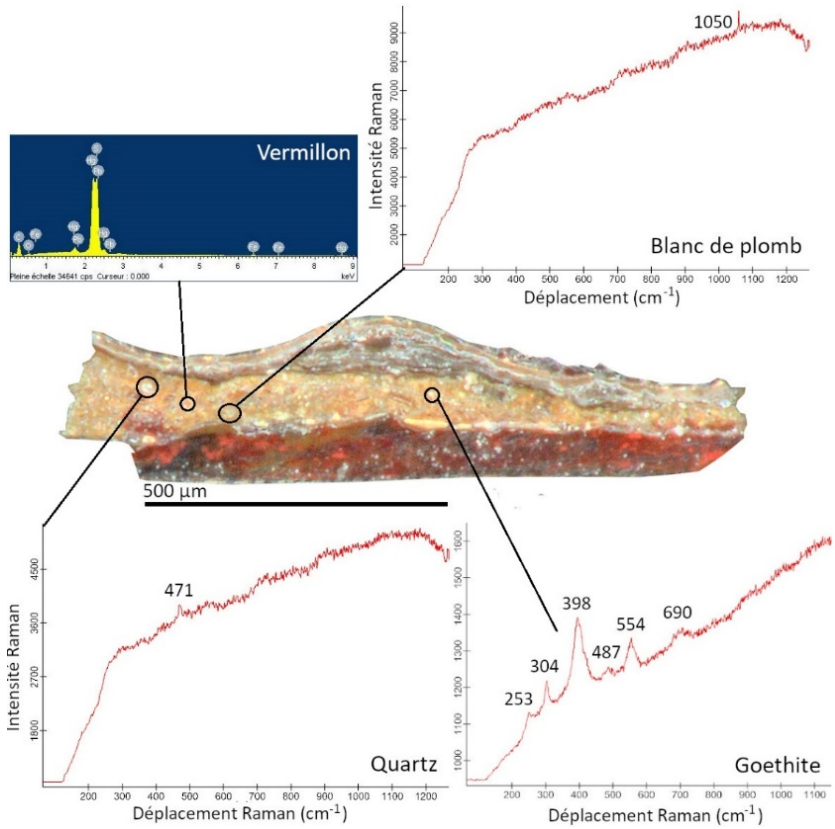


Figure 4. Image optique et résultats d'analyse de l'échantillon /3+, « brocart appliqué » parsemé du manteau du *Saint évêque Claude* de Rossillon. La couche analysée est la seconde couche de remplissage du « brocart appliquée ». Elle est composée d'huile saponifiée chargée en pigments (spectre EDX cohérent avec du vermillon et spectre Raman avec du blanc de plomb) et minéraux (spectres Raman du quartz et de la goethite). *Crédits : A. Pinto®.*

Dans les exemples savoyards, la seconde couche composée d'huile saponifiée est souvent additionnée de nombreux grains de pigments et minéraux. Dans le cas du *Saint évêque Claude* de Rossillon (**Fig. 4**), la spectroscopie Raman a permis d'identifier des grains de blanc de plomb (pic caractéristique autour de 1050 cm^{-1})[71], de goethite, un pigment jaune naturellement présent dans les ocres (pics caractéristiques autour de 253, 304, 398-415, 487, 554, 690 cm^{-1})[72] et de quartz (pic caractéristique à 471 cm^{-1}). Alors que les pointés par MEB-EDX ont permis d'identifier des grains riches en mercure et soufre cohérents avec du rouge de vermillon/cinabre (HgS) (**Fig. 4**). Dans le cas des « brocarts appliqués » de la *Vierge de Pitié* de Montrottier, la seconde couche de remplissage présente des grains riches en fer de type goethite, des grains riches en plomb et étain qui correspondent certainement à des grains de jaune de plomb-étain, de rares grains de bleu d'azurite (pics infrarouge caractéristiques à 3426, 1460, 1407, 951 et 834 cm^{-1}) et des grains de vermillon et de quartz[73]. Ces pigments peuvent avoir été ajoutés intentionnellement, ou avoir été incorporés accidentellement lors de la préparation de l'huile saponifiée dans l'atelier. Les minéraux (quartz, goethite, gypse) peuvent provenir de l'ajout intentionnel d'argile ou de carbonate et/ou sulfate de calcium afin d'épaissir l'huile.

[71] G. MARUCCI, A. BEEBY, A. W. PARKER, C. E. NICHOLSON, "Raman spectroscopic library of medieval pigments collected with five different wavelengths for investigation of illuminated manuscripts", *Analytical Methods*, 10 (2018), p. 1219-1236.
[72] F. FROMENT, A. TOURNIE, P. COLOMBAN, "Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores", *Journal of Raman Spectroscopy*, 39 (2008), p. 560-568.
[73] A. PINTO 2021, *op. cit*.

Les deux textes contemporains de la fabrication des statues savoyardes étudiées, le *Libro dell'arte* et le *Liber illuministrarum,* préconisent tous deux une matière de remplissage dite de type « maigre » à base de calcium (*gesso* et craie). Ce type de matériau de remplissage tend à former un « brocart appliqué » peu flexible mais parfaitement adapté à l'application sur des panneaux peints présentant une surface plate et régulière. Dans notre cas, en revanche, les « brocarts appliqués » étaient destinés à orner des sculptures en ronde-bosse qui se distinguent par des volumes complexes et profondément creusés. Dans ce cas, l'emploi d'une matière de remplissage du brocart de type maigre aurait rendu le décor à l'étain trop rigide pour pouvoir être appliqué sur la sculpture. Les artisans ont donc adapté la technique au médium, en employant des matières de remplissages plus grasses, à base de cire et/ou d'huile, plus flexibles que les recettes des sources textuelles.

L'usage sur certaines sculptures d'une double couche de remplissage du brocart peut s'expliquer par des choix techniques liés au processus de fabrication. Dans le cas des « brocarts appliqués » en double couche, l'application d'une première couche de cire fondue directement sur la feuille d'étain moulée permet d'épouser au plus près les détails de la gravure. Cependant, la cire peut être difficile à appliquer en couche fine, laissant des zones de lacunes, car elle refroidit et durcit rapidement[74]. La seconde couche de remplissage est composée d'une huile saponifiée riche en pigments siccatifs, permettant une meilleure maîtrise du séchage. Elle peut également être chargée en matériaux inertes (gypse, quartz), lui procurant une viscosité plus importante, proche d'un mastic[75]. Cette seconde couche est donc un excellent matériau de remplissage pour renforcer la couche de cire fine et facilement déformable, pour combler ses lacunes, rehausser la plaque de décor. Sa présence a également pu participer à l'adhésion du « brocart appliqué » sur la sculpture[76].

La difficulté à appliquer la cire uniformément et l'intérêt de cette seconde couche de remplissage est illustrée par la **Figure 5**. Il s'agit de deux prélèvements réalisés sur le même « brocart appliqué » parsemé de la cape de la sainte Marie-Madeleine de la *Vierge de Pitié* de Montrottier. Sur la coupe de gauche, la double couche de remplissage est bien visible mais la couche de cire n'est pas continue (couche 3). Alors que sur celle de droite seule la seconde couche de remplissage à base d'huile saponifiée est visible (couche 2). Sur ce second prélèvement, la cire a pu être identifiée en très petite quantité au contact de la feuille d'étain lors des prélèvements réalisés pour les analyses IRTF.

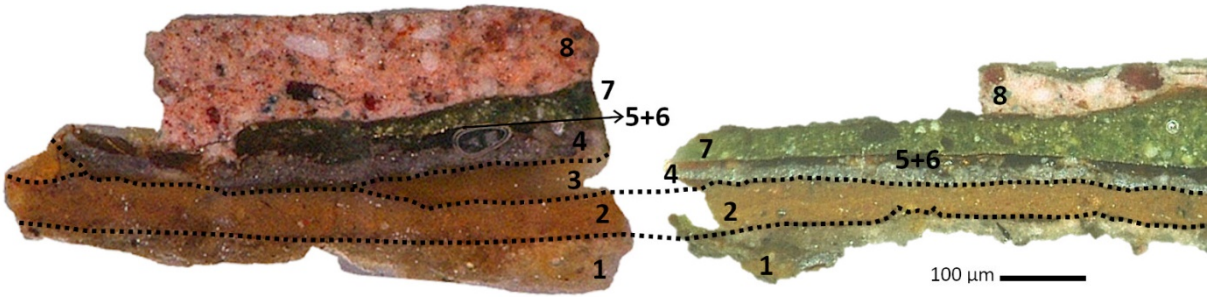


Figure 5. Images optiques obtenues sur deux prélèvements du même « brocart appliqué » parsemé du bas de manteau de la sainte Marie-Madeleine du groupe sculptural de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier (S2019-010 à gauche, 158+ à droite).
1) Couche de préparation ; 2) Seconde couche de remplissage ; 3) Première couche de remplissage ; 4) Feuille d'étain ; 5) Couche d'encollage de la dorure ; 6) Dorure ; 7) Glacis vert ; 8) Repeint postérieur rose.
Crédits : A. Pinto et F. Fabre®.

[74] D. BRICKHOUSE 2016, *op. cit*.
[75] A. TAVARES DA SILVA, "Reconstruction of the Decorated Background", in A. MASSING (ed.), *Painting and Practice Thornham Parva Retable: Technique conservation and context of an English medieval painting*, Wittlesford, 2003, p. 130.
[76] I. GEELEN et D. STEYAERT 2011*, op. cit*., p. 153.

2.9.4 Feuille d'étain

Les feuilles d'étain présentes sur les échantillons analysés montrent une épaisseur homogène comprise entre 13 et 23 µm. L'épaisseur moyenne est comprise entre 15 et 20 µm et de légères variations liées à la conservation de la feuille apparaissent sur une même œuvre, à l'image de la Vierge de Pitié du château de Montrottier (15 µm sur 159+, 20 µm sur 158+). Ces épaisseurs moyennes ont déjà été identifiées sur d'autres œuvres du corpus savoyards par Émeline Pouyet[77].

2.9.5 Encollage de la dorure

Afin d'imiter les fils de métaux précieux brochés dans les velours, la feuille d'étain doit être dorée. Dans son *Libro dell'arte*, Cennini décrit deux techniques de dorure différentes, la dorure dite à la mixtion, employant un « vernis liquide », et la dorure à la détrempe avec l'usage d'un « bol d'Arménie » et de *tempera* de blanc d'œuf. Il préconise l'emploi de la dorure à la mixtion pour les reliefs appliqués (chapitre CXXVIII). En revanche, dans le cas du *Liber illuministrarum*, c'est de l'œuf entier battu, donc une dorure de type « à la détrempe », qui est conseillée. Dans *son Libro dell'arte*, Cennini mentionne une mixtion faite à base d'huile et d'un peu de blanc de plomb et vert de gris (chapitre CLI).

Un prélèvement réalisé sur un « brocart appliqué » parsemé de la cape de la sainte Marie-Madeleine de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier montre la présence de pics infrarouges caractéristiques des argiles (910 et 785 cm^{-1} et vibrations des liaisons O-H vers 3600-3700 cm^{-1}) ainsi que des marqueurs de l'huile saponifiée (pic des C=O à 1707 cm^{-1}, pics des savons de plomb à 1544 et 1414 cm^{-1}). Il pourrait alors s'agir d'une mixtion « ocrée » identifiée par ailleurs sur des brocarts flamands[78]. La dorure à l'huile est plus facile à mettre en œuvre et convient aux volumes accidentés n'ayant pas destination à être brunis. L'emploi d'une dorure à la mixtion pour les « brocarts appliqués » paraîtrait logique puisque ces derniers ne sont pas voués à être polis.

2.9.6 Or et métal doré

L'application de la mixtion a pour objectif de pouvoir dorer l'étain. Du fait de la rareté et de la préciosité du métal, la production de feuilles d'or a été soumise à de strictes régulations à la fin du Moyen Âge[79]. Les archives florentines ont conservé de nombreux contrats passés entre les ateliers et les commanditaires. L'usage de l'or et du bleu outremer, y est le sujet de nombreuses clauses stipulant leur qualité, quantité et prix[80]. Les feuilles d'or des « brocarts appliqués » savoyard sont extrêmement fines, d'une épaisseur inférieure au micron.

Pour orner les sculptures, Cennini nous informe que l'emploi de l'argent en extérieur est à proscrire car la feuille d'argent est extrêmement sensible à l'humidité et s'altère très vite. Cennini conseille également, dans son chapitre XCV, de se « garder » de l'or de moitié (*oro di meta*), « qui devient de suite noir ». L'or de moitié, également appelé « or parti » dans le *Livre des métiers* d'Estienne Boileau

[77] É. POUYET 2015, *op. cit.*, p. 86.

[78] D. STEYAERT, J. SANYOVA, « Matériaux et structure des "brocarts appliqués" dans les anciens Pays-Bas méridionaux », in L. CIAVALDINI RIVIÈRE (dir.), *Imiter le textile en polychromie à la fin du Moyen Âge. Le cas du brocart appliqué*, CeROArt, 2021 (Revue électronique, https://journals.openedition.org/ceroart/7933).

[79] D. MACLENNAN, L. LLEWELLYN, J. K. DELANEY, K. A. DOOLEY, C. SCHMIDT PATTERSON, Y. SZAFRAN, K. TRENTELMANET, "Visualizing and measuring gold leaf in fourteenth- and fifteenth-century Italian gold ground paintings using scanning macro X-ray fluorescence spectroscopy: a new tool for advancing art historical research", *Heritage Science*, 7 (2019), Article 25.

[80] P. REILLY, "Artists' Workshops", in M. WYATT (ed.), *The Cambridge Companion to the Italian Renaissance*, Cambridge, 2014, p. 86.

(XIII^{e} siècle), semble correspondre à un composé d'or et d'argent. La terminologie peu précise ne permet pas d'identifier si ce matériau fourni par les orfèvres était un alliage d'or et d'argent ou s'il s'agissait d'un placage sans soudure nommé *zwischgold* en Allemagne et formé par laminage d'une feuille d'or avec un autre métal, souvent de l'argent[81]. Cette technique de placage confère davantage d'épaisseur à la feuille d'or et permet une économie de matière première puisque la feuille d'or employée peut être beaucoup plus fine. Qu'il s'agisse d'un alliage ou d'un placage, du fait de la présence d'argent, l'or parti se conserve extrêmement mal. Ainsi, de nombreuses ordonnances ont légiféré sur son emploi. Certains règlements corporatifs, comme ceux de Bruxelles ou d'Anvers, étaient très stricts sur la pureté de l'or et stipulaient que l'on ne devait pas remplacer l'or par de l'or parti[82]. Enfin, son usage a été interdit à Lisbonne dans la facture des œuvres d'art en 1539 puis de nouveau en 1572 parce qu'il correspondait à une bassesse économique ou une escroquerie[83]. À la différence de Cennini, le *Liber illuministrarum* recommande l'usage de *zwischgold* pour la dorure. Il semblerait que nous soyons face ici à une particularité propre à la Bavière qui n'avait pas les mêmes règlementations[84]. Il est ainsi fréquent d'observer sur les sculptures allemande l'emploi d'or parti à la place de l'or pur sur les zones les moins visibles des sculptures[85].

Ces dernières années, grâce à des analyses plus systématiques de la polychromie des sculptures de Savoie occidentale, l'emploi de feuilles d'or riches en argent a été caractérisé régulièrement. Dans notre corpus, la présence concomitante d'or et d'argent au niveau de la dorure a été identifiée sur deux œuvres : le *Saint évêque Claude* de Rossillon (/3+) et la *Vierge de Piété* du château de Montrottier (158+ à 161+) et sur un second prélèvement au niveau de la dorure de la chevelure du saint Jean-Baptiste (**Fig. 6b**). La question demeure quant au fait qu'il s'agisse d'un alliage or-argent ou de *zwischgold*. La présence de *zwischgold* a été fortement suspectée sur deux œuvres. L'image MEB d'un prélèvement du « brocart appliqué » juxtaposé de la robe de la sainte Marie-Madeleine de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier a montré la présence d'une double feuille métallique (**Fig. 6a**). Les analyses EDX ont confirmé la présence d'or et d'argent. La finesse des feuilles et la résolution instrumentale limitée n'ont cependant pas permis de vérifier s'il s'agissait bien d'une feuille d'or sur une feuille d'argent. Les analyses par MEB-EDX sur le *Saint Jean-Baptiste* d'Aime ont également révélé la présence d'or et d'argent au niveau de la dorure (37+). L'observation des prélèvements sous loupe binoculaire a permis d'identifier la feuille d'argent au revers d'une écaille prélevée au niveau de la chevelure (**Fig. 6b**).

[81] M. EVENO, E. MARTIN, « Les feuilles mixtes or-argent en peinture de chevalet », in *Paintings II : Scientific study of paintings,* 11th Triennial Meeting Edinbourgh 1-6 sept 1996, ICOM, vol. 1, p. 355-359 ; A. MOUNIER et F. DANIEL 2013*, op. cit.*

[82] S. PAGÈS-CAMAGNA, « La polychromie des sculptures brabançonnes du Musée du Louvre sous l'œil du microscope », in S. GUILLOT DE SUDUIRAUT, *Retables brabançons des XV^{e} et XVI^{e} siècles*, Paris, 2002, p. 103-126.

[83] A. LE GAC ARINTO 2009, *op. cit*.

[84] I. GEELEN et D. STEYAERT 2011*, op. cit.*, p. 67.

[85] S. GUILLOT DE SUDUIRAUT*, Dévotion et séduction : sculptures souabes des musées de France : vers 1460-1530*, Paris, 2015, p. 56.

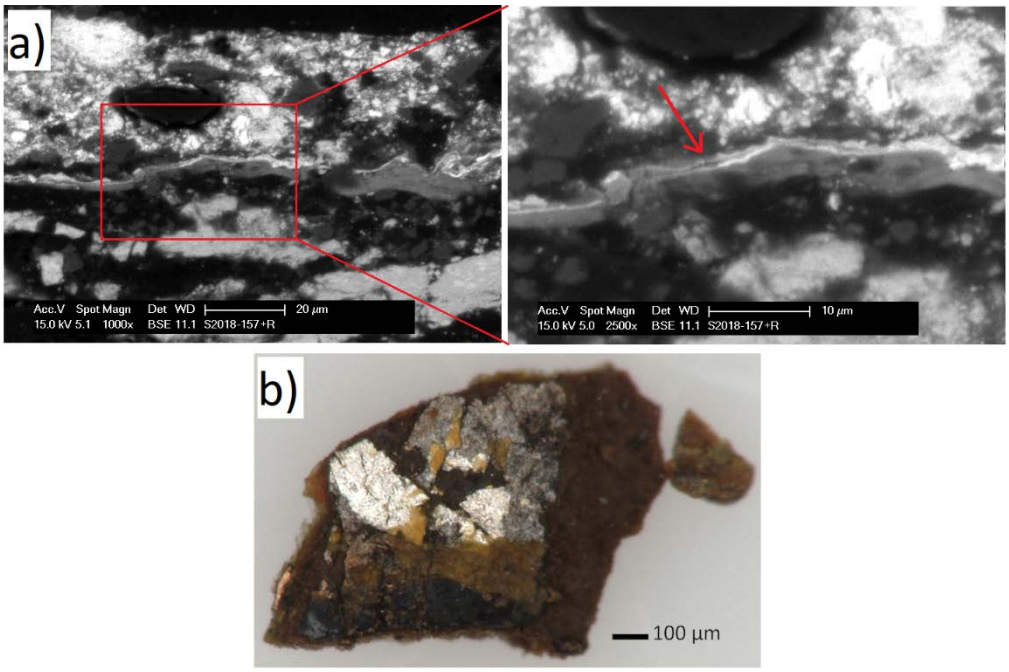


Figure 6. a) Détail de l'image MEB de la coupe 157+ prélevée sur le « brocart appliqué » juxtaposé de la sainte Marie-Madeleine du groupe sculptural de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier. La flèche rouge indique la double feuille de dorure.

b) Image optique de l'envers d'une écaille non incluse prélevée sur la dorure de la chevelure du *Saint Jean-Baptiste* d'Aime. La feuille d'argent est bien visible sur l'envers de l'écaille prélevée.
Crédits : A. Pinto et ARC-Nucléart®.

Afin d'approfondir l'étude de ces doubles couches métalliques, des analyses par ptychographie 2D et ptychographie tomographique ont été menées au Swiss Light Source (SLS, CSAXS ligne de lumière) au Paul Scherrer Institut (PSI, Villigen, Suisse). L'objectif de cette étude par synchrotron était d'obtenir des images à haute résolution des dorures mais également d'obtenir des informations chimiques en les analysant par fluorescence des rayons X en tomographie (XRF-CT). Deux échantillons ont été sélectionnés pour cette étude :

- 157+ : double feuille visible au niveau de la dorure, analyse par MEB-EDX montrant la présence d'or et d'argent, analyse par µDRX montrant la présence de chlorargyrite (AgCl)
  → zwischgold ?
- VE 1.1 : échantillon provenant du « brocart appliqué juxtaposé » de la robe de la *Vierge à l'enfant* du Bourget-du-Lac analysé dans le cadre de la vacation d'Émeline Pouyet[86]. Feuille de dorure apparemment unique, analyse par MEB-EDX indiquant la présence d'or seul → feuille d'or unique ?

[88] É. POUYET 2015, *op. cit.,* p. 45-54.

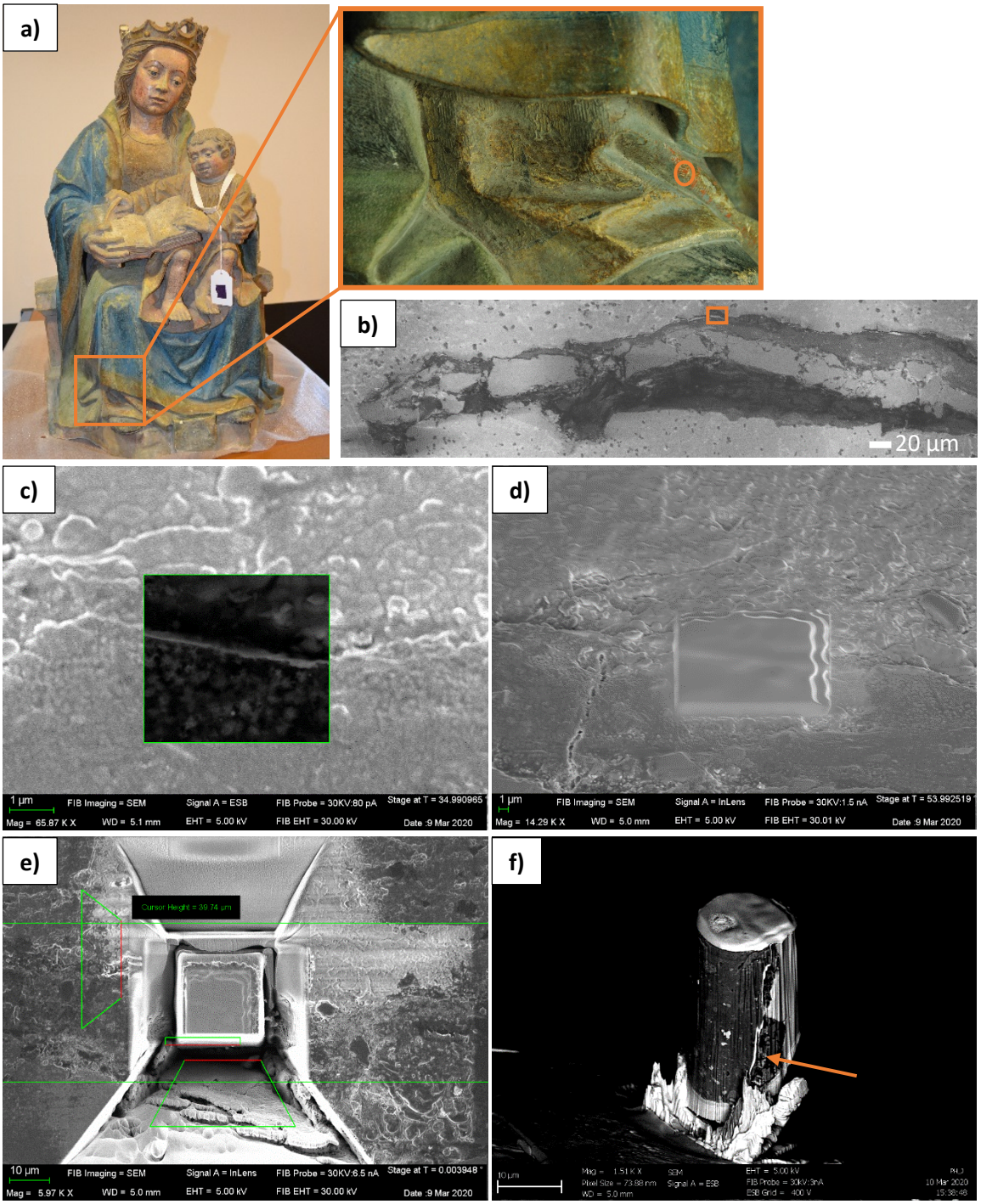


Figure 7. a) Photo de la *Vierge à l'enfant* du Bourget-du-Lac et détail de la zone de prélèvement.

b) Image MEB de la coupe transverse et emplacement de la zone de prélèvement du pilier.

c) Détail de la zone de prélèvement du pilier.

d) Dépôt de platine sur la surface.

e) Découpe des bords du pilier et creusement d'un des côtés pour accéder à la base.

f) Cylindre obtenu après usinage du pilier. La feuille d'or est identifiée par la flèche.

g) Cylindre sur la pointe du porte-échantillon.

Crédits : A. Pinto®.

Les analyses par ptychographie 2D devaient être réalisées sur des lamelles d'une épaisseur comprise entre 10 et 20 µm alors que les analyses par ptychographie tomographique devaient être réalisées sur des cylindre d'une épaisseur comprise entre 10 et 20 µm. Ces échantillons ont été extraits des coupes transverses correspondantes et préparés au CEA (Grenoble) à la plateforme PFNC MINATEC avec l'aide de Jean-François Motte (Institut Néel), Eric Gautier et Pierre-Henri Jouneau (CEA, MINATEC). Deux appareils ont été employés pour cette préparation d'échantillon :

- un MEB-FIB Zeiss Nvision 40 pour découper les piliers à l'origine des cylindre et les lamelles sur les coupes transverses ;
- un MEB-FIB Zeiss Crossbeam 550 afin d'usiner les piliers en cylindre.

Pour réaliser les cylindres, nous avons tout d'abord identifiée la zone d'intérêt sur la coupe transverse (**Fig. 7b-c**). Cette zone a été recouverte d'un dépôt de platine afin de protéger la surface de l'échantillon (**Fig. 7d**). Un pilier a été dégagé en découpant des tranches sur les quatre côtés, puis l'un des côtés a été creusé afin d'accéder à la base du pilier (**Fig. 7e**). Le micromanipulateur a été collé à la surface du pilier à l'aide d'une soudure au platine avant de découper la base du pilier. Le pilier a ensuite été usiné sous la forme d'un cylindre d'une dizaine de micron de diamètre (11 µm pour 157+, 16,5 µm pour VE 1.1) (**Fig. 7f**). Pour finir, ce cylindre a été soudé à la pointe du porte-échantillon fourni par PSI à l'aide d'une soudure au platine (**Fig. 7g**).

Un protocole similaire a été appliqué pour obtenir les lamelles destinées aux analyses par ptychographie 2D, à la différence que ces dernières n'ont pas été usinées afin d'obtenir un pilier (**Fig. 8**).

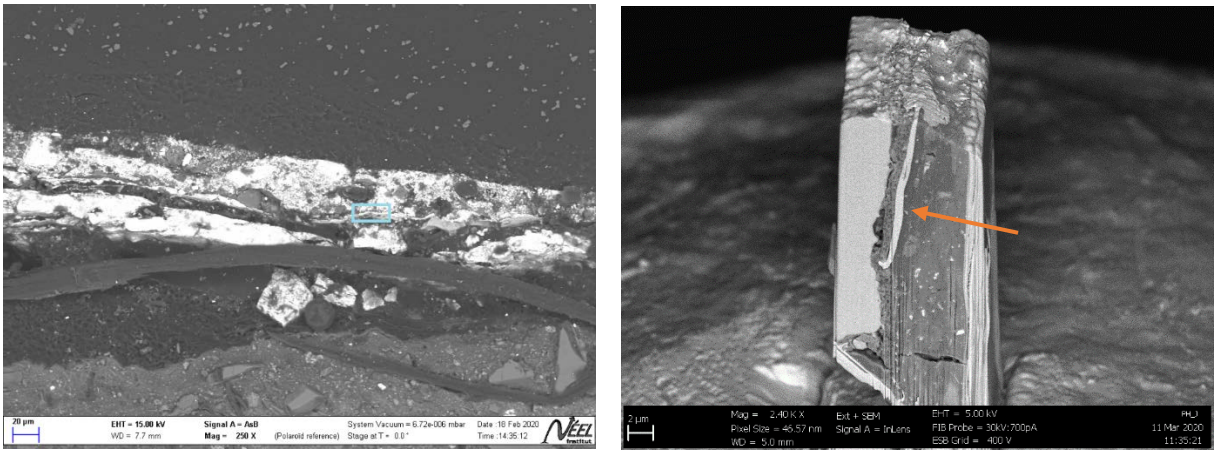


Figure 8. À gauche : image MEB de la coupe transverse de l'échantillon 157+ et emplacement de la zone de prélèvement de la lamelle.

À droite : Image MEB de la lamelle sur le porte-échantillon. La feuille d'or est localisée par la flèche.

Crédits : A. Pinto®.

Les images par ptychographie tomographique ont été obtenues en scannant les cylindres en transmission avec une énergie de 6,2 keV. Les reconstructions ont montré la présence d'une double feuille sur le cylindre 157+ (**Fig. 9, gauche**), où la présence de *zwischgold* était suspectée, alors qu'une feuille unique est visible sur le cylindre VE 1.1 (**Fig. 9, droite**) où une feuille d'or unique était suspectée. Dans l'attente des analyses par fluorescence des rayons X en tomographie, il est impossible de dire si les deux feuilles présentent sur l'échantillon 157+ sont une feuille d'or et une feuille d'argent ou une feuille d'or et une feuille d'alliage. Il n'est également pas possible que nous soyons sur une zone de jonction entre deux feuilles.

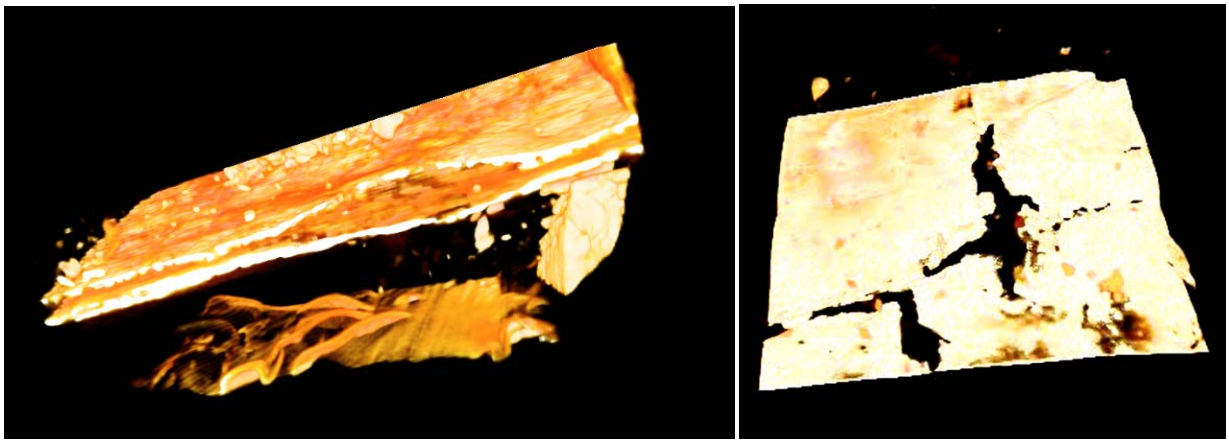


Figure 9. À gauche : image par ptychographie tomographique de la zone de dorure du cylindre 157+. Double feuille visible.
À droite : ptychographie tomographique de la zone de dorure du cylindre VE 1.1. Feuille unique visible.
Crédits : A. Pinto®.

2.9.7 Glacis et rehauts colorés

Pour finir, les motifs estampés dans l'étain doré peuvent être soulignés par des glacis ou des rehauts colorés. Le *Liber illuministrarum* mentionne l'usage de peintures rouges (vermillon), marrons (teinture de bois de Brésil), bleues (azurite) et vertes (vert de gris). Les pigments sont mélangés à de l'huile et dilués jusqu'à l'obtention d'une huile transparente (glacis). La *Vierge de Pitié* du château de Montrottier présente des rehauts rouges de vermillon sur la cape du saint Jean, ainsi que des rehauts verts d'acétate de cuivre sur la cape de la sainte Marie-Madeleine. Ces rehauts colorés avaient pour objectif d'imiter les fils de soie teints de couleurs vives des textiles précieux. Les velours les plus onéreux étaient ainsi rouge cramoisi et tissés d'or, suivis des velours vert vif et bleu « saphir »[87].

2.9.8 Un exemple d'homogénéité des pratiques : la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier

L'étude de six échantillons prélevés sur les « brocarts appliqués » juxtaposés des trois robes/tuniques et sur les « brocarts appliqués » parsemés de deux capes de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier, a permis de mettre évidence l'homogénéité du geste technique sur une même œuvre. Toutes les couches préparatoires sont à base de *gesso*, les matières de remplissage du brocart sont en double couche avec une première couche de cire et une seconde couche d'huile saponifiée chargée en minéraux et pigments, l'épaisseur de la feuille d'étain est comprise entre 15 et 20 µm et la dorure est composée d'or parti. Tous les « brocarts appliqués » de cette œuvre ont été réalisés avec les mêmes matériaux et les mêmes procédés techniques.

Les variations principales concernent l'épaisseur des matières de remplissage du brocart. La première couche à base de cire est toujours plus fine, parfois non conservée, et d'une épaisseur comprise entre 30 µm (161+) et 80 µm (157+). L'épaisseur de la seconde couche de remplissage à base d'huile saponifiée est plus variable et comprise entre 60 µm (158+) et 130 µm (157+). Ces variations peuvent être liées à la difficulté à reproduire le même geste technique d'application des matières de remplissage du brocart, ou être dues à la préparation des échantillons.

[87] M. WATT, « Renaissance Velvet Textiles », in *Heilbrunn Timeline of Art History*, New-York, The Metropolitan Museum of Art, 2000 (http://www.metmuseum.org/toah/hd/velv/hd_velv.html, consulté le 28/02/2020).

2.9.9 Les artisans à l'origine des « brocarts appliqués »

Alors que de nombreuses études concernent les arts, les artistes et les commanditaires en Savoie entre 1400 et 1450, la connaissance de ces pratiques est quasiment inexistante pour la période qui s'écoule entre la mort d'Amédée VIII de Savoie (1451) et celle de Philibert le Beau (1504)[88] ; c'est-à-dire notre période d'étude. La recherche sur la création artistique de cette période souffre de la rareté des œuvres conservées et d'une documentation restreinte qui semblent notamment due à une dégradation de la situation politique et financière du Duché[89]. La Savoie occidentale -notre zone géographique d'étude- est également beaucoup plus pauvre en sources documentaires que ne peuvent l'être le Piémont ou la partie orientale du Duché (Genevois, Pays de Vaud, Sion et Bas-Valais).

Le lien entre les sculpteurs et les peintres en Savoie occidentale, entre 1480 et 1530, est donc très mal connu. En outre, si de nombreuses guildes de métiers existent pour cette région, les guildes de peintres et de sculpteurs ne sont pas mentionnées[90], à la différence d'autres foyers européens comme Paris, Amiens, Anvers, Lyon ou l'Allemagne[91]. Parmi les sources dont nous disposons, le dépouillement de la comptabilité des Comtes de Savoie montre une différence de traitement entre les peintres et les sculpteurs à la cour. Ainsi, entre 1450 et 1500, on recense un sculpteur pour cinq peintres[92] et les sculpteurs ne recevaient que la moitié du salaire journalier proposé à leur confrères peintres[93]. Sous Amédée VIII, certains peintres bénéficiant du titre de « familier » recevaient même une rente annuelle[94]. Les commandes des sculpteurs concernent uniquement des sculptures (pierre, bois) dont le sujet n'est pas précisé, des travaux d'entretien et des éléments mobiliers (stalles, buffet orgue, oratoire)[95]. Aucune mention n'est faite de la polychromie de ces œuvres. En 1418, Geyrand de Berne reçoit même une commande pour quatre sculptures de « pierre blanche »[96]. Les sculpteurs semblent ainsi adopter une « position institutionnelle secondaire »[97]. Les peintres, en revanche, apparaissent comme plus polyvalents et travaillent, pour certains, directement auprès des membres de la Cour pour produire des costumes et des décors de théâtres pour des moresques, du mobilier peint (bannières, écussons, torches, étendards) exhibé lors de banquets, du mobilier liturgique, des peintures d'édifices (chapelles, abbaye), des verrières ou des enluminures[98]. Certains semblent même tout à fait à l'aise avec les techniques d'orfèvrerie comme l'indique la mention en 1440 de la commande au peintre Perronet de Campremi d'une Passion de Notre-Dame dorée avec des niellures[99].

---

[88] S. BOISSET-THERMES, *La Sculptures en Savoie. Ateliers, artistes et commanditaires à Chambéry et dans sa région (vers 1480 - vers 1530)*, Thèse de l'Université Grenoble-Alpes, 2015, thèse non publiée, p. 46.
[89] *Ibid.*, p. 46-47.
[90] L. MORAND, *Les anciennes corporations des arts et métiers de Chambéry et de quelques localités de Savoie*, Chambéry, 1892.
[91] S. BOISSET-THERMES 2015, *op. cit.*, p. 338.
[92] *Ibid.*, p. 73.
[93] G. CASTELNUOVO et M.-A. DERAGNE, "Peintres et ménétriers à la cour de Savoie sous Amédée VIII », in N. GUIDOBALDI (dir.), *Regards croisés. Musiques, musiciens, artistes et voyageurs entre France et Italie au XV^e^ siècle,* Paris, 2002, p. 31-59 (p. 41).
[94] G. DISTEFANO, « Création artistique dans la Savoie médiévale : artistes, ateliers, savoir-faire (XIII^e^-XV^e^ siècles) », in Collectif, *Artistes et artisans dans les Etats de Savoie au Moyen Âge. De l'or au bout des doigts*, Milan, 2020, p. 9-29.
[95] A. DUFOUR et F. RABUT, "Les sculpteurs et les sculptures en Savoie du XIII^e^ au XIX^e^ siècle", in *MDSSHA*, 14 (1873), p. 183-201.
[96] *Ibid.,* p. 194.
[97] J.-M. GUILLOUET, « Le statut du sculpteur à la fin du Moyen Âge. Une tentative de problématisation », in S. CASSAGNES-BROUQUET et M. YVERNAULT (éds.), *Poètes et artistes : la figure du créateur en Europe du Moyen Âge à la Renaissance*, Limoges, 2006, p. 25-35.
[98] A. DUFOUR, F. RABUT, "Les peintres et les peintures en Savoie du XIII^e^ au XIX^e^ siècle", in *MDSSHA*, 12 (1870), p. 4-117.
[99] *Ibid.*, p. 75-76.

Ainsi, l'analyse physico-chimique des matériaux est encore une fois une méthode privilégiée pour identifier l'artisan responsable de la réalisation et de l'application des « brocarts appliqués » sur la sculpture, décor nécessitant des compétences en gravure, peinture et dorure. Tout d'abord dans les matières de remplissage du brocart, à base de cire et/ou d'huile, on retrouve parfois des pigments précieux couramment employés par les peintres de la période comme l'azurite ou le vermillon, et dont la présence semble étonnante puisqu'ils n'ont pas d'action siccative. De précédentes études portant sur des « brocarts appliqués » espagnols ont déjà mis en évidence l'usage de nombreux pigments dans les matières de remplissage[100]. Cependant, les auteurs n'ont pas questionné leur présence dans l'optique de mieux comprendre l'identité de l'artisan responsable de leur fabrication. Or, l'ajout de ces pigments dans la matière de remplissage de la feuille d'étain laisse supposer une maitrise de la technique picturale qui renverrait à une pratique de peintre.

Ensuite, du point de vue de la chaîne opératoire, les « brocarts appliqués » parsemés sont majoritairement posés sur une couche colorée encore humide. Or, cette couche est appliquée par le peintre. Lors de son adhésion sur la couche colorée, la matière de remplissage du brocart se doit d'être encore flexible et donc humide afin de pouvoir fixer le décor au plus près de la surface sculptée. La feuille d'étain moulée doit donc être remplie de sa matière de remplissage et démoulée simultanément à l'application des couches colorées sur la statue. La personne responsable de la réalisation du brocart parait ainsi directement impliquée dans l'étape de polychromie ou semble travailler en collaboration étroite avec le peintre. Les techniques de fabrication des « brocarts appliqués » nécessitant principalement la maîtrise de techniques picturales, hormis la gravure du moule, le plus vraisemblable est que les peintres aient été responsables de leur exécution.

Jusqu'à la fin du XV^{e} siècle, les sculptures en bois étaient réalisées dans l'optique d'être peintes et/ou dorées[101]. Dans ce cadre, c'était donc le peintre qui achevait le décor coloré et il affinait parfois les reliefs avec des techniques de gesso. Les sources documentaires genevoises indiquent l'existence d'associations ponctuelles entre sculpteurs et peintres. En 1440, le peintre Jean Bapteur est embauché pour peindre et dorer un saint Félix sculpté par le *taillator ymaginum* Jean de Vitry[102]. Ce sculpteur faisait également travailler son fils, Jean de Vitry le Jeune, cité comme *pictor ymaginum* dans un document genevois de 1456, à la polychromie des œuvres de son atelier[103]. Nous ignorons, cependant, si ce type d'atelier alliant sculpteurs et peintres était fréquent en Savoie occidentale ou s'il s'agissait davantage de collaborations ponctuelles.

[100] A. RODRIGUEZ-LOPEZ *et al.* 2010, *op. cit*.
[101] H. HAGELE, *The Eye and the Beholder: The depiction of the Eye in Western sculpture with special reference to the Period 1350-1700 and to colour in sculpture*, Cambridge, 2014, p. 44.
[102] P. BROILLET, N. SCHÄTTI, « A propos du sculpteur Jean de Vitry à Genève », in S. ABAELLA et C. LAPAIRE (dir.), *Stalles de la Savoie médiévale*, Genève, 1991, p. 23-27 (p. 27, note 17).
[103] *Ibid*. ; G. DISTEFANO 2020, *op. cit*., p. 24.

3. Dégradation des feuilles métalliques

3.1 Problématique et état de l'art

Les « brocarts appliqués » du corpus savoyard sont fragiles et présentent un état dégradé et lacunaire. Cette altération est problématique car elle affecte l'apparence et la lisibilité de ces décors et soulève la question de la meilleure approche à adopter pour leur conservation.

Le mémoire de Luana Cuvillier[104] avait pour objectif d'explorer les différents facteurs possibles de dégradation des feuilles d'étain. La peste de l'étain a souvent été considérée comme le mécanisme principal de détérioration pour les objets en étain dans les musées. Il s'agit de la transformation allotropique de l'étain de sa phase β−Sn blanche (tétragonal, ductile, malléable, densité 7,31g/cm^3) à la phase α−Sn grise (cubique diamant, poudreuse, cassante, densité 5,77 g/cm^3) à des températures inférieures à 13,2°C quand l'étain est pur. Elle donne lieu à une augmentation de volume d'environ 27%[105]. La transformation allotropique est influencée par la microstructure du métal, elle augmente avec la diminution de la taille de grain[106], et la présence d'impuretés retarde ou empêche la transformation (e.g. Sb, Bi, Pb, Ag, Cd) ou l'accélère (Al, Zn, Ge, Cu)[107]. Cependant, la phase α−Sn correspondant à la peste de l'étain n'a jamais été identifiée. Cette hypothèse a donc été écartée par Luana Cuvillier.

Du fait de la présence possible de colle de peau dans les couches voisines de l'étain, la possibilité d'une corrosion biologique a également été soulevée. Il s'agit d'un phénomène de corrosion dû à la présence d'êtres vivants (champignons, algues, bactéries…) et à leur interaction avec le matériau. Il peut s'agir soit d'une corrosion primaire soit d'une aggravation de corrosion déjà existante. Après observation au microscope, cette hypothèse a été écartée par Luana Cuvillier.

La corrosion galvanique a lieu lors d'un contact électrique entre 2 métaux ayant un potentiel différent (contact direct ou par le biais d'un électrolyte). Dans le cas des « brocarts appliqués », l'étain (-0,15V) est au contact avec un métal plus noble, l'or (1,43V), l'étain servirait alors d'anode et l'or de cathode et le métal le moins noble subirait la corrosion. Il est possible que la mixtion entre l'étain et l'or ayant servi de couche d'encollage de la dorure ait pu jouer un rôle d'électrolyte. La présence de plomb dans la charge du brocart peut également jouer puisque le plomb est conducteur. Un phénomène similaire est attesté pour le *zwischgold* avec la présence d'une feuille d'or sur une feuille d'argent. La formation de sulfure et de chlorure d'argent au niveau du métal le moins noble entraîne un assombrissement avec parfois une désagrégation de la feuille d'argent[108]. Cette hypothèse est plausible mais ce mécanisme n'a pas été directement mis en évidence par le travail de Luana Cuvillier.

Le type de corrosion de l'étain avéré dans les « brocarts appliqués » savoyards est la corrosion atmosphérique. Après plusieurs années de corrosion atmosphérique les produits de corrosion présents sont SnO (romarchite) et SnO_2 (cassitérite). SnO est une phase métastable intermédiaire à la formation de SnO_2 qui est lui-même le plus stable des produits de corrosion de l'étain[109]. Cette oxydation se produit naturellement lorsque l'étain est exposé à l'air mais elle est lente. La corrosion complète d'une

[104] L. CUVILLIER 2019, *op. cit.*

[105] C. CHIAVARI, C. MARTINI, G. POLI, D. PRANDSTALLER, "Deterioration of tin-rich organ pipes", *Journal of Materials Science*, 41 (2006), p. 1819-1826.

[106] *Ibid.*

[107] R. R. ROGERS, J. F. FYDELL, "Effect of germanium on the transformation of white gray tin, at comparatively low temperature", *Journal of the Electrochemical Society*, 100 (1953), p. 161-164 ; Y. JUN JOO, T. TAKEMOTO, "Transformation of Sn-Cu alloy from white tin to gray tin", *Materials Letters*, 56 (2002), p. 793-796.

[108] M. EVENO et E. MARTIN 1996, *op. cit.*

[109] I. DE RYCK, E. VAN BIEZEN, K. LEYSSENS, A. ADRIAENS, P. STORME, "Study of tin corrosion: the influence of alloying elements", *Journal of Cultural Heritage*, 5 (2004), p. 189-195.

feuille d'étain métallique en oxyde d'étain est estimée à approximativement 100 ans[110]. Une couche de SnO se formerait en premier lieu à la surface de l'étain et donnerait ensuite lieu à la formation de SnO_2[111]. Ce phénomène pourrait être accéléré à cause du liant lipidique de la mixtion (oxydation des huiles) qui sert d'adhésif à la feuille d'or[112] ou encore par le contact avec les couches de repeints et leurs liants, puis avec l'oxygène atmosphérique[113]. Sur d'autres corpus de « brocarts appliqués » la feuille d'étain apparaît également sous forme d'oxyde ou comme un mélange entre la forme dégradée et la forme originale de l'étain[114].

Les répliques réalisées par Émeline Pouyet et Luana Cuvillier ont subi de nombreux vieillissement sous différentes conditions (froid, chaleur, humidité, UV, acidité) mais aucune dégradation n'était apparue à la suite directe de ces vieillissements. L'une des raisons possibles est que la corrosion de l'étain dans un environnement sous un air propre et sec est très lente[115] et que le vieillissement artificiel est parfois incapable d'imiter le vieillissement naturel. Notre étude de la dégradation des feuilles métalliques, s'appuie donc sur l'étude des échantillons de « brocarts appliqués » anciens.

3.2 Identification et localisation des produits de dégradation

3.2.1 Produits de dégradation de l'étain

Sur la totalité des échantillons historiques analysés, la romarchite a été identifiée par micro-spectroscopie Raman grâce à sa raie principale autour de 210 cm^{-1}. La micro-spectroscopie Raman a également permis de réaliser des cartographies de distribution de cette phase. Les cartographies montrent une distribution hétérogène de la romarchite. Sur la feuille d'étain du « brocart appliqué » parsemé de la cape de la sainte Marie-Madeleine de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier (158+), la romarchite est concentrée en surface, au contact de la mixtion d'encollage de la dorure (**Fig. 10, gauche**). En revanche, sur la feuille d'étain du « brocart appliqué » parsemé de la cape du *Saint Jean l'Évangéliste* d'Oulx (/1+), la romarchite est présente sur la totalité de l'épaisseur de la feuille d'étain (**Fig. 10, droite**, la partie sombre sur l'image correspond à une fissure de la feuille et non pas à une absence de romarchite).

Des différences de distribution similaires avaient été observées par Émeline Pouyet dans son rapport de vacation de 2015. Certains échantillons présentaient une concentration de romarchite en surface (*Vierge à l'Enfant* du Bourget-du-Lac et la *Sainte Marie-Madeleine* de Brou) alors que d'autres montraient une distribution relativement homogène de la phase (*Saint Roch* de Barberaz, *Vierge de Pitié* de Sainte-Offenge). Dans le cas où la romarchite s'était développée en surface, les cristaux étaient au contact d'une mixtion riche en plomb et d'une dorure classique (*Vierge à l'Enfant* du Bourget-du-

[110] Dans P. BETTS, G. GATES 2019, *op. cit.,* basé sur un taux de corrosion de 0,013 pouces par 1000 ans cité dans H.H. UHLIG, *Corrosion and Corrosion Control*, 2nd ed., New York, 1971, p. 165–66.
[111] Y. S. CHUNG, A. HUBENKO, I. MEYERING, M. SCHADE, J. ZIMMER, T. REMMEL, "Morphology and phase of tin oxide thin films during their growth from metallic tin", *Journal of Vaccum Science and Technology*, A15 (1997), p. 286-288.
[112] A. DURAN, J.L. PEREZ-RODRIGUEZ, M.C. JIMENEZ DE HARO, L.K. HERRERA, A. JUSTO, "Degradation of gold and false golds used as gildings in the cultural heritage of Andalusia, Spain"*, Journal of Cultural Heritage*, 9 (2008), p. 184-188 ; A. MOUNIER, *Aurum, argentum et aliae res innumerabiles. Les dorures dans les peintures murales médiévales du Sud-Ouest de la France*, Thèse en Sciences Archéologiques, Université Bordeaux-Montaigne, 2010, p. 260.
[113] I. SZEMELTER, P. WALTER, H. ROUSSELIÈRE, "New Information Provided by Multidisciplinary Studies, Including Radiography, XRD and XRF, of the triptych the Last Judgment from National Museum in Gdańsk, attributed to Rogier van der Weyden and Hans Memling", *Opuscula Musealia*, 23 (2015), p. 61-73.
[114] I. GEELEN et D. STEYAERT 2011, *op. cit.* ; P. BETTS et G. GATES 2019, *op. cit.*
[115] T. SASAKI, R. KANAGAWA, T. OHTSUKA, K. MIURA, "Corrosion products of tin in humid air containing sulphur dioxide and nitrogen dioxide at room temperature", *Corrosion Science*, 45 (2003), p. 847-854.

Lac), ou au contact d'une feuille d'or riche en argent, peut-être de type *zwischgold* (*Sainte Marie-Madeleine* de Brou). Dans notre étude, l'échantillons analysé 158+ présente également une mixtion riche en plomb au contact de la feuille d'étain et une feuille d'or riche en argent, peut-être de type *zwischgold*. Il est donc possible que des structures stratigraphiques similaires aient pu favoriser le développement de la romarchite à la surface de la feuille d'étain. En revanche, les analyses d'Émeline Pouyet sur la *Vierge de Pitié* de Sainte-Offenge ont montré une distribution homogène de la romarchite dans la feuille d'étain alors que cette dernière est également au contact d'une mixtion riche en plomb sous une dorure classique. Ces quelques résultats ne nous ont donc pas permis d'identifier avec certitudes les mécanismes sous-jacents à la formation et à la distribution de la romarchite dans la feuille d'étain.

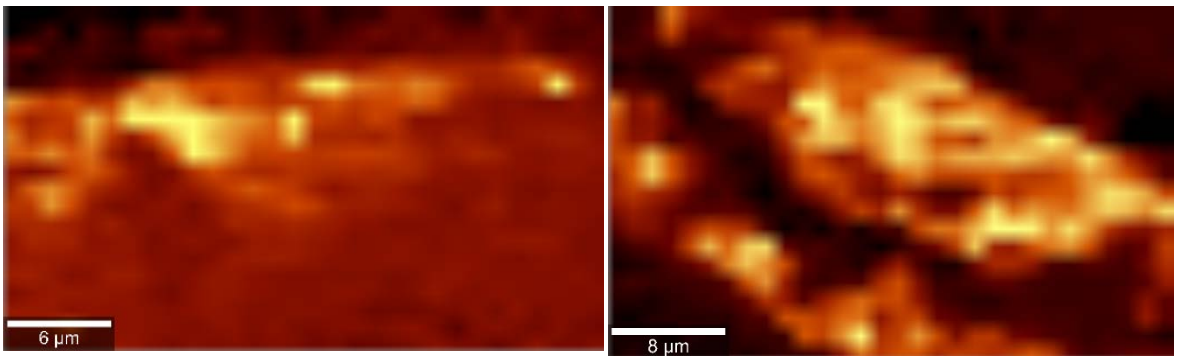


Figure 10. À gauche : cartographie Raman de la distribution de la romarchite (SnO) sur la feuille d'étain de l'échantillon 158+, prélevé sur le « brocart appliqué » parsemé de la cape de la sainte Marie-Madeleine de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier. Concentration de la romarchite en surface.

À droite : cartographie Raman de la distribution de la romarchite (SnO) sur la feuille d'étain de l'échantillon /1+, prélevé sur le « brocart appliqué » parsemé de la cape du *Saint Jean l'Évangéliste* d'Oulx. Distribution plus homogène de la romarchite dans la feuille d'étain.

Crédits : A. Pinto®.

Le second produit de dégradation de l'étain, la cassitérite (SnO_2), n'a pas été identifié par micro-spectroscopie Raman sur les échantillons historiques. En revanche, les analyses par CT-DRX sur la ligne BM02 de l'ESRF a montré la présence concomitante de romarchite et de cassitérite dans la totalité des analysés[116]. Des mesures par micro-spectroscopie Raman ont donc été réalisées sur des oxydes d'étain commerciaux dont la nature a préalablement été confirmée par diffraction des rayons X. Les mesures par micro-spectroscopie Raman ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales : laser à 532 nm, puissance du laser à 0,5 mW, mais les mesures sur SnO_2 ont nécessité un temps de pose 10x plus long (10 secondes) afin d'obtenir un signal. Les spectres Raman de la **Figure 11** montrent que la romarchite s'identifie aisément avec le spectromètre Raman employé (**Fig. 11 gauche**) alors que le spectre de la cassitérite est beaucoup plus bruité (**Fig. 11 droite**). Il est donc possible que la non-identification de la cassitérite dans les échantillons historiques soit due à une limitation instrumentale.

[116] P. BORDET *et al.* 2021, *op. cit.*

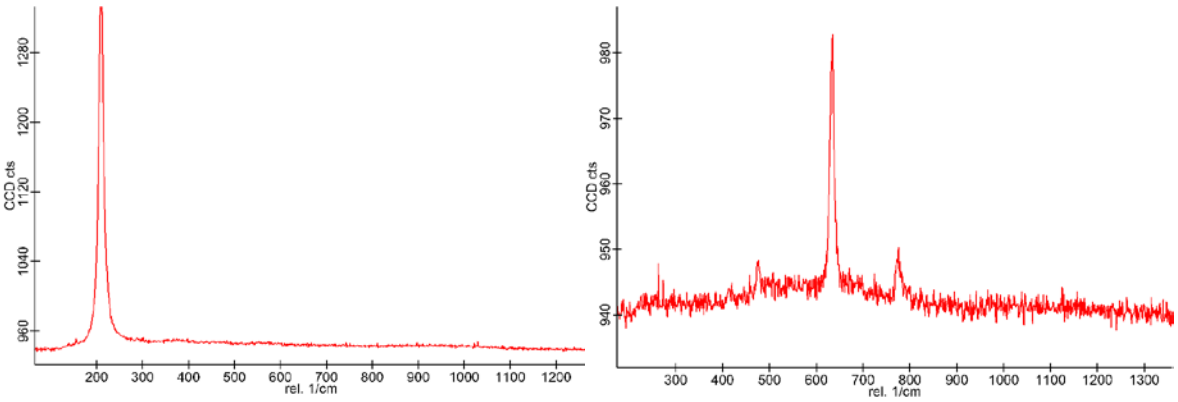


Figure 11. À gauche : spectre Raman de la romarchite (SnO) mesuré sur des oxydes de référence.
À droite : spectre Raman de la cassitérite (SnO_2) mesuré sur des oxydes de référence.
Crédits : A. Pinto®.

3.2.2 Produits de dégradation de l'or parti

Les analyses par MEB-EDX et MEB FEG sur le « brocart appliqué » juxtaposé de la robe de la sainte Marie-Madeleine de la *Vierge de Pitié* du château de Montrottier (157+) et sur le « brocart appliqué » parsemé de la chape du *Saint évêque Claude* de Rossillon (/3+) ont permis d'identifier deux produits de dégradation de l'or parti. Ainsi, la **Fig. 12** présente deux cartographies élémentaires réalisées par MEB FEG sur l'échantillon /3+. Elle montre la présence de gros grains d'argent riches en chlore ou en soufre indiquant la présence de chlorure et de sulfure d'argent. Ces deux produits de dégradation sont fréquents sur les objets présentant des feuilles d'argent ou des feuilles mixtes or-argent[117]. Les analyses par CT-DRX ont confirmé la présence de chlorargyrite (AgCl).

Sur la **Fig. 12**, l'argent est concentré en surface sous forme de gros grains. Cette distribution n'est pas étonnante. Dans le cas d'un alliage, l'or et l'argent sont miscibles mais l'argent, plus réactif, a une masse atomique et une énergie de surface plus faible ce qui entraîne un enrichissement de surface en argent dans les alliages or-argent[118]. Même dans le cas de feuilles de *zwischgold* modernes, une étude a montré que les échantillons brunis présentaient une inhomogénéité de structure avec la présence d'argent en surface du fait d'impuretés dans la feuille d'or et de la diffusion de l'argent à travers l'or à température ambiante[119]. Cette distribution de l'argent en surface n'est cependant pas systématique puisqu'une autre cartographie élémentaire réalisée sur une zone différente du même échantillon a montré une localisation de l'argent entre l'or et la feuille d'étain (**Fig. 13**).

L'or étant inerte à la corrosion, c'est l'argent qui est l'acteur principal de la dégradation des feuilles d'or parti. La présence d'eau à la surface de l'argent favorise la dissolution de composés gazeux oxydants comme le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'oxysulfure de carbone (COS), entraînant la dissolution de l'argent et sa précipitation sous forme de sulfure et de chlorure d'argent (Ag_2S et AgCl)[120]. La couche de corrosion de l'argent en surface est poreuse et n'est donc pas suffisante pour

[117] M. EVENO et E. MARTIN 1996, *op. cit.* ; A. DURAN *et al.* 2008, *op. cit.* ; Q. WU, K. SOPPA, N. SCHERRER, B. WATTS, T. YOKOSAWA, L. BERNARD, T. ARAKI, M. DÖBELI, M. MEYER, E. SPIECKER, R. H. FINK, "Investigation of the foil structure and corrosion mechanisms of modern Zwischgold using advanced analysis techniques", *Journal of Cultural Heritage*, 31 (2018), p. 122-132.
[118] Q. WU *et al.* 2018, *op. cit.*
[119] *Ibid.*
[120] T. E. GRAEDEL, "Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere", *Journal of the Electrochemical Society*, 25 (1985), p. 1963-1970.

former une couche de passivation efficace pour protéger l'or parti de toute nouvelle dégradation[121]. Cette couche de surface va donc s'épaissir avec la dégradation de l'argent diffusant à travers l'or[122] et former les gros grains observés par MEB, jusqu'à consommation complète de l'argent métallique. La présence de gros cristaux de sulfure et de chlorure d'argent entre la dorure et la feuille d'étain, ou la disparition de l'argent au contact de l'étain à la suite de sa dégradation complète, participent au soulèvement de la feuille d'or parti et à la fragilisation structurelle du décor de « brocart appliqué ».

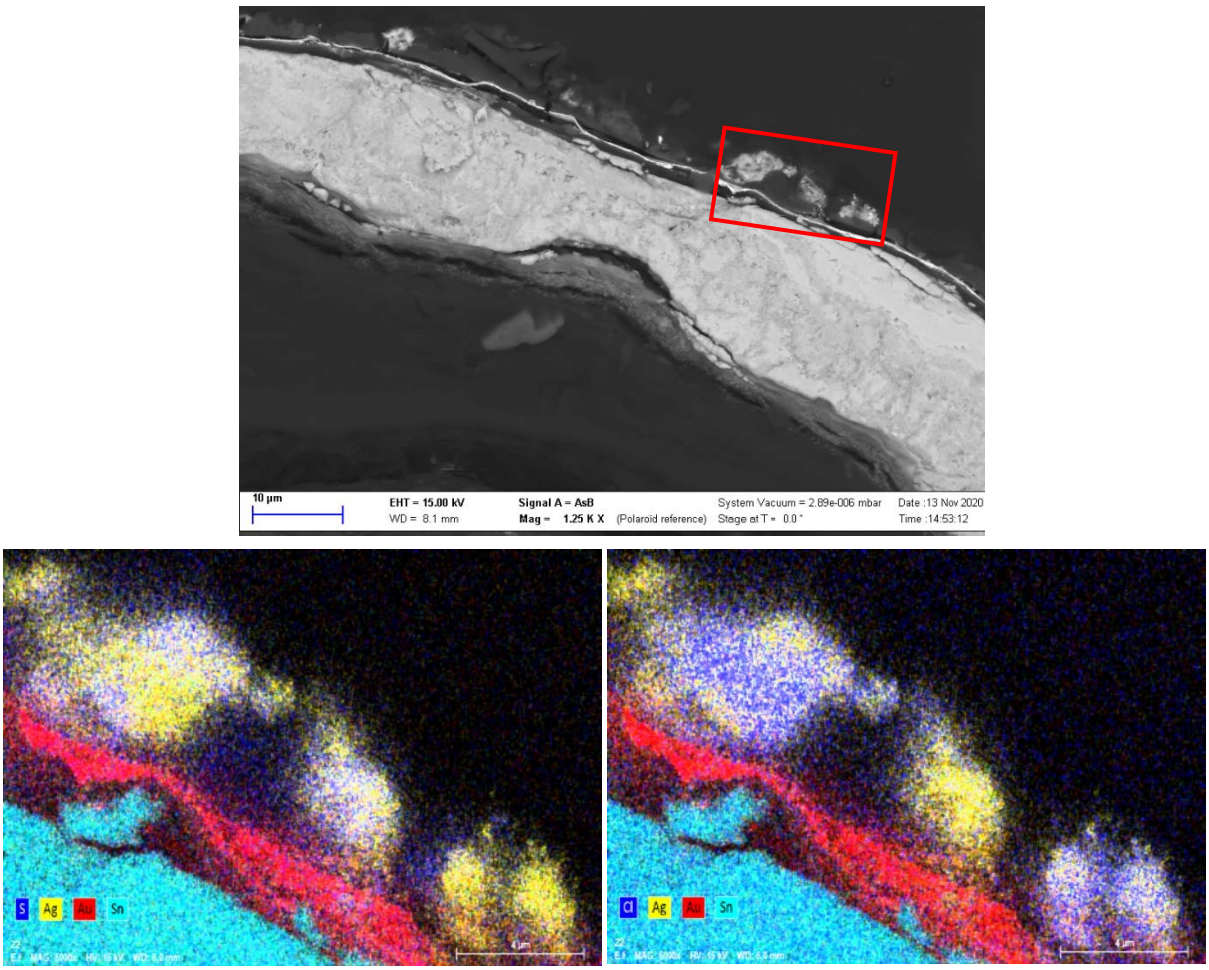


Figure 12. Cartographies élémentaires mesurées par MEB FEG sur l'échantillon /3+, prélevé sur le « brocart appliqué » juxtaposé de la chape du *Saint évêque Claude* de Rossillon. La couleur bleue marine est associée à gauche à la distribution du soufre et à droite à la distribution du chlore permettant d'identifier les sulfures et chlorures d'argent. Les compositions élémentaires des points 1 et 2 sont présentées dans le **Tableau 3**.
Crédits : A. Pinto®.

	Ag	S	Ca	Al	Cl	O	Ag/S	Ag/Cl
Pt01	51,6	3,7	-	0,9	17,6	26,0	13,9	2,9
Pt02	33,3	11,3	2,3	1,5	7,6	44,0	2,9	4,4

Tableau 3. Compositions élémentaires mesurées par MEB-EDX des points 1 et 2 dont l'emplacement est présenté dans la **Figure 12**. Les compositions sont présentées en pourcentage atomique. *Crédits : A. Pinto®.*

[121] Q. WU *et al.* 2018, *op. cit.*
[122] Q. WU *et al.* 2018, *op. cit.*

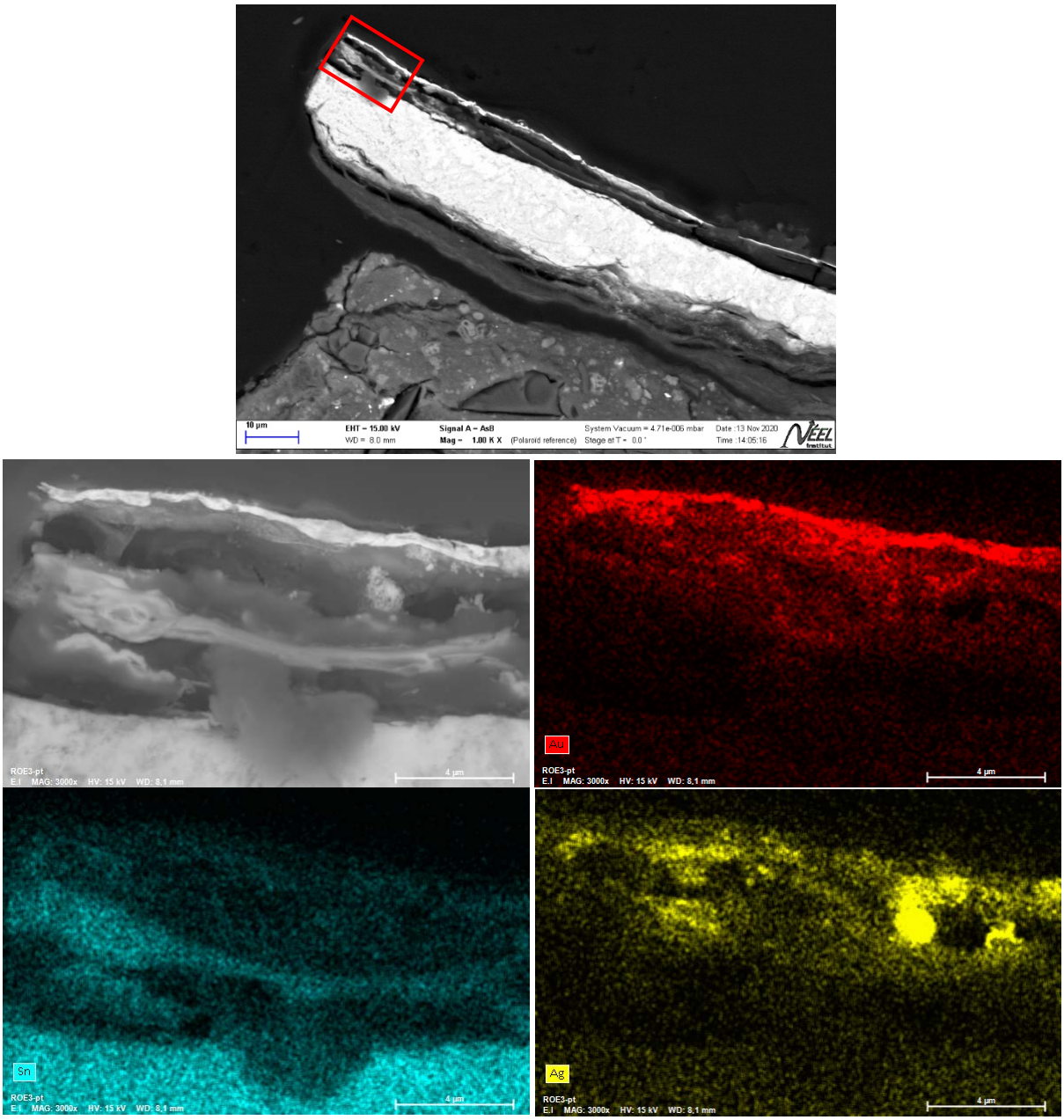


Figure 13. Cartographies élémentaires mesurées par MEB FEG sur l'échantillon /3+, prélevé sur le « brocart appliqué » juxtaposé de la chape du *Saint évêque Claude* de Rossillon.
Crédits : A. Pinto®.

3.3 Interaction des produits de dégradation entre couches voisines

L'analyse de l'échantillon 157+ par MEB-EDX a révélé, dans une zone fortement perturbée, la présence d'une couche ayant un contraste chimique différent, au contact entre la dorure d'or parti et la mixtion (**Fig. 14**). Cette couche est riche en plomb et présente également de l'étain et du chlore. La contribution en plomb provient très probablement de la mixtion ayant servi à l'encollage de l'or parti, l'étain de la feuille d'étain et le chlore des grains de chlorure d'argent au niveau de l'or parti. Il est possible que des réactions chimiques entre les produits de dégradation de l'argent riches en chlore, la mixtion riche en plomb et l'étain corrodé, soient à l'origine de la formation de cette couche possiblement d'altération.

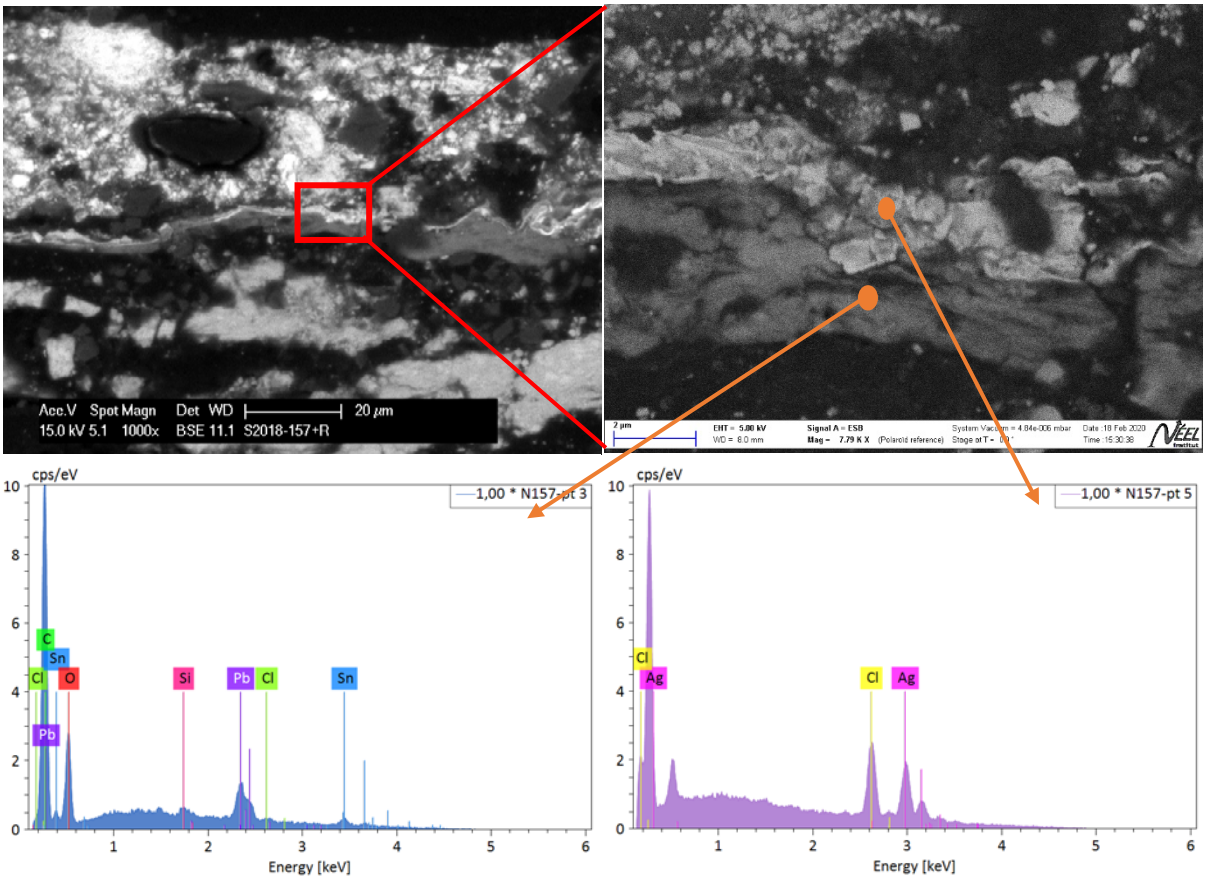


Figure 14. Haut : images MEB détaillant la zone entre la feuille d'étain et le repeint sur l'échantillon 157+.

Bas : spectre EDX mesurés par MEB FEG sur la couche de dégradation riche en plomb, étain et chlore (gauche) et d'un grain de chlorure d'argent (droite).

Crédits : A. Pinto®.

4. Impact du vieillissement des adhésifs sur les « brocarts appliqués »

4.1 Présentation du sujet et de la problématique de conservation-restauration

Les décors de « brocarts appliqués » sont particulièrement fragiles et leur perte d'adhésion au support sculpté nécessite souvent un fixage de la couche polychromée. De plus, la présence de plusieurs couches de matériaux à la fois organiques, minéraux et métalliques, rend complexe l'identification de produits de restauration qui puissent être chimiquement et optiquement compatibles avec tous les matériaux en présence. Nous avons ainsi pris pour occasion la restauration prochaine, par l'atelier ARC-Nucléart, dans le cadre du chantier des collections du Musée Savoisien de Chambéry, d'un *Saint Jean-Baptiste* faisant parti de notre corpus pour étudier l'impact des différents adhésifs sur les matériaux identifiés sur cette œuvre.

Cette œuvre a bénéficié en 2018 d'une analyse de polychromie réalisé à ARC-Nucléart (CEA, Grenoble) dans le cadre d'un rapport d'étude et de proposition de traitement[123]. Ces analyses préliminaires ont servi de base de travail pour identifier les matériaux composant les « brocarts appliqués » du *Saint Jean-Baptiste*. L'analyse d'une écaille prélevée sur les décors « en semis » de l'extérieur de la cape du saint a révélé la présence d'une matière de remplissage constituée majoritairement d'huile saponifiée avec des traces de protéines, d'une feuille d'étain oxydée et d'une dorure contenant à la fois de l'or et de l'argent.

4.2 Conception et fabrication des répliques

Afin d'étudier la dégradation des différentes couches du « brocart appliqué », les composants de ces différentes couches ont été isolés et des répliques simplifiées ont été réalisées : de l'huile saponifiée pour imiter la matière de remplissage du brocart, des pastilles d'oxydes d'étain pour imiter la feuille d'étain oxydée et des feuilles d'argent pour imiter l'argent présent avec l'or.

4.2.1 Réplique de la matière de remplissage : huile saponifiée

Certains types d'huiles, appelées « huiles siccatives », peuvent former une couche solide en séchant à l'air. L'ajout de pigments à ces huiles, notamment à base de plomb, augmentent les propriétés siccatives de l'huile avec la formation de savons métalliques, leur donnant le nom d'huile saponifiée.

Afin d'imiter la matière de remplissage, de l'huile saponifiée a été produite suivant un protocole et des proportions déjà employés par Émeline Pouyet sur des répliques de brocarts en 2015[124]. L'huile saponifiée a été préparée à froid par mélange de 1 part de litharge (PbO) dans 4 parts d'huile de lin puis avec l'ajout de 4 parts d'eau. Cette texture crémeuse a ensuite été chauffée au bain-marie à 60°C pendant 3h puis à 100°C pendant 5h (**Fig. 15**). La saponification de l'huile a été vérifiée par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) par l'apparition de bandes d'absorption autour de 1520 et 1408 cm^{-1} correspondant respectivement aux liaisons d'élongation asymétriques et symétriques des savons de plomb[125] (**Fig. 16**). Après avoir reposé 72h, l'huile saponifiée a été de nouveau chauffée au bain-marie afin d'être posée au pinceau sur des lames de verre.

[123] S. CHAMPDAVOINE *et al.* 2018, *op. cit*.
[124] É. POUYET 2015, *op. cit.,* p. 80-81.
[125] M. COTTE, E. CHECROUN, J. SUSINI, P. DUMAS, P. TCHORELOFF, M. BESNARD, P. WALTER, "Kinetic of oil saponification by lead salts in ancient preparations of pharmaceutical lead plasters and painting lead mediums",

Figure 15. Chauffe du mélange litharge/huile/eau au bain-marie. *Crédits : A. Pinto®*

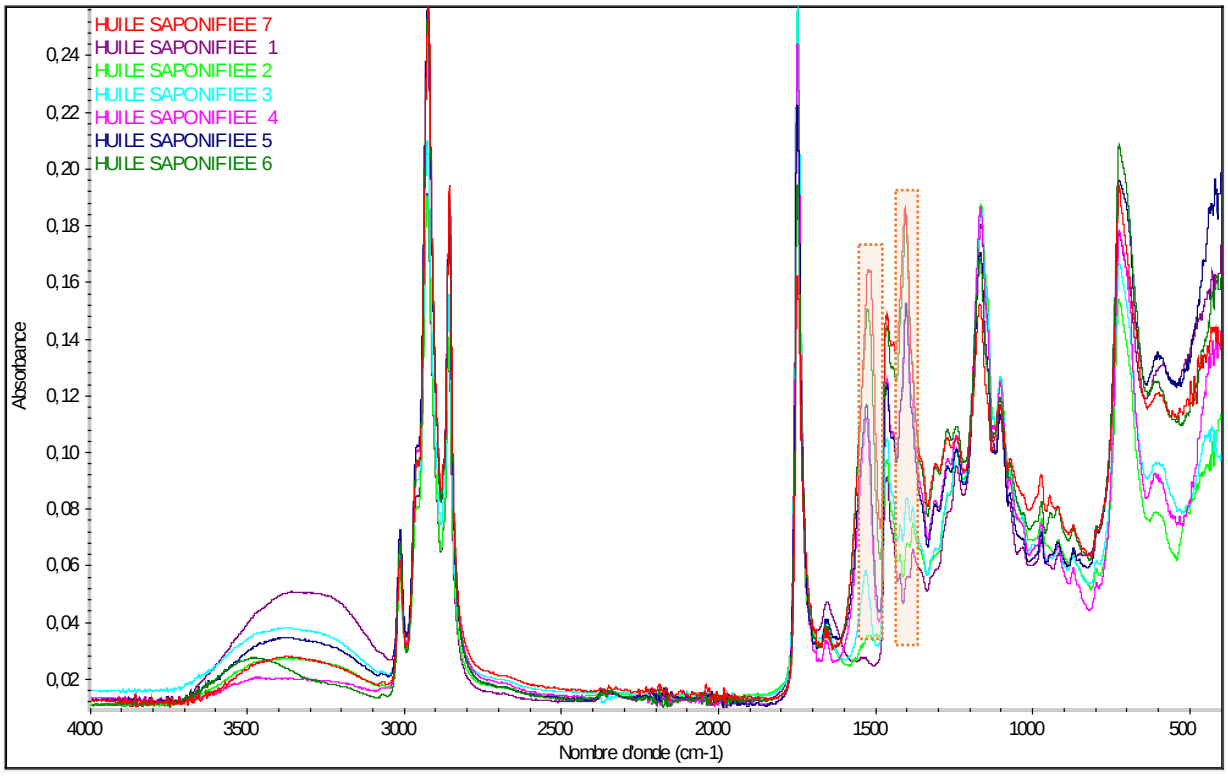


Figure 16. Développement des bandes d'absorption correspondant aux liaisons d'élongation asymétriques et symétriques des savons de plomb à différentes heures de saponification. *Crédits : F. Fabre®.*

Talanta, 70 (2006), p. 1136-1142 ; L. DE VIGUERIE, P.A. PAYARD, E. PORTERO, P. WALTER, M. COTTE, "The drying of linseed oil investigated by Fourier transform infrared spectroscopy: Historical recipes and influence of lead compounds", *Progress in Organic Coatings*, 93 (2016), p. 46-60.

4.2.3 Réplique de la feuille d'étain : oxydes d'étain

Les précédentes études sur les « brocarts appliqués » observés sur des sculptures ont montré l'absence d'étain métallique[126]. La feuille d'étain s'est transformée par un procédé d'oxydation et seuls des oxydes d'étain ont été identifiés : de la romarchite (SnO) et de la cassitérite (SnO_2). Il ne nous a donc pas semblé opportun d'imiter la feuille d'étain avec une feuille d'étain contemporaine qui ne serait pas corrodée. Nous avons préféré faire un mélange de 50% de romarchite[127] et de 50% de cassitérite[128]. Les oxydes ont été broyés et mélangés dans un mortier, puis mis sous presse afin d'obtenir des pastilles de 13 mm de diamètre.

4.2.4 Réplique de l'or parti : feuilles d'argent

Les analyses des brocarts observés sur des sculptures polychromées par Microscopie Électronique à balayage associée à la microanalyse par Énergie Dispersive de rayons X (MEB-EDX) et les analyses par CT-DRX ont révélé la présence d'une feuille d'or avec de l'argent. Il pourrait s'agir d'un alliage or-argent ou d'or parti. Dans tous les cas, la présence d'argent rend sa conservation précaire car ce métal se dégrade rapidement en sulfure et chlorure d'argent, entraînant le noircissement partiel de la feuille. L'or étant un métal extrêmement stable chimiquement, nous avons préféré nous concentrer sur l'évolution de l'argent au contact des différents adhésifs. Pour ce faire nous avons collé à la colle de peau sur des lames de verre des feuilles d'argent Kremer[129].

4.3 Choix des adhésifs

Dans le cas du *Saint Jean-Baptiste*, les « brocarts appliqués » ne sont pas apparents mais la couche picturale constituée du niveau original est fragilisée. Un fixage préventif a déjà été réalisé à la Klucel® G (*facing*). Le dégagement des repeints jusqu'à la polychromie originelle impliquera certainement des fixages ponctuels en parallèle du dégagement. De ce fait, le choix du produit adhésif doit répondre à plusieurs paramètres que l'on peut diviser en trois catégories :

- Les qualités propres de l'adhésif : son pouvoir fixant, la souplesse du film une fois sec (il doit pouvoir suivre les mouvements du bois soumis à des variations hygrométriques), la stabilité du produit dans le temps (résistance aux UV, aux agents biologiques, à l'humidité, à la température, stabilité chimique).
- La compatibilité avec les matériaux composant le « brocart appliqué » : d'une part la compatibilité physico-chimique et d'autre part la compatibilité optique.
- La facilité de mise en œuvre : l'action mécanique impliquera un fixage avec une mise en œuvre et un séchage rapides. Le solvant employé doit donc avoir une évaporation rapide à moyenne et être peu toxique. La viscosité ne doit pas être trop importante compte tenu de la morphologie et de l'épaisseur du décor : un produit plutôt fluide conviendrait mieux pour une meilleure pénétration du produit jusqu'au substrat. Les excédents en surface doivent pouvoir se nettoyer facilement lors de la mise en œuvre, même après séchage.

[126] É. POUYET 2015, *op. cit. ;* P. MARTINETTO *et al.* 2020, *op. cit.*
[127] Référence : Tin (II) oxide 99+%, Sigma-Aldrich Company.
[128] Référence : Tin (IV) oxide -325 mesh, 99+%, Sigma-Aldrich Company.
[129] Référence : https://www.kremer-pigmente.com/fr/shop/feuilles-d-or-produits-pour-la-dorure/feuilles-d-or-feuilles-d-argent/98406-feuille-d-argent-transfert.html

Nous avons sélectionné 10 produits, parmi les grandes catégories d'adhésifs, en fonction de leur conformité avec les qualités recherchées et de leurs précédentes utilisations sur les polychromies : **Funori**, **Klucel® G**, **Mowilith® DMC2**, **Butvar® B79**, **Paraloid® B67** et **B72**, **Plextol® B500**, **Primal® E330S**, **Lascaux® Médium pour la Consolidation Couleur** et **Aquazol® 200**.

Parmi les adhésifs naturels, les colles à base de protéines (gélatine, colle d'esturgeon…) ont été écartées du fait de la possible présence de protéines dans la matière de remplissage du « brocart appliqué » ; ceci afin de ne pas induire des erreurs d'interprétation d'analyse. En effet, les signatures IRTF entre le matériau initial et l'adhésif auraient été trop proches avec la présence des bandes d'absorption des amides I et II (vers 1650 et 1540 cm^{-1}) associés aux protéines. La colle d'algue **Funori** a été sélectionnée pour sa souplesse et sa résistance aux UV, aux attaques biologiques et aux variations hygrométriques. Ce produit est aujourd'hui très largement utilisé aujourd'hui pour la consolidation et le refixage des polychromies mates[130].

Parmi les éthers de cellulose, des colles synthétiques dérivées de la cellulose, l'adhésif **Klucel® G** a été sélectionné. En sculpture, cette colle est largement employée pour les refixages temporaires de polychromie, et elle s'applique également aux refixages de peintures, de papiers[131] ou de cuir[132]. Son pouvoir fixant est faible mais sa viscosité moyenne (125-450 mPa.s à 25°C), son pH neutre (entre 5 et 8), et la formation d'un film souple, réversible dans l'eau après séchage, en font un adhésif intéressant.

Les PVA (Acétates Vinyle Polymérisés) sont à éviter pour le refixage car ils sont connus pour diffuser des composés acides en vieillissant. Néanmoins, les émulsions copolymères sans plastifiants portant la désignation de Mowilith® DM peuvent convenir[133]. C'est pourquoi nous avons sélectionné, dans cette famille, l'adhésif **Mowilith® DMC2**.

Les PVB (PolyButyral de Vinyle, préparés à partir d'acétates de polyvinyle) sont employés depuis plus de 50 ans dans la restauration et la préservation des objets de musée en tant qu'adhésif, consolidant ou revêtement de surface. Les différentes marques de PVB ont des comportements similaires[134]. Ce sont des adhésifs souples, résistants aux agents biologiques avec de bonnes qualités mécaniques[135] et un de leur intérêt réside dans leur matité[136]. Le **Butvar® B79** a été préféré aux Pioloform® pour sa meilleure efficacité[137].

Les résines acryliques sont des résines thermoplastiques qui se forment par polymérisation de l'acide acrylique et de ses esters. Entrées en restauration au début des années cinquante elles sont employées pour le refixage sous deux formes : en solution dans des solvants organiques (Paraloid®) ou en émulsion (Plextol®, Primal®). C'est pourquoi nous avons sélectionnés plusieurs types de résines acryliques. Le **Paraloid® B72** est un copolymère de méthacrylate d'éthyle (70%) et d'acrylate de méthyle (30%). Il a l'avantage de pouvoir être mis en œuvre dans différents solvants, permettant une grande variabilité des viscosités et du temps de prise. Les tests étendus ont montré qu'il s'agit de l'une

[130] S. GAREL-LAURIN, *Conservation-Restauration d'un panneau de retable en bois polychromé et doré, datant du XVIIIe siècle. Influence de l'humidité relative sur les propriétés des adhésifs utilisés en refixage et en consolidation*, Mémoire de Master 2 Conservation-restauration des biens culturels, Université Paris I Panthéon-Sorbonne, 2015.
[131] https://www.ctseurope.com/fr/scheda-prodotto.php?id=139
[132] J. FENN, "Some Practical Aspects in the Choice of Synthetic Resins for the Repair of Ethnographic Skin and Gut", in N. BROMELLE (ed.), *Adhesives and consolidants*, Paris, 1984, p 138-140.
[133] K. NICOLAUS, *Manuel de restauration des tableaux*, Cologne, 1999.
[134] M. JOUBERT, *Étude et restauration, Christ des Rameaux, Souabe vers 1480/XIX^e siècle (?), bois polychromé, Strasbourg, musée de l'Œuvre Notre-Dame*, Diplôme National Supérieur d'Expression Plastique conférant grade de master, Tours, 2013.
[135] A. P. SCHNIEWIND, T. SAKUNO, "Adhesive qualities of consolidants for deteriorated wood", *Journal of the American Institute of Conservation,* 29 (1990), p. 33-44.
[136] M. JOUBERT 2013, *op. cit.*
[137] *Ibid.*

des résines les plus stables utilisées en conservation-restauration des œuvres d'art[138]. Cependant, son aspect peut être légèrement brillant à des concentrations supérieures à 5%, c'est pourquoi nous avons également sélectionné le **Paraloid® B67**, plus mat. Dans la gamme des émulsions nous avons sélectionné le **Plextol® B500** pour sa viscosité moyenne comprise (entre 1100 et 4500 mPa.s à 20° C), son excellente résistance aux agents atmosphériques et au vieillissement ainsi que pour sa stabilité chimique, et le **Primal® E330S** aux propriétés proches du Plextol®. Enfin, nous avons sélectionné la **Lascaux® Médium pour la Consolidation Couleur**, de faible viscosité (1-10 mPa.s) et formant un film sec, clair et flexible stable à l'humidité.

Pour finir, **Aquazol®** est une marque qui distingue une famille de polymères thermoplastiques constitués de poly(2-ethyl-2-oxazoline). Il est commercialisé par CTS depuis 2006 sous deux différents poids moléculaires : 200 et 500. Nous avons préféré l'**Aquazol® 200** plutôt que le 500, car il est moins visqueux. L'Aquazol® a trouvé sa place en conservation-restauration dans les années quatre-vingt-dix comme substitut du PVA et du PVP. Il peut être utilisé soit comme adhésif et liant en peinture ou en tant que consolidant des couches picturales[139].

4.4 Mise en œuvre des adhésifs sur les répliques et premières observations

4.4.1 Mise en œuvre des adhésifs

Les adhésifs ont été mis en œuvre de la manière suivante :

- Funori à 2,5% dans l'eau
- Klucel® G à 5% dans l'eau
- Mowilith® DMC2 à 5% dans l'eau
- Butvar® B79 à 5% dans l'éthanol
- Paraloid® B67 à 5% dans l'acétate d'éthyle
- Paraloid® B72 à 5% dans l'éthanol
- Plextol® B500 à 10% dans l'eau
- Primal® E330S à 5% dans l'éthanol
- Lascaux® était déjà prête à emploi
- Aquazol® 200 à 10% dans l'éthanol

4.4.2 Lames de verre avec huile saponifiée

Les différents adhésifs ont été appliqués au pinceau sur les lames de verre recouvertes d'huile saponifiée (**Fig. 17**). Les premières observations après séchage des adhésifs montrent que :

- La Funori a un aspect légèrement granuleux en surface[140].
- La Klucel® G s'étale bien mais reste un peu en surface et montre un aspect « visqueux »
- La Mowilith® DMC2 reste un peu en surface et forme un film légèrement mat et opaque
- Les Paraloid® s'étalent bien et forment un film invisible
- Le Plextol® B500 ne s'étale pas du tout et reste en surface
- Le Primal® E330S s'étale bien et forme un film légèrement mat et opaque
- La Lascaux® s'étale bien

[138] J. BENTLEY, *Introduction to paint chemistry and the principles of paint technology*, London, 1998, p. 39
[139] Synthèse du C2RMF : https://c2rmf.fr/sites/c2rmf.fr/files/synthese_sur_laquazol.pdf.
[140] Le produit est la Funori en grains commercialisée par CTS.

- L’Aquazol® 200 s’étale bien

Figure 17. Lames de verre d’huile saponifiée après pose des adhésifs. *Crédits : A. Pinto®.*

4.4.3 Pastilles d’oxydes d’étain

Les différents adhésifs ont été appliqués au pinceau sur les pastilles d’oxydes d’étain fixées sur des lames de verre (**Fig. 18**). Les premières observations après séchage des adhésifs montrent que :

- La Funori a un aspect légèrement granuleux en surface
- La Klucel® G forme un film brillant à la surface d’apparence « visqueuse »
- La Mowilith® DMC2 forme un dépôt invisible plutôt mat
- Le Paraloid® B67 forme un film visible qui change l’apparence de la surface
- Le Paraloid® B72 forme un film moins visible que le Paraloid® B67
- Le Plextol® B500 forme un film visible à la surface
- Le Primal® E330S forme un dépôt invisible plutôt brillant
- La Lascaux® forme un film d’aspect « visqueux » en surface
- L’Aquazol® 200 forme un dépôt invisible mais qui entraîne un assombrissement de surface

Figure 18. Pastilles d'oxyde d'étain fixées sur lames de verre avec adhésifs. *Crédits : A. Pinto®.*

4.4.4 Lames de verre avec feuille d'argent

Les différents adhésifs ont été appliqués au pinceau sur les feuilles d'argent collées sur des lames de verre (**Fig. 19**). Les premières observations après séchage des adhésifs montrent que :

- La Funori présente un aspect granuleux en surface
- La Klucel® G forme un film visible et brillant à la surface d'apparence « visqueuse »
- La Mowilith® DMC2 forme un film visible un peu blanc et mat
- Le Butvar® B79 a été écarté de l'étude pour incompatibilité optique avec l'argent puisqu'il formait un film blanc et opaque (**Fig. 20**)
- Le Paraloid® B67 forme un dépôt invisible
- Le Paraloid® B72 forme un film transparent et incolore mais un peu plus visible que pour le Paraloid® B67
- Le Plextol® B500 forme un film visible un peu blanc-jaune
- Le Primal® E330S forme un dépôt invisible
- La Lascaux® forme un dépôt invisible
- L'Aquazol® 200 forme un film opaque et un peu blanc

Figure 19. Lames de verres avec feuilles d'argent et adhésifs. *Crédits A. Pinto®.*

Figure 20. Lames de verres avec feuilles d'argent et Butvar® B79, apparition d'un film blanc et opaque. *Crédits A. Pinto®.*

4.5 Protocole de vieillissement

Nous avons mis au point un protocole de vieillissement permettant de faire varier trois paramètres : la température, l'humidité relative et la présence ou non d'UV. L'augmentation de la température est envisagée pour prendre en compte les lois d'Arrhenius qui établissent que la vitesse des réactions chimiques dépend de la température. Cependant, l'élévation de température ne doit pas modifier artificiellement les caractéristiques physicochimiques des matériaux (par exemple elle ne doit pas dépasser la température de transition vitreuse pour un polymère). Nous avons donc maintenu la température maximum en-dessous de 40°C, température de transition vitreuse du Paraloid® B72 par exemple.

Nous avons employé des enceintes de vieillissement au xénon Q-SUN Xe-3 (**Fig. 21**), pourvues d'un filtre Daylight Q destiné à simuler la lumière directe du soleil lors d'une exposition en extérieur. L'irradiance a été réglée à 0,51 W/m² à 340 nm ce qui ne permet pas de descendre en dessous de 35°C et de monter au-dessus de 60% d'humidité relative sous UV (contraintes de l'installation). Nous avons appliqué à nos échantillons un vieillissement de deux mois composés de 60 cycles de 24h, chaque cycle étant constitué d'une succession de quatre phases climatiques différentes, d'une durée de 6h chacune, imitant l'effet jour/nuit :

- Une phase de chaleur humide sous UV (HR=60%, T=35°C)
- Une phase de chaleur sèche sous UV (HR=20%, T=35°C)
- Une phase de faible humidité dans le noir (HR=20%, T=25°C)
- Une phase de forte humidité dans le noir (HR=90%, T=25°C)

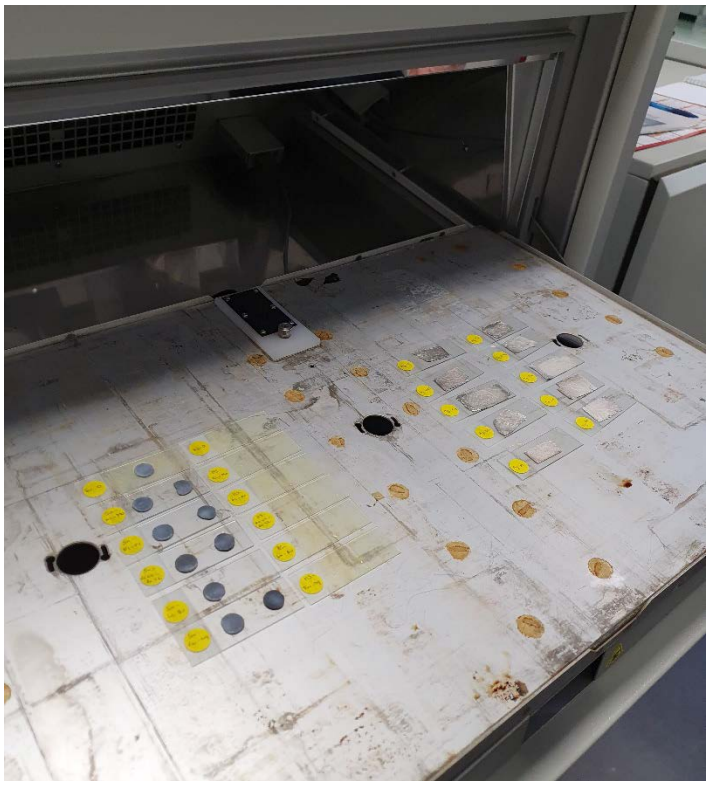


Figure 21. Installation des échantillons-répliques dans la chambre de l'enceinte de vieillissement. *Crédits A. Pinto®.*

4.6 Caractérisation après vieillissement

4.6.1 Lames de verre avec huile saponifiée

Les premières observations après séchage des adhésifs montrent que la plupart des films sont invisibles ou peu visibles sur l'huile saponifiée, à l'exception du Klucel® G et de la Funori qui se sont agglomérés en surface (**Fig. 22**). Des agglomérations mineures ont également été observées sur l'huile saponifiée recouverte de Plextol® B500. Aucune dégradation d'ordre mécanique n'a été relevée.

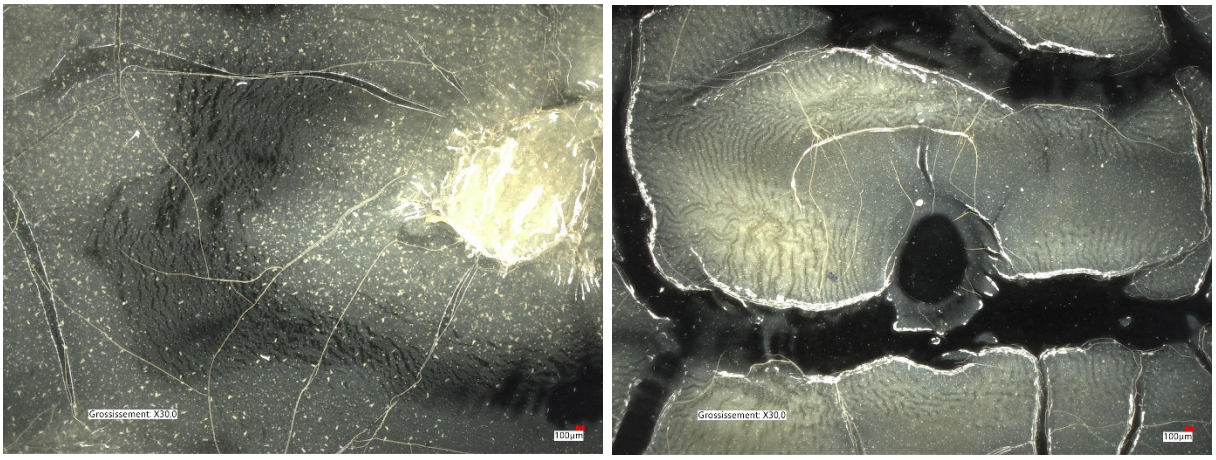


Figure 22. Observations microscopiques d'huile saponifiée après vieillissement avec agglomérations de surface. Lames avec Funori (gauche) et Klucel® G (droite). *Crédits : A. Pinto®.*

Afin d'étudier les éventuelles dégradations chimiques nous avons, pour chaque échantillon, soulevé le film adhésif au scalpel et prélevé l'huile saponifiée au contact avec le film. Ces prélèvements ont été déposés sur des demi-cellules, écrasés, puis analysés en transmission par IRTF. Cette technique analytique est largement employée pour étudier les modifications moléculaires liées au vieillissement des huiles saponifiées[141].

L'huile saponifiée témoin (HS-0) a été analysée, dans un premier temps, afin de différencier les modifications liées au vieillissement attendu de l'huile et celles induites par la présence d'un adhésif. La **Figure 23** présente le spectre IRTF de l'échantillon témoin d'huile saponifiée avant (en haut) et après (en bas) vieillissement.

[141] J. VAN DER WEERD *et al.* 2005, *op. cit.;* M. LAZZARI, O. CHIANTORE, "Drying and oxidative degradation of linseed oil", *Polymer Degradation and Stability*, 65 (1999), 303-313; L. DE VIGUERIE *et al.* 2016, *op. cit*.

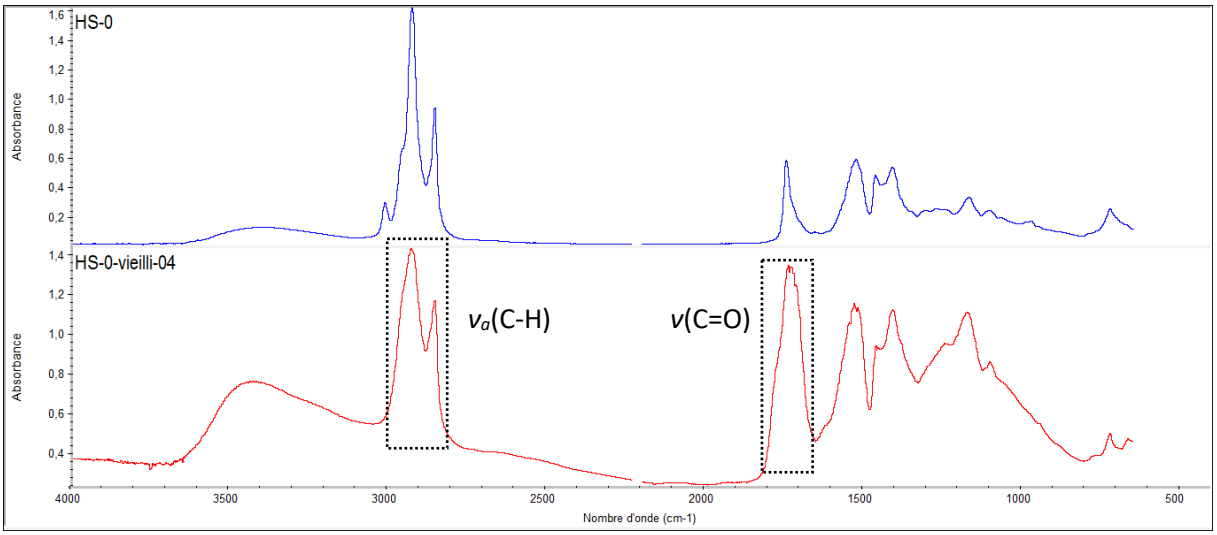


Figure 23. Spectres IRTF de l'échantillon témoin d'huile saponifiée avant (HS-0, haut) et après (HS-vieilli-03, bas) vieillissement. *Crédits : A. Pinto®.*

Le vieillissement des huiles siccatives consiste en plusieurs étapes d'oxydation et d'auto-oxydation et a été largement étudié dans la littérature[142]. Ces références nous ont permis de caractériser les principales modifications structurales liées au vieillissement attendu de cette huile :

- La poussée de la bosse vers 3420 cm^{-1} est due aux hydropéroxydes qui se forment lors des premières étapes de séchage puis aux alcools et éthers qui se forment ensuite. Elle témoigne des premières étapes du processus d'oxydation et apparaît dès 8h de vieillissement[143].
- La bande d'absorption autour de 3009 cm^{-1} est attribuée aux liaisons d'élongation C=C-H *cis* du groupe CH insaturé. Sa disparition après quelques heures de vieillissement est un des marqueurs d'un processus d'isomérisation[144].
- Les bandes d'absorption correspondant aux vibrations C-H (CH_2 autour de 2924 et CH_3 autour de 2852 cm^{-1}) sont moins intenses après vieillissement et moins fines. Leur diminution est attribuée à une perte d'hydrocarbones suite à des réactions de clivages[145] connues pour libérer des produits d'oxydation volatiles lors des premières étapes de séchage[146].
- Après vieillissement, la bande d'absorption correspondant à la bande d'élongation C=O des esters s'est décalée de 1743 à 1736 cm^{-1}. Elle s'est également élargie avec l'apparition d'un léger épaulement vers 1780 cm^{-1} dû à la formation de produits d'oxydation secondaires. La bande d'absorption des liaisons C=O est plus intense que celles des liaisons C-H après vieillissement du fait de la polymérisation[147].
- La très faible bande d'absorption à 1652 cm^{-1} correspondant aux bandes d'élongation C=C *cis* a complètement disparu après vieillissement[148].

[142] Voir références dans : J. VAN DER WEERD, A. VON LOON, J. J. BOON, "IRFT Studies of the Effects of Pigments on the Aging of Oil", *Studies in Conservation*, 50 (2005), 3-22 ; L. DE VIGUERIE *et al.* 2016, *op. cit.*
[143] Ibid.
[144] J. VAN DER WEERD *et al.* 2005, *op. cit. ;* L. DE VIGUERIE *et al.* 2016, *op. cit.*
[145] R.J. MEILUNAS, J.G. BENTSEN, A. STEINBERG, "Analysis of aged paint binders by IRFT spectroscopy", *Studies in Conservation*, 35 (1990), 33–51.
[146] I. BONADUCE, L. CARLYLE, M.P. COLOMBINI, C. DUCE, C. FERRARI, E. RIBECHINI, P.SELLERI, M.R. TINE, "New Insights into the Ageing of Linseed Oil Paint Binder: A Qualitative and Quantitative Analytical Study", *PLOS ONE*, 7 (2012), e49333.
[147] R.J. MEILUNAS *et al.* 1990, *op. cit.*
[148] L. DE VIGUERIE *et al.* 2016, *op. cit.*

- Les bandes d'absorption à 1538 et 1412 cm^{-1} correspondent aux bandes d'élongation asymétriques et symétriques des savons de plomb. Si la bande d'absorption symétrique ne montre presque aucun décalage après vieillissement, la bande d'absorption asymétrique montre un décalage de fréquence de 1524 à 1538 cm^{-1}.
- La bande d'absorption à 1462 cm^{-1}, correspondant à la bande de déformation (CH) CH_2 CH_3, a fortement diminué après vieillissement pour ne former qu'un épaulement à la bande d'élongation symétrique des savons de plomb.
- Les bandes d'absorption à 1240, 1170 et 1095 cm^{-1} correspondant aux bandes d'élongation C-O des liaisons ester triglycérides augmentent en intensité par rapport aux autres bandes. L'augmentation globale de ces bandes sous-tend leur contribution au processus de séchage[149]. On observe également un léger décalage des bandes d'absorption à 1170 cm^{-1} (1167 cm^{-1} avant vieillissement) et 1095 cm^{-1} (1105 cm^{-1} avant vieillissement).
- La région 1030-630 cm^{-1} fournit des informations sur les bandes d'insaturation et illustre le processus d'isomérisation[150]. La bande d'absorption à 976 cm^{-1} a disparu, celle à 722 cm^{-1} correspondant à la liaison *cis* C=(C-CH) est maintenue et deux petites bandes sont apparues de part et d'autre.

Les deux paramètres que nous avons employés pour caractériser les modifications chimiques sont, d'une part la forme et les intensités relatives des bandes d'absorption des C-H (CH_2 autour de 2924 et CH_3 autour de 2852 cm^{-1}), et d'autre part la position en fréquence de la bande d'élongation des C=O autour de 1740 cm^{-1} (cf. **Fig. 23** pics encadrés). Trois cas ont été observés : les bons vieillissements, les vieillissements moyens et les mauvais vieillissements.

Les « **bons vieillissements »** montrent des spectres infrarouges très similaires à celui de l'huile saponifiée de référence. D'une part, les bandes d'absorption des C-H (CH_2 et CH_3) sont relativement fines et ont des intensités relatives similaires à celles de l'huile saponifiée vieillie. D'autre part la bande d'élongation C=O des esters, autour de 1740 cm^{-1}, n'est pas décalée vers les basses fréquences. Ces « bons vieillissements » ont été identifiés sur l'huile saponifiée recouverte de Plextol® B500, d'Aquazol® 200 et de Primal® E330S (**Fig. 24**). Différents points de mesures réalisés sur différents prélèvements ont permis de montrer que ce « bon vieillissement » était homogène pour chaque échantillon (**Annexe 1, spectres n° 44, n°45 et n°46**).

Les « **mauvais vieillissements »** se caractérisent par une modification importante des bandes d'absorption des C-H (CH_2 et CH_3). Ces dernières sont beaucoup plus larges avec des intensités relatives très différentes de celles de l'huile saponifiée témoin. La bande d'élongation des C=O s'est parfois décalée (à 1725 cm^{-1} pour le Paraloid® B67, 1729 cm^{-1} pour le Paraloid® B72, 1734 cm^{-1} pour la Mowilith® DMC2) (**Fig. 25**). Dans ces trois cas, l'huile saponifiée recouverte d'adhésif a subi des dégradations chimiques importantes. Différents points de mesures réalisés sur différents prélèvements ont cependant révélé que cette dégradation n'était pas homogène au sein de chaque échantillon (**Annexe 1, spectres n°47, n°48 et n°49**). Dans le cas de l'huile saponifiée recouverte de Mowilith® DMC2, certains points de mesures ont montré des bandes d'élongation des C-H plus fins et plus proches de celles présentes sur le groupe des « vieillissements moyens ». Pour le Paraloid® B72, certains spectres montrent des bandes d'absorption des C-H plus fins mais ces spectres sont également pollués par la contribution de l'adhésif, comme le prouvent les pics supplémentaires indiqués par des flèches sur le **spectre n°47** (**Annexe 1)**.

[149] R.J. MEILUNAS *et al.* 1990, *op. cit.*
[150] L. DE VIGUERIE *et al.* 2016, *op. cit.*

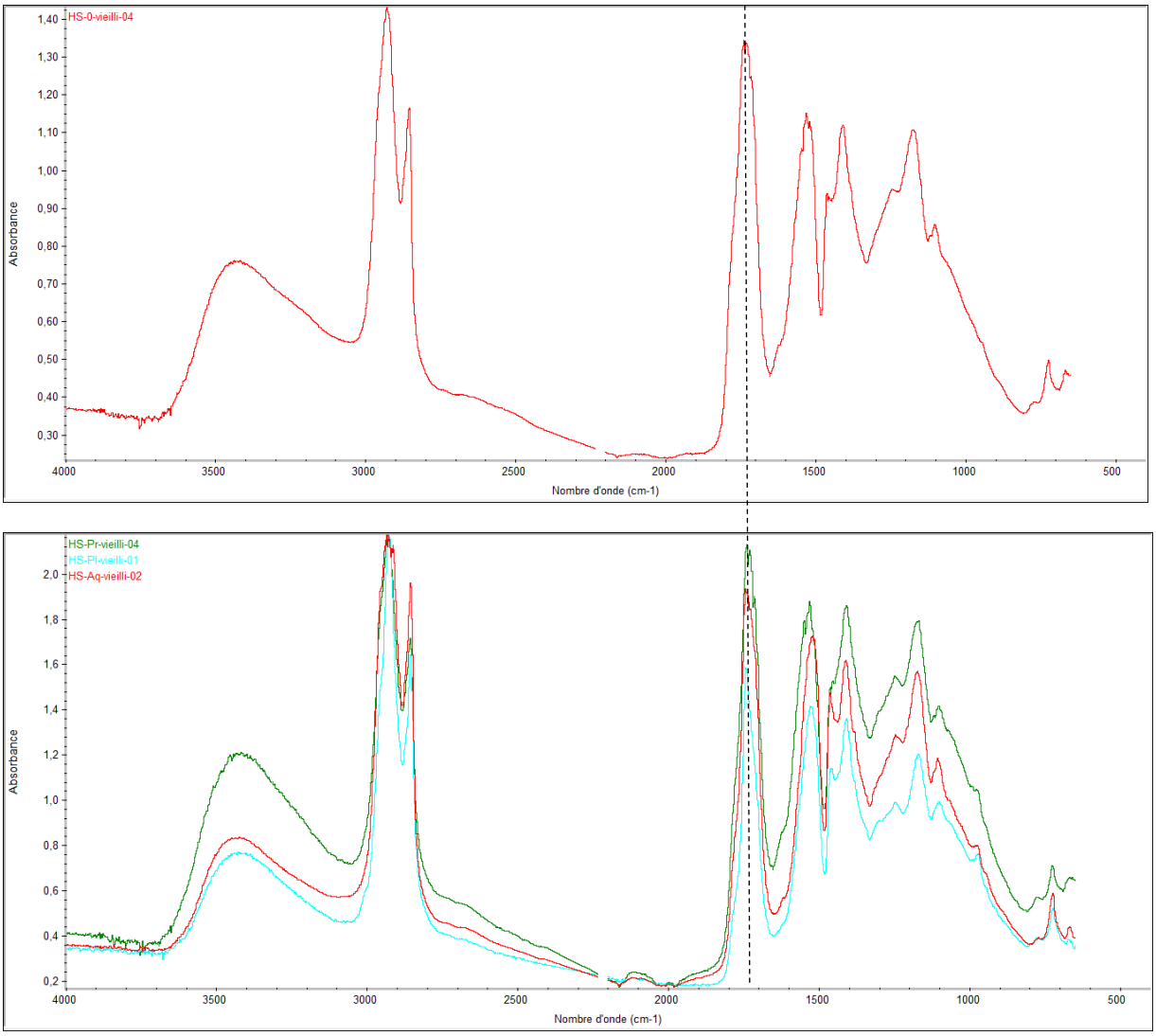


Figure 24. Spectres IRTF de l'échantillon témoin d'huile saponifiée (haut) et de l'huile saponifiée avec les adhésifs présentant les meilleurs vieillissements (bas) : Primal® E330S (vert), Plextol® B500 (bleu), Aquazol® 200 (rouge). *Crédits : A. Pinto®.*

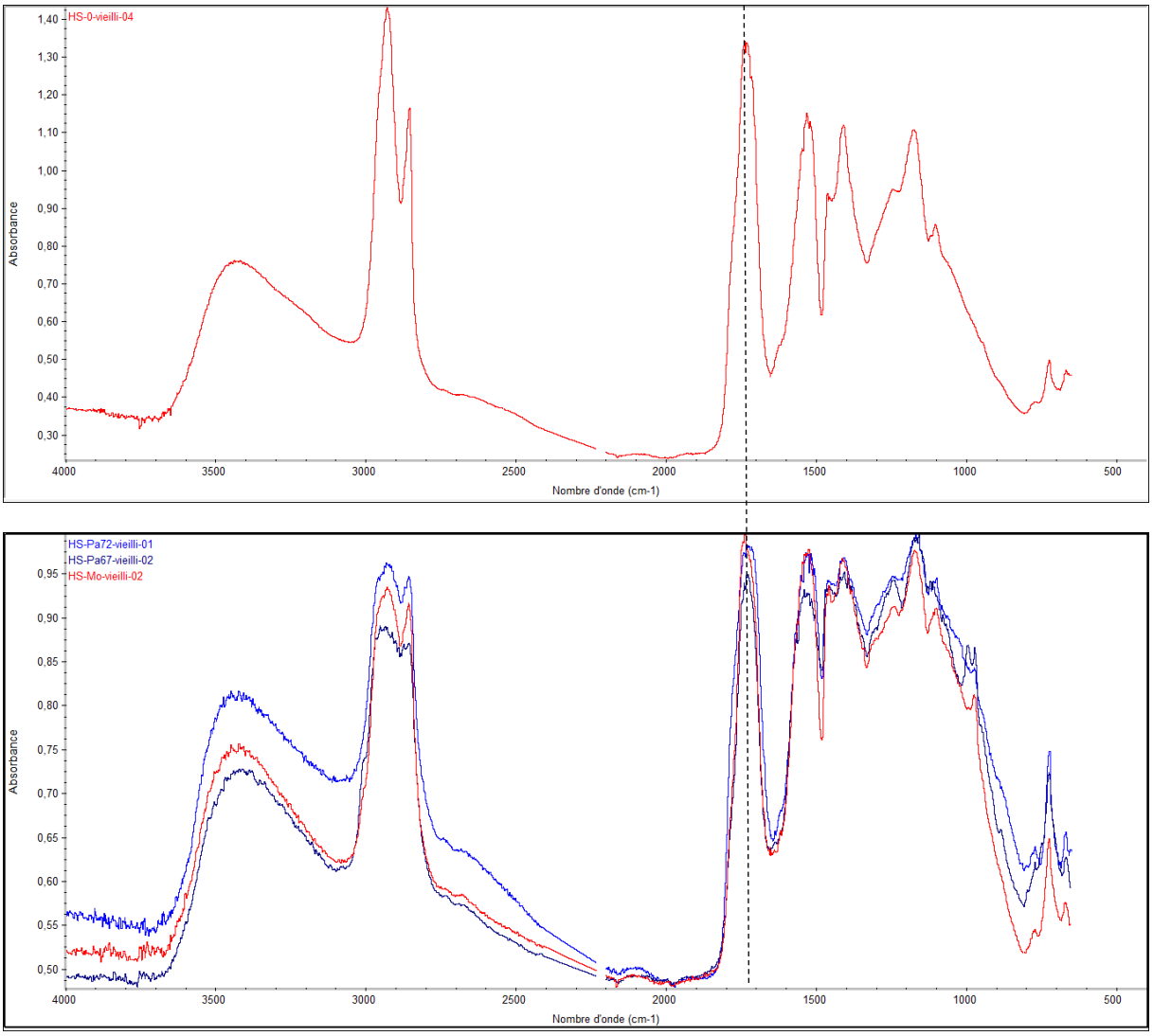


Figure 25. Spectres IRTF de l'échantillon témoin d'huile saponifiée témoin (haut) et de l'huile saponifiée avec les adhésifs présentant les plus mauvais vieillissements (bas) : Paraloid® B72 (bleu clair), Paraloid® B67 (bleu foncé), Mowilith® DMC2 (rouge). *Crédits : A. Pinto®.*

Enfin, les « **vieillissements moyens »** sont des cas intermédiaires. Dans le cas de l'huile saponifiée recouverte de Lascaux® et de Klucel® G, certaines mesures montrent des spectres plus proches des « bons vieillissements » avec des bandes d'absorption des C-H fins et une absence de décalage de la bande d'élongation des C=O (**Fig. 26, HS-La-vieilli-01, HS-Kl-vieilli-03**) alors que d'autres montrent des bandes d'absorption des C-H beaucoup plus larges (**Fig. 26, HS-La-vieilli-03, HS-Kl-vieilli-01**) avec parfois un décalage plus important de la bande d'élongation des C=O (**Fig. 26, HS-La-vieilli-03**). Dans le cas de l'huile saponifiée recouverte de Funori, certaines mesures montrent des bandes d'absorption des C-H relativement fines et bien définies mais avec un décalage important de la bande d'élongation des C=O (autour de 1727 cm^{-1}) (**Fig. 26, HS-Fu-vieilli-04**). Alors que d'autres spectres mesurés sur la Funori montrent une position de la bande d'élongation des C=O proche de celle de l'huile saponifiée de référence mais des bandes d'élongation des C-H beaucoup plus larges et moins bien définies (**Fig. 26, HS-Fu-vieilli-02**). Ainsi, des dégradations chimiques semblent également avoir également impacté l'huile saponifiée recouverte de Lascaux®, Klucel® G et Funori mais ces altérations sont réparties de manière hétérogène.

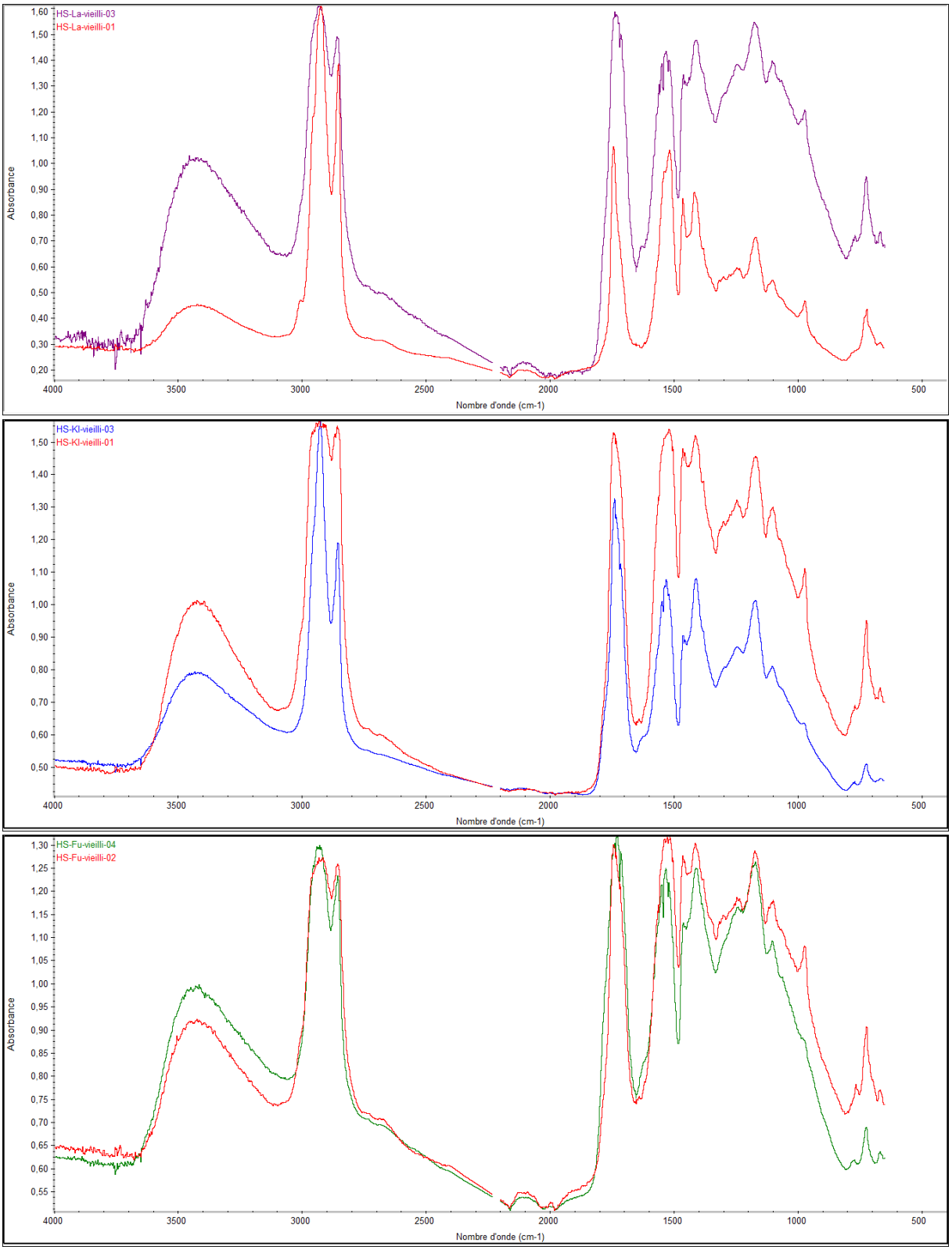


Figure 26. Spectres IRTF mesurés sur différents prélèvements d'huile saponifiée avec adhésifs présentant des vieillissements moyens : Lascaux® (haut), Klucel® G (milieu), Funori (bas). *Crédits : A. Pinto®.*

4.6.2 Pastilles d'oxydes d'étain

Les premières observations après vieillissement artificiel des pastilles d'oxydes d'étain montrent que la plupart des films sont invisibles à l'œil nu à l'exception de la Funori qui présente des agglomérations visibles, la Lascaux® qui montre un film brillant et des « bulles » et le Paraloid® B67 qui présente un blanchiment de surface (**Fig. 27**). Aucune dégradation d'ordre mécanique n'a été relevée.

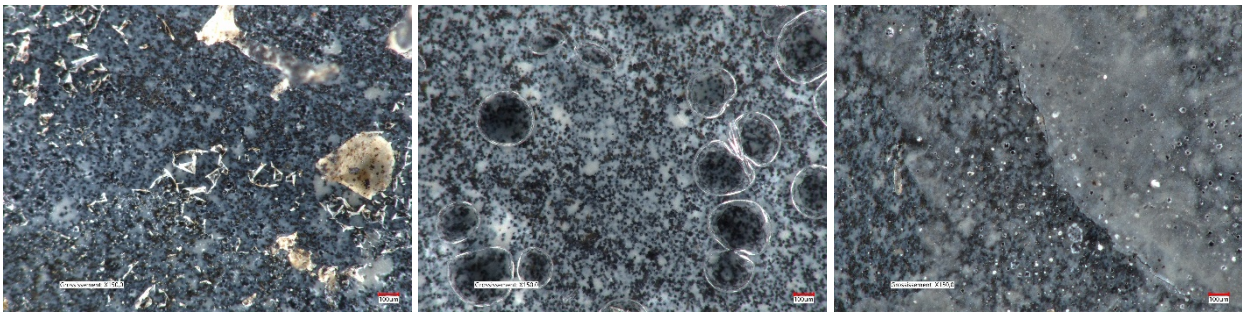


Figure 27. Observations microscopiques d'huile saponifiée après vieillissement avec agglomérations de surface. Lames avec *Funori* (gauche), Lascaux® (centre) et Paraloid® B67 (droite). *Crédits : A. Pinto®.*

Afin d'identifier d'éventuelles dégradations chimiques, les pastilles d'oxydes d'étain ont été broyées puis analysées par diffraction des rayons X (DRX). Les diagrammes de diffraction ont été traités avec le logiciel EVA afin de vérifier l'apparition éventuelle de nouveaux produits d'altération de l'étain ou un changement dans le rapport SnO/SnO_2 qui pourrait indiquer une reprise de l'oxydation. Les diagrammes de diffraction de la pastille témoin (Sn-0) avant et après vieillissement sont présentés sur la **Figure 28**. Les diagrammes sont identiques que ce soit au niveau de la position des pics de diffraction ou des intensités relatives entres les pics attribués à SnO et ceux attribués à SnO_2. De même, aucune différence n'a été observée entre le diagramme de diffraction de la pastille témoin (Sn-0) vieillie et ceux des pastilles d'oxydes d'étain vieillies en présence d'adhésifs. La diffraction des rayons X étant une technique analytique peu sensible aux phases présentes en faible quantité, ces résultats peuvent signifier que les transformations sont trop faibles pour être mesurées ou que l'étain une fois oxydé est un composé stable et résistant au vieillissement.

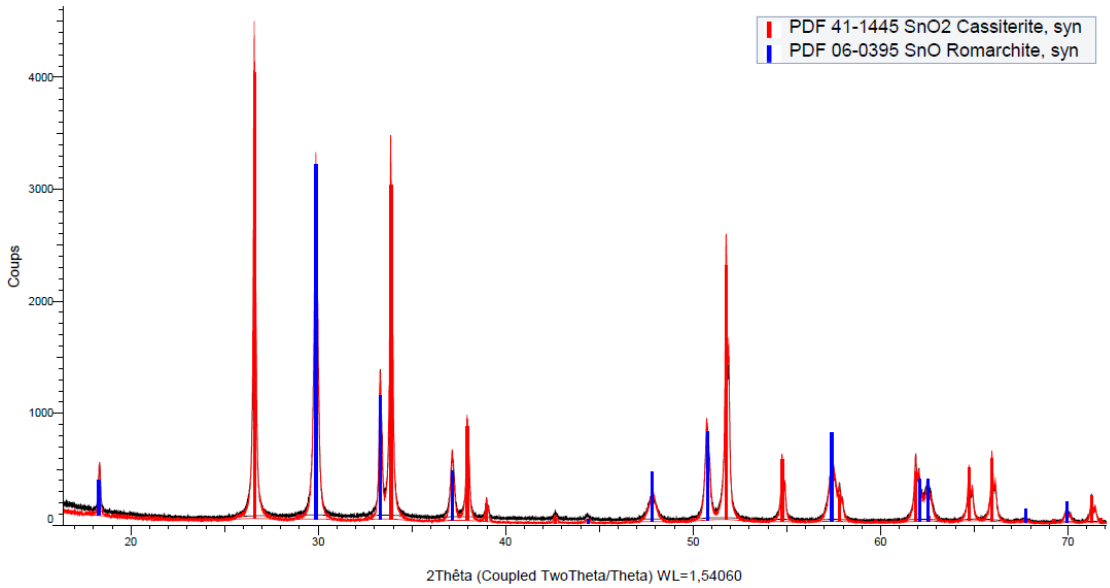


Figure 28. Diagrammes de diffraction de l'échantillon témoin (Sn-0) avant vieillissement (diagramme rouge) et après vieillissement (diagramme noir). Les deux diagrammes de diffraction se superposent parfaitement. *Crédits : A. Pinto®.*

4.6.3 Lames de verre avec feuilles d'argent

Les premières observations après vieillissement artificiel des feuilles d'argent montrent des altérations optiques plus ou moins importantes. Les dégradations les plus conséquentes se caractérisent par un film bien visible accompagné de jaunissement et d'agglomérations. C'est le cas pour la Funori dont les agglomérations ont jauni et créé des tensions de surface sur la feuille (**Fig. 30c**), ainsi que pour la Lascaux ® (**Fig. 30b**) et le Klucel® G (**Fig. 30d**) qui montrent tous deux des zones d'oxydation du film. La Mowilith® DMC2 présente des altérations moins importantes mais un film blanc est tout de même observable (**Fig. 31a**). Enfin, dans le cas du Plextol® B500 et du Primal® E330S le film est visible mais uniquement sous certains angles (**Fig. 31b et c**).

Des dégradations mécaniques importantes ont également été observées sur les feuilles d'argent après vieillissement (**Fig. 30**). La feuille d'argent vieillie témoin (Ag-0) présente de très nombreuses micro-perforations, ce type de dégradation ne sera donc pas considérée comme une conséquence des adhésifs employés. Les feuilles d'argent recouvertes de Plextol® B500, de Primal® E330S et de Mowilith® DMC2 présentent ces micro-perforations. Dans le cas de l'Aquazol® 200, ces micro-perforations sont concentrées ce qui pourrait à terme causer des déchirures. Dans le cas de la Funori, l'agglomération de produit lors de la pose de l'adhésif a entraîné des déchirures après vieillissement. Les feuilles d'argent recouvertes de Paraloid® B67 et B72 montrent également des altérations mécaniques importantes avec la présence de déchirures probablement causées par les tensions de surface liées à la rigidité et à la possible rétractation du film après séchage.

Afin d'identifier d'éventuelles dégradations chimiques, les feuilles d'argent ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) et les diagrammes de diffraction ont été traités avec le logiciel EVA. Les diagrammes de diffraction sont présentés sur la **Figure 29**. Aucune différence n'a été observée entre la feuille d'argent témoin (Ag-0) vieillie artificiellement et les feuilles d'argent vieillies en présence d'adhésif. Les différences de niveau d'intensités relatives entre la raie (111) et la raie (200) visibles sur certains échantillons sont attribuables à une différence de hauteur d'échantillon plutôt qu'à une modification chimique de l'argent. Nous avons constaté l'absence de raies attribuables à des produits d'altération de l'argent, comme Ag_2S ou AgCl. La diffraction des rayons X étant une technique analytique peu sensible aux phases présentes en petite quantité ces résultats peuvent signifier que la dégradation chimique de l'argent est négligeable dans ces conditions.

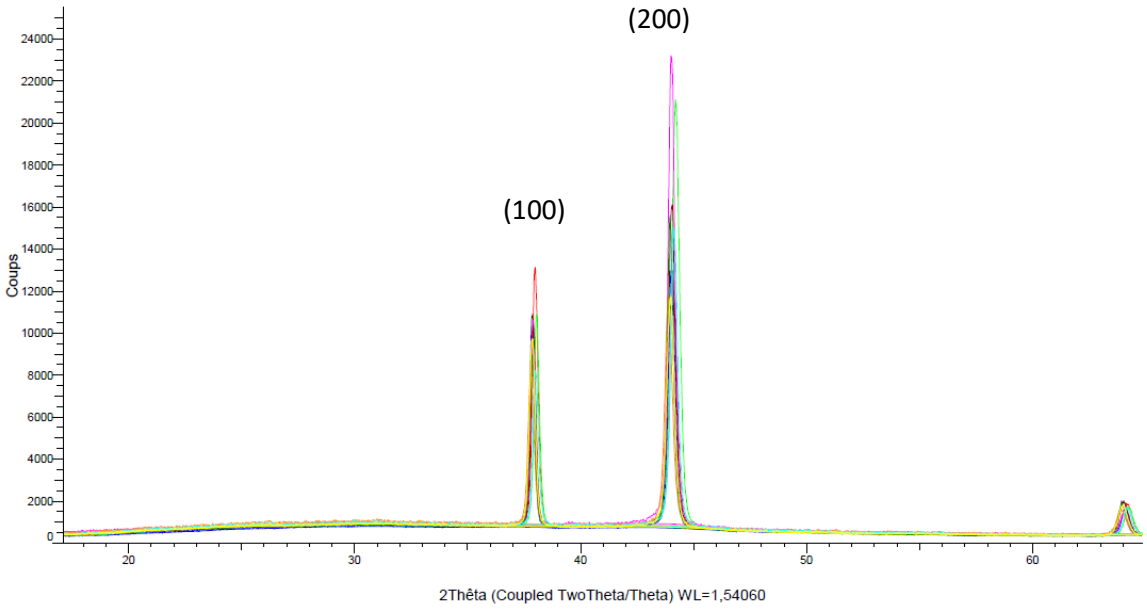


Figure 29. Diagrammes de diffraction de la feuille d'argent témoin (Ag-0, noir) et des feuilles d'argent vieillies en présence d'adhésifs. *Crédits : A. Pinto®.*

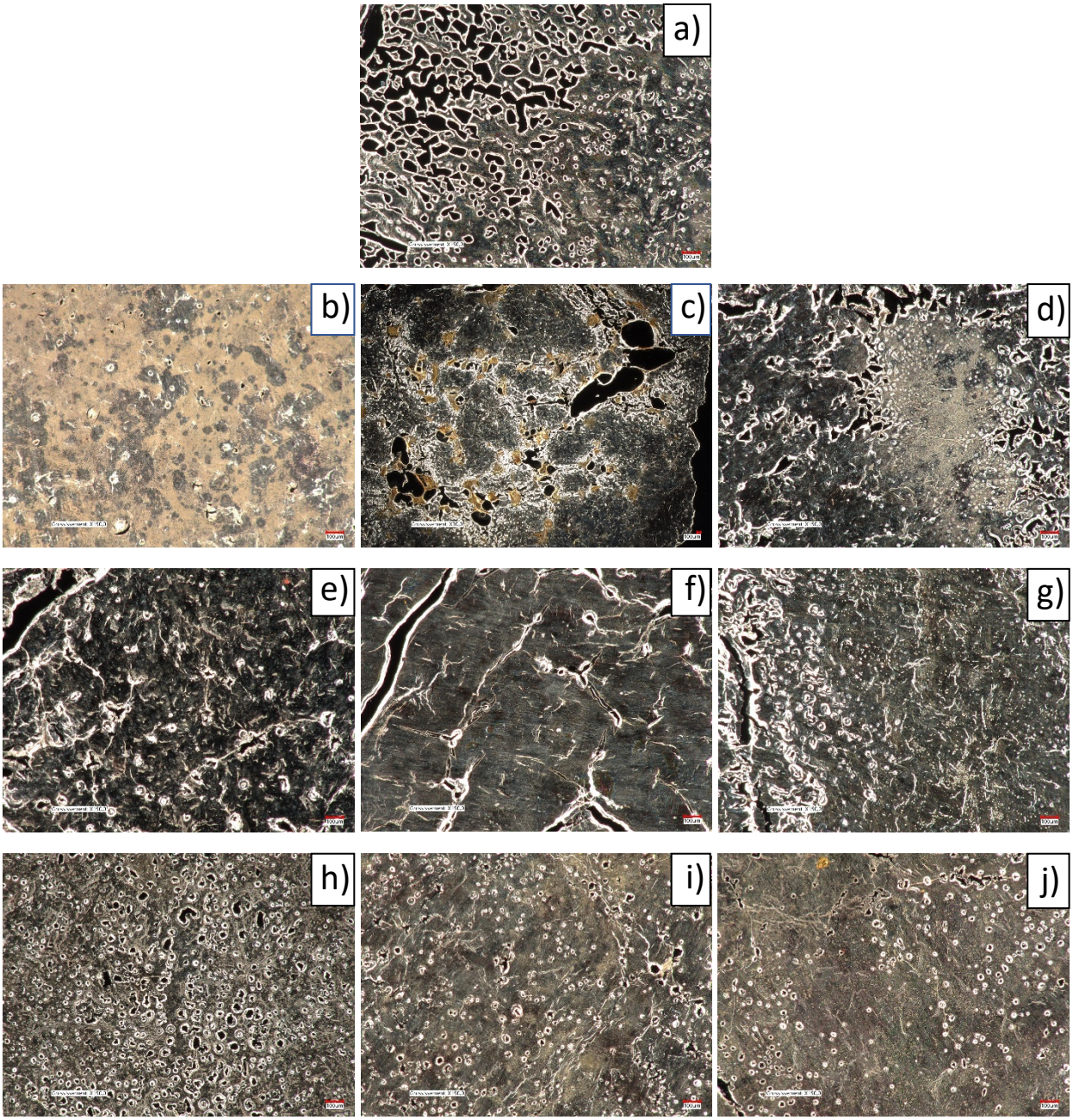


Figure 30. Observations microscopiques des lames de verre avec feuilles d'argent vieillies : a) Ag-0, argent vieilli témoin ; b) Ag-La, argent avec Lascaux® ; c) Ag-Fu, argent avec Funori ; d) Ag-Kl, argent avec Klucel® G ; e) Ag-Pa67, argent avec Paraloid® B67 ; f) Ag-Pa72, argent avec Paraloid® B72 ; g) Ag-Aq, argent avec Aquazol® 200 ; h) Ag-Mo, argent avec Mowilith® DMC2 ; i) Ag-Pl, argent avec Plextol® B500 ; j) Ag-Pr, argent avec Primal® E330S. *Crédits : A. Pinto®.*

Figure 31. Lames de verre avec feuilles d'argent vieillies et film visible : Mowilith® DMC2 (gauche), Plextol® B500 (centre), Primal® E330S (à droite). *Crédits : A. Pinto®.*

4.6.4 Synthèse des vieillissements et choix des adhésifs

Le **Tableau 4**, présente pour chaque adhésif les trois matériaux testés (HS : huile saponifiée, Sn : étain, Ag : argent). Les trois types de dégradations considérés dans cette étude sont les dégradations mécaniques, les dégradations chimiques et les dégradations optiques. Pour chacun de ces paramètres, les échantillons analysés ont reçu une note : « 2 » pour l'absence de dégradation, « 1,5 » pour une dégradation faible, « 1 » pour une dégradation moyenne et « 0 » pour une dégradation forte.

- Pour les dégradations mécaniques : une absence d'altération vaut la note de « 2 », la présence de micro-perforations sur les feuilles d'argent a été notée « 1,5 » car ces dégradations apparaissent également sur la feuille d'argent témoin vieillie et ne sont donc pas significatives. Les micro-perforations plus concentrées pouvant mener à la déchirure (comme sur la feuille d'argent recouverte d'Aquazol® 200) ont été notées « 1 » et les déchirures notées « 0 ».
- Pour les dégradations chimiques : les feuilles d'argent et les pastilles d'étain ne présentant pas d'altération il leur a été attribué la note de « 2 ». Dans le cas de l'huile saponifiée, les « bons vieillissements » ont été notés « 2 », les « vieillissements moyens » ont été notés « 1 » et les « mauvais vieillissements » ont été notés « 0 ».
- Pour les dégradations optiques : l'absence de film visible a été notée « 2 ». Lorsque les films d'adhésifs étaient visibles sous certains angles, la note de « 1,5 » a été attribuée. Les blanchiments importants, comme sur la pastille d'étain recouverte de Paraloid® B67 ou la feuille d'argent recouverte de Mowilith® DMC2, ont été notés « 1 ». Enfin, un certain nombre d'altérations optiques majeures ont pu mener à l'attribution de la note de « 0 » : les agglomérations, et/ou jaunissement en surface.

À l'issue de ce travail de synthèse, une note sur 18 a été attribuée à chaque adhésif, nous permettant de les sélectionner sur des critères objectifs. L'Aquazol® 200 et le Primal® E330S nous apparaissent comme les adhésifs les plus compatibles avec nos matériaux (note de 17/18), de même que le Plextol® B500 (note de 16,5/18). En revanche, la Funori (9/18) et la Lascaux® (11/18) sont à éviter impérativement du fait d'altérations optiques importantes. De même, les résultats de notre étude sur les Paraloid® montrent des risques de dégradations chimiques de la matière organique et une rigidité importante du film entraînant l'apparition de déchirures en surface au niveau des feuilles métalliques. Enfin, le Klucel® (13/18) et la Mowilith® DMC2 (14,5/18) combinent plusieurs risques d'altérations mécaniques, chimiques et/ou optiques.

Des essais de solubilisation à l'éthanol sur Ag-Aq et Ag-Pr et à l'acétone sur Ag-Pl ont permis un nettoyage satisfaisant du film sur les feuilles d'argent (**Fig. 32**). Du fait de la conservation du *Saint Jean-Baptiste* dans des conditions muséales avec une hygrométrie contrôlée, l'Aquazol® 200 a été sélectionné dans le cadre de cette restauration.

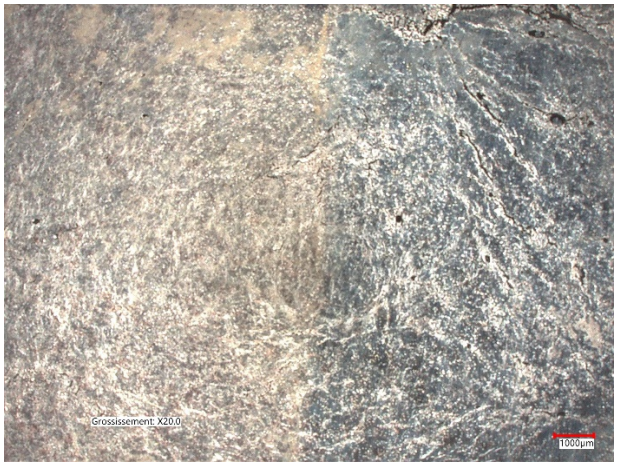


Figure 32. Lames de verre Ag-Pl avec feuilles d'argent vieillies, film visible (à gauche) et film nettoyé par solubilisation à l'acétone (à droite). *Crédits : A. Pinto®.*

Échantillon	Dégradation mécanique	Dégradation chimique	Dégradation optique	Note	Préconisation
HS-Fu	2	1	0	9/18	Non
Sn-Fu	2	2	0		
Ag-Fu	0	2	0		
HS-Kl	2	1	0	13/18	Non
Sn-Kl	2	2	2		
Ag-Kl	0	2	2		
HS-Pl	2	2	1,5	16,5/18	Oui
Sn-Pl	2	2	2		
Ag-Pl	1,5	2	1,5		
HS-Pr	2	2	2	17/18	Oui
Sn-Pr	2	2	2		
Ag-Pr	1,5	2	1,5		
HS-Pa67	2	0	1,5	12,5/18	Non
Sn-Pa67	2	2	1		
Ag-Pa67	0	2	2		
HS-Pa72	2	0	2	14/18	À éviter
Sn-Pa72	2	2	2		
Ag-Pa72	0	2	2		
HS-Aq	2	2	2	17/18	Oui
Sn-Aq	2	2	2		
Ag-Aq	1	2	2		
HS-Mo	2	0	2	14,5/18	À éviter
Sn-Mo	2	2	2		
Ag-Mo	1,5	2	1		
HS-La	2	1	0	11/18	Non
Sn-La	2	2	0		
Ag-La	2	2	0		

Tableau 4. Tableau codant chaque type de dégradations (dégradations mécaniques, dégradations chimiques et dégradations optiques). 0 : correspond à une altération importante. 1 : correspond à une altération moyenne. 1,5 : correspond à une altération faible. 2 : correspond à une absence d'altération. Ces codes permettent d'obtenir une note sur 18 qui a donné lieu à des préconisations.

Crédits : A. Pinto®.

4.7 Identification des facteurs impliqués dans la dégradation

4.7.1 Huile saponifiée et Paraloid® B67 et B72

Les Paraloid® B67 et B72 sont connus pour être des composés extrêmement stables chimiquement[151]. La fiche technique du Paraloid® B67 indique même que cette résine acrylique est particulièrement compatible avec les huiles saponifiées et que lorsqu'elle est employée pour modifiée ces matériaux elle améliore la dureté, la rapidité de séchage et la rétention de couleur[152]. Cependant, les échantillons d'huile saponifiée vieillis en présence de ces résines acryliques montrent les plus « mauvais vieillissements », avec des modifications chimiques importantes autour des bandes d'absorptions

[151] J. BENTLEY, G.P.A. TURNER, *Introduction to paint chemistry and the principles of paint technology*, London, 1998, p. 39.

[152] Fiche technique du Paraloid® B67 par Rohm and Haas : https://www.collectioncare.org/MSDS/b67MSDS.pdf

correspondant aux vibrations C-H, et de manière moins systématique, autour de la bande d'élongation des C=O.

Afin de mieux comprendre cette dégradation nous avons lancé une seconde série de vieillissements en décorrélant l'exposition sous UV et l'exposition à l'humidité relative. Pour ce faire, de nouvelles plaquettes d'huile saponifiée ont été réalisées :

- HS-Pa72-UV et HS-Pa67-UV ont été vieillies dans les mêmes enceintes Q-Sun que pour les précédents vieillissements, avec une température de 35°C et une humidité relative de 20%.
- HS-Pa72-HR et HS-Pa67-HR ont été vieillies dans le noir avec une température de 25°C et une humidité relative de 90%. Cette nouvelle série de vieillissement a duré deux semaines.

Après deux semaines un jaunissement a été observé sur les échantillons d'huile saponifiée ayant uniquement vieilli sous humidité relative (**Fig. 33, droite**). Ce jaunissement est difficilement explicable étant donné que le Paraloid® B72 est connu pour très bien résister aux tests de vieillissement, ne pas jaunir ou alors de manière imperceptible à l'œil nu[153].

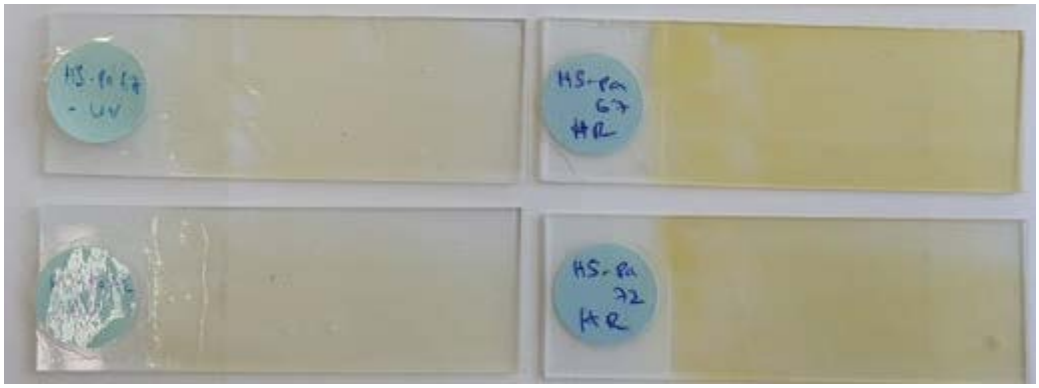


Figure 33. Lames de verre avec huile saponifiée vieillie sous UV (à gauche) et sous humidité relative (à droite). En haut : huile saponifiée recouverte de Paraloid® B67. En bas : huile saponifiée recouverte de Paraloid® B72. L'huile saponifiée ayant vieillie uniquement sous humidité relative présente un jaunissement important. *Crédits : A. Pinto®.*

La **Figure 34** montre la comparaison entre les spectres IRTF de l'huile saponifiée vieillie avec Paraloid® B67 sous UV (spectre bleu) et sous humidité relative (spectre rouge). La **Figure 35** montre la comparaison entre les spectres IRTF de l'huile saponifiée vieillie avec Paraloid® B72 sous UV (spectre vert) et sous humidité relative (spectre rouge). Dans les deux cas, les modifications importantes observées lors des précédents vieillissements autour des bandes d'absorption des C-H ne sont visibles que sous vieillissement UV. C'est donc ce facteur qui est le principal responsable des modifications chimiques observées sur l'huile saponifiée vieillie au contact des Paraloid®. Des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre si la modification des bandes d'absorption des C-H est due à des réactions de clivage ou à une réticulation.

Une étude antérieure a montré que le mécanisme principal de dégradation du Paraloid® B72 était provoqué par des scissions de liaisons dans la chaîne[154]. Ces réactions de clivage libèrent des composés qui peuvent ensuite participer à l'accélération du processus d'oxydation de l'huile saponifiée sous rayonnement UV. La présence de Paraloid® B67 et B72 au contact de l'huile saponifiée accélère son séchage et améliore la dureté du film.

[153] E. HINCELIN, *Recherche d'un adhésif capable de coller un matériau cireux et un matériaux polyester dans la perspective du montage d'un dessin de José Maria Sicilia appartenant au Frac Picardie,* Allocation de recherche en matière de restauration et de conservation d'œuvres d'art contemporain, Centre National des arts plastiques, 2009-2010 ; S. GAREL-LAURIN 2015, *op. cit.,* p. 65.
[154] S.A. BUTLER, *The ageing of Paraloid B-72 based adhesives 2. Viscometry*, London, 1988.

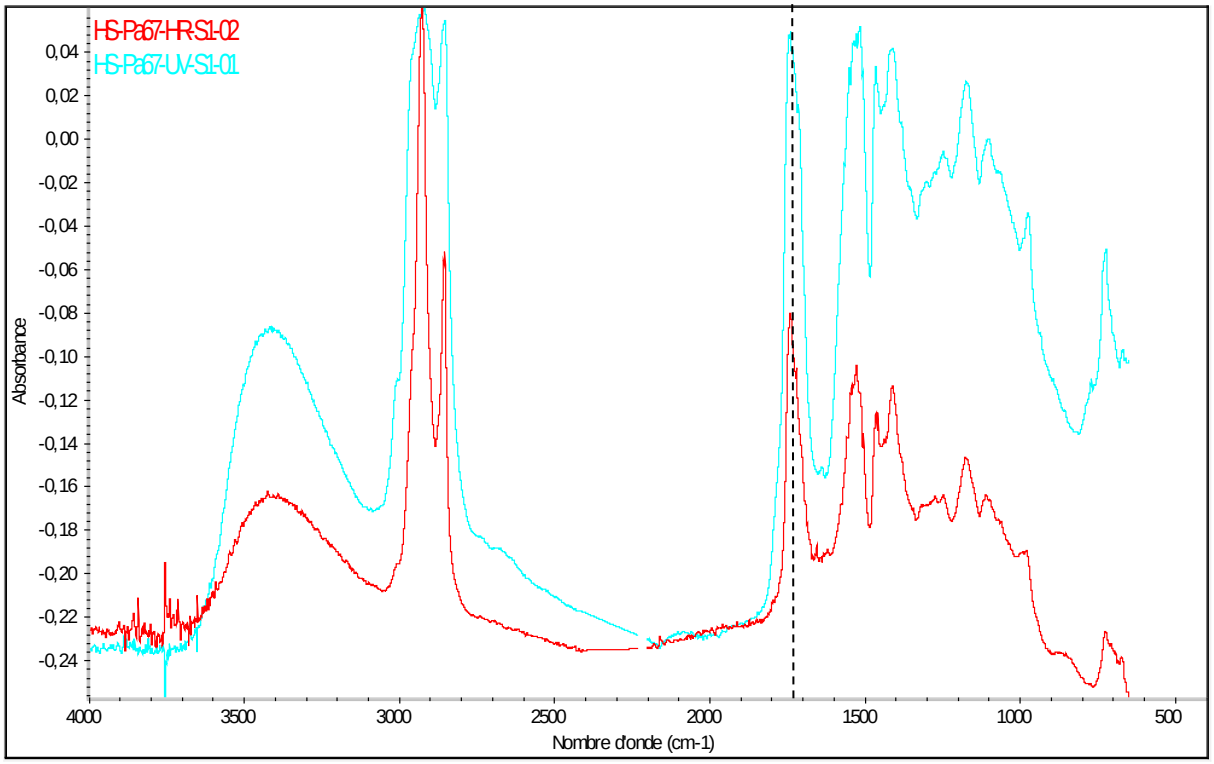


Figure 34. Spectres IRTF d'huile saponifiée vieillie avec Paraloid® B67 sous humidité relative (spectre rouge) et sous UV (spectre bleu). *Crédits : A. Pinto®.*

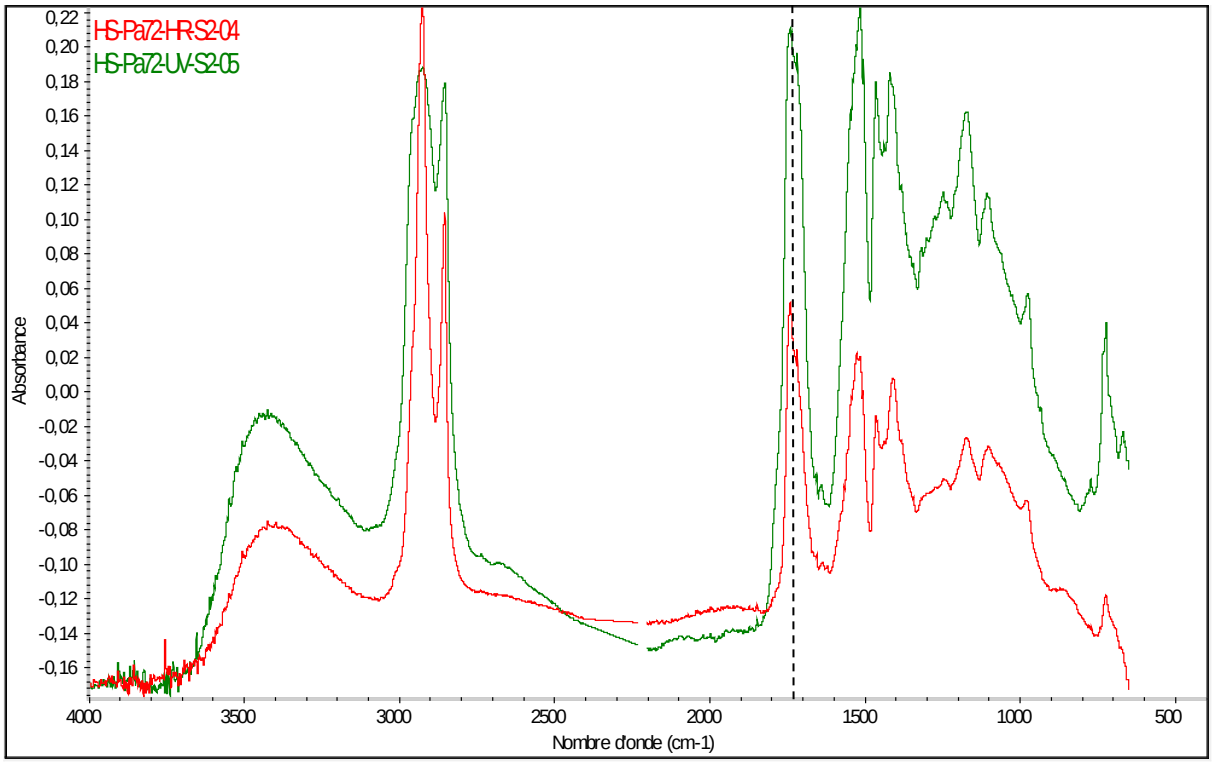


Figure 35. Spectres IRTF d'huile saponifiée vieillie avec Paraloid® B72 sous humidité relative (spectre rouge) et sous UV (spectre vert). *Crédits : A. Pinto®.*

4.7.2 Feuille d'argent et Lascaux®

La feuille d'argent recouverte de Lascaux® présente, un film jaune après vieillissement. Afin de comprendre quel facteur avait pu contribuer au jaunissement du film, une nouvelle série de vieillissements a été menée :

- Ag-0-UV (échantillon témoin) et Ag-La-UV ont été vieillies dans les mêmes enceintes Q-Sun que pour les précédents vieillissements, avec une température de 35°C et une humidité relative de 20%.
- Ag-0-HR (échantillon témoin) et Ag-La-HR ont été vieillies dans le noir avec une température de 25°C et une humidité relative de 90%.

La **Figure 36** montre les feuilles d'argent après deux semaines de vieillissement. La feuille d'argent témoin ayant vieilli sous lumière UV (**Fig. 36, en haut à gauche**) est extrêmement dégradée avec des zones noires qui semblent avoir subi une photo-oxydation importante. La feuille d'argent vieillie sous UV mais recouverte de Lascaux® est moins dégradée, le film adhésif a joué un rôle protecteur. Ce film n'a pas complètement jauni comme cela était le cas lors de la première série de vieillissement mais quelques zones sont néanmoins plus opaques (**Fig. 36, insert**). Les feuilles d'argent vieillies sous humidité relative élevée ne présentent pas de dégradation notable.

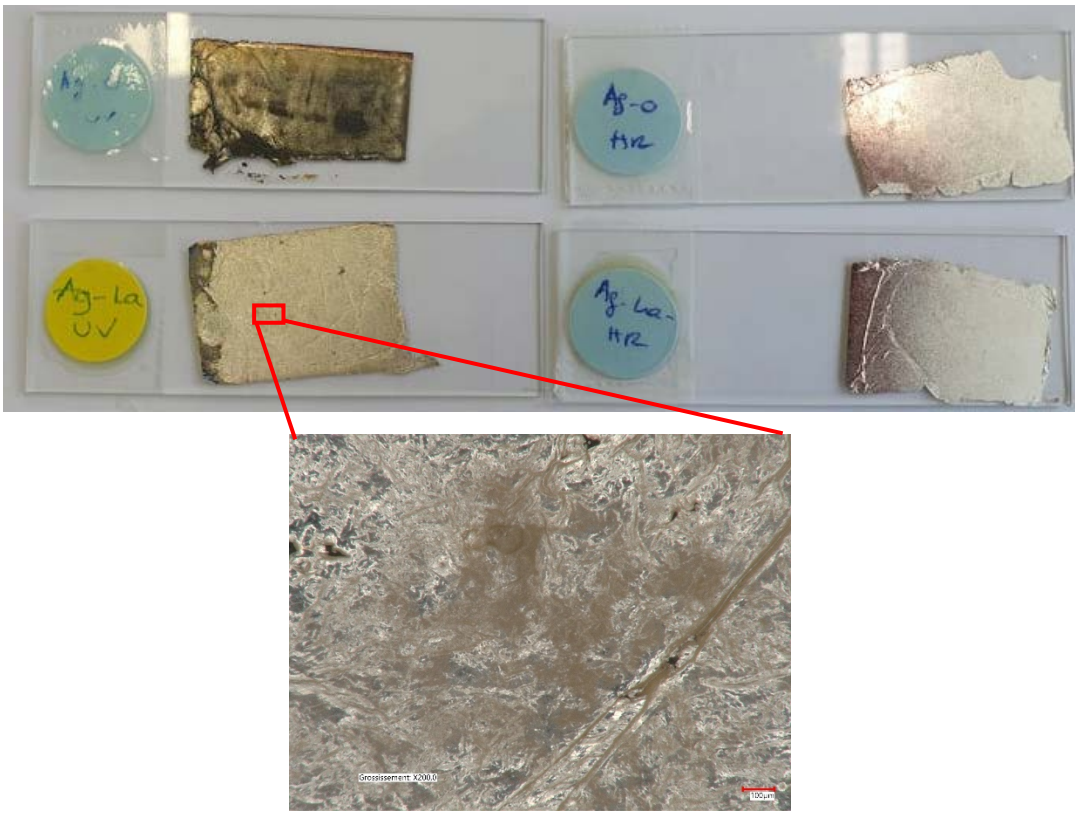


Figure 36. Lames de verre avec feuilles d'argent vieillies sous UV (à gauche) et sous humidité relative (à droite). En haut : feuilles d'argent témoin. En bas : feuilles d'argent recouvertes de Lascaux®. *Crédits : A. Pinto®.*

4.8 Conclusions de l'étude

La première série de vieillissements nous a permis d'identifier les types de dégradations observés sur les différents matériaux constitutifs du « brocart appliqué » en présence de chaque adhésif. Des

dégradations optiques ont été constatées : jaunissement ou agglomération sur les feuilles d'argent, blanchiment ou agglomération sur les pastilles d'oxyde d'étain. La Lascaux® sur feuille d'argent a montré un jaunissement étonnant au vu du comportement décrit dans la littérature. Des dégradations mécaniques ont été observées : microperforations ou déchirures sur les feuilles d'argent. Les résines Paraloid® sont responsables des principales déchirures et leur usage généralisé en restauration comme vernis protecteur de dorure ou d'argenture est donc à questionner. Enfin aucune dégradation chimique n'a été observé sur l'argent et les oxydes d'étain mais certaines huiles saponifiées ont montré des modifications importantes de leur spectre infrarouge, notamment celles vieillies en présence de résines Paraloid® qui sont pourtant connues pour leur stabilité chimique.

La deuxième série de vieillissements a permis d'approfondir la compréhension des mécanismes de dégradation en décorrélant le vieillissement sous UV du vieillissement sous humidité relative. L'objectif a été de voir si certaines dégradations (jaunissement de la Lascaux® sur feuille d'argent, dégradation chimique de l'huile saponifiée avec Paraloid®) étaient principalement dues à la lumière ou à l'humidité. Certains résultats sont étonnants et mériteraient d'être approfondis. Ainsi, un jaunissement a été observé sur les échantillons d'huile saponifiée ayant uniquement vieilli sous humidité relative alors que ce type de dégradation est plus souvent attribué aux UV. Les modifications du spectre infrarouge de l'huile saponifiée ont pu être observées sur les échantillons vieillis en présence d'UV, indiquant que la lumière est responsable de cette dégradation. Le jaunissement visible sur les feuilles d'argent recouvertes de Lascaux® n'a cependant pas pu être reproduit, bien que quelques zones plus opaques aient été observées sur la feuille vieillie sous UV. Il est possible qu'une combinaison d'UV et d'humidité relative soit nécessaire pour causer ce type de dégradation.

5. Productions scientifiques

5.1 Publications scientifiques

- A. PINTO, F. BOUQUET (2021, soumis), **Imiter des tissus de prestige par une technique prestigieuse : les "brocarts appliqués"**. *E-Phaistos.*
- A. PINTO (2021, soumis), **Par-dessus l'épaule du maître. Approche matérielle de l'adaptabilité artisanale médiévale : l'exemple des brocarts appliqués savoyards**. *Bulletin du Centre d'étude médiéval d'Auxerre*.
- P. BORDET, F. KERGOULAY, A. PINTO, N. BLANC, P. MARTINETTO (2021), **Applying multivariate analysis to x-ray diffraction computed tomography: the study of medieval applied brocade samples.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36 : 1724-1734. DOI: https://doi.org/10.1039/D1JA00143D.
- F. BOUQUET, F. LELONG, S. MARIN, P. MARTINETTO, A. PINTO (2020). **Pietà. Dans l'atelier des sculpteurs savoyards à la fin du Moyen Âge.** *Artistes et artisans dans les États de Savoie au Moyen Âge. De l'or au bout des doigts*, éd. Silvana, Milan, 74-92, 199 p.

5.2 Communications orales

- 1er avril 2021 : **Imiter les textiles brodés de fils d'or : réflexions autour de la dorure dans les « brocarts appliqués » de Savoie Occidentale**. 3e journées d'étude du groupe Dorure de la section français de l'Institut International de Conservation (SFIIC) (C2RMF, Paris).
- 16 décembre 2020 : **Révéler la réalité des pratiques artisanales : le cas des « brocarts appliqués ».** Journée d'étude des jeunes chercheurs de PATRIMALP (Université Grenoble-Alpes, Grenoble).
- 3 décembre 2021 : **Couleurs sacrés. Savoir-faire techniques des polychromeurs savoyards.** Journée d'étude « Analyser, nommer, restituer les couleurs du patrimoine ancien » organisée par PATRIMALP (Université Grenoble-Alpes, Grenoble).
- 29 novembre 2019 : **Analysis and understanding of degradation mechanisms of "applied brocades" on wooden polychrome sculptures**. Journée d'étude des jeunes chercheurs de PATRIMALP (Université Grenoble-Alpes, Grenoble).

5.3 Communications par poster

- 3 juillet 2021 : avec P. MARTINETTO, N. BLANC, P. BORDET, J.-L. HODEAU, O. LEYNAUD, V. POLINE et A. PRAT, **Mesures non-invasives par fluorescence et diffraction des rayons X pour l'analyse in-situ des d'objets et œuvres du patrimoine culturel.** Congrès 2021 de l'Association Française de Cristallographie (en distanciel).

5.4 Projets de recherche

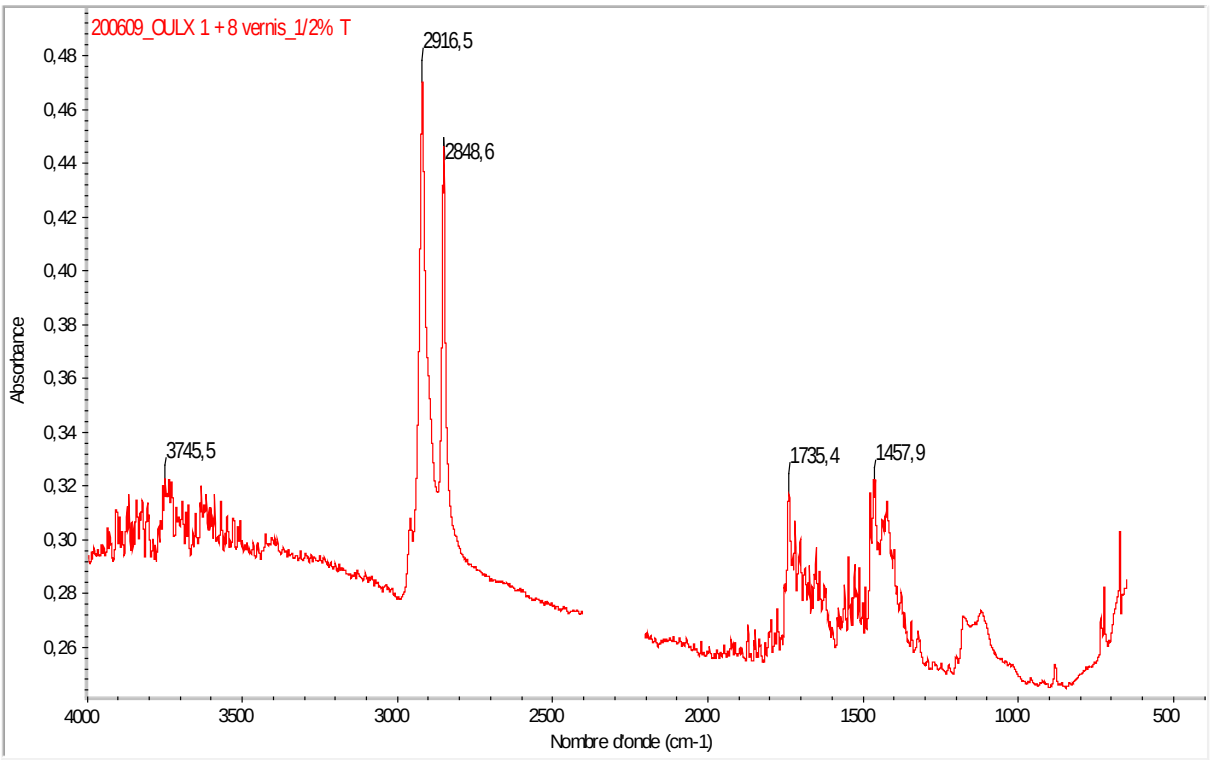
- **Projet POLYCHROMETAL (appel à projet Metallo-Mix de la MITI du CNRS) (2021) :** études physico-chimiques des processus de dégradation de décors métalliques dans les polychromies

anciennes. Partenariat entre l'Institut Néel (porteuse du projet : Pauline MARTINETTO), ARC-Nucléart et le LAMS (Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale)**.**

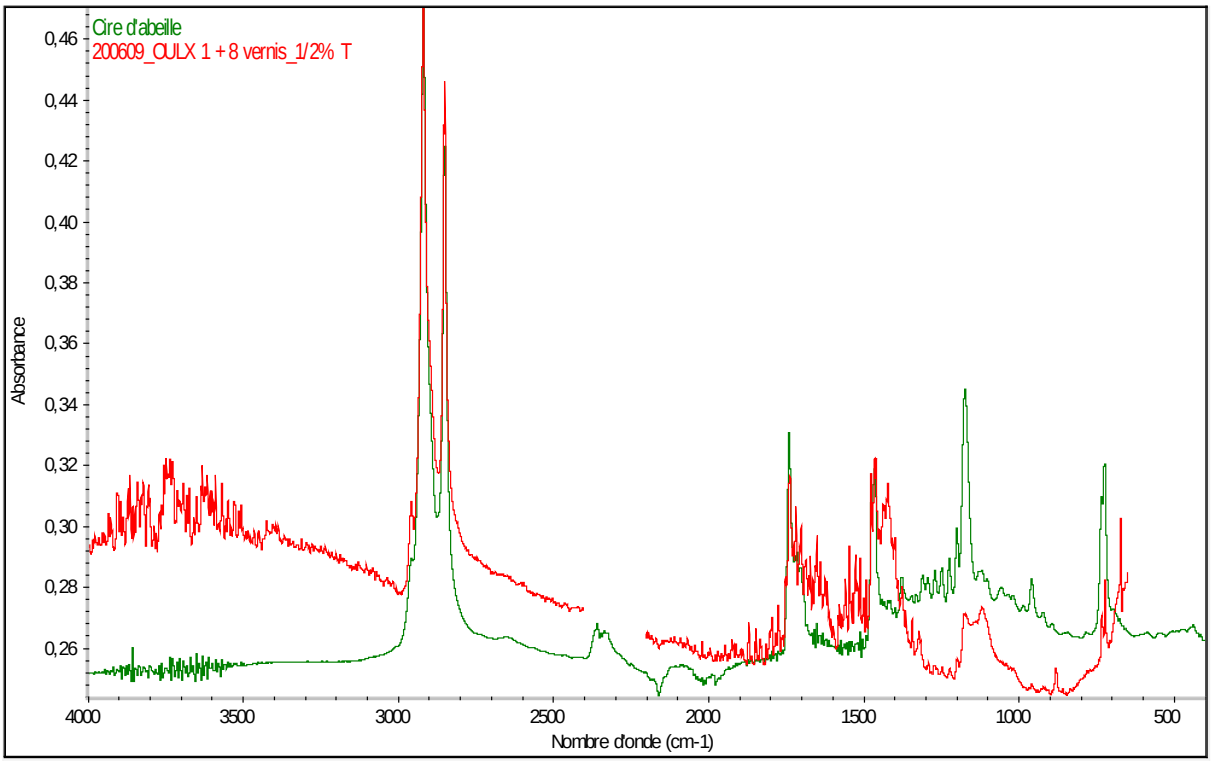
Annexe 1 : spectres IRFT

/1+

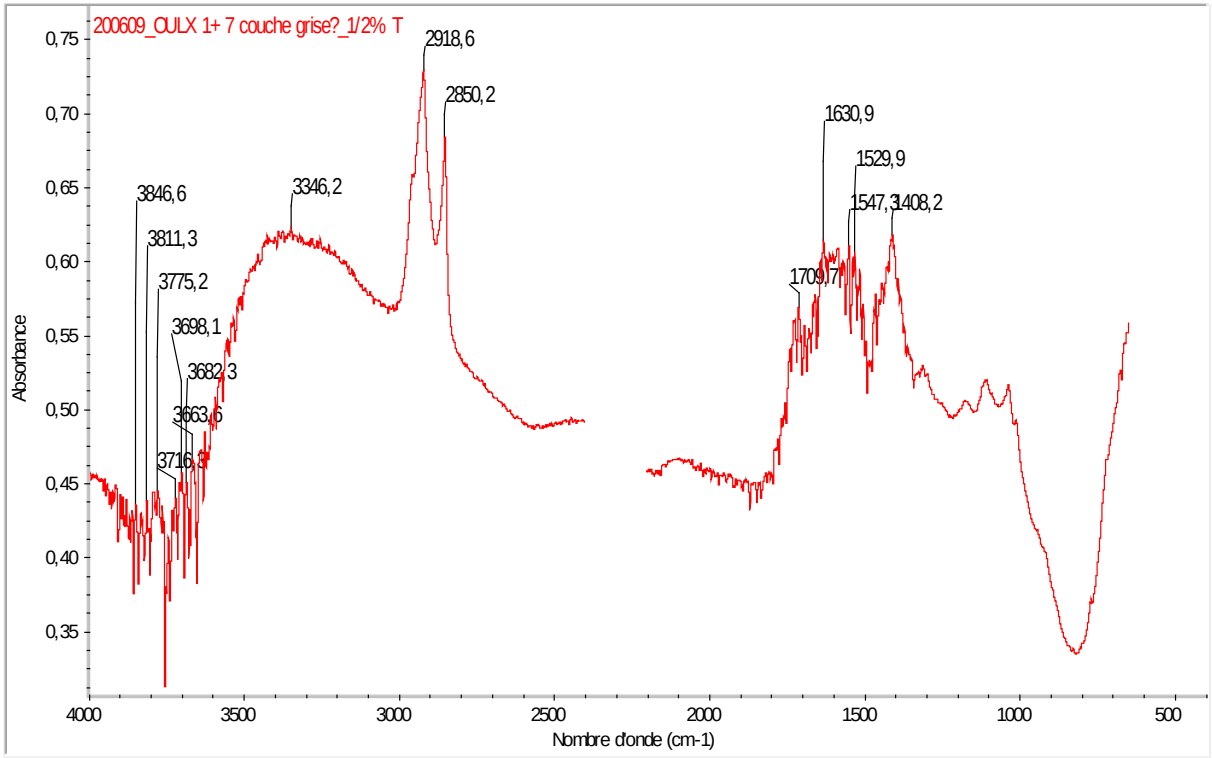
Spectre n°1



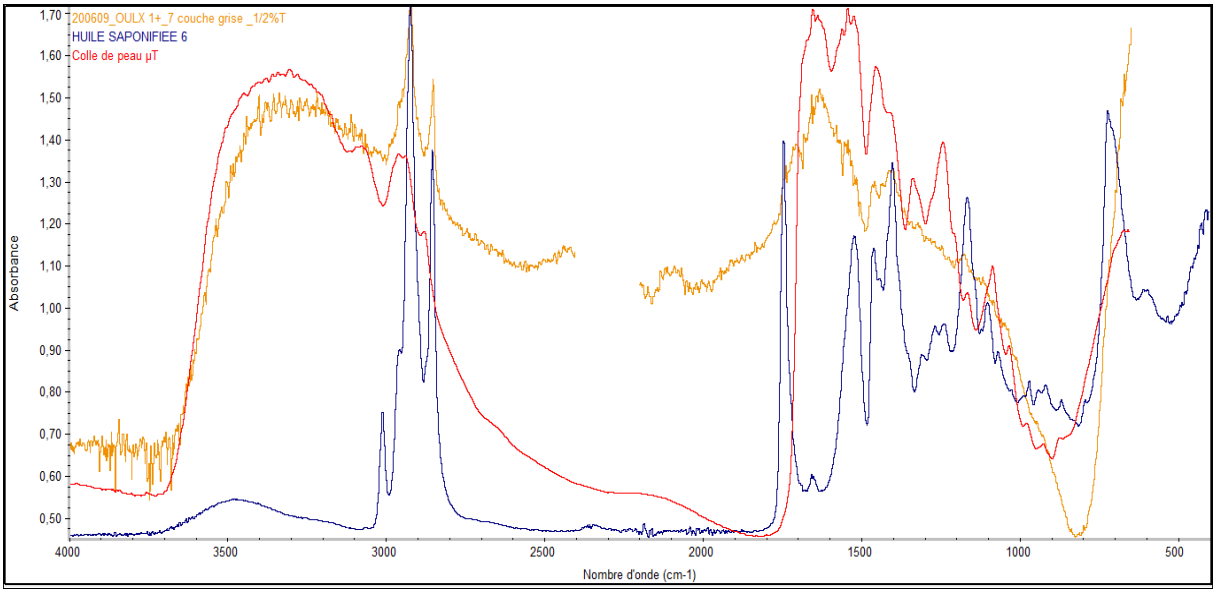
Interprétation



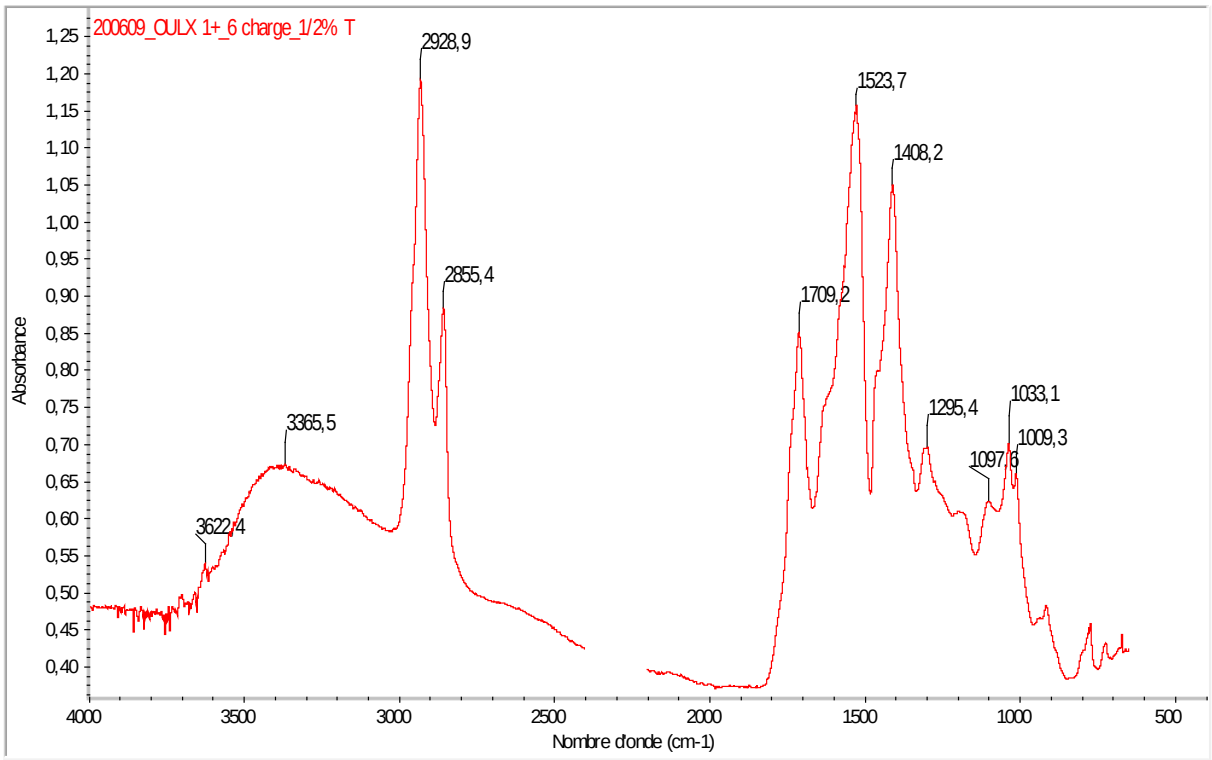
Spectre n°2



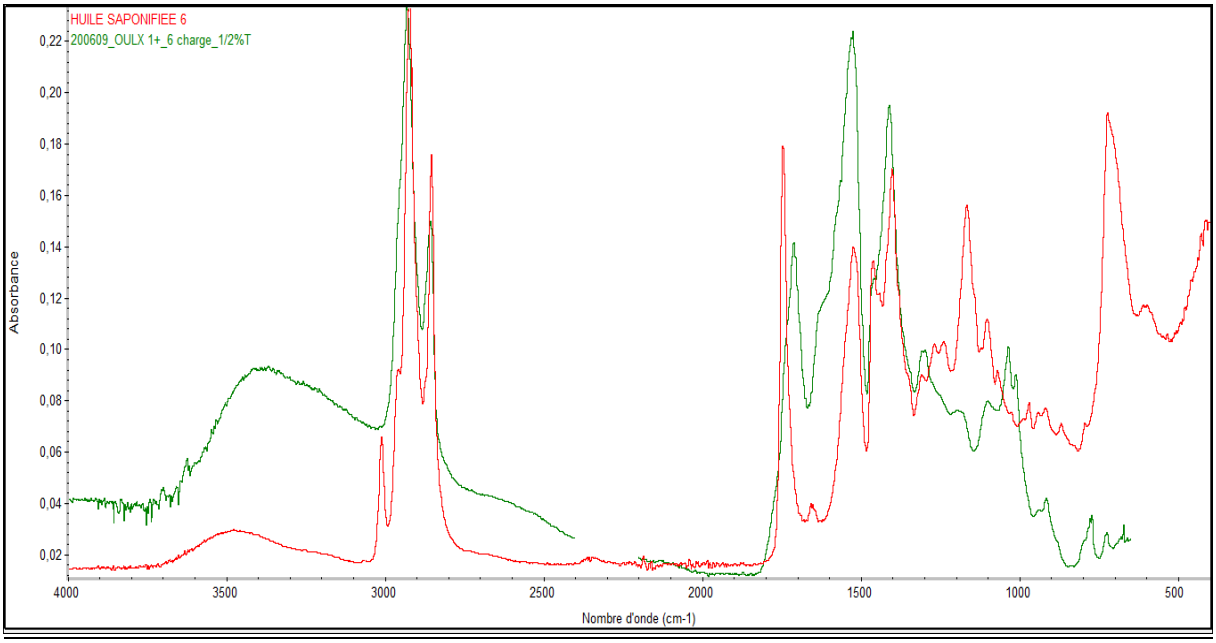
Interprétation



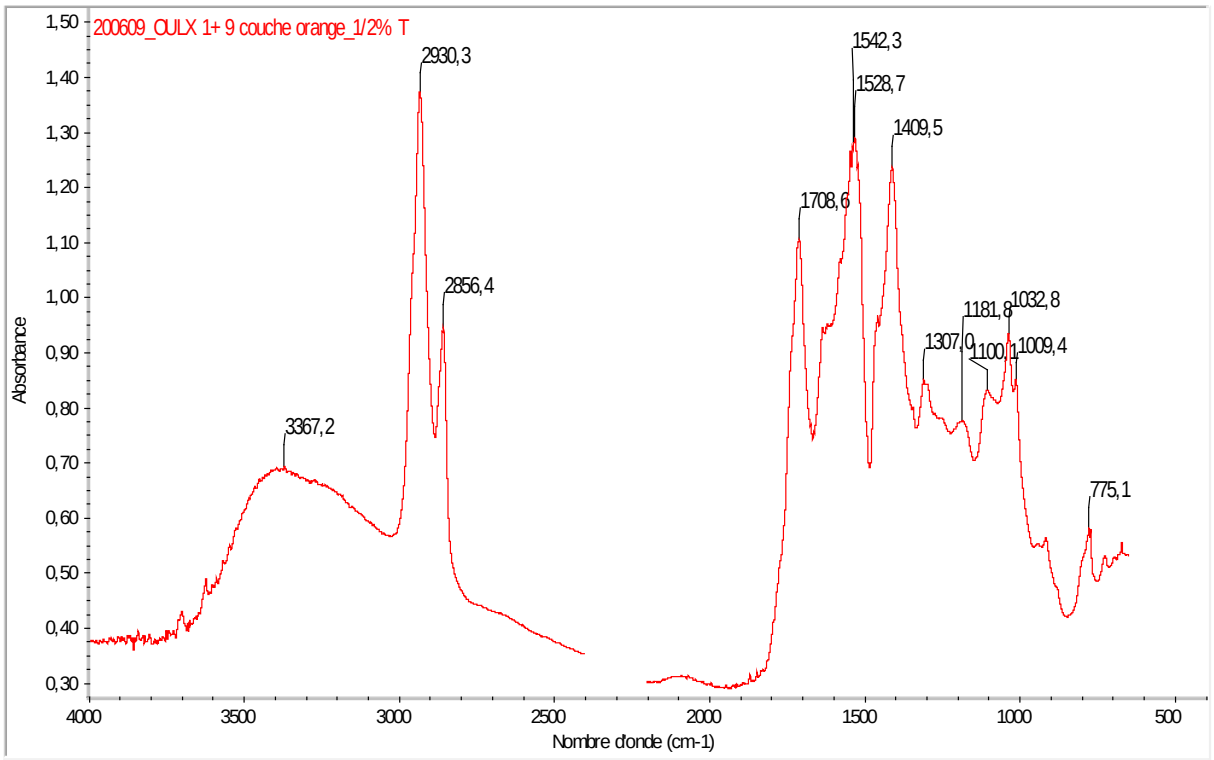
Spectre n°3



Interprétation



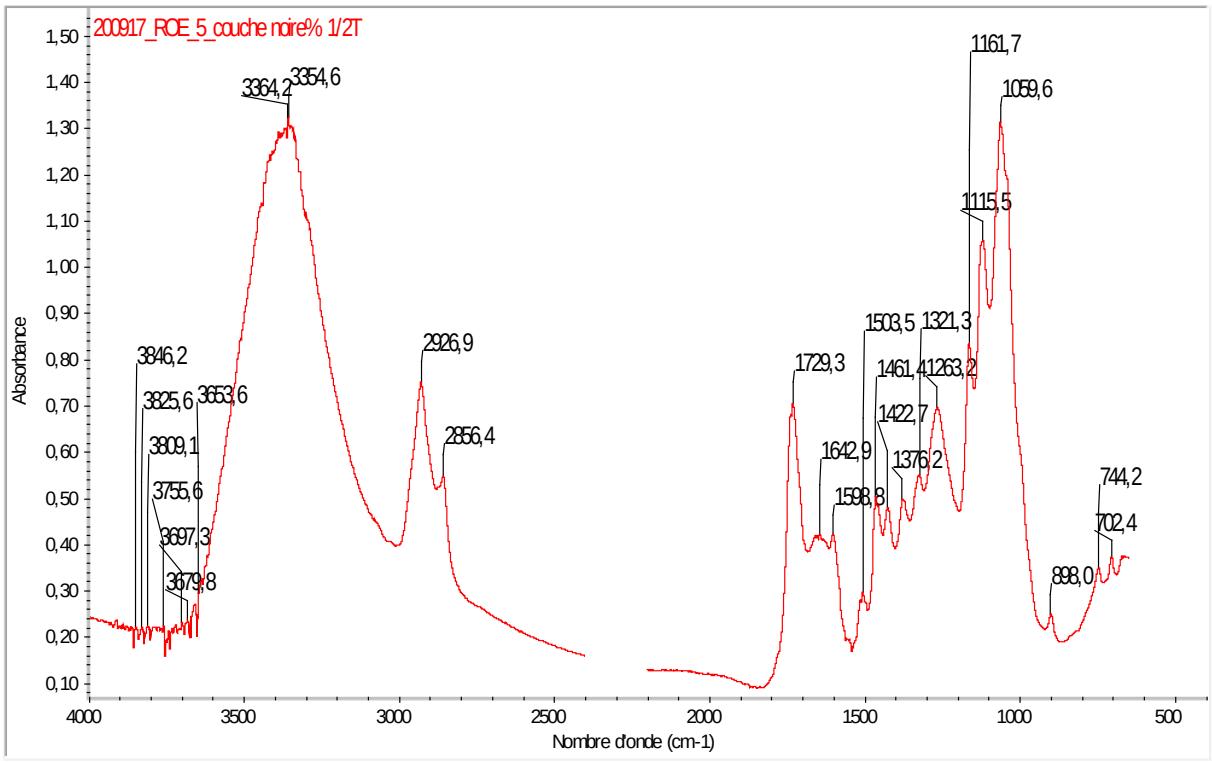
Spectre n°4



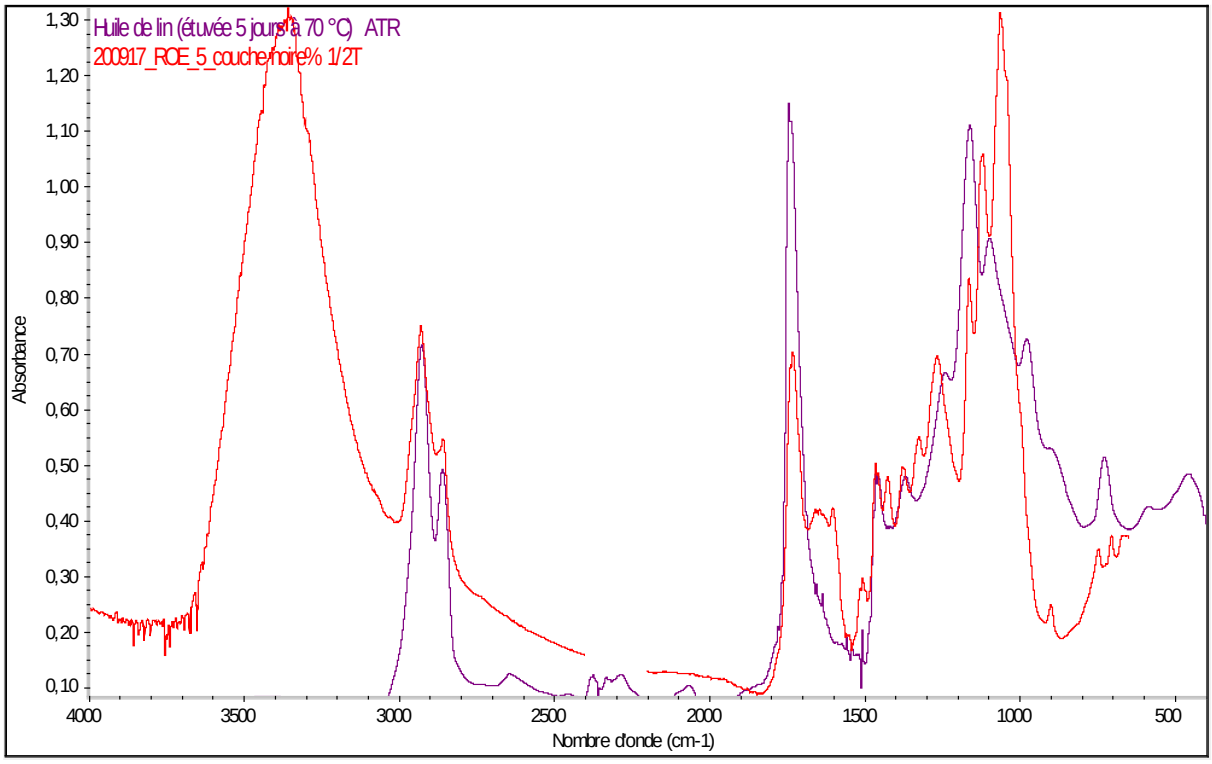
Même interprétation que spectre n°3

/3+

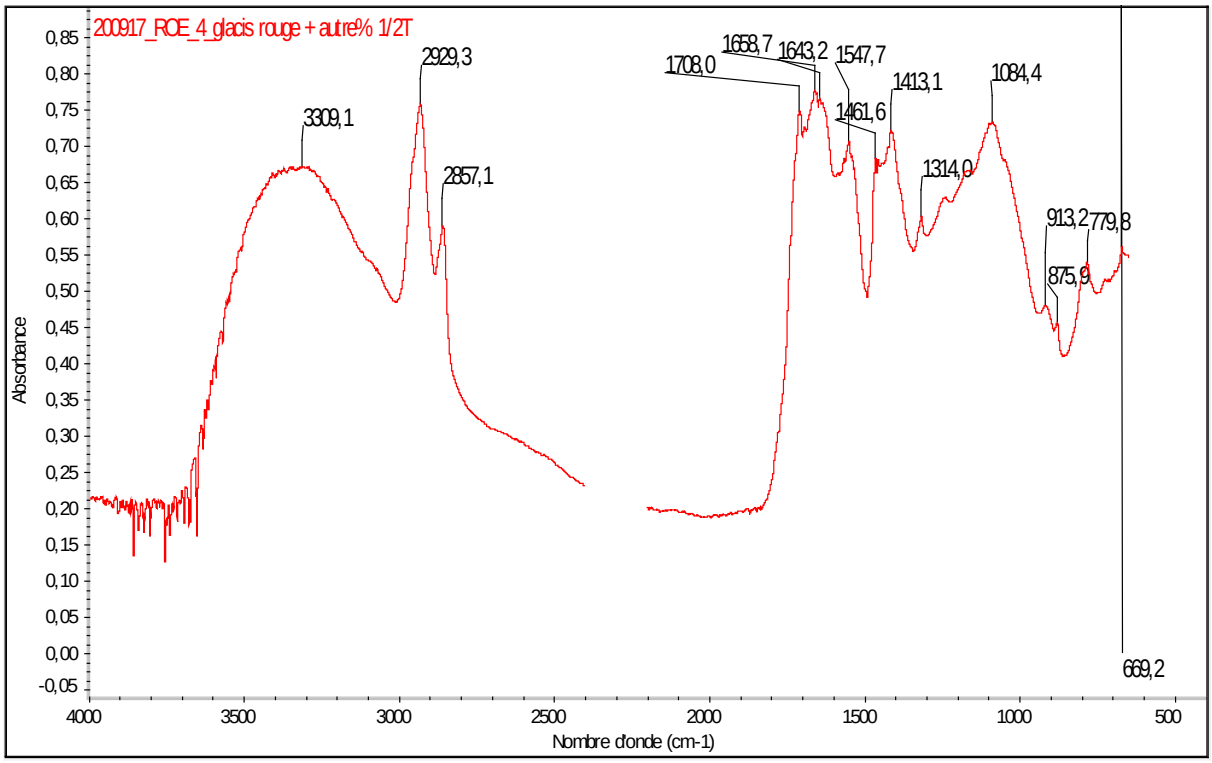
Spectre n°5



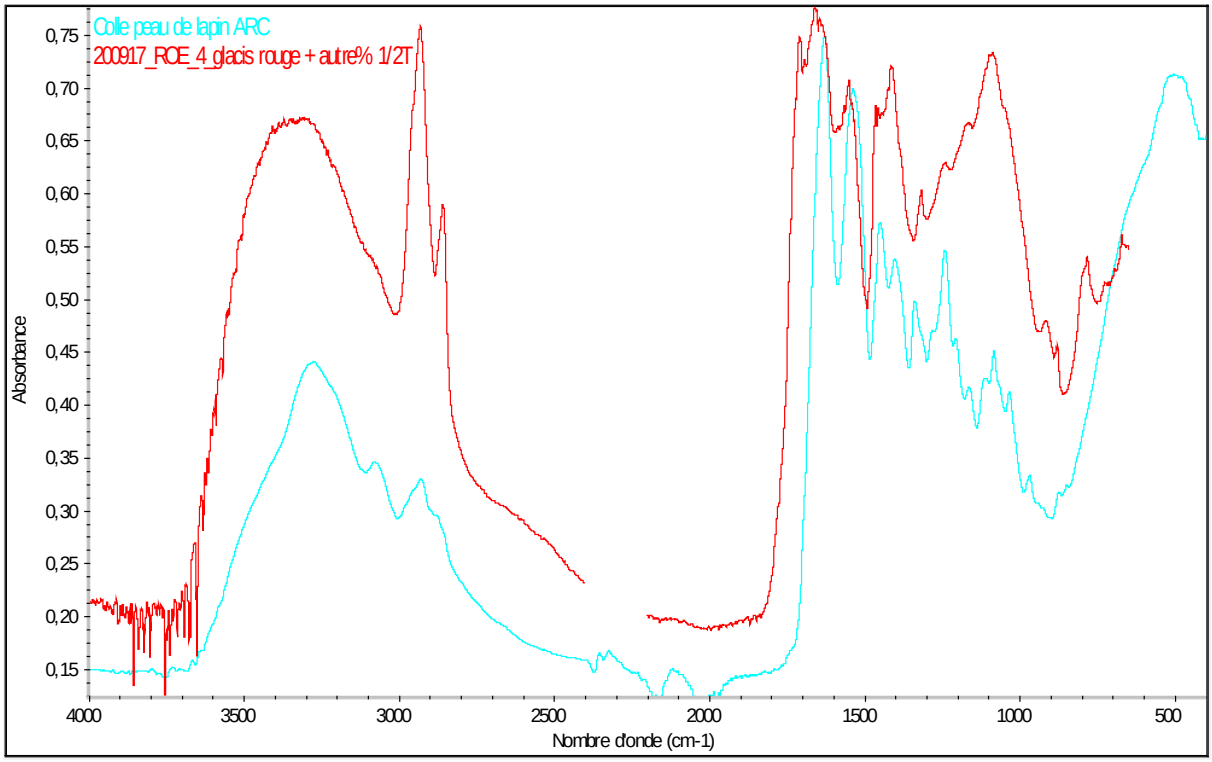
Interprétation



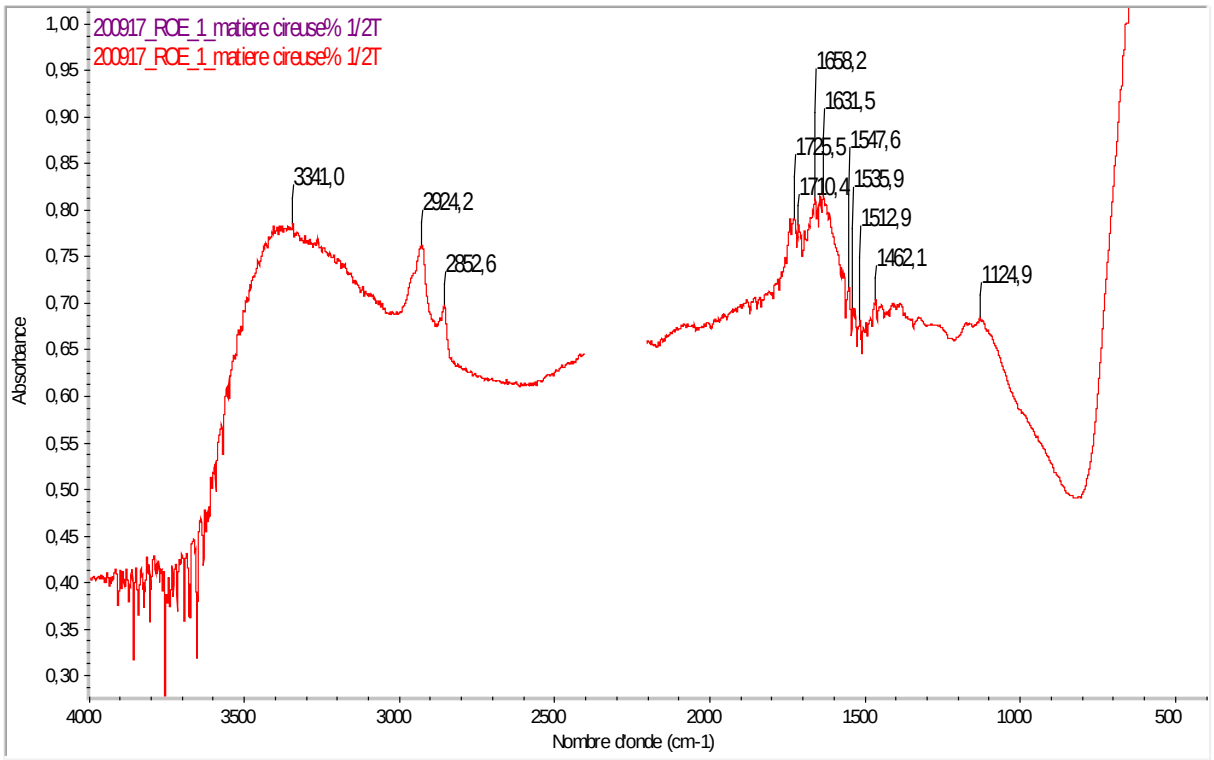
Spectre n°6



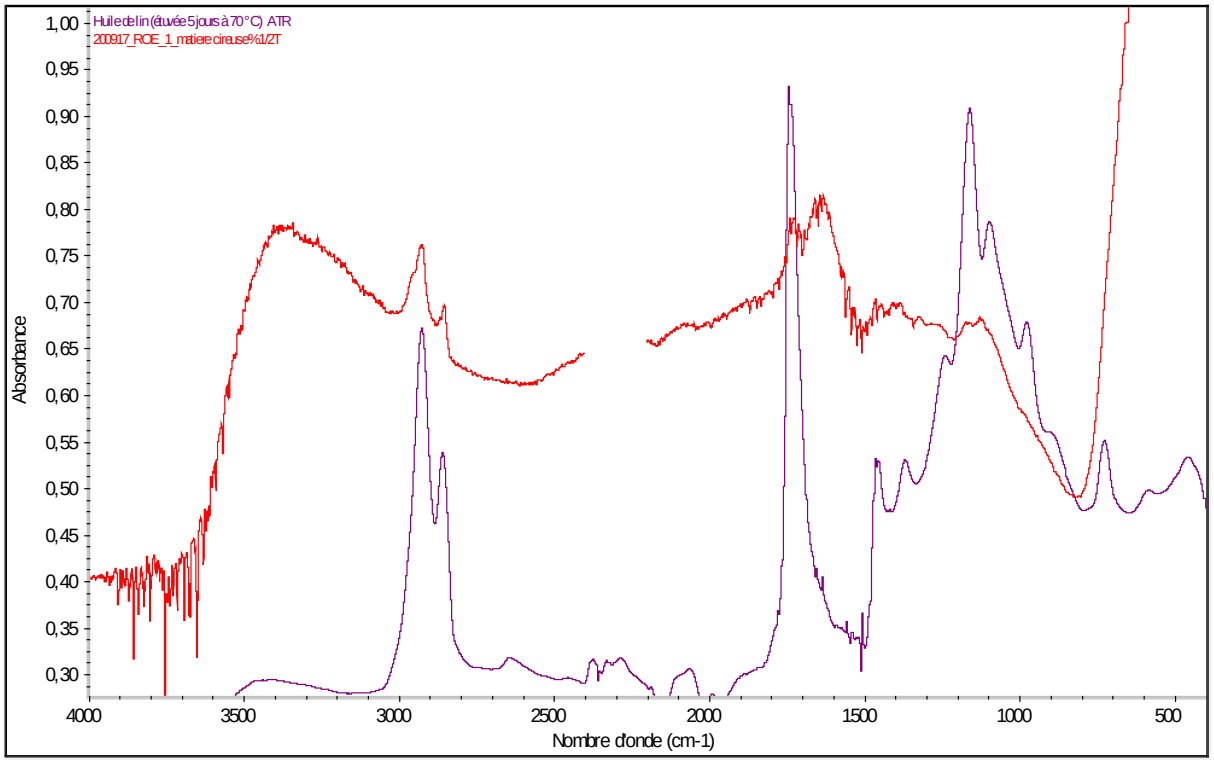
Interprétation

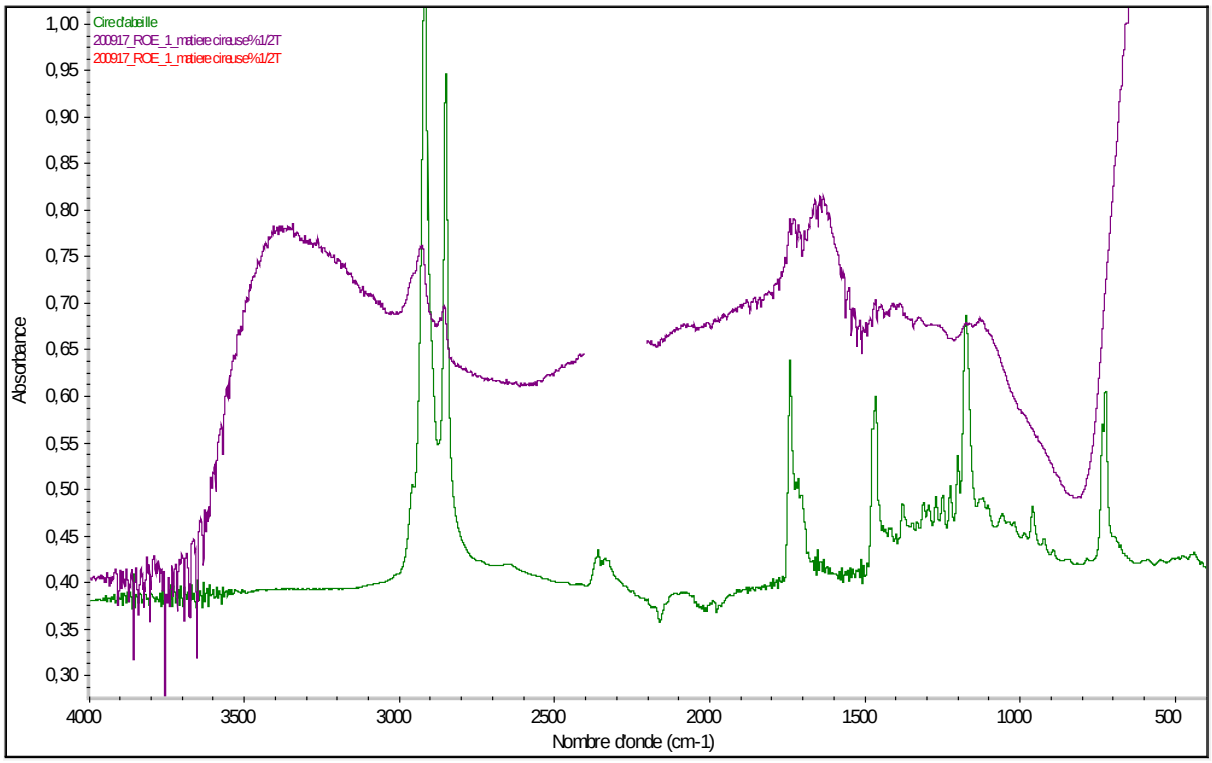


Spectre n°7

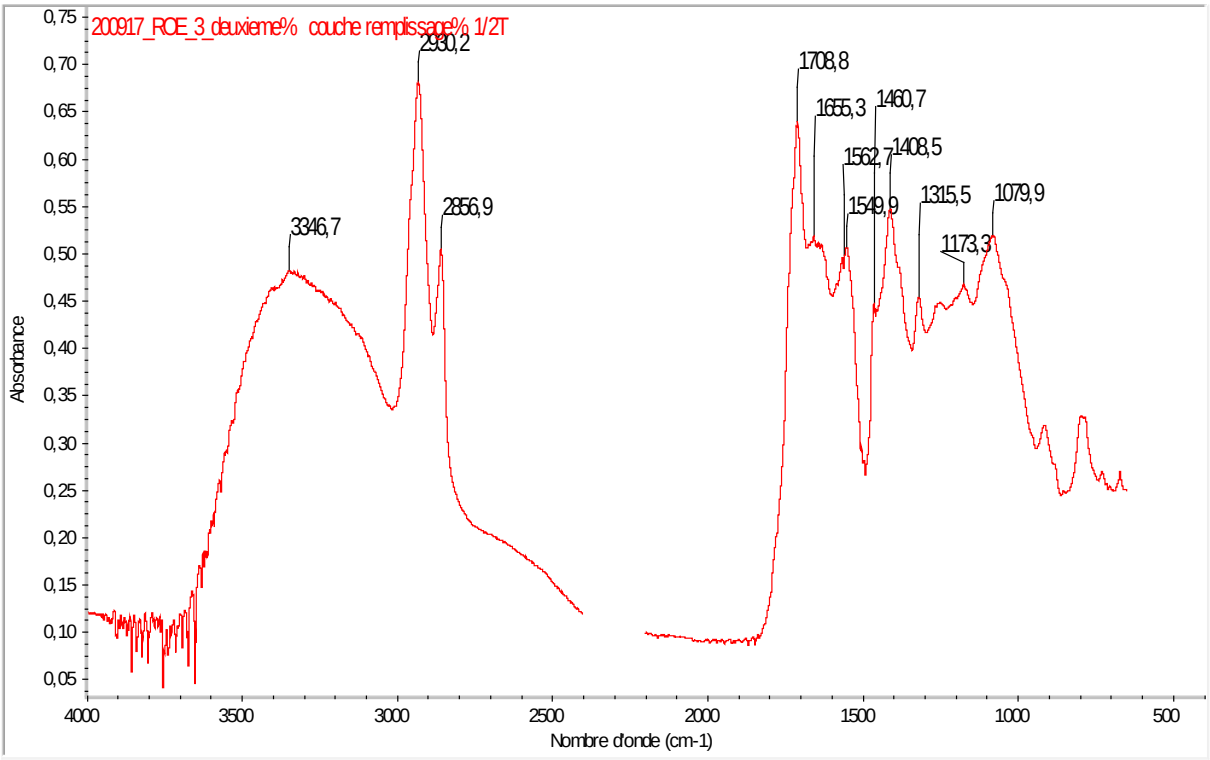


Interprétation

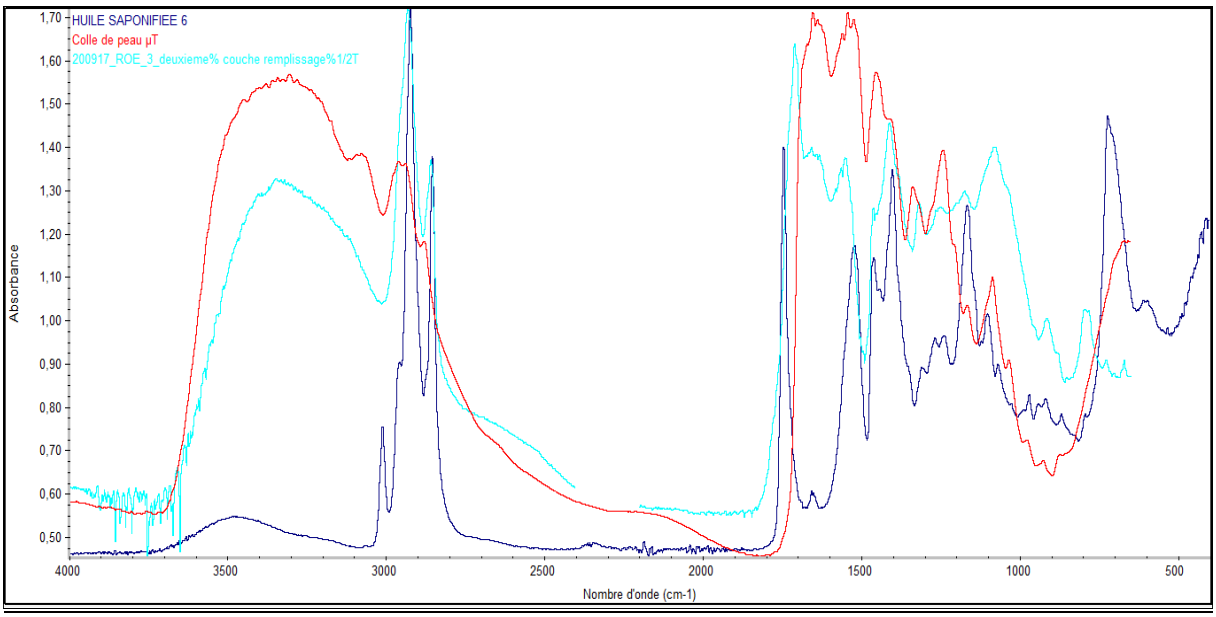



Cire d'abeille
200917_ROE_1_matiere cirause%1/2T
200917_ROE_1_matiere cirause%1/2T
Absorbance
1,00
0,95
0,90
0,85
0,80
0,75
0,70
0,65
0,60
0,55
0,50
0,45
0,40
0,35
0,30
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Nombre d'onde (cm-1)

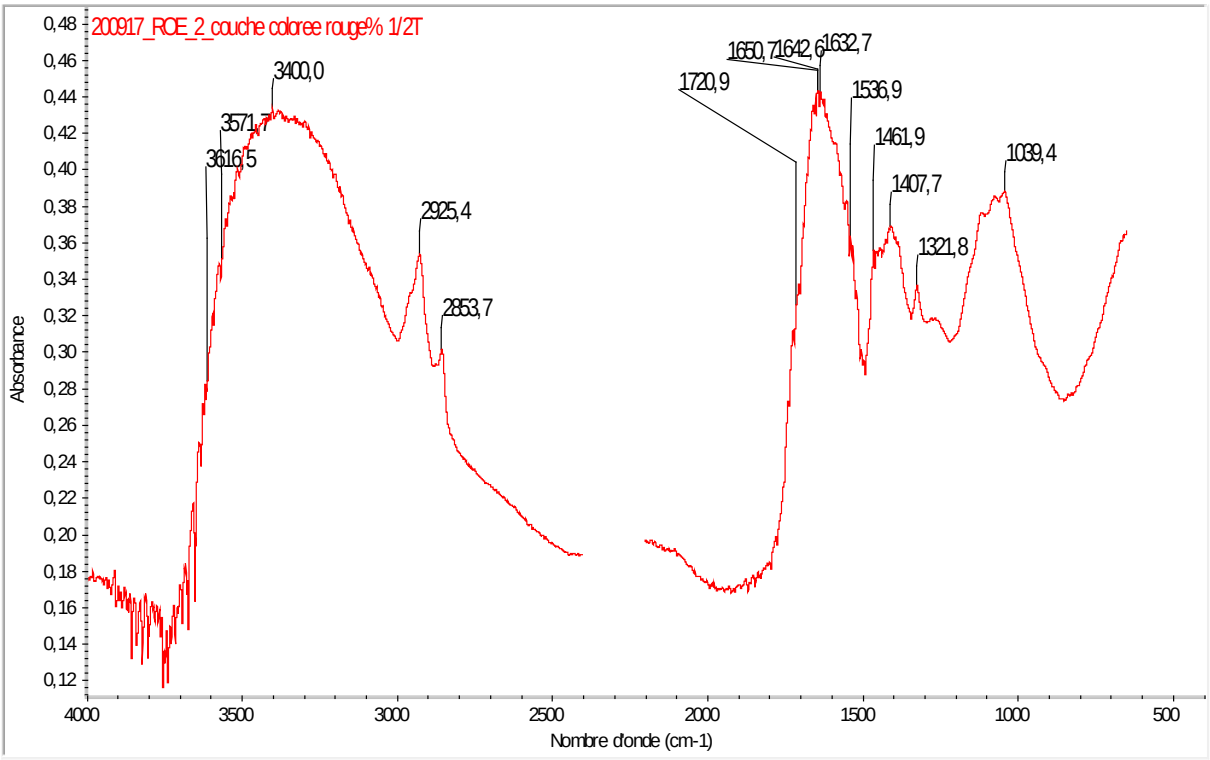
Spectre n°8



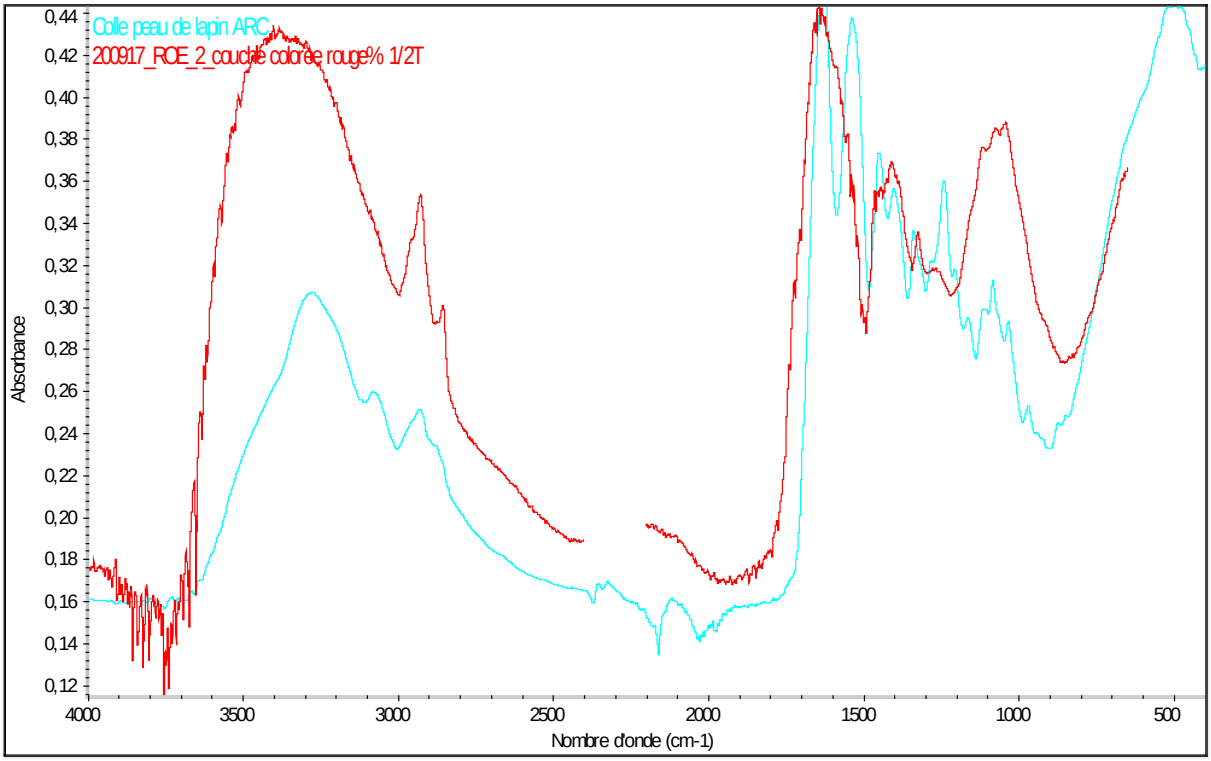
Interprétation



Spectre n°9

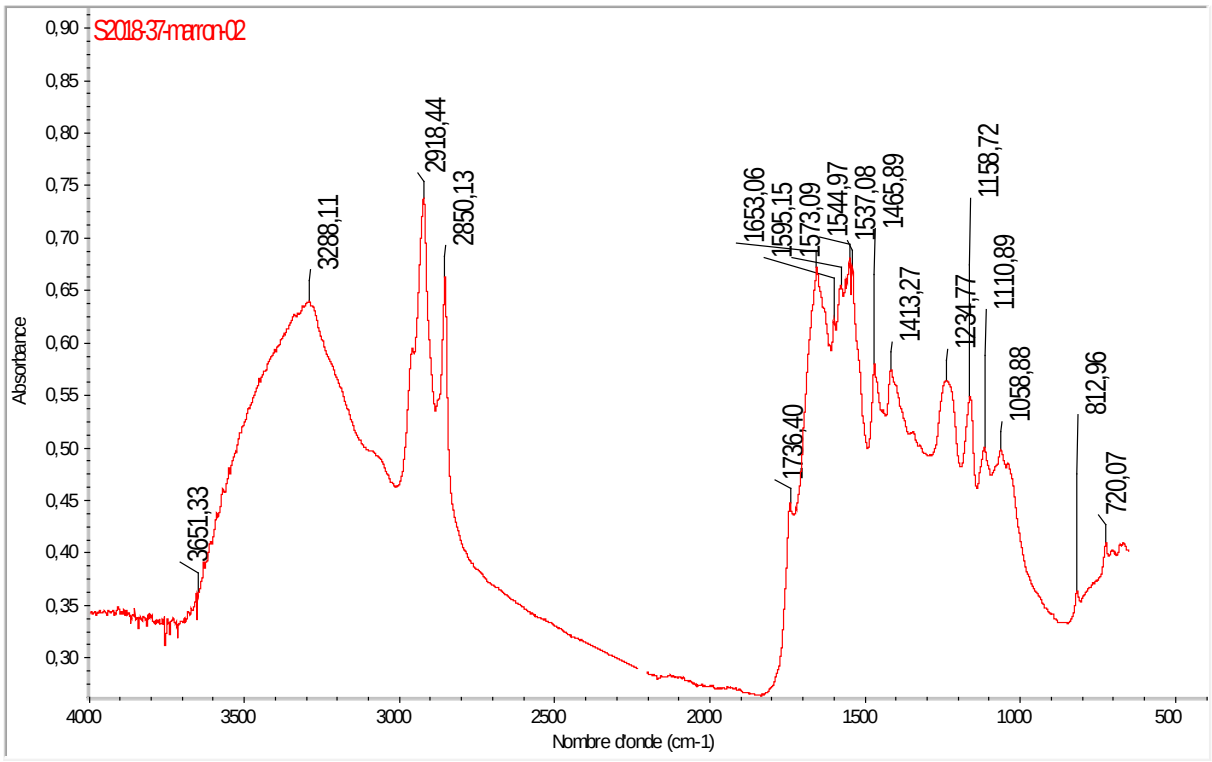


Interprétation

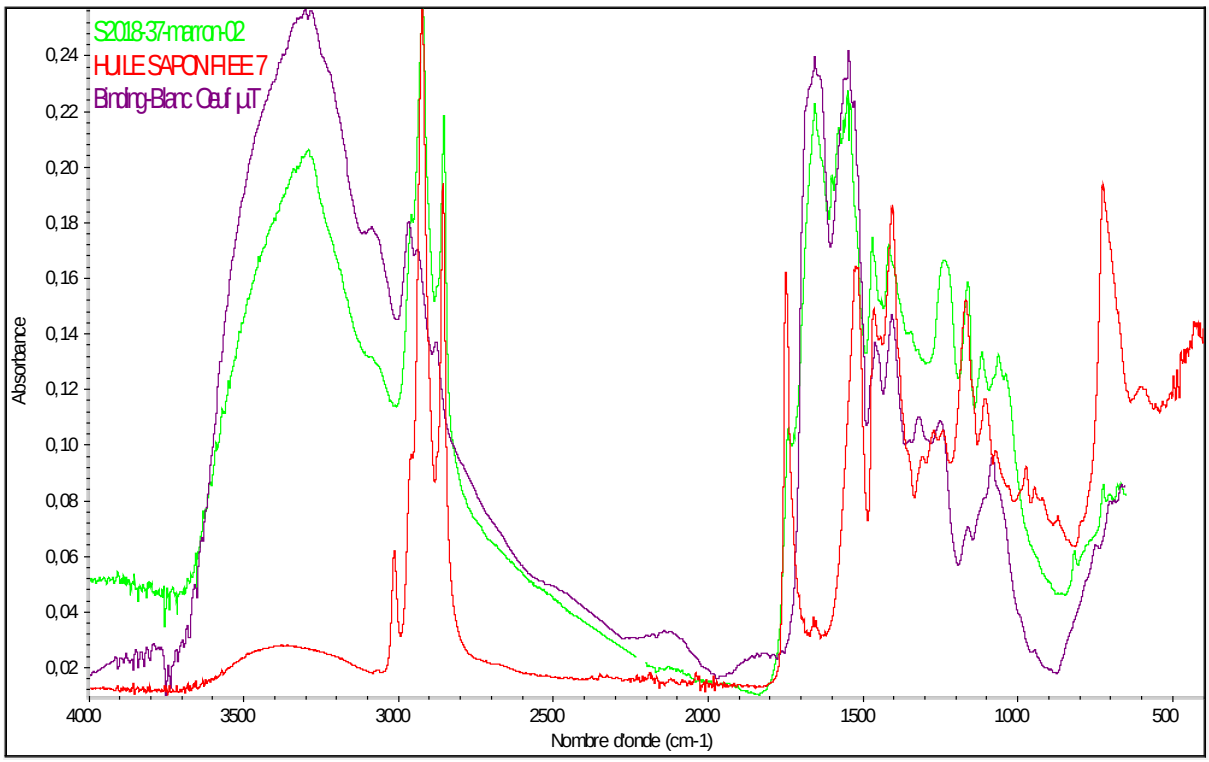


37+

Spectre n°10

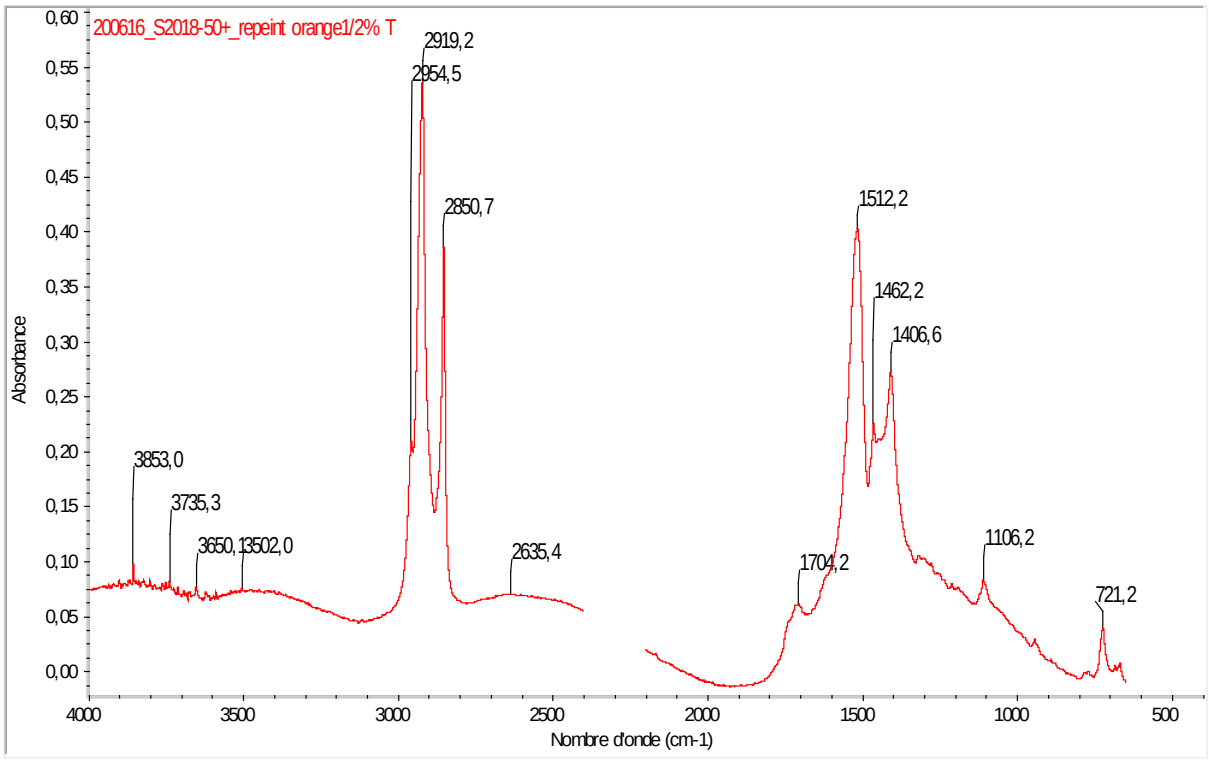


Interprétation

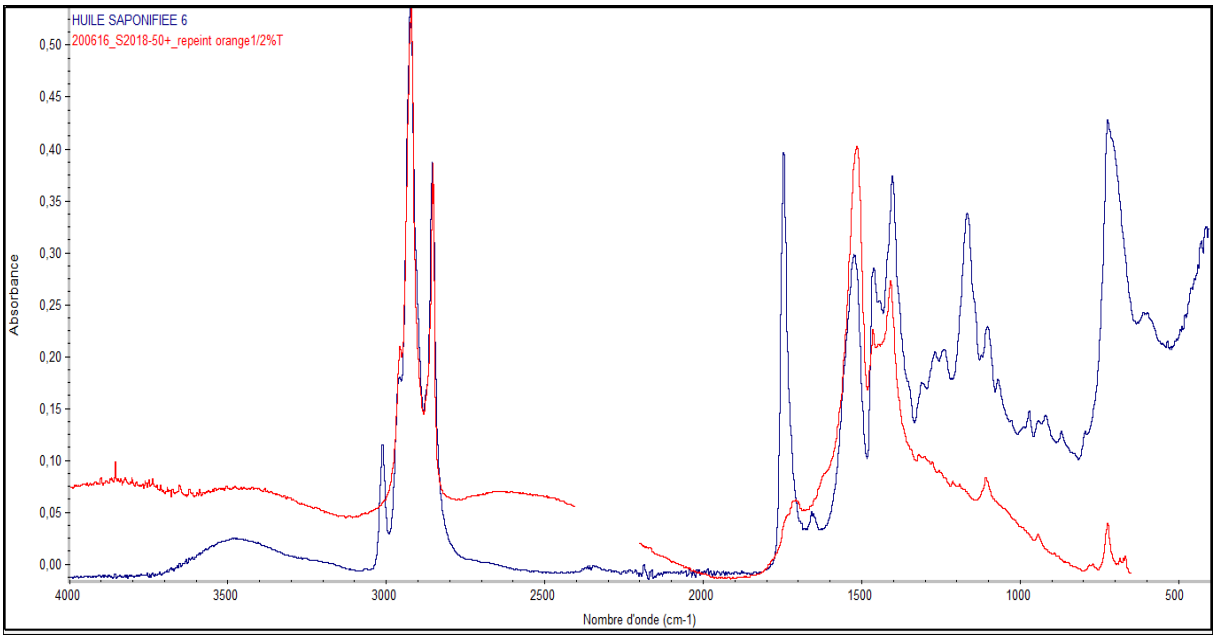


50+

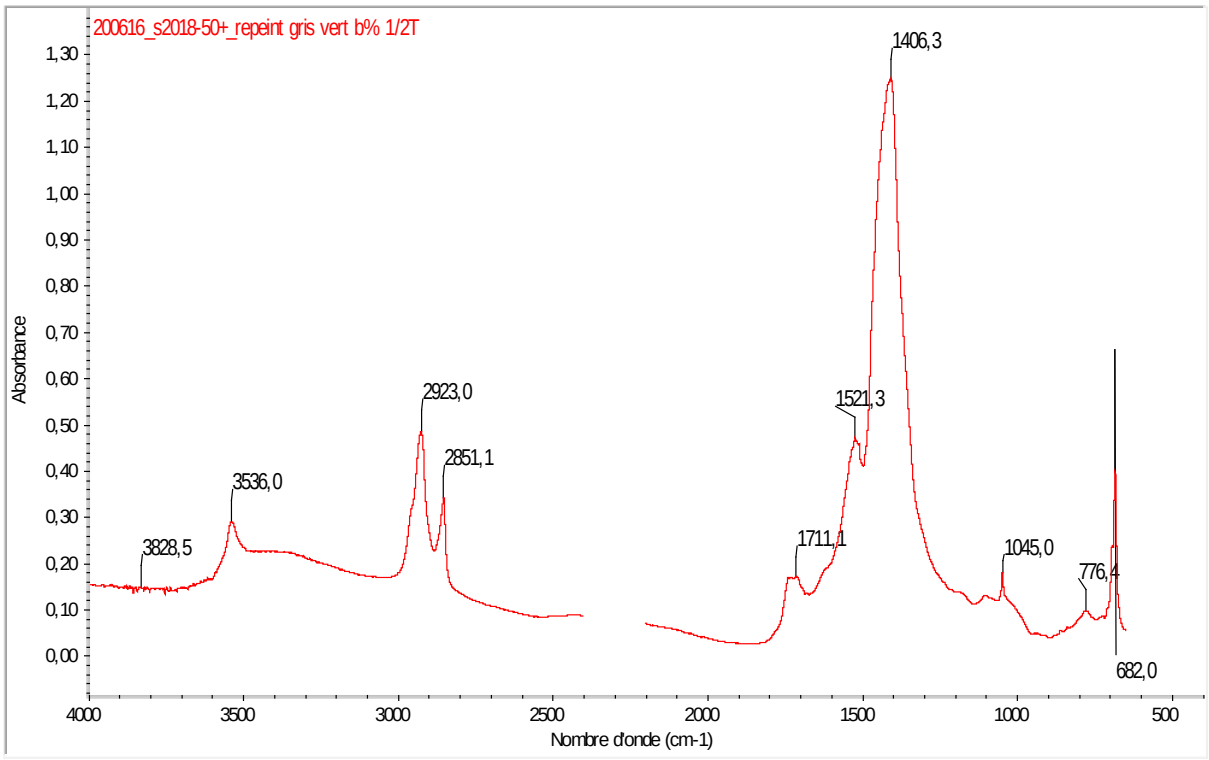
Spectre n°11



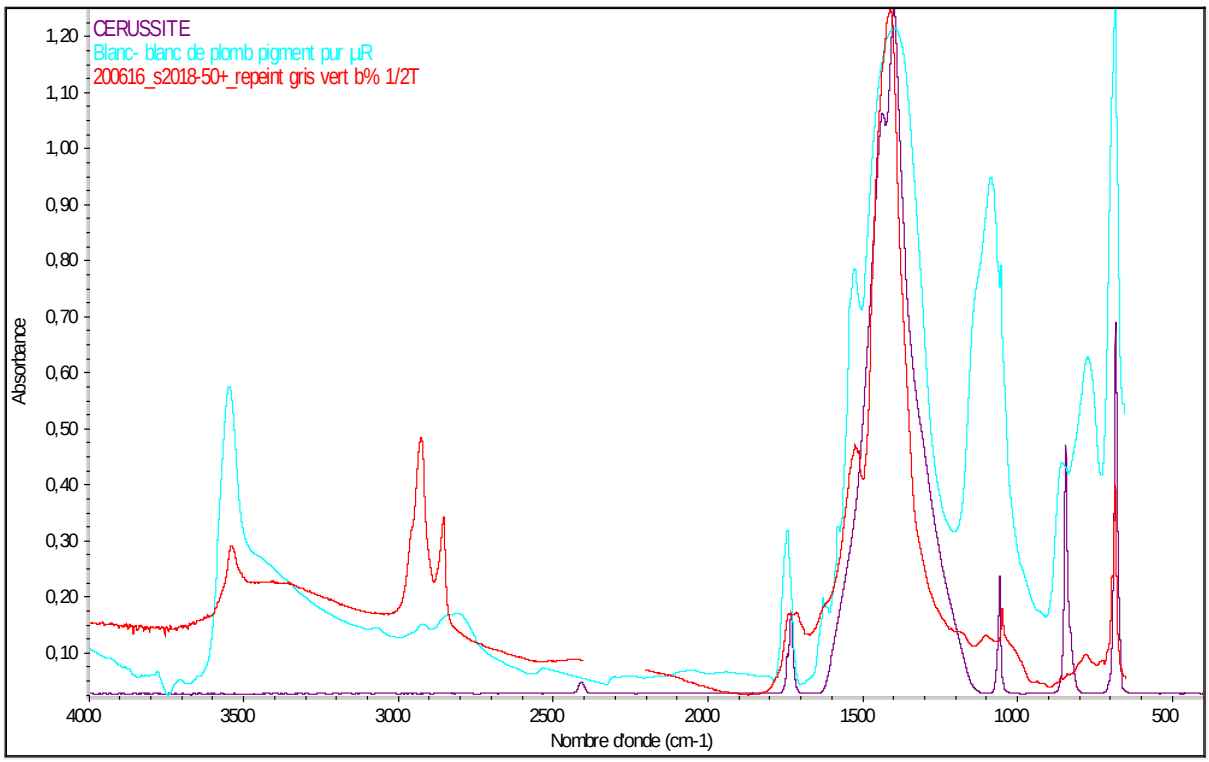
Interprétation



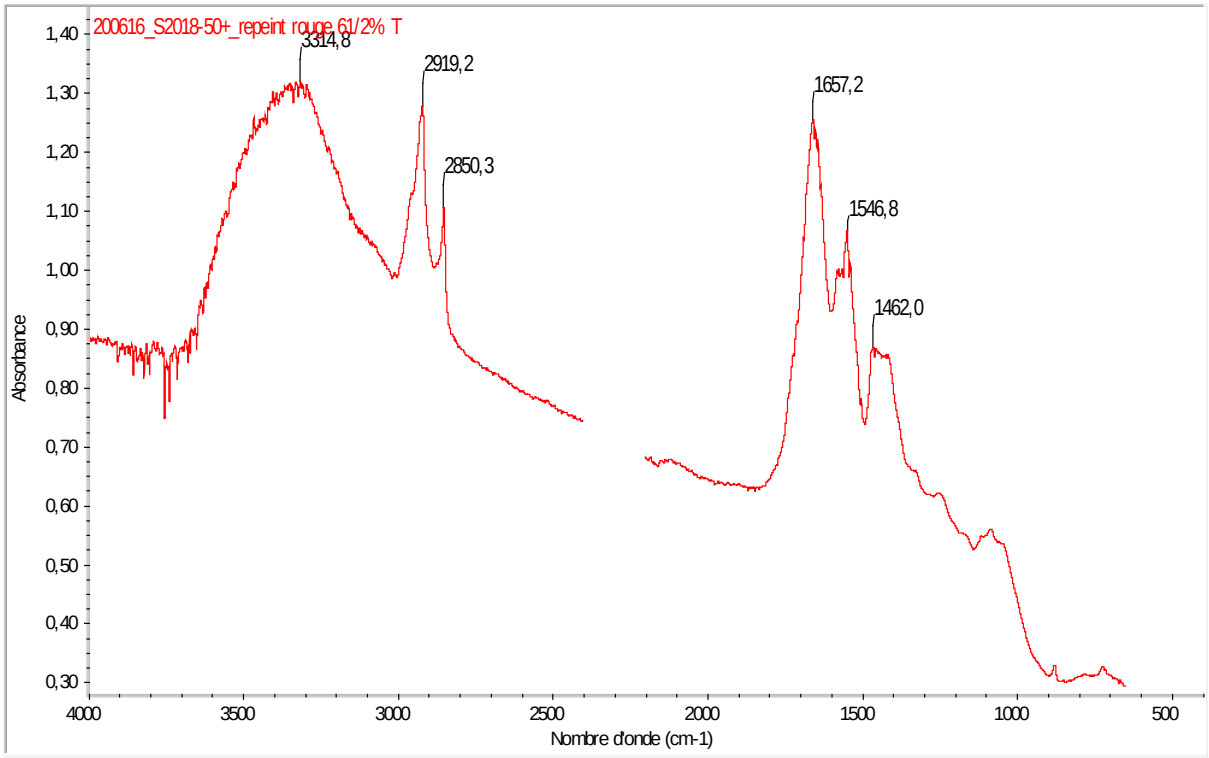
Spectre n°12



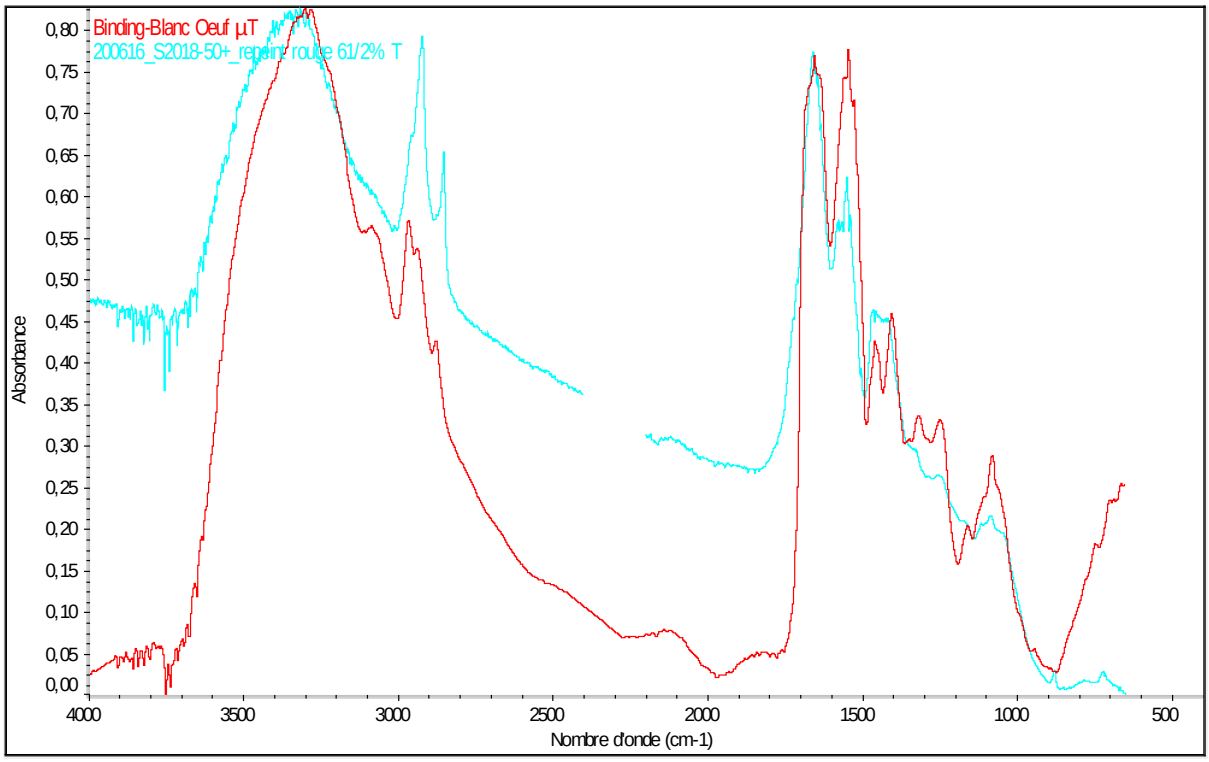
Interprétation



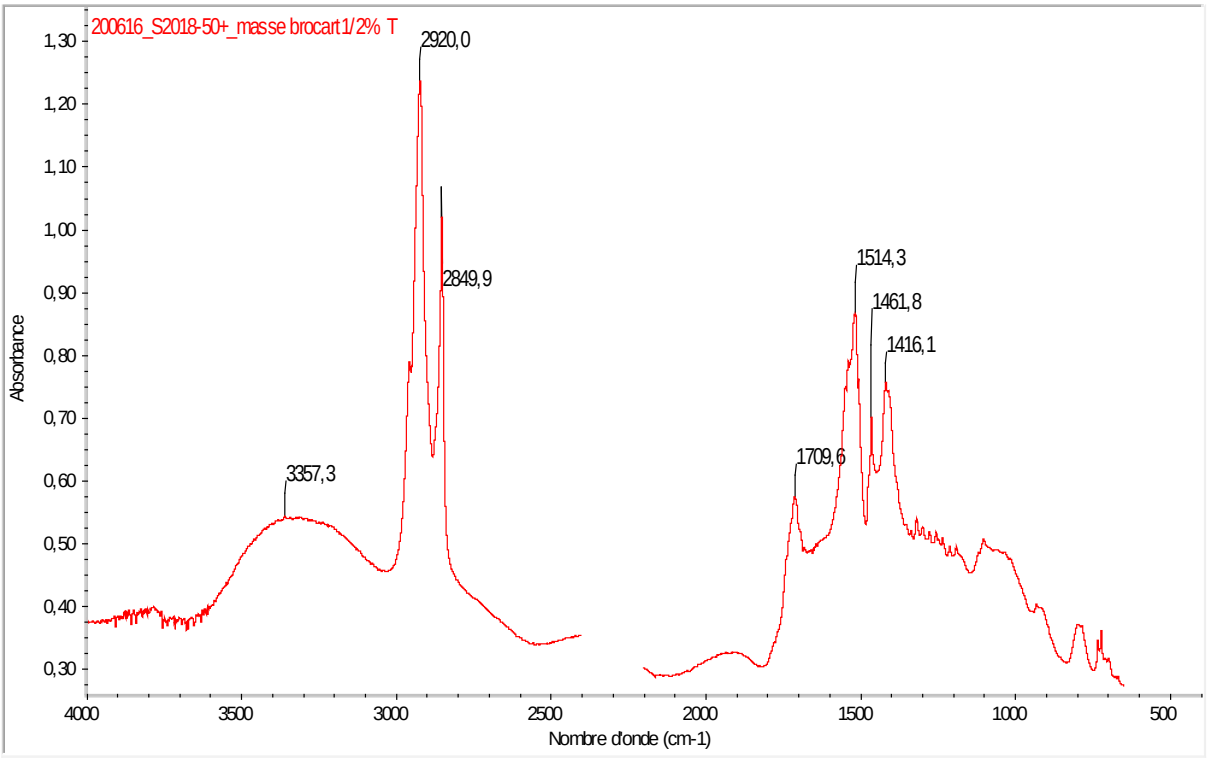
Spectre n°13



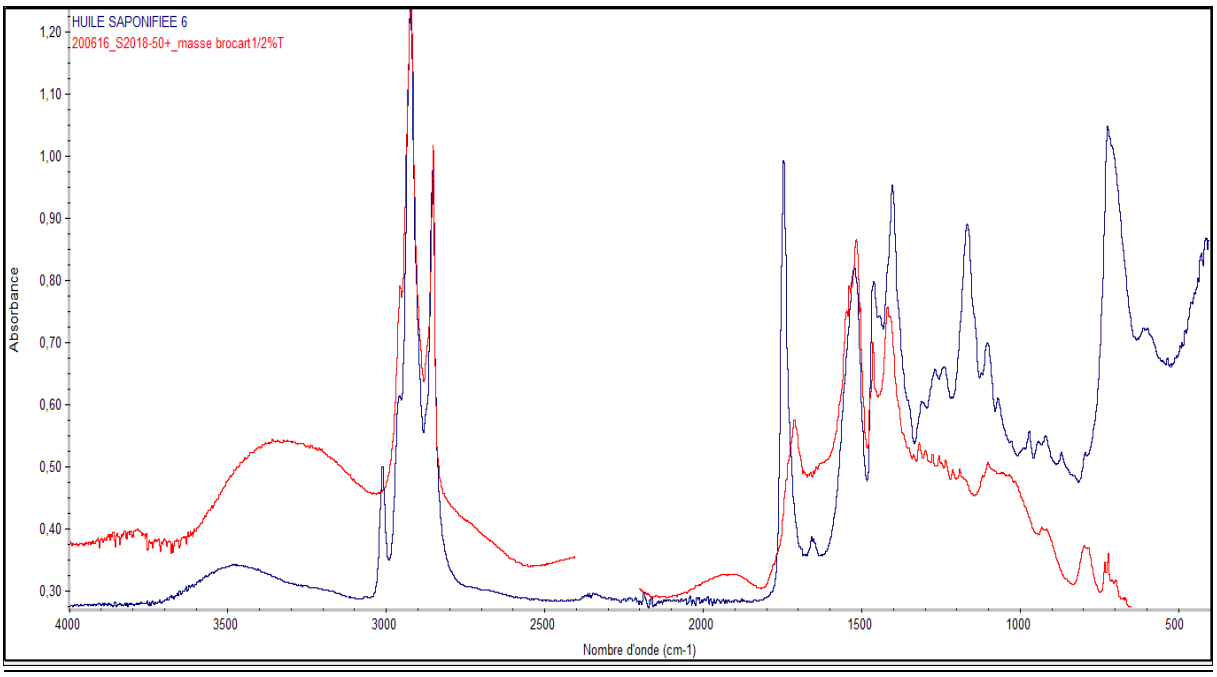
Interprétation



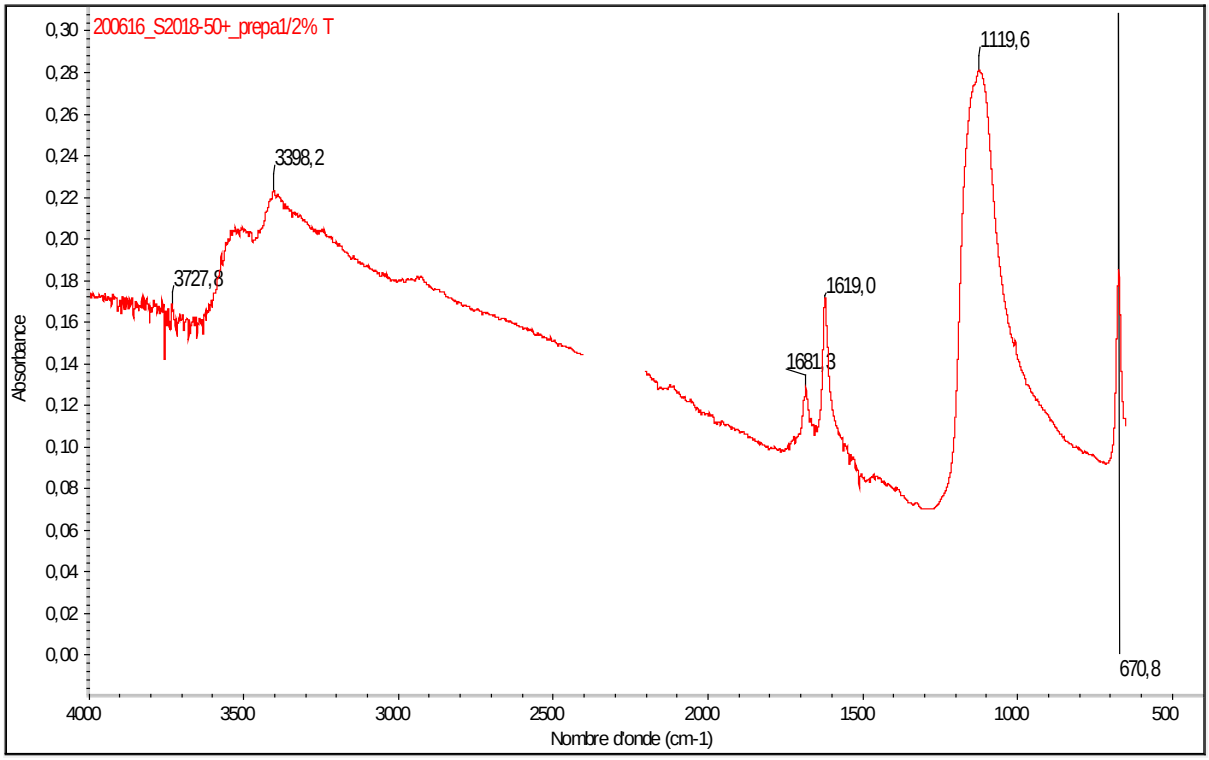
Spectre n°14



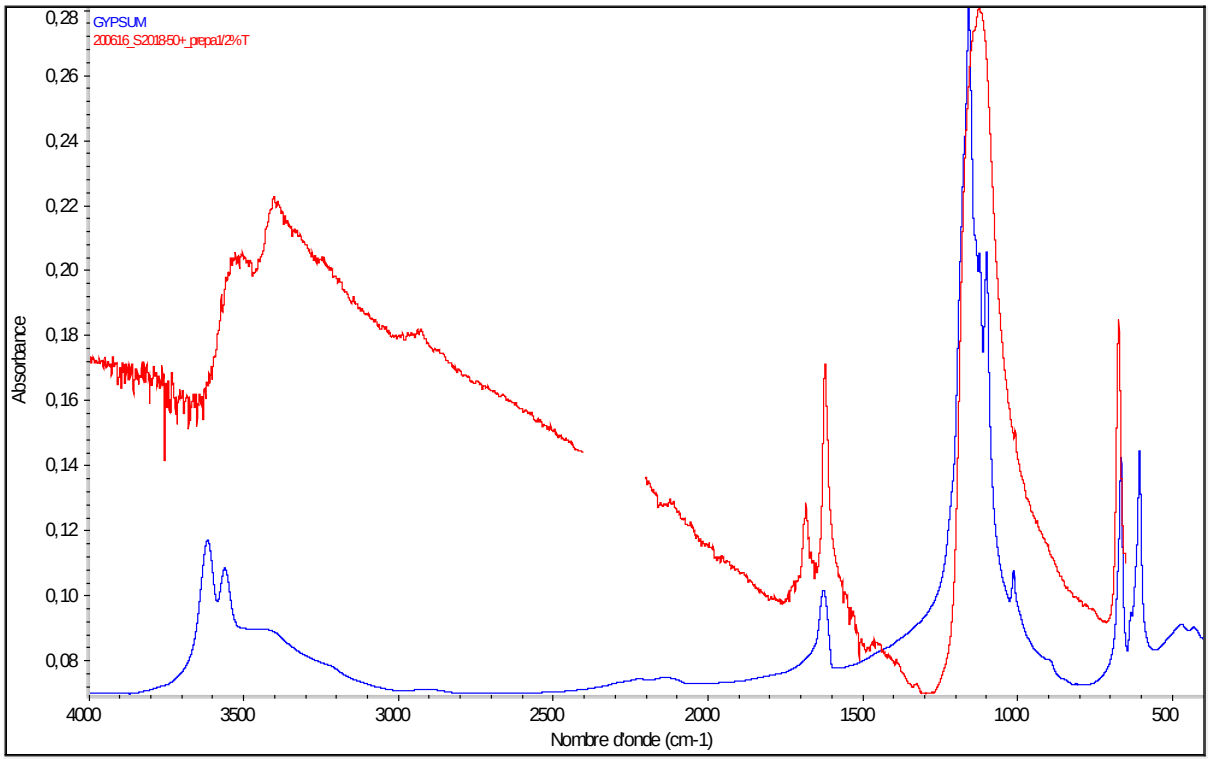
Interprétation



Spectre n°15

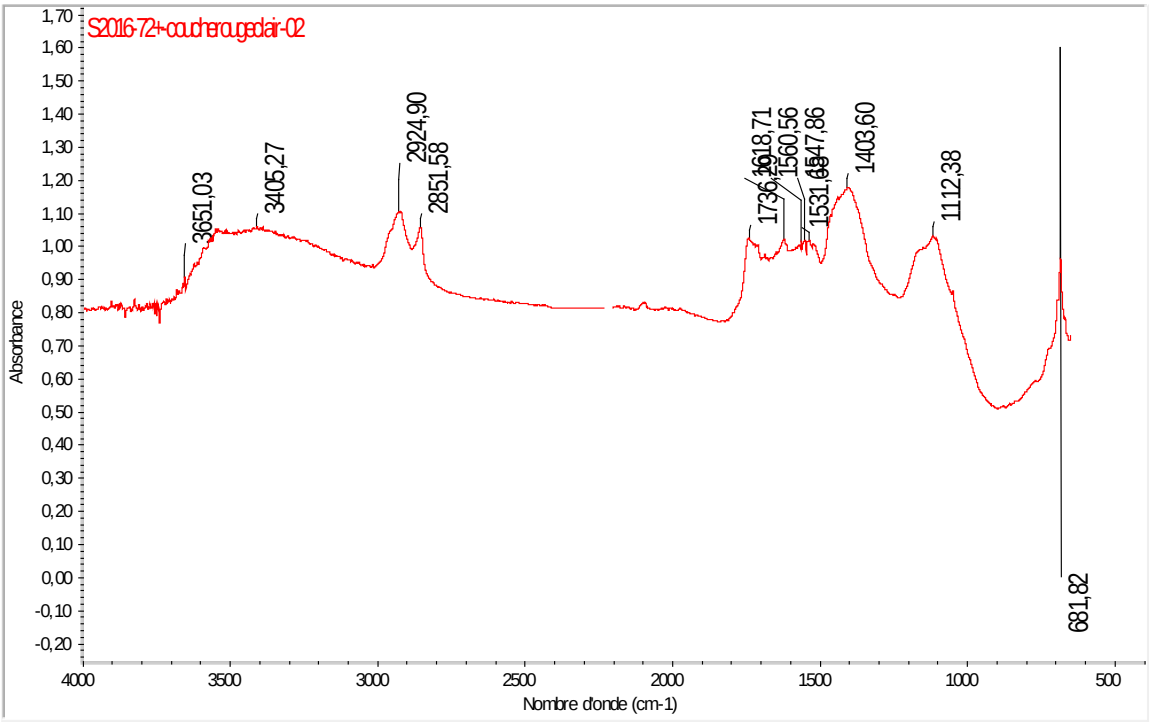


Interprétation

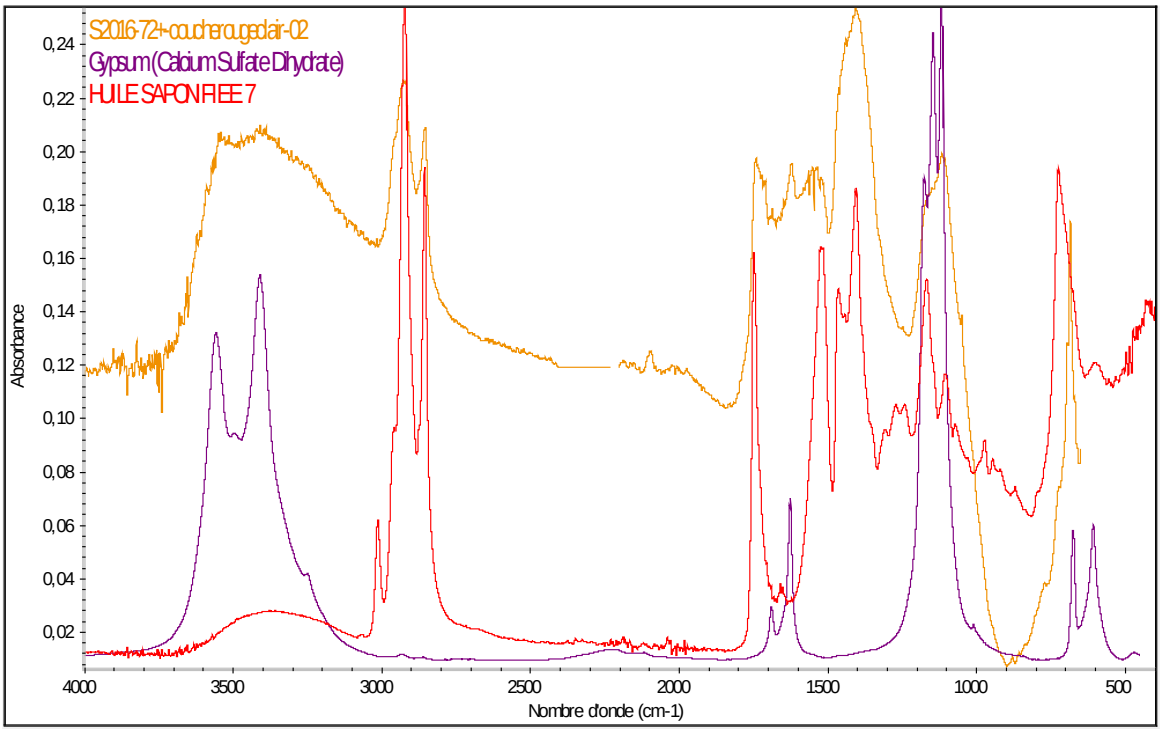


72+

Spectre n°16

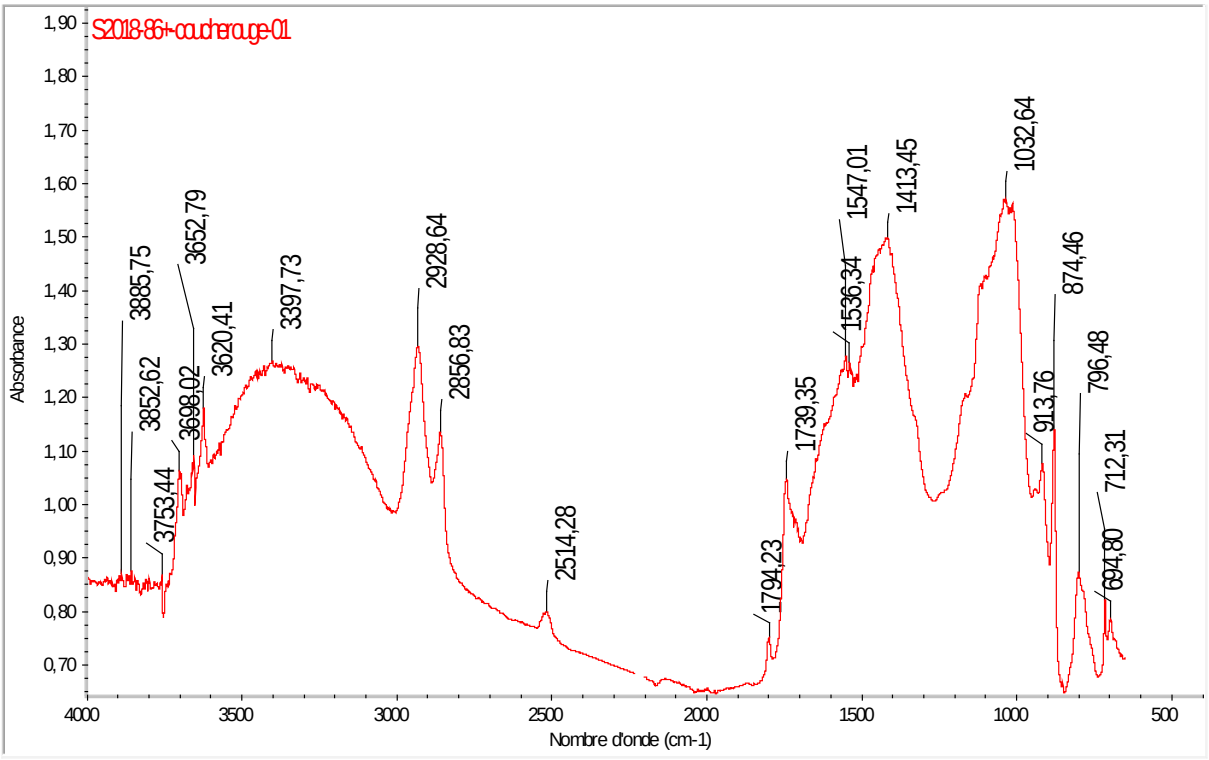


Interprétation

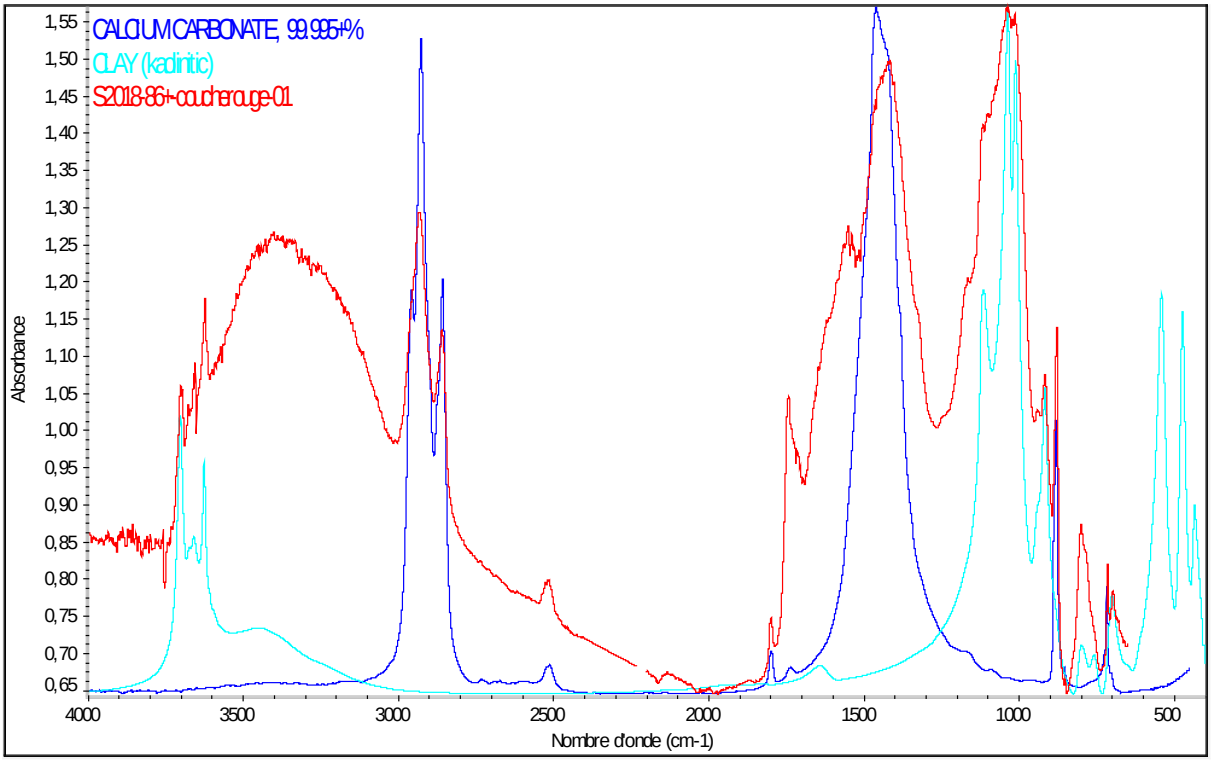


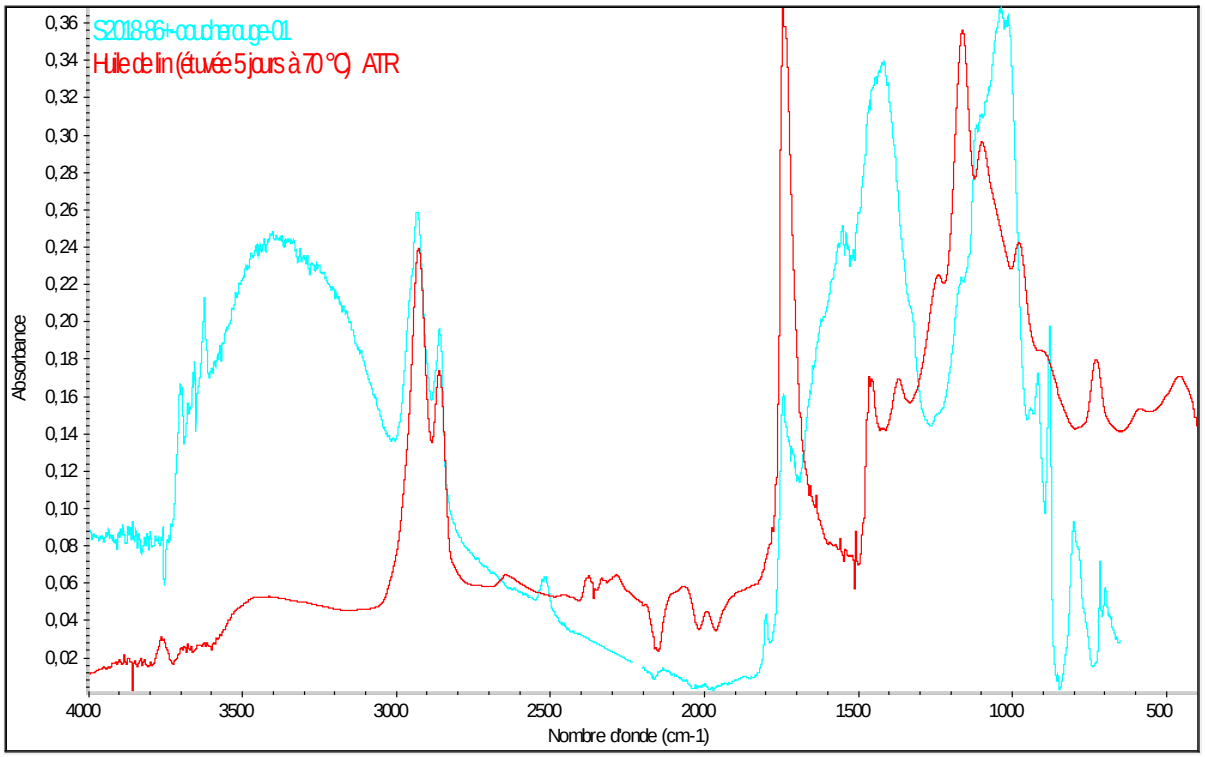
86+

Spectre n°17

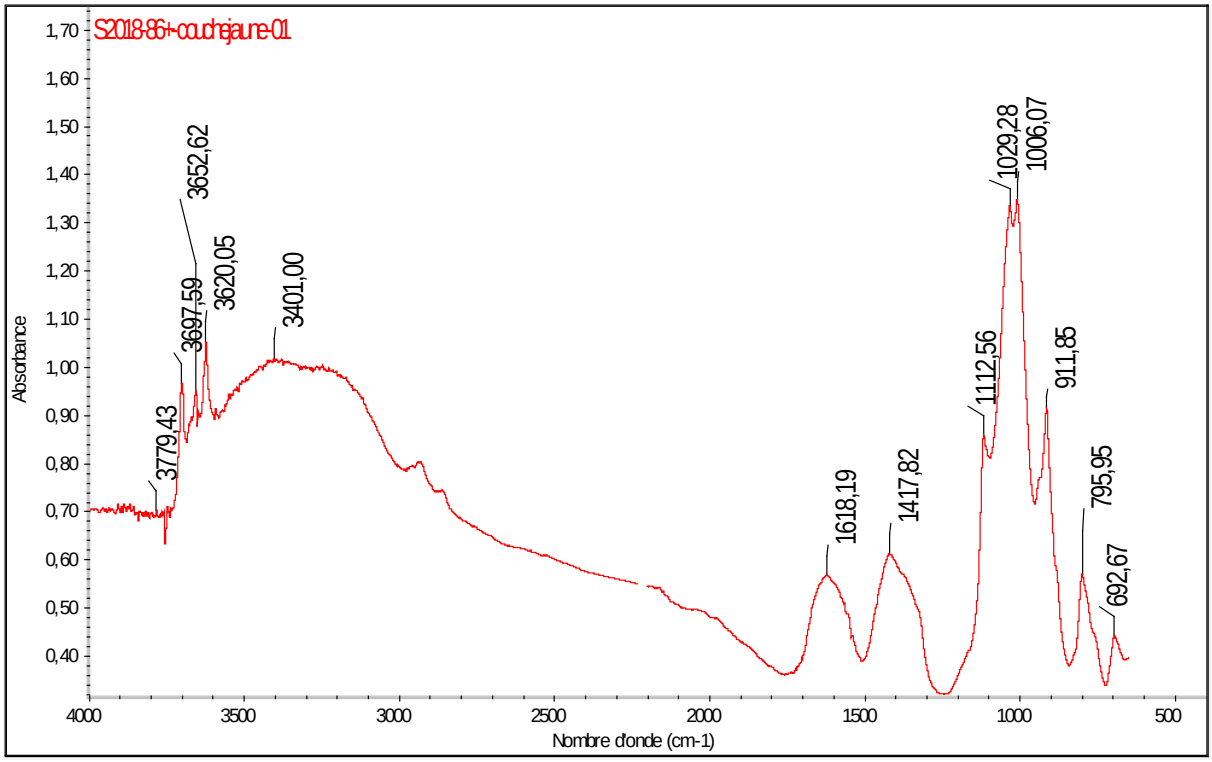


Interprétation

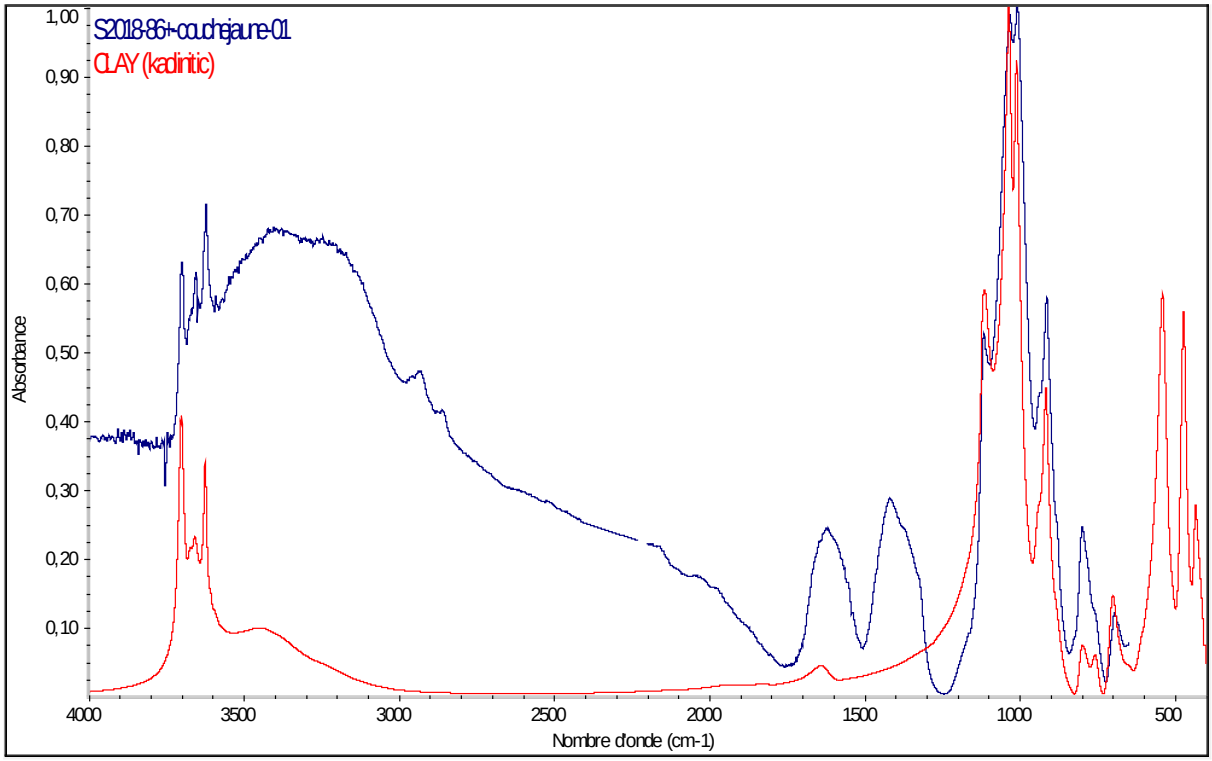



S2018-86-couche rouge-01
Huile de lin (étuvée 5 jours à 70 °C) ATR
Absorbance
0,36
0,34
0,32
0,30
0,28
0,26
0,24
0,22
0,20
0,18
0,16
0,14
0,12
0,10
0,08
0,06
0,04
0,02
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Nombre d'onde (cm-1)

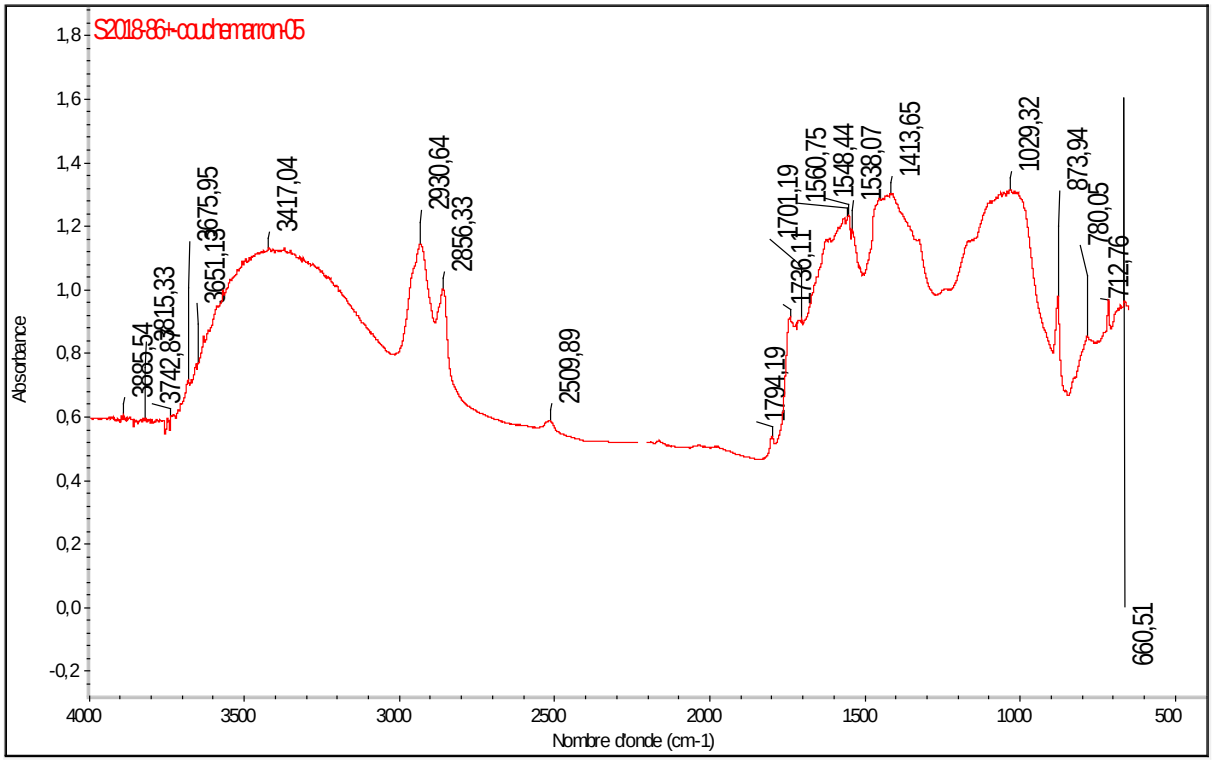
Spectre n°18



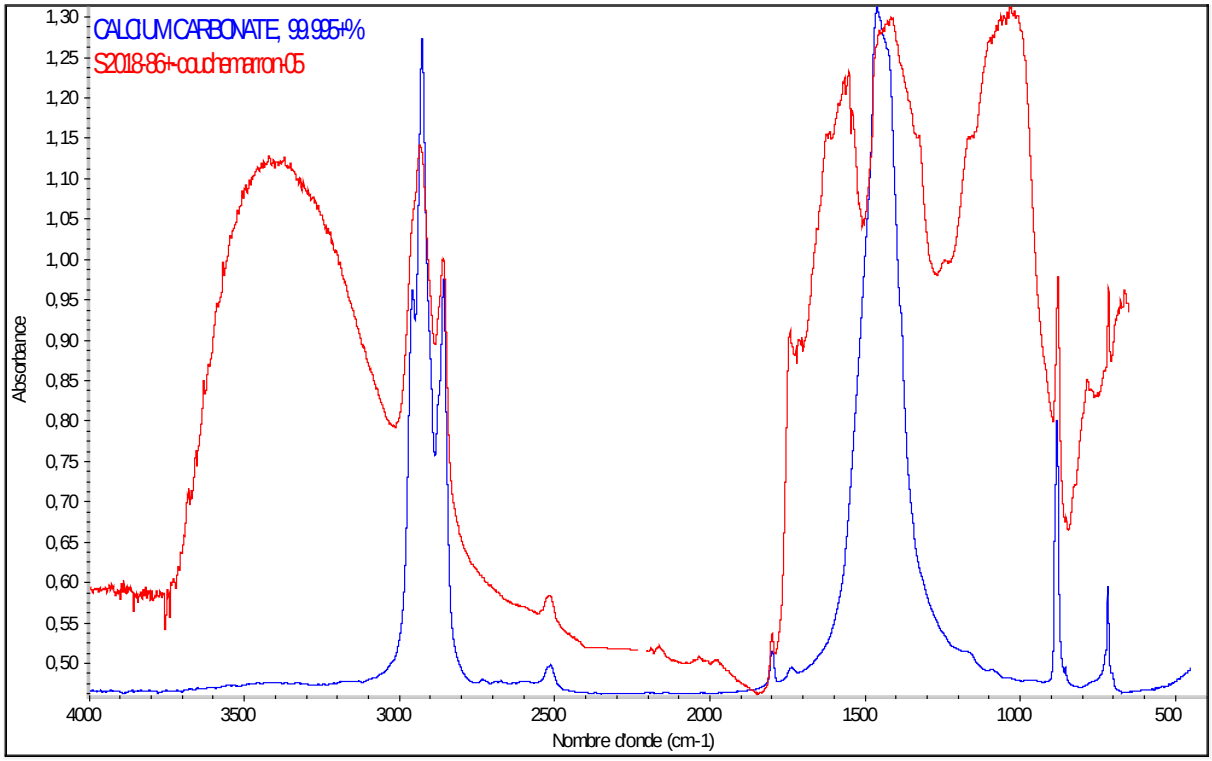
Interprétation

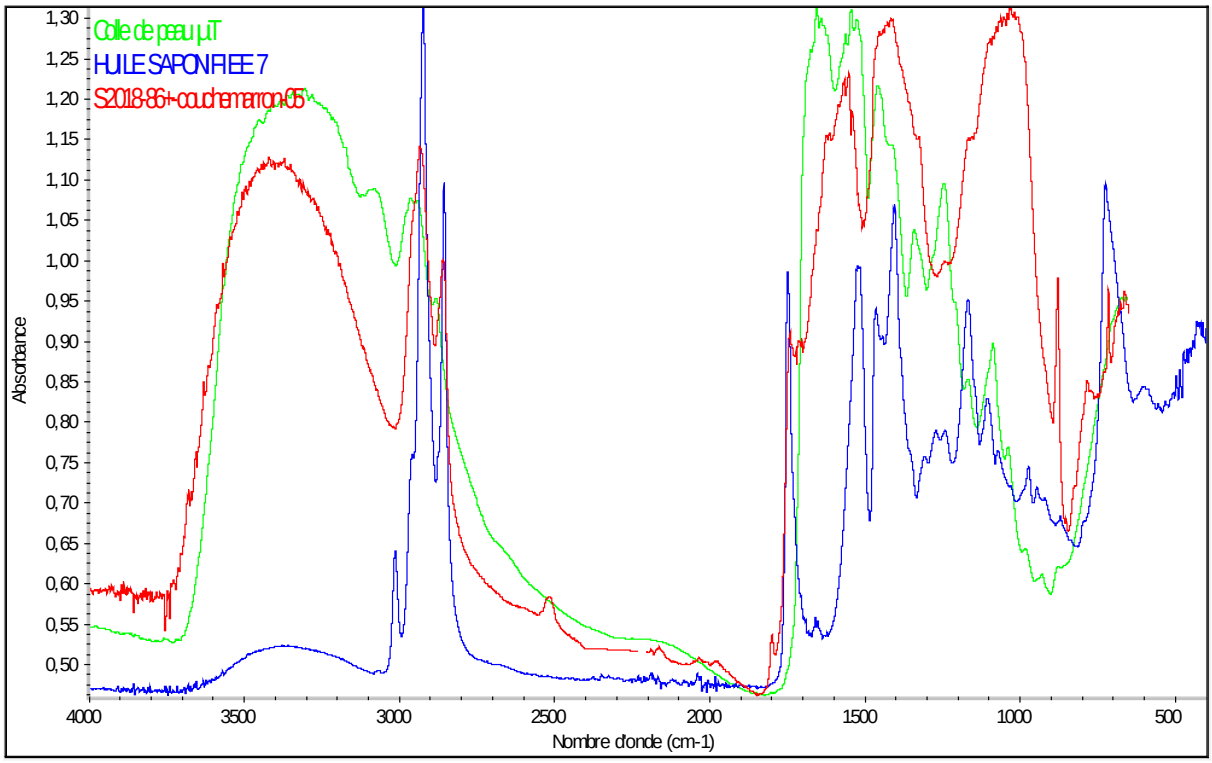


Spectre n°19

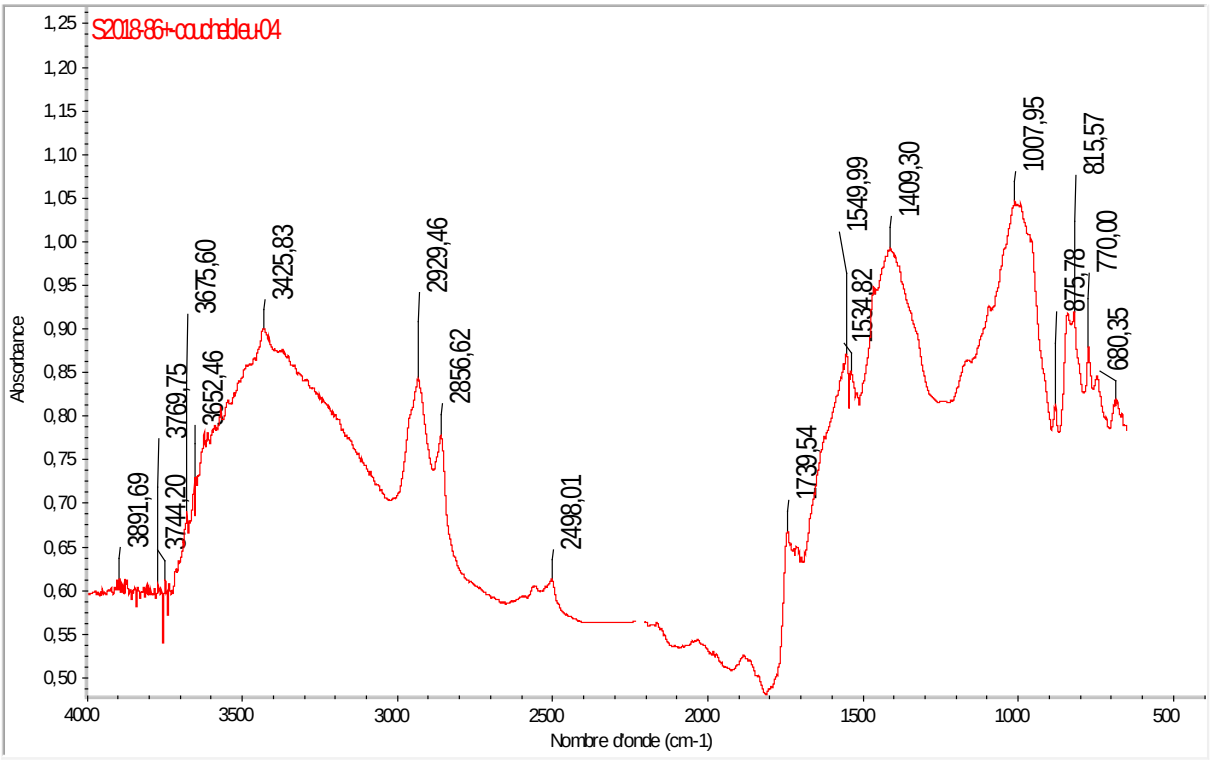


Interprétation

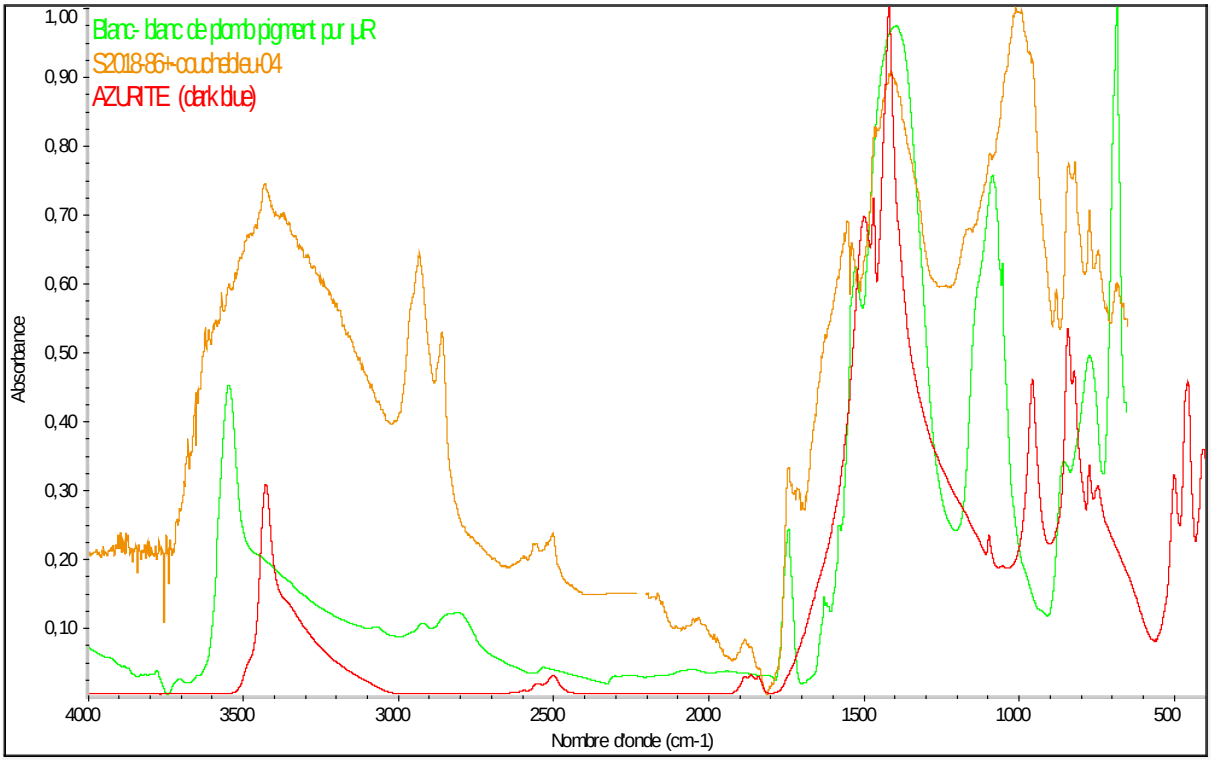



Colle de peau µT
HUILE SAPONIFIEE 7
S2018-86+-couche marron-65
Absorbance
1,30
1,25
1,20
1,15
1,10
1,05
1,00
0,95
0,90
0,85
0,80
0,75
0,70
0,65
0,60
0,55
0,50
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Nombre d'onde (cm-1)

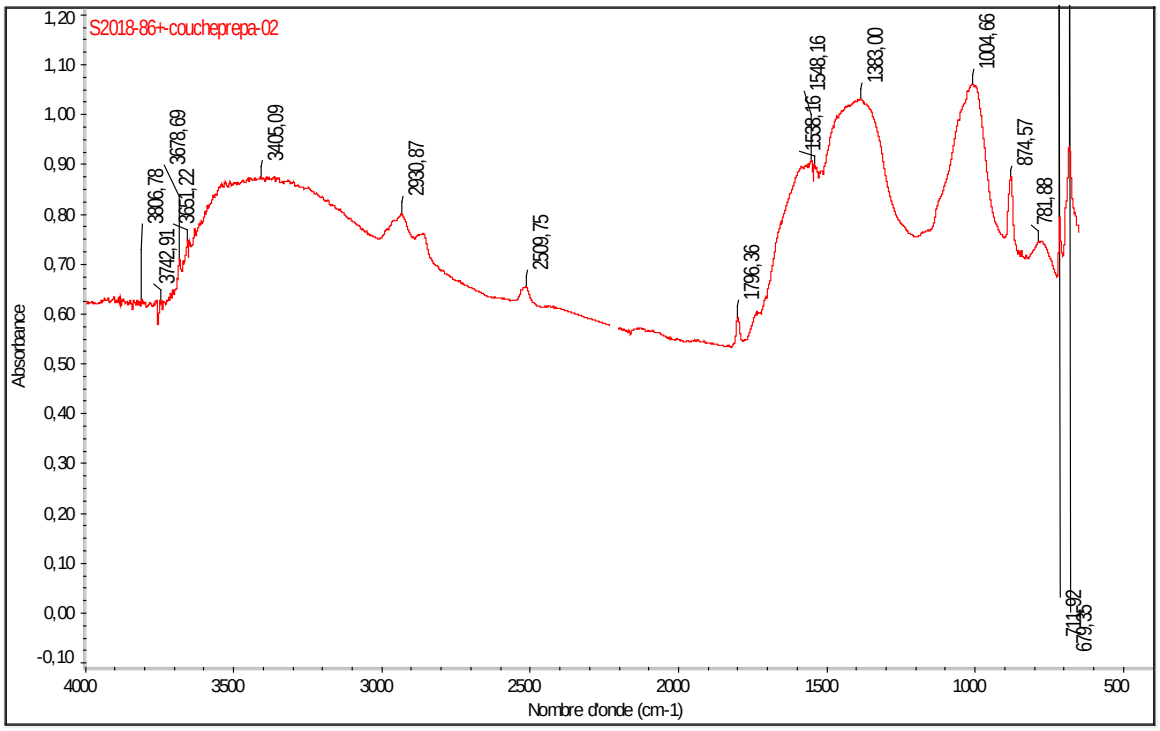
Spectre n°20



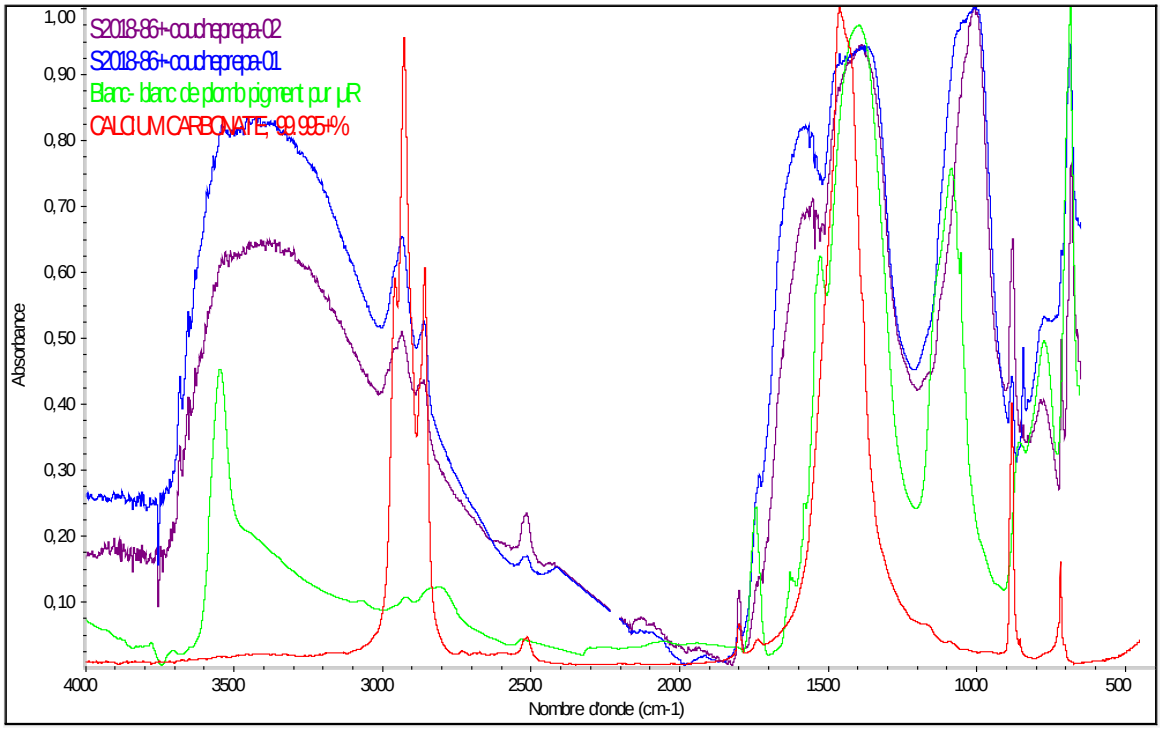
Interprétation



Spectre n°21

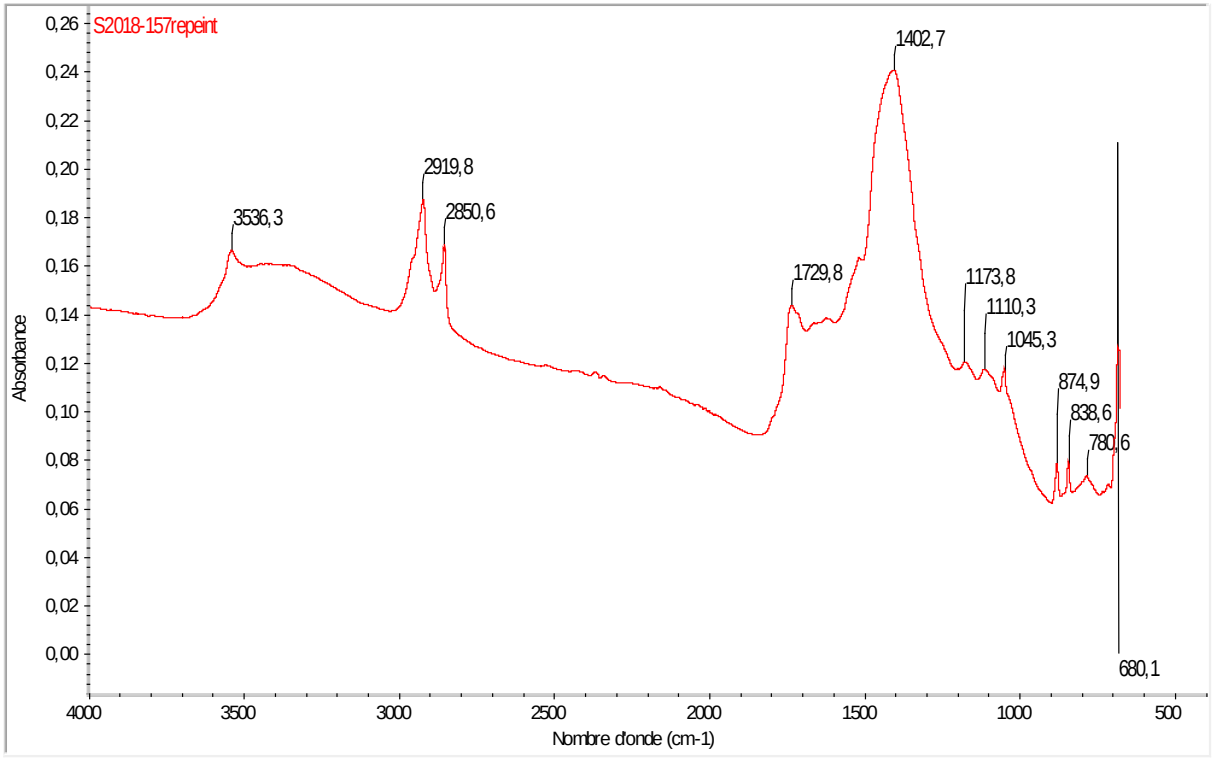


Interprétation

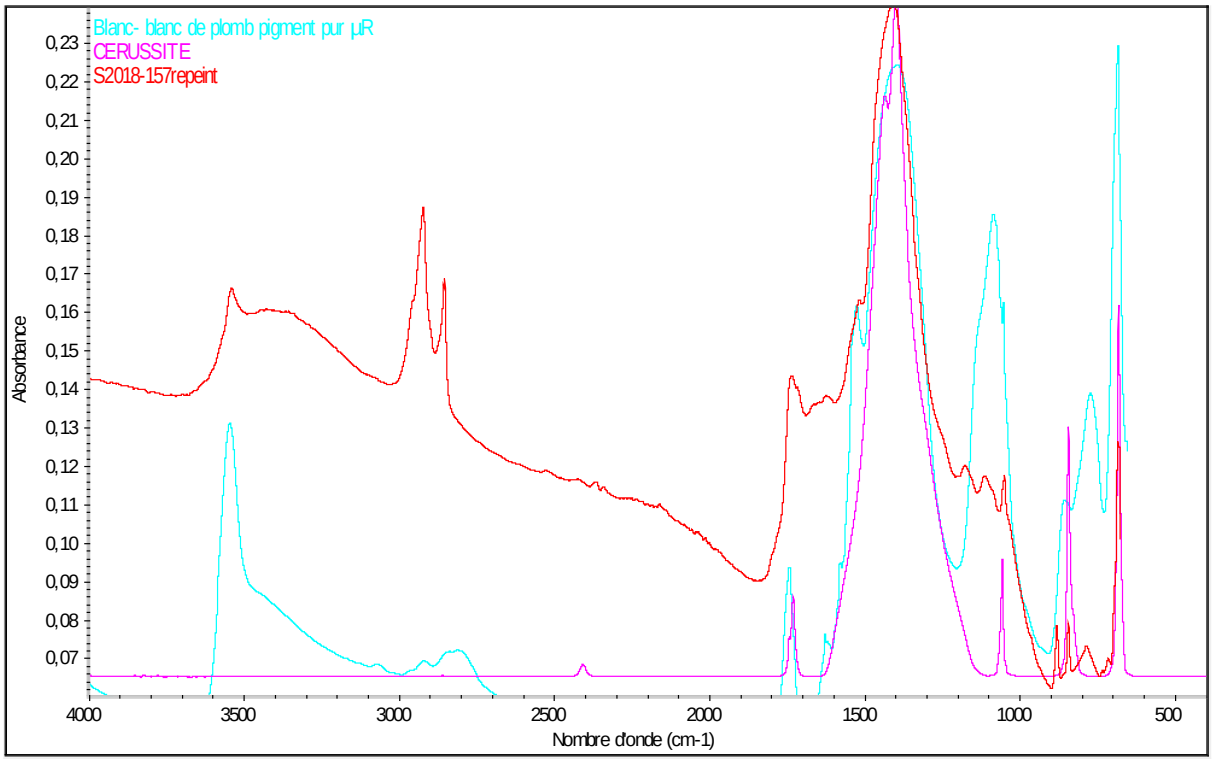


157+

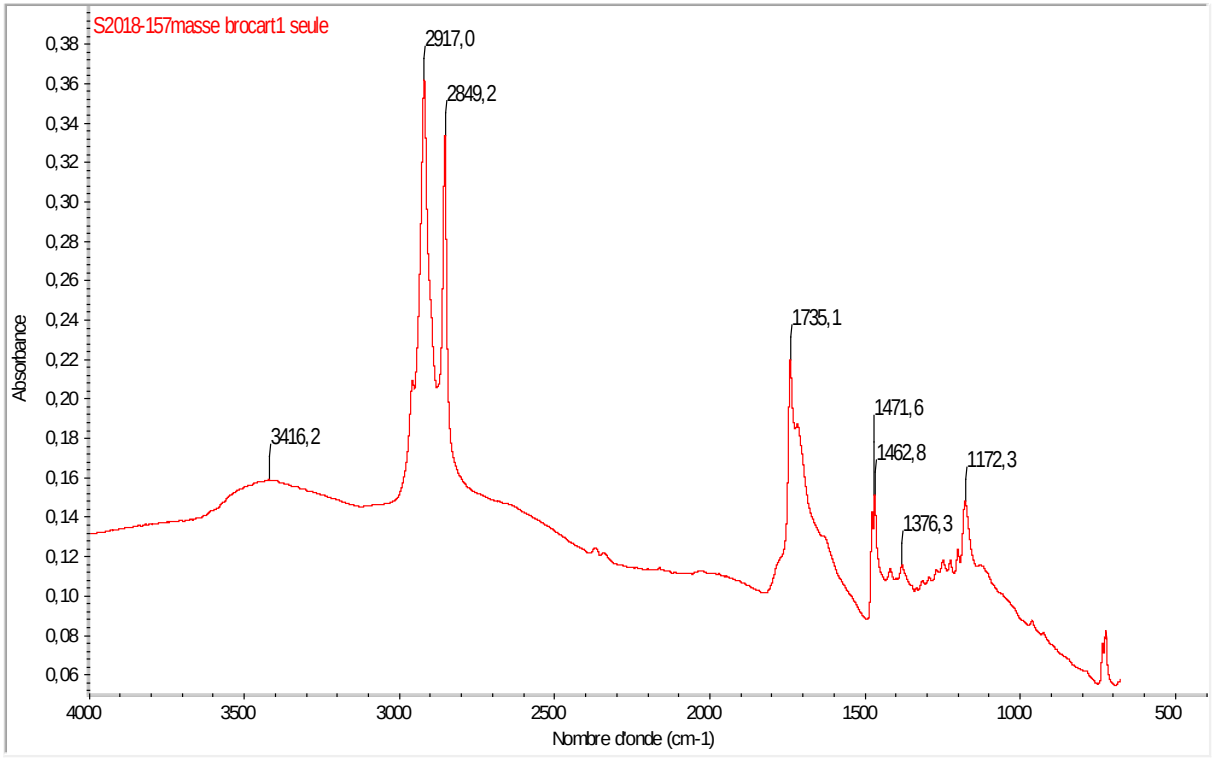
Spectre n°22



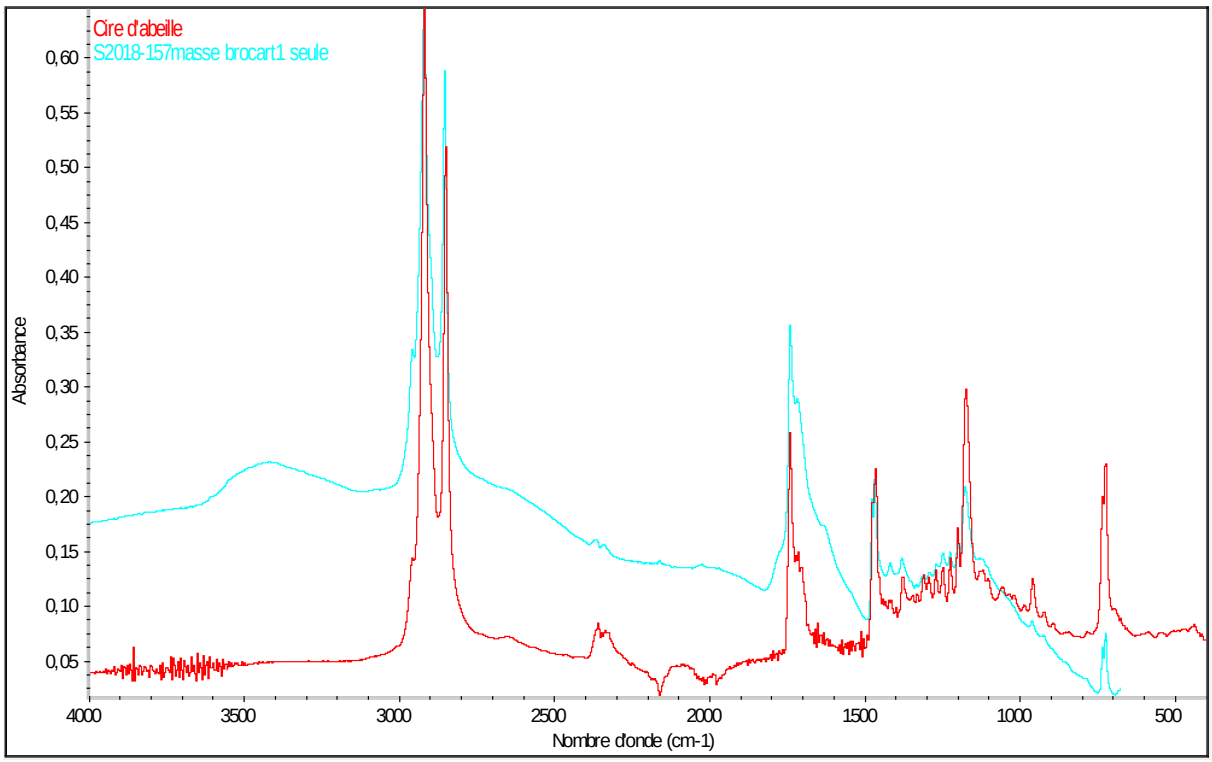
Interprétation



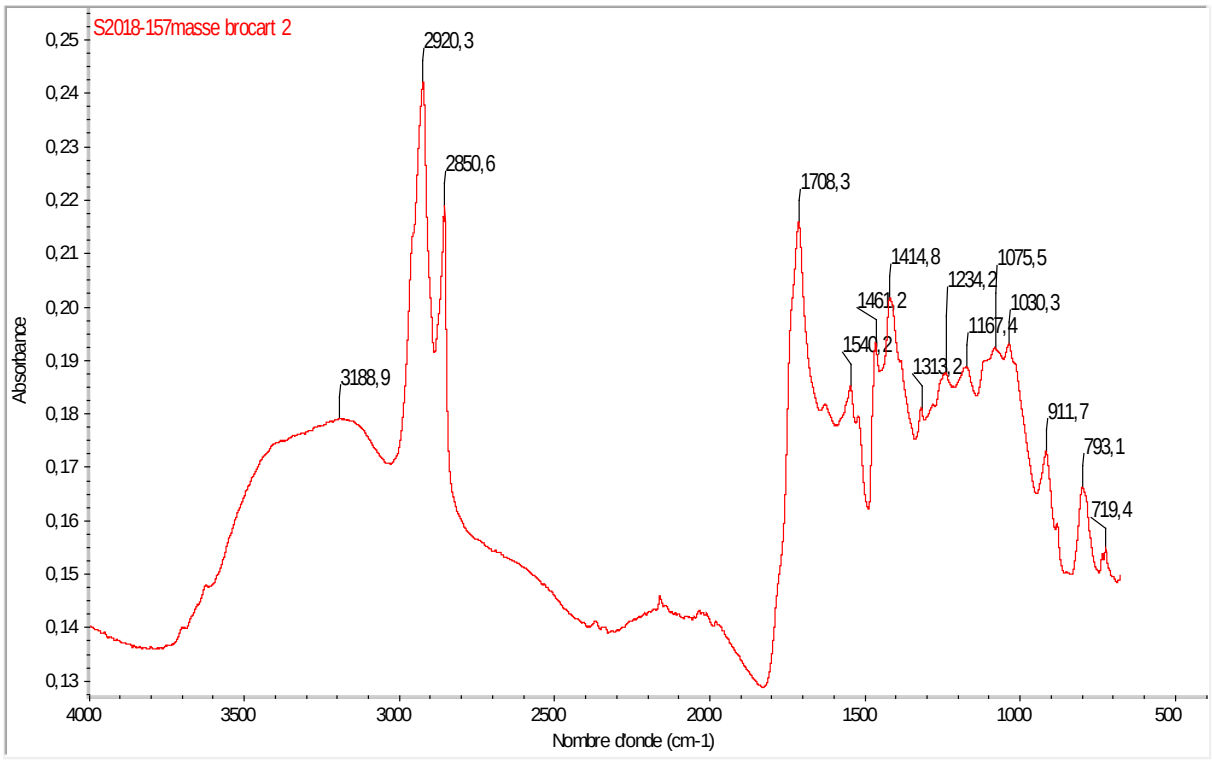
Spectre n°23



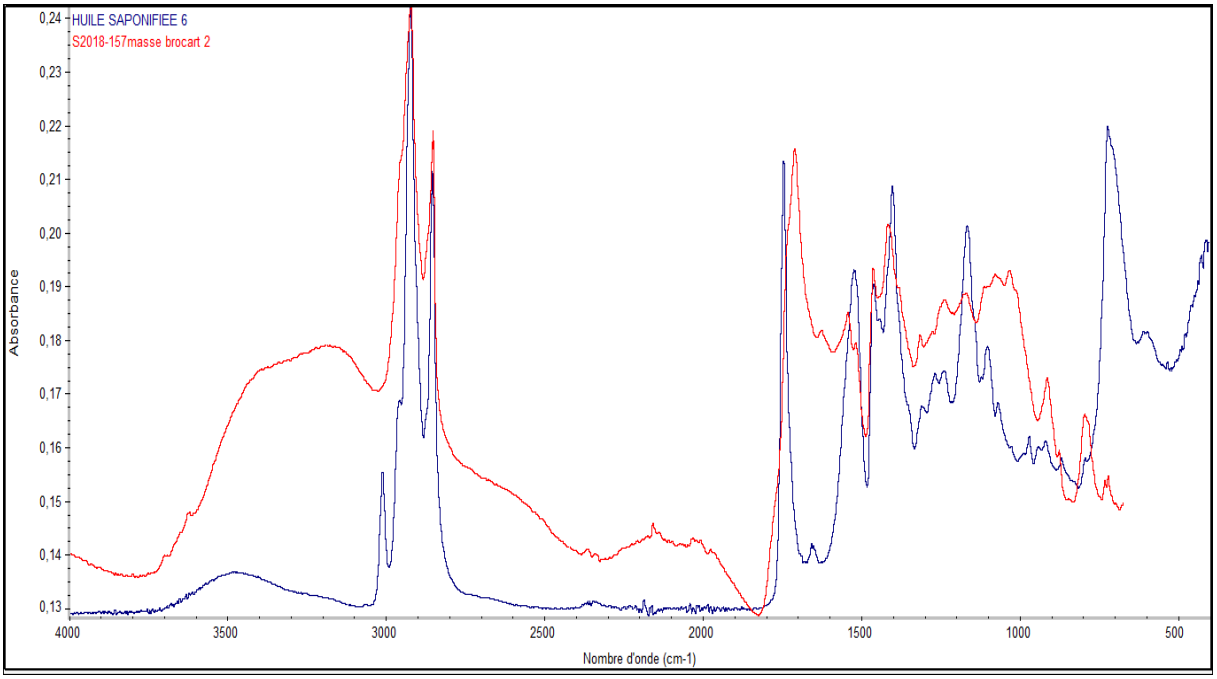
Interprétation



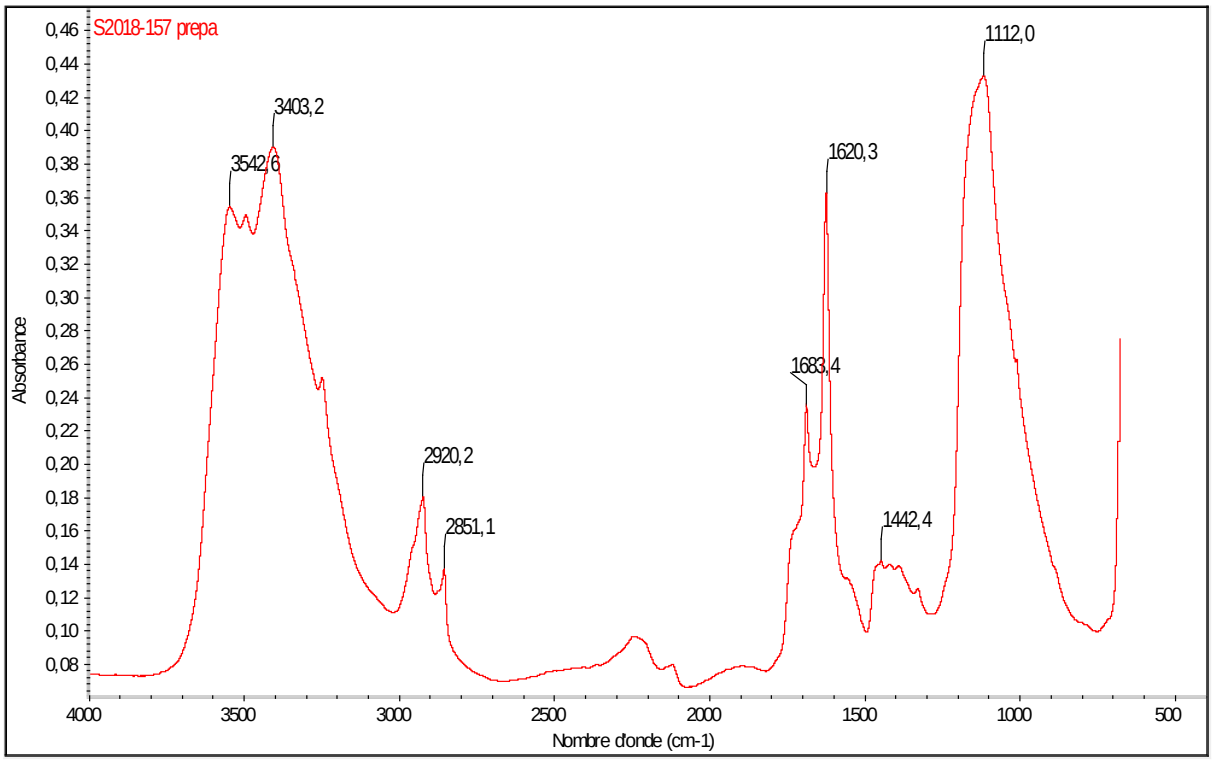
Spectre n°24



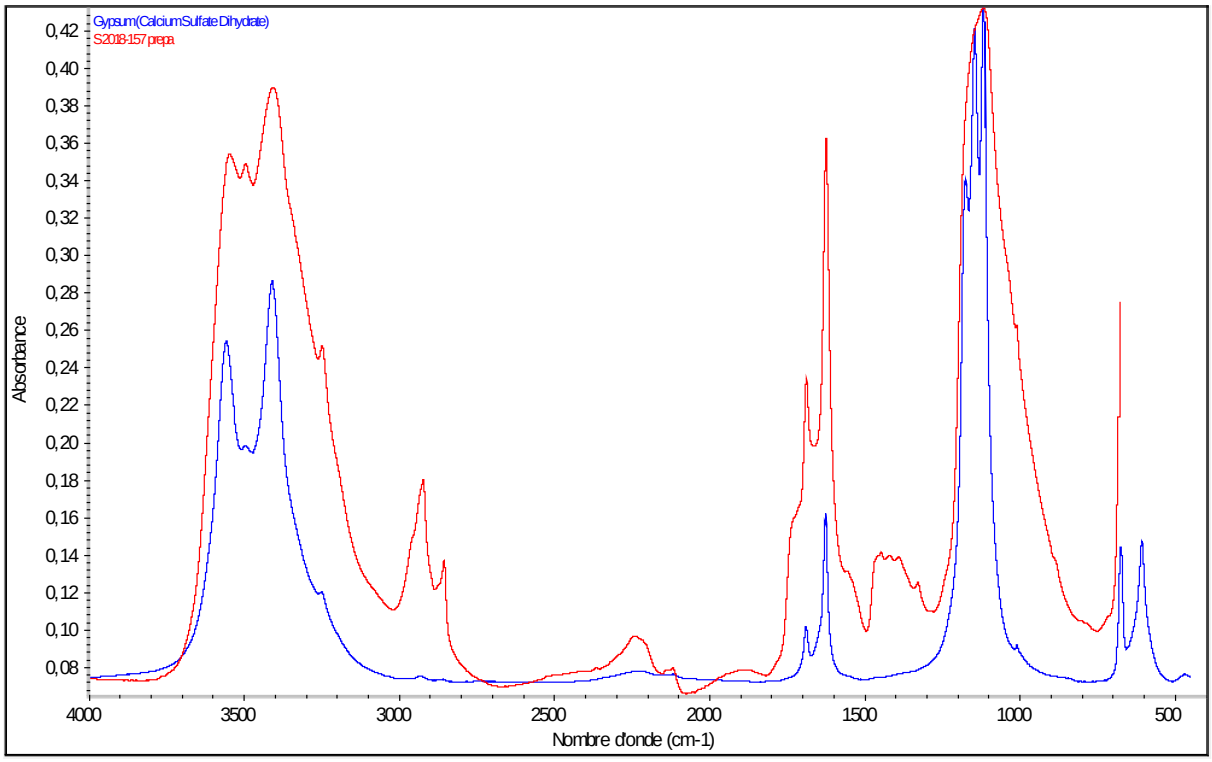
Interprétation



Spectre n°25

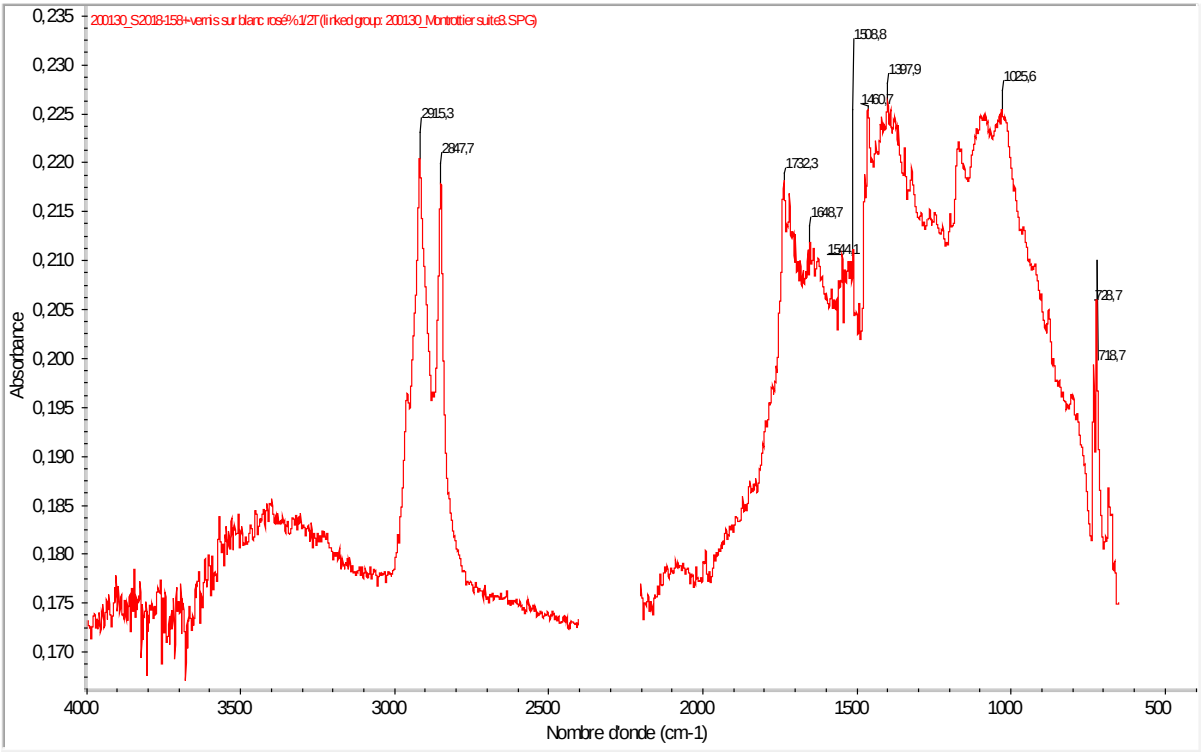


Interprétation

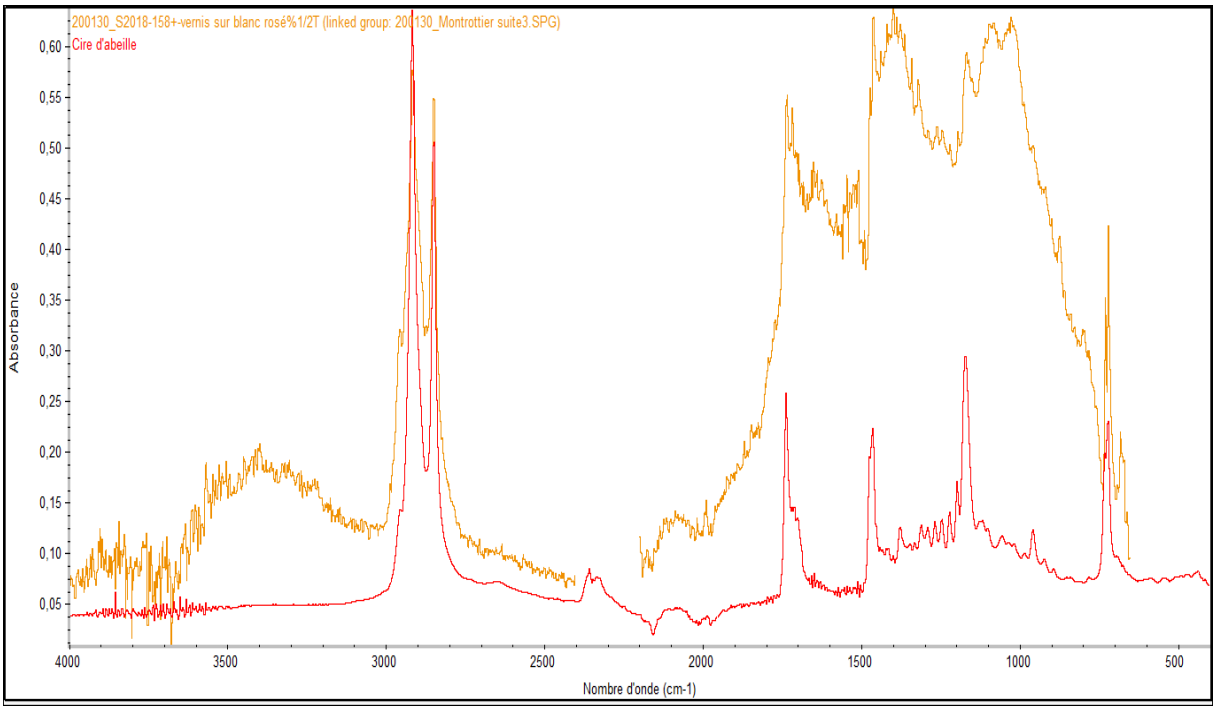


158+

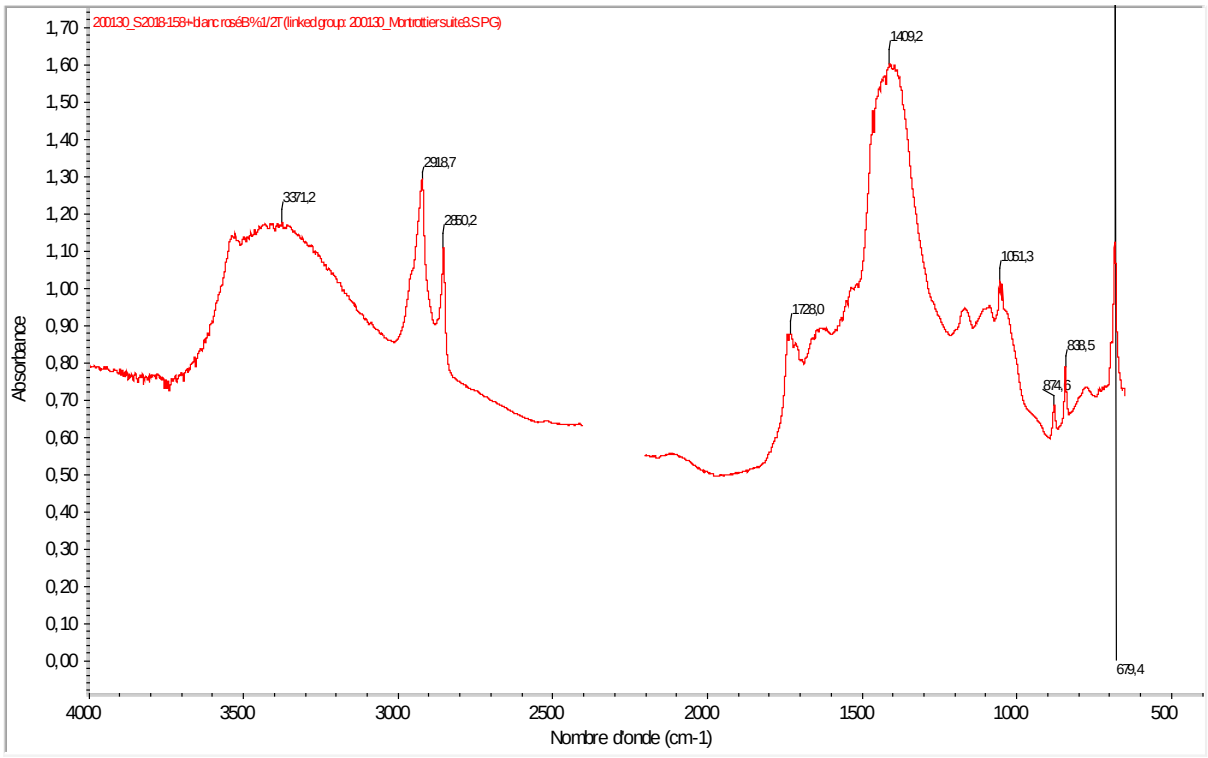
Spectre n°26



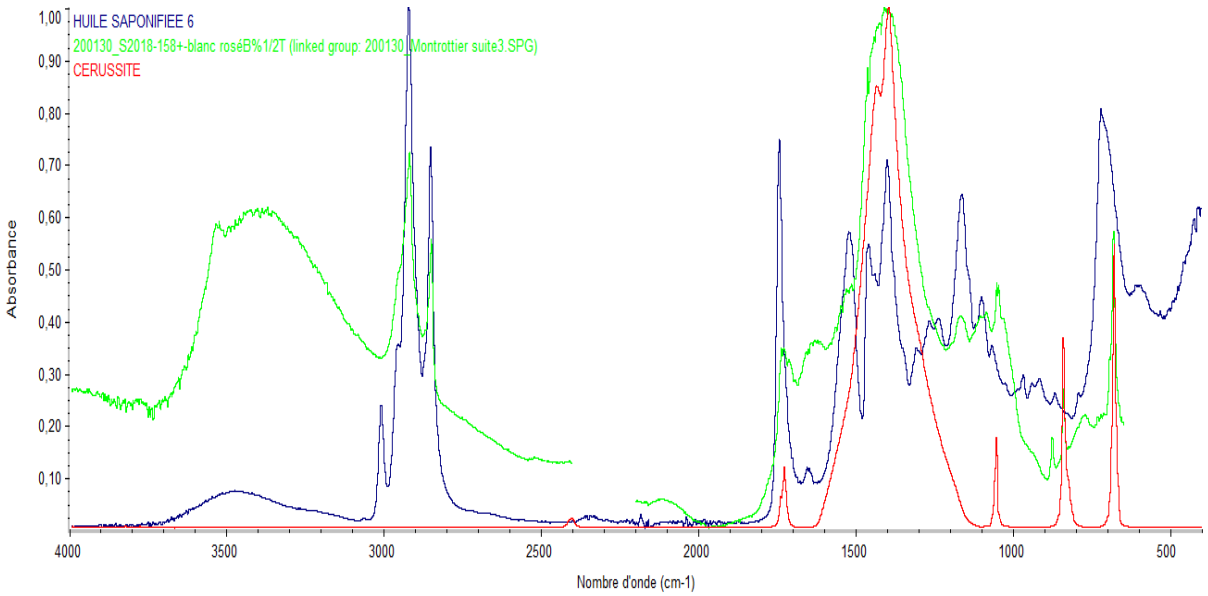
Interprétation



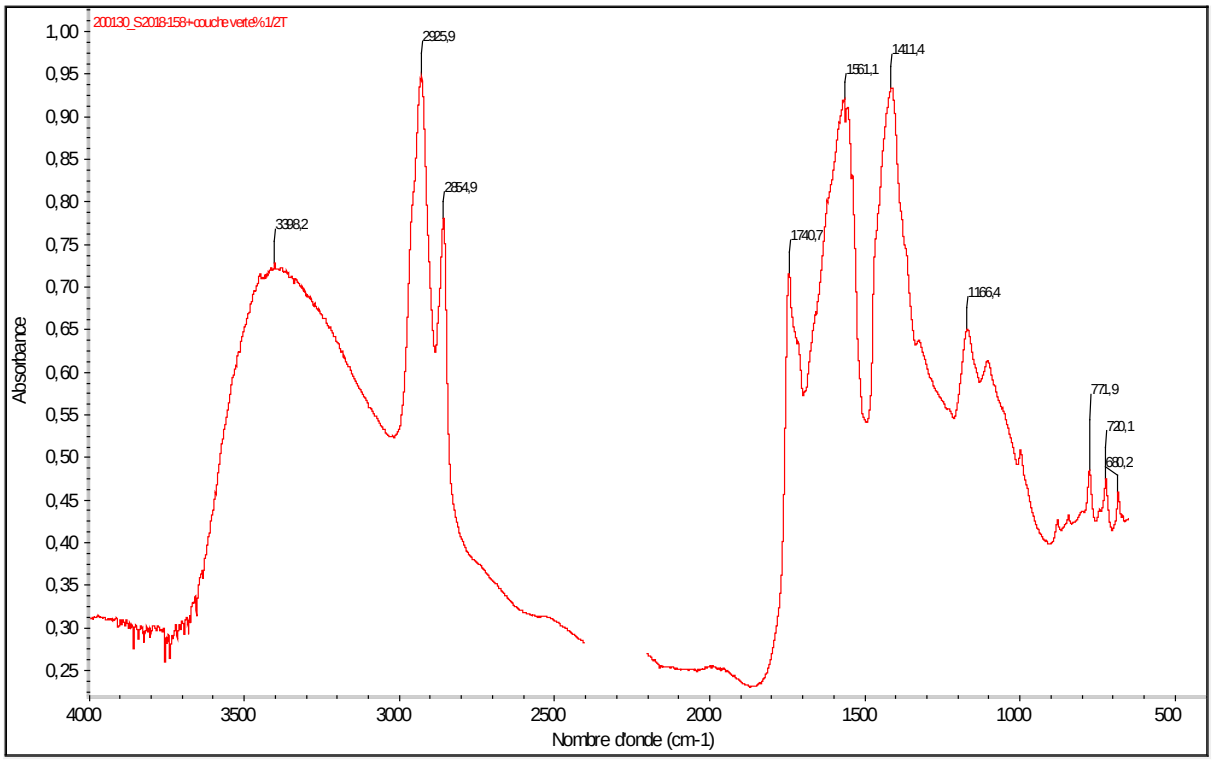
Spectre n°27



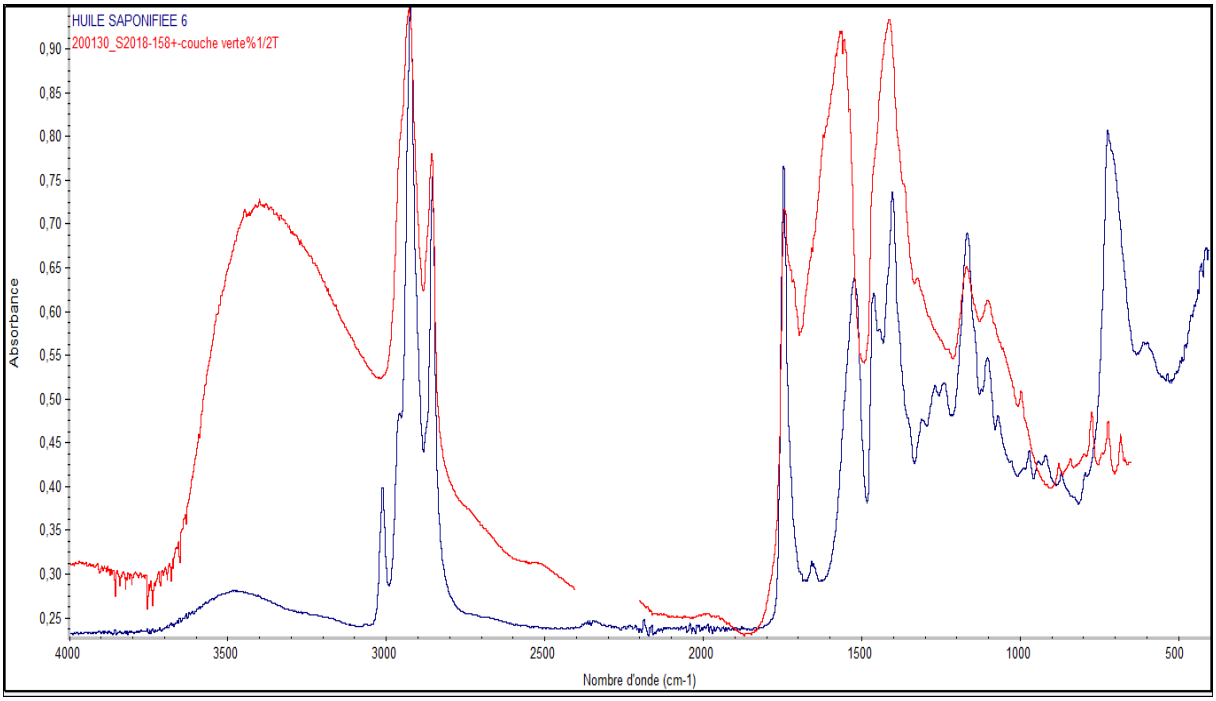
Interprétation



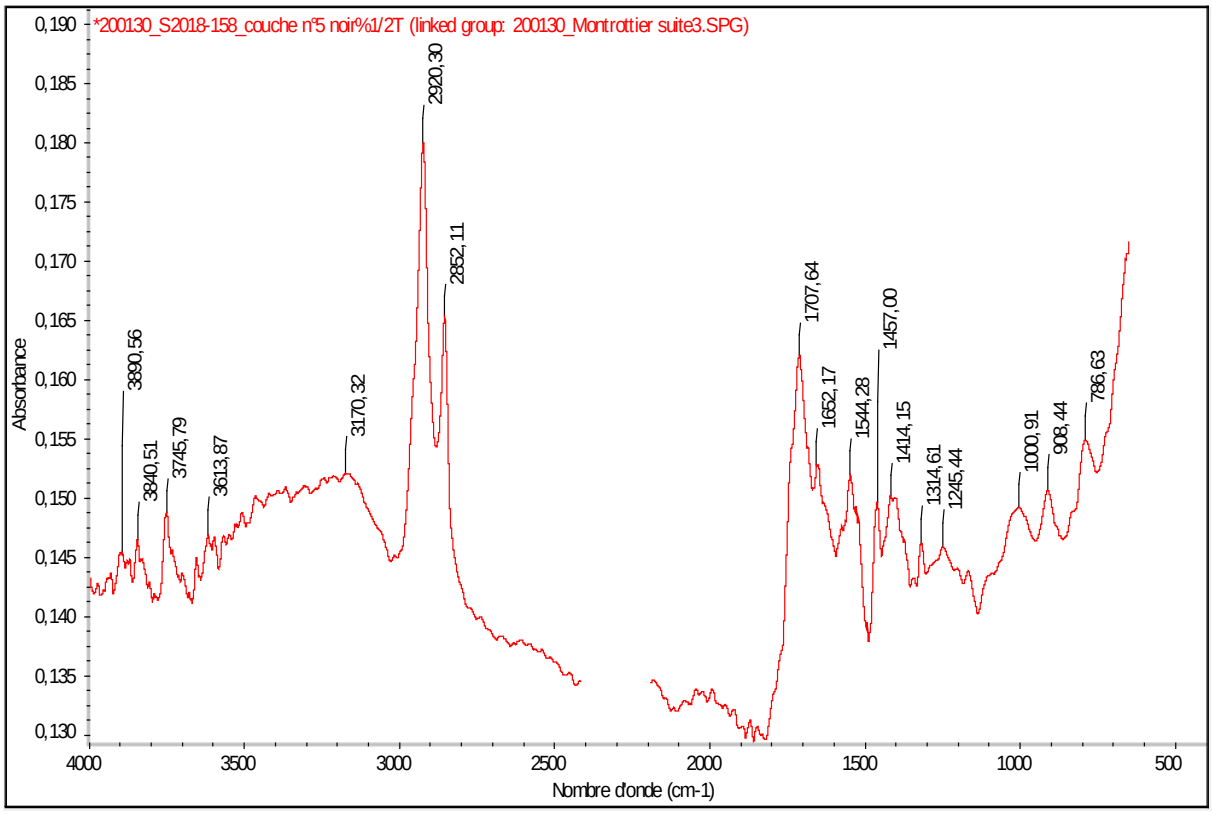
Spectre n°28



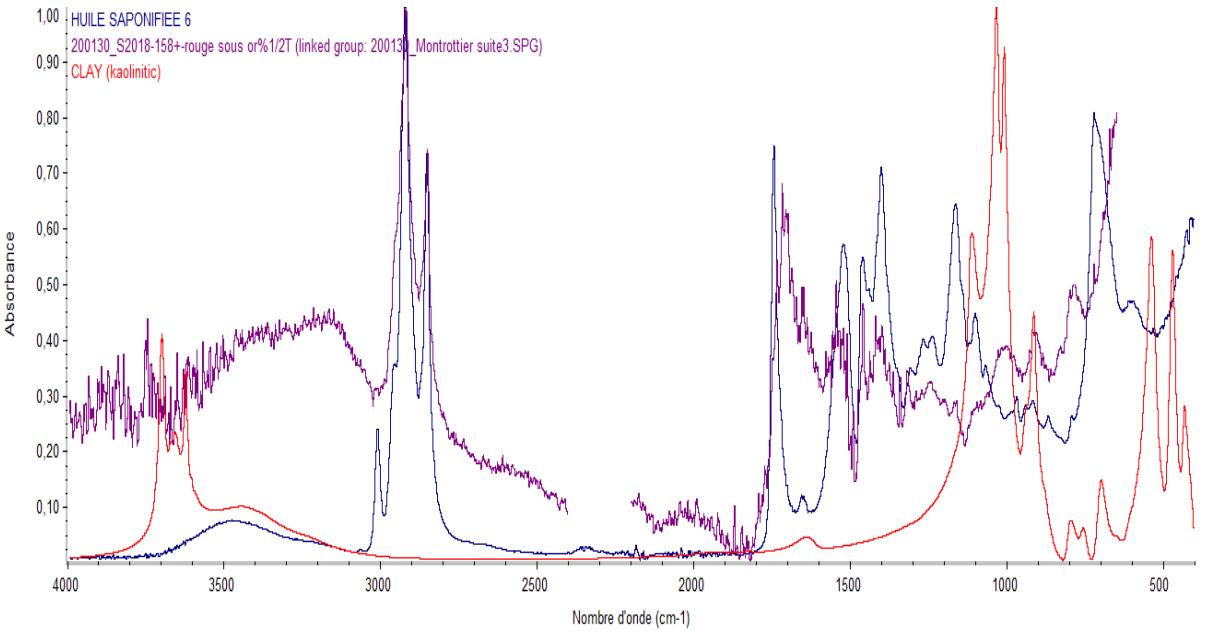
Interprétation



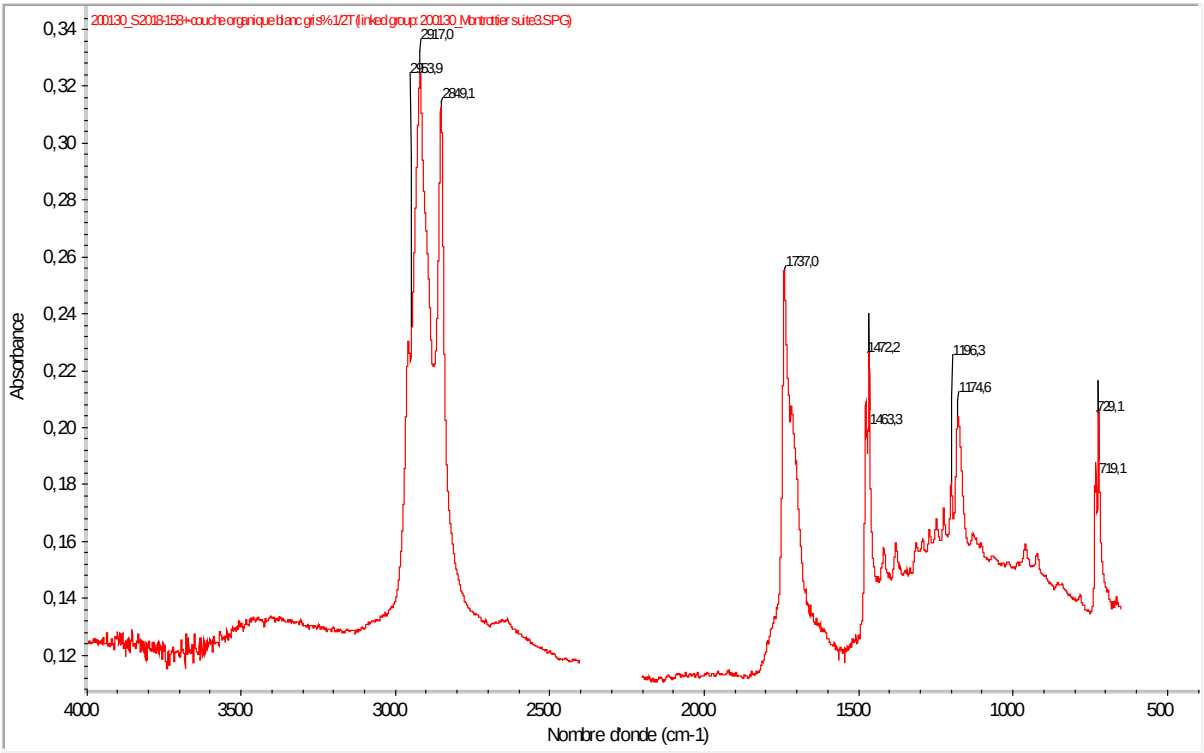
Spectre n°29 après traitement



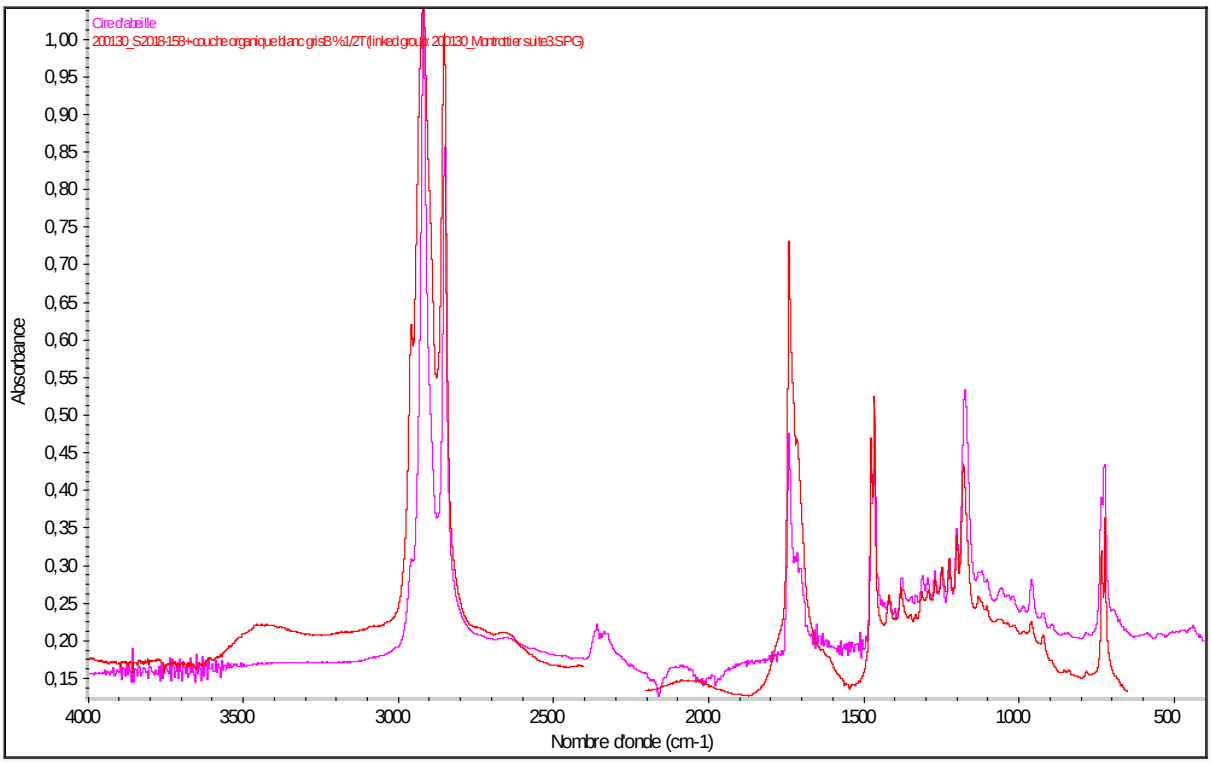
Interprétation sur spectre avant traitement



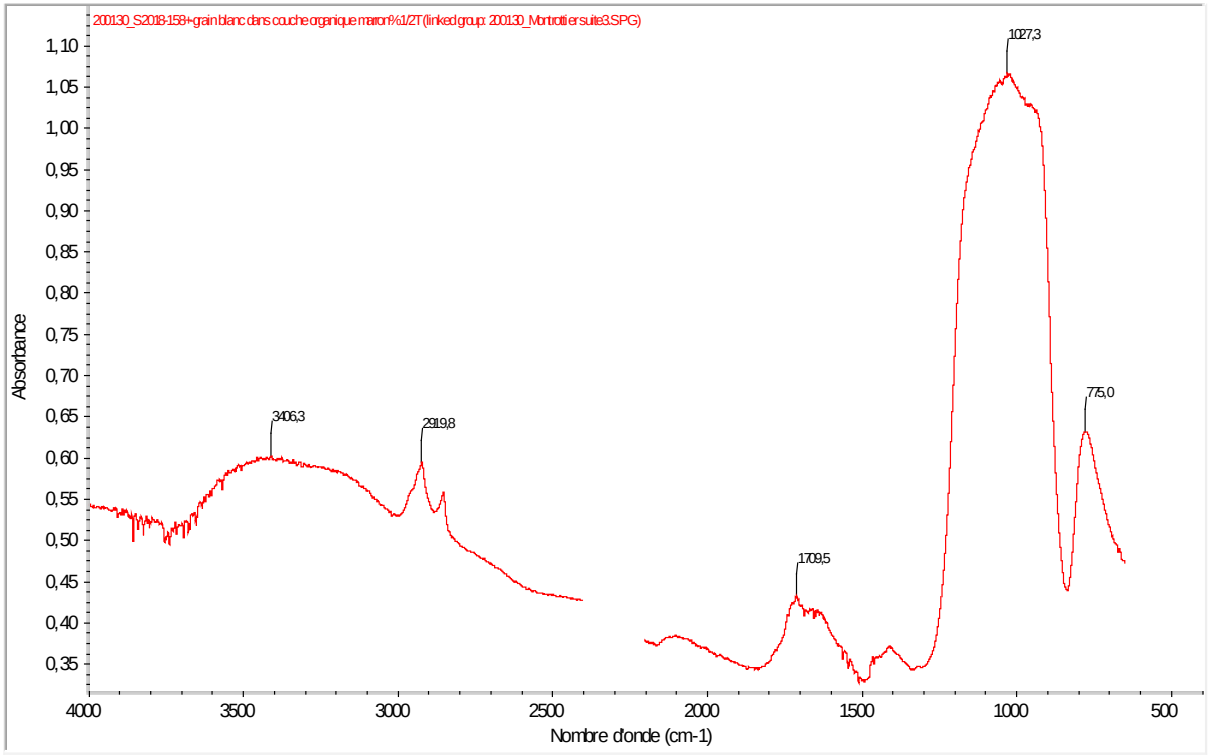
Spectre n°30



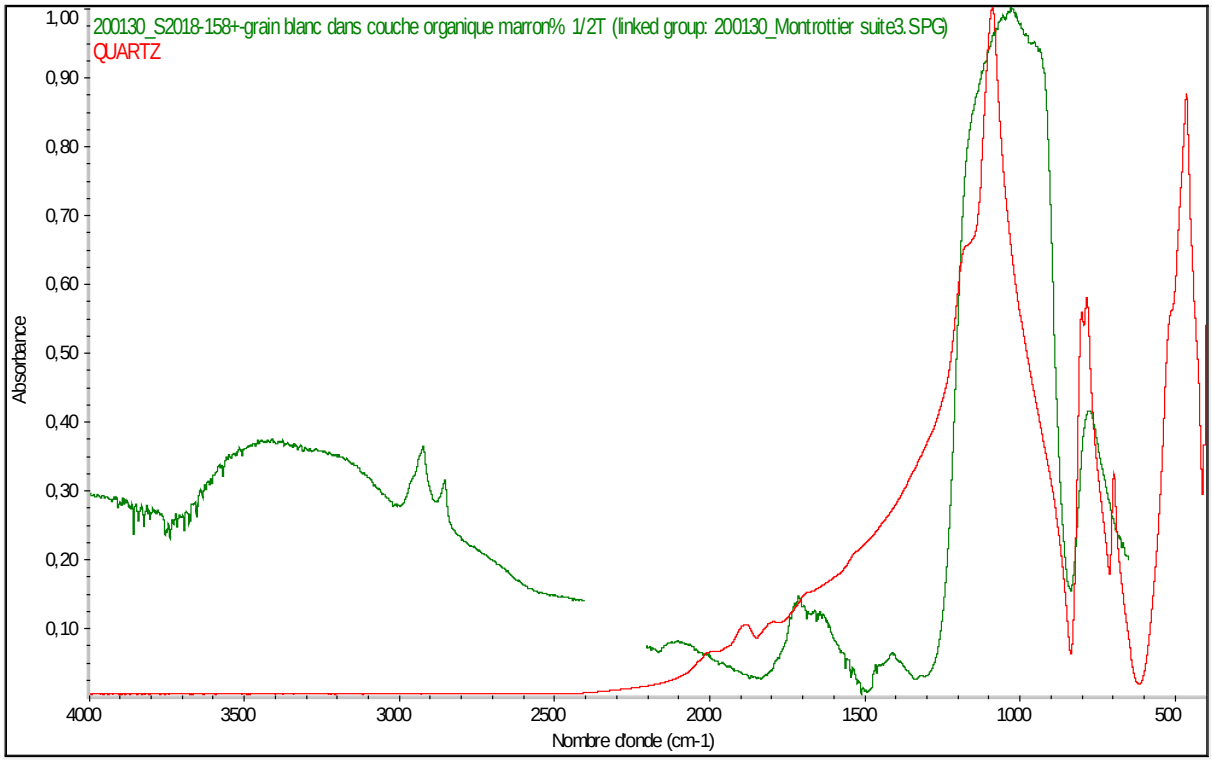
Interprétation



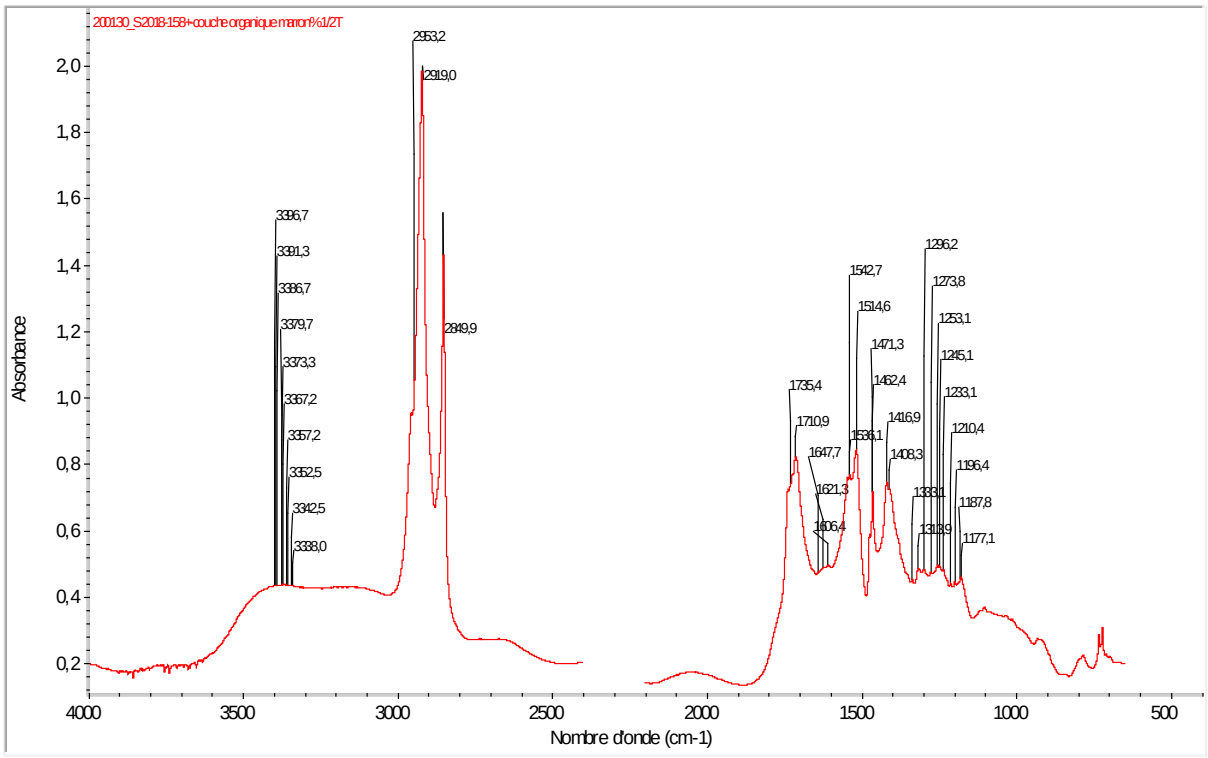
Spectre n°31



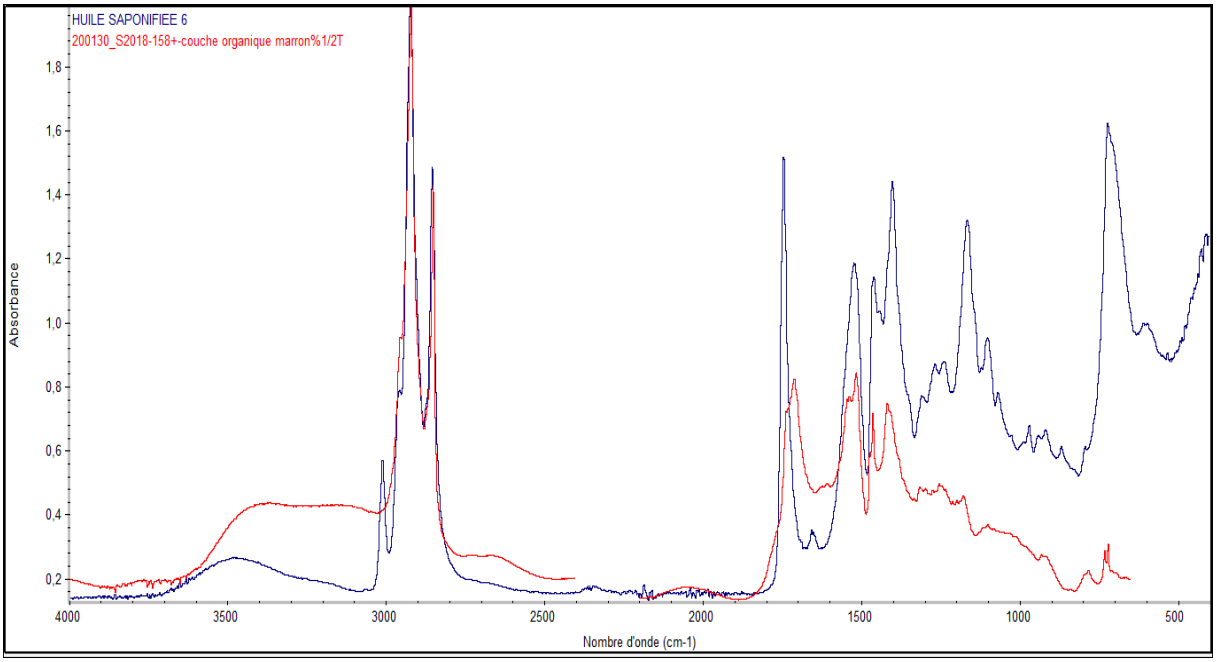
Interprétation



Spectre n°32

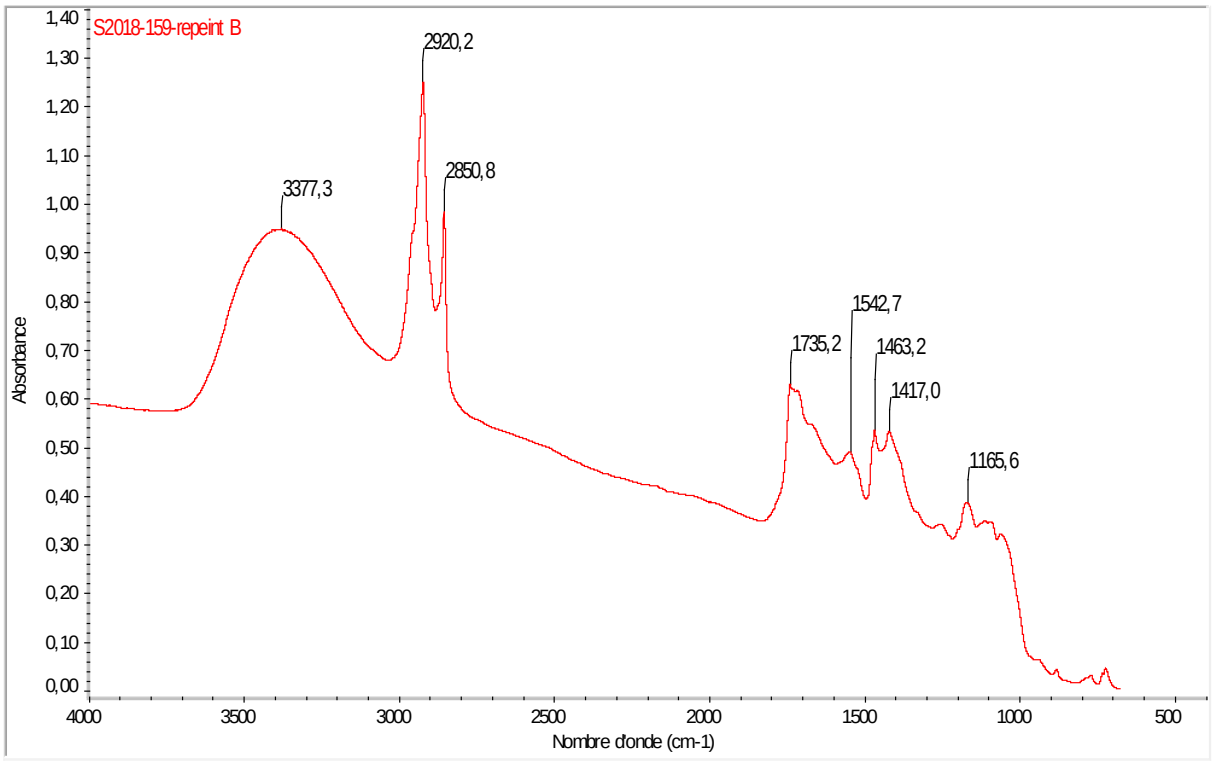


Interprétation

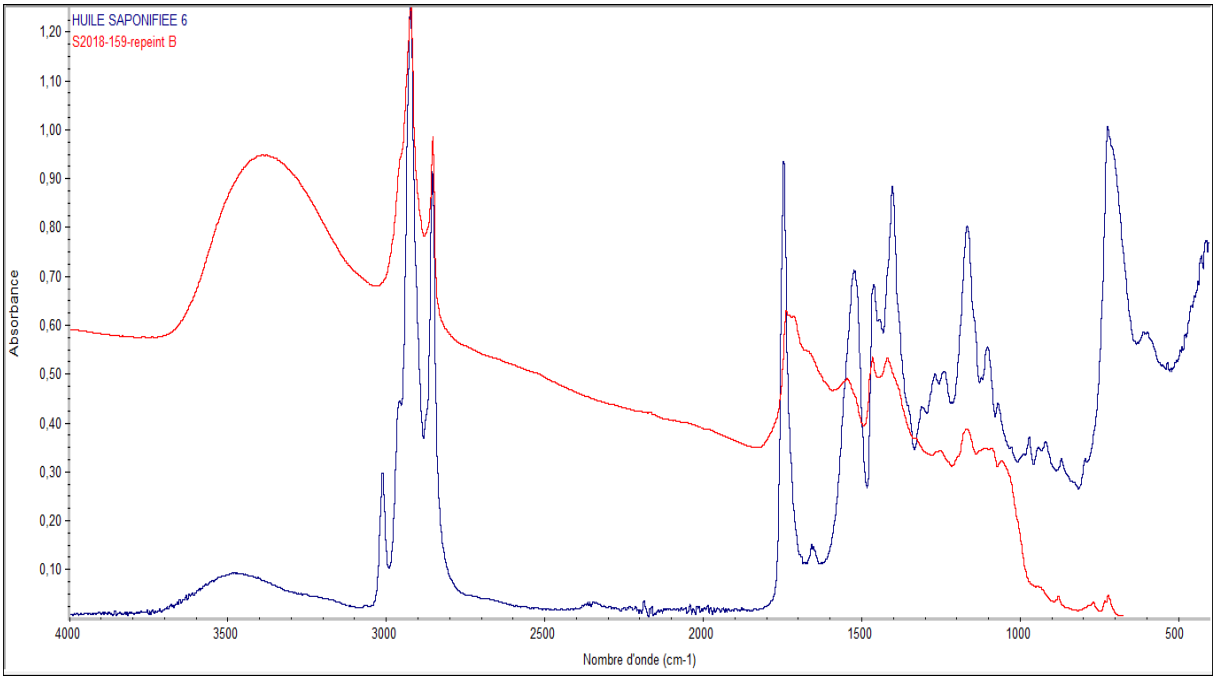


159+

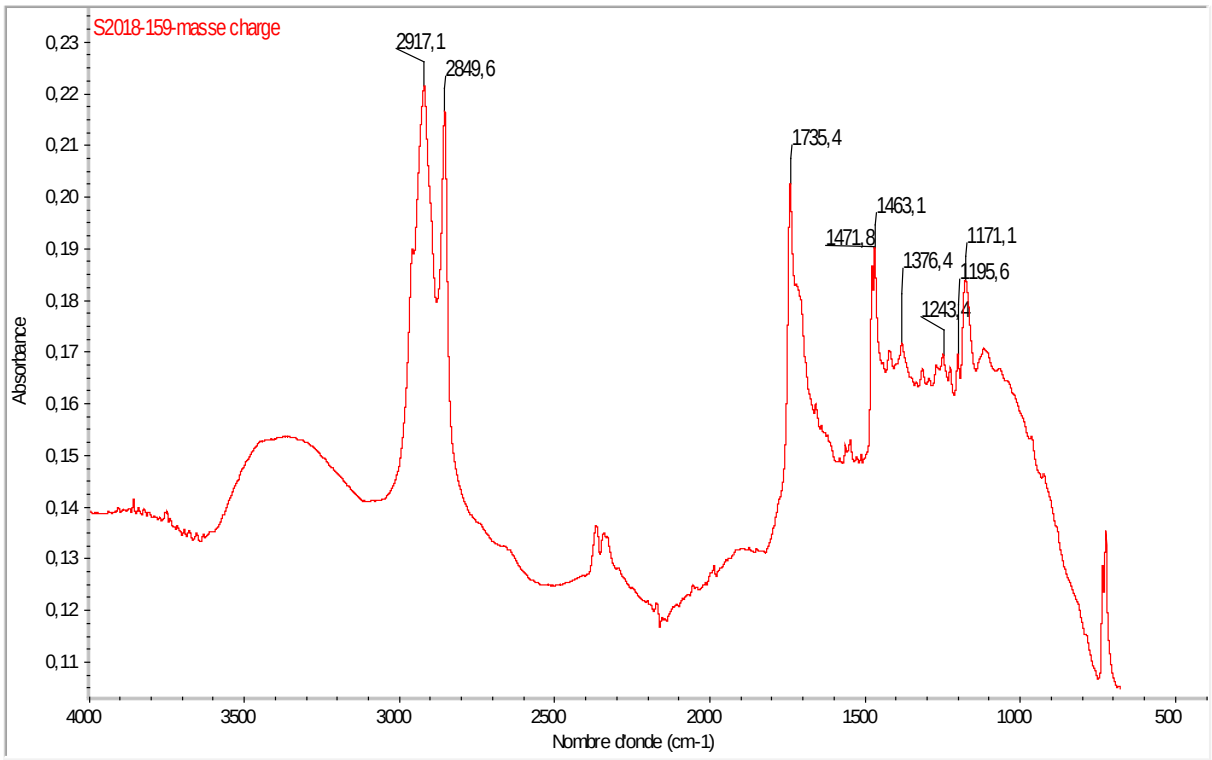
Spectre n°33



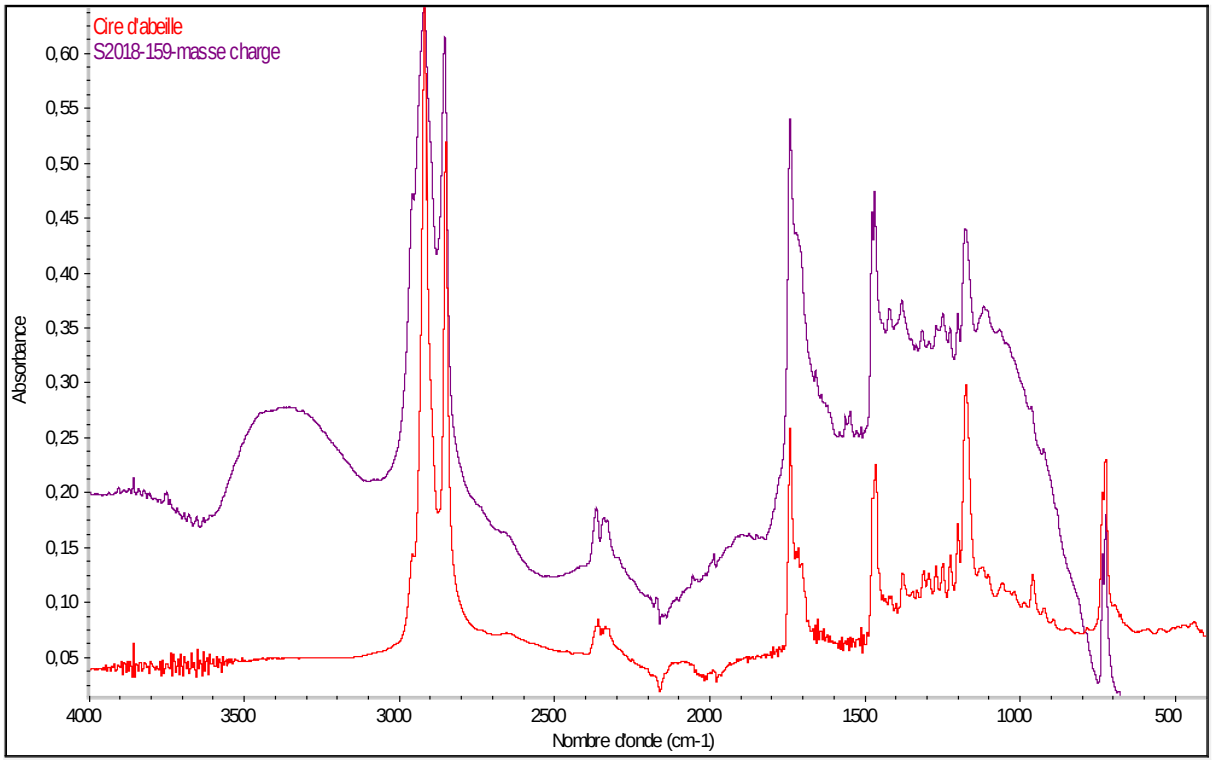
Interprétation



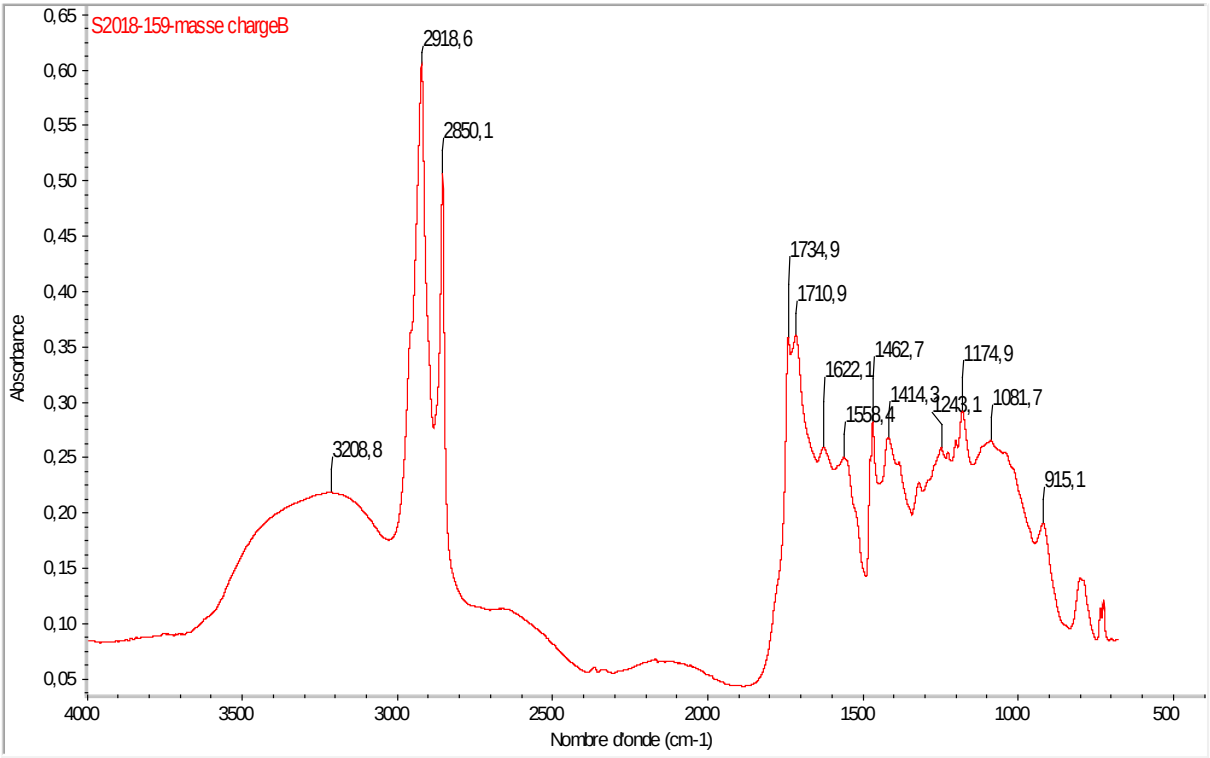
Spectre n°34



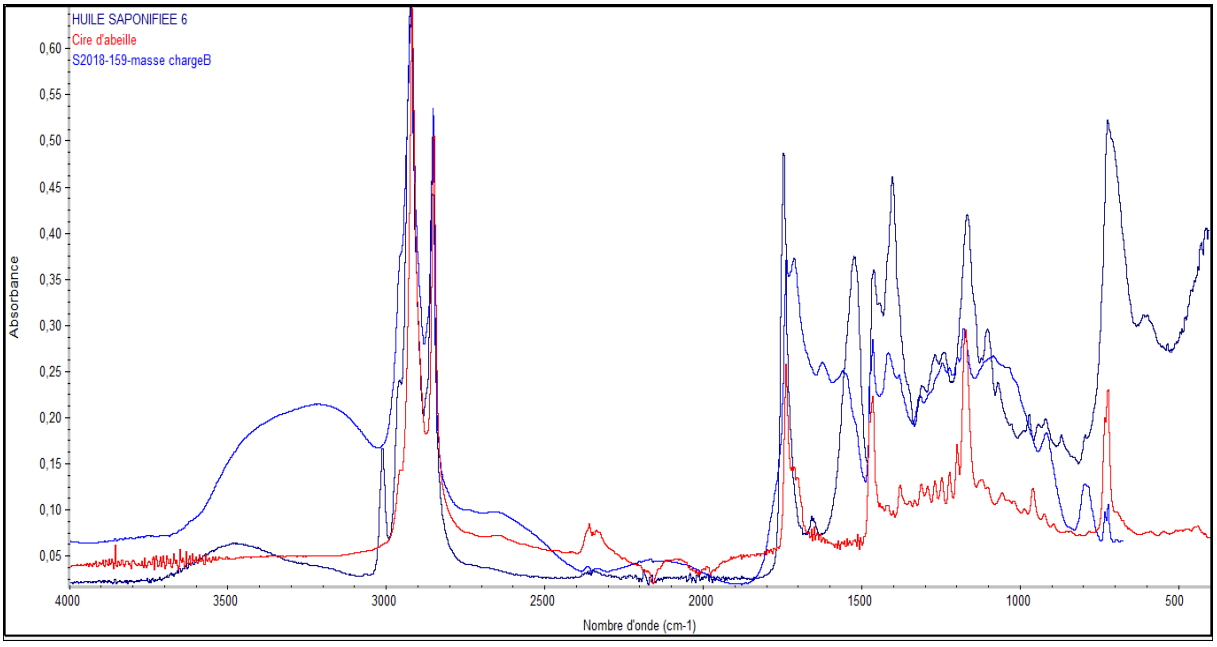
Interprétation



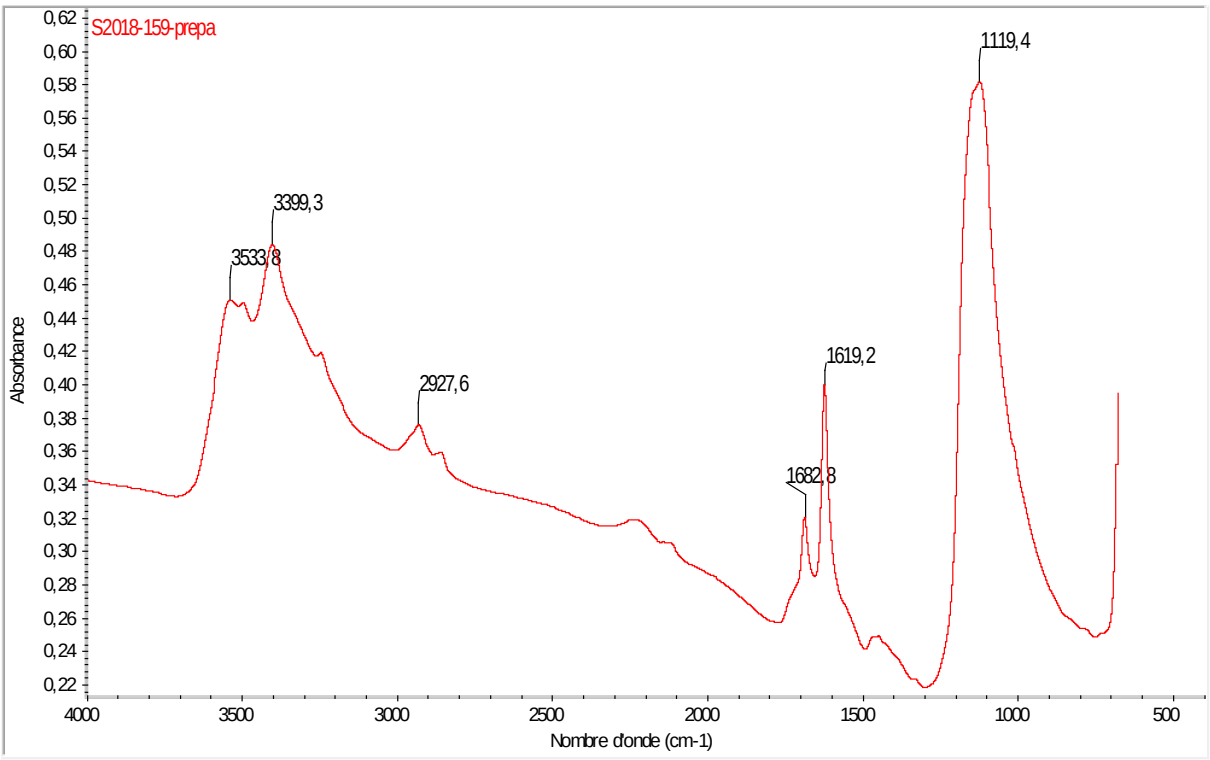
Spectre n°35



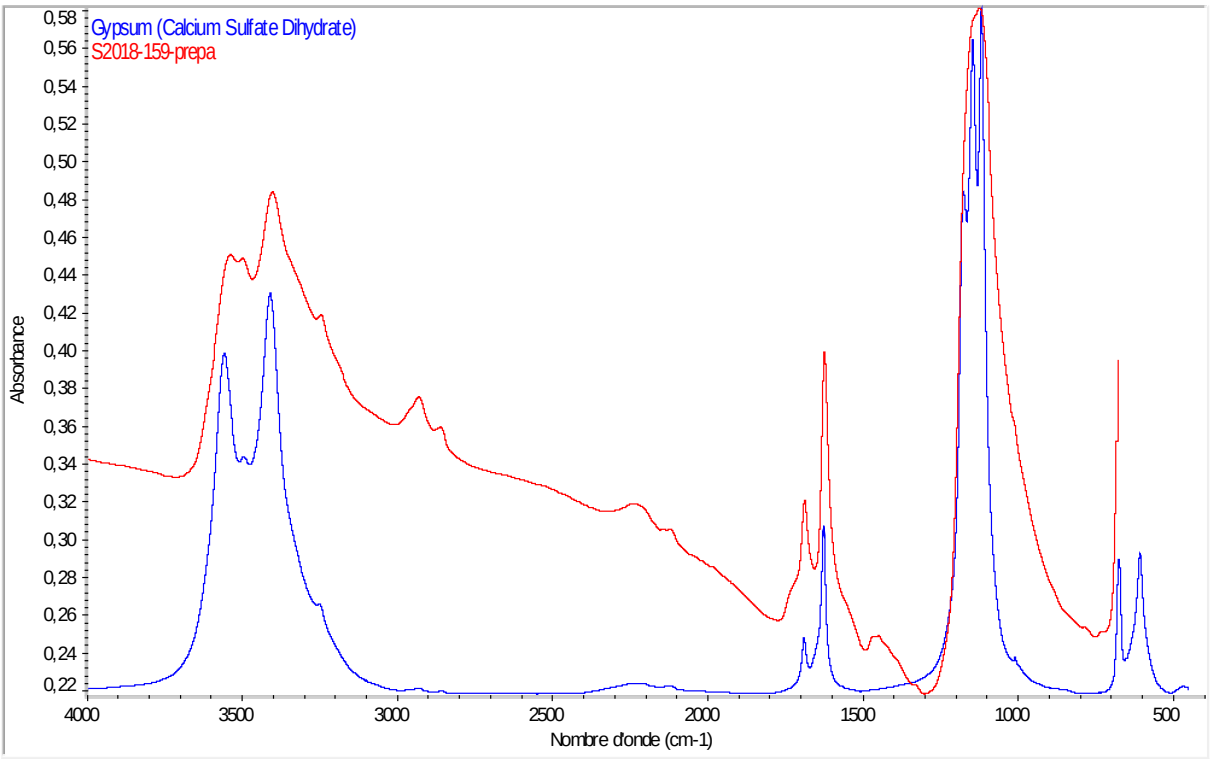
Interprétation



Spectre n°36

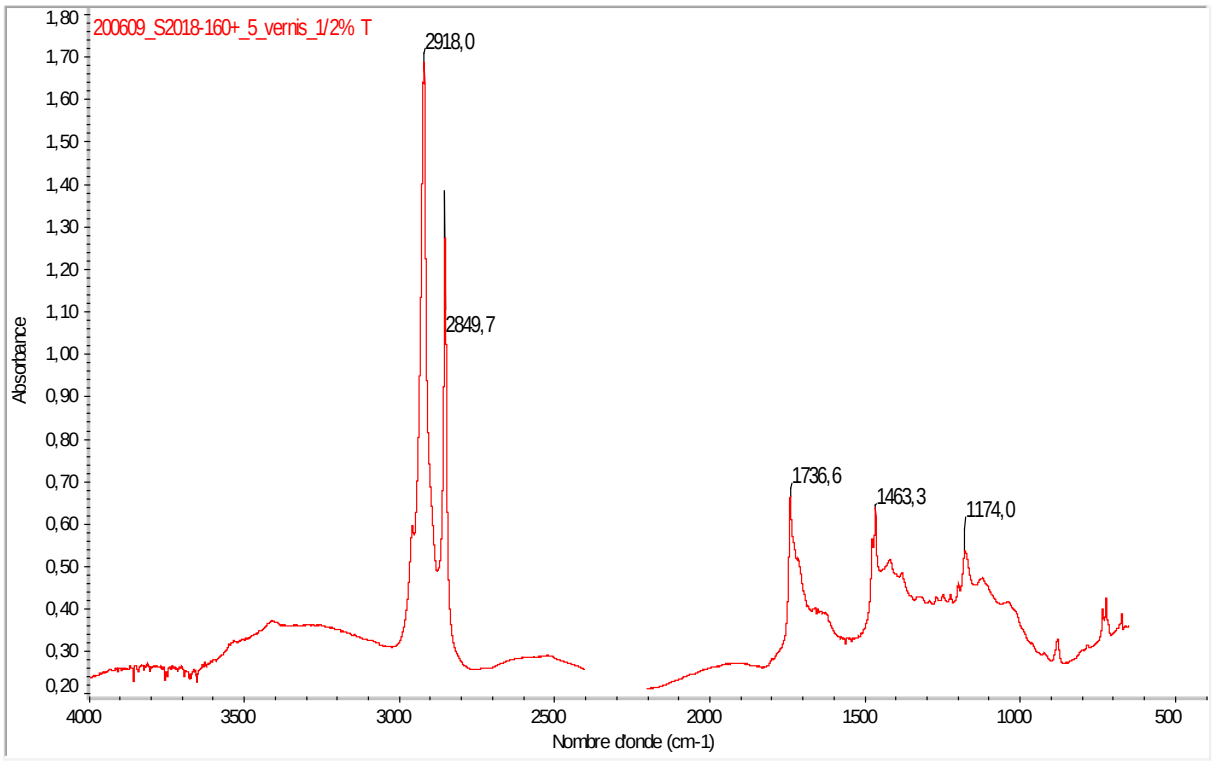


Interprétation

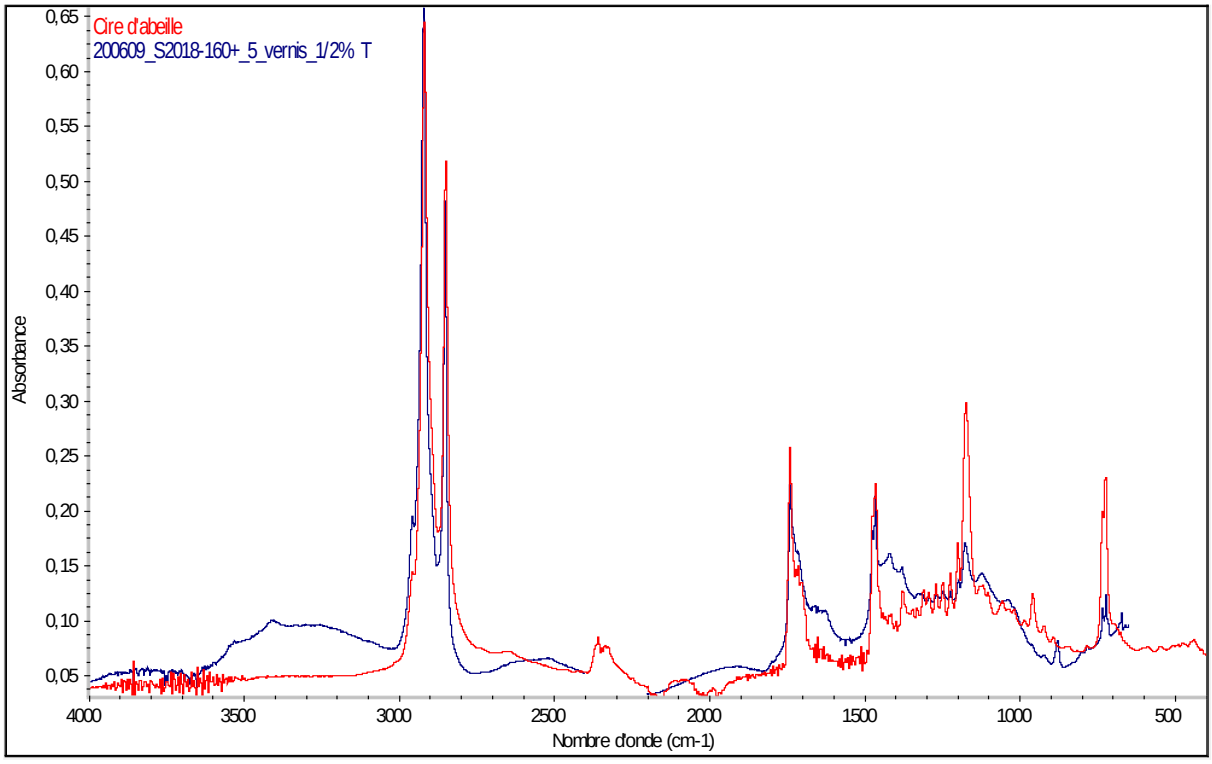


160+

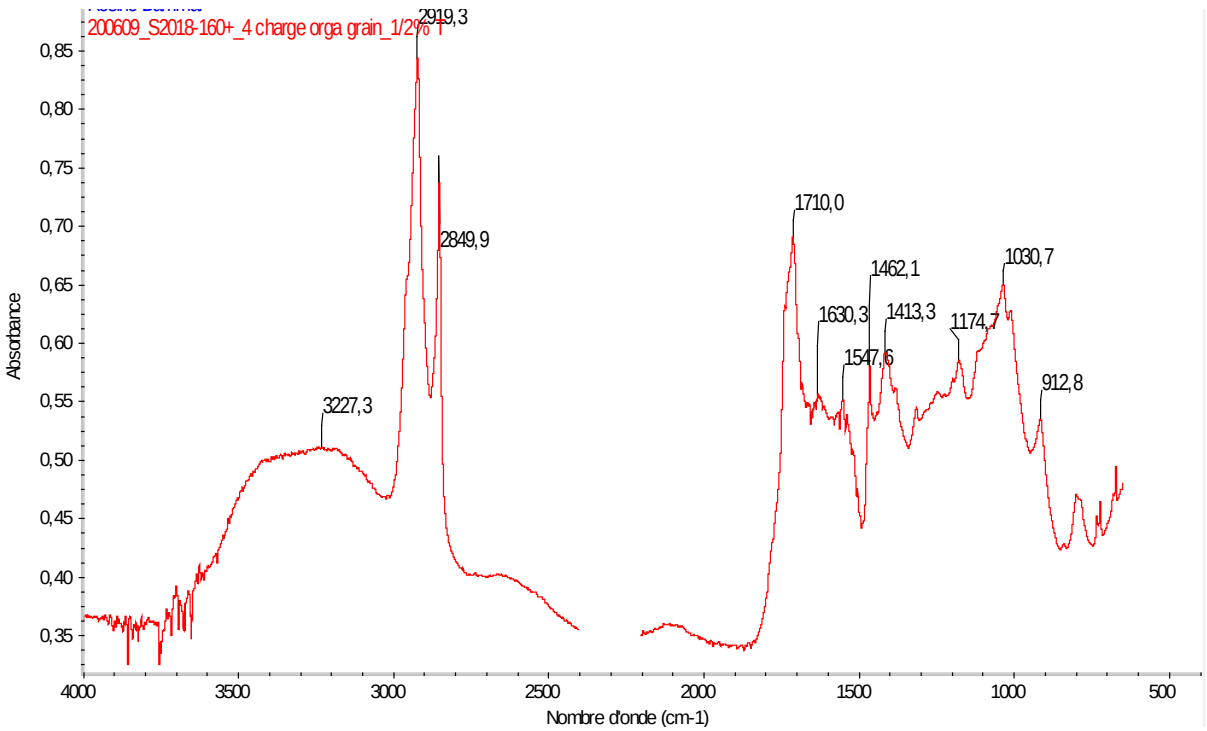
Spectre n°37



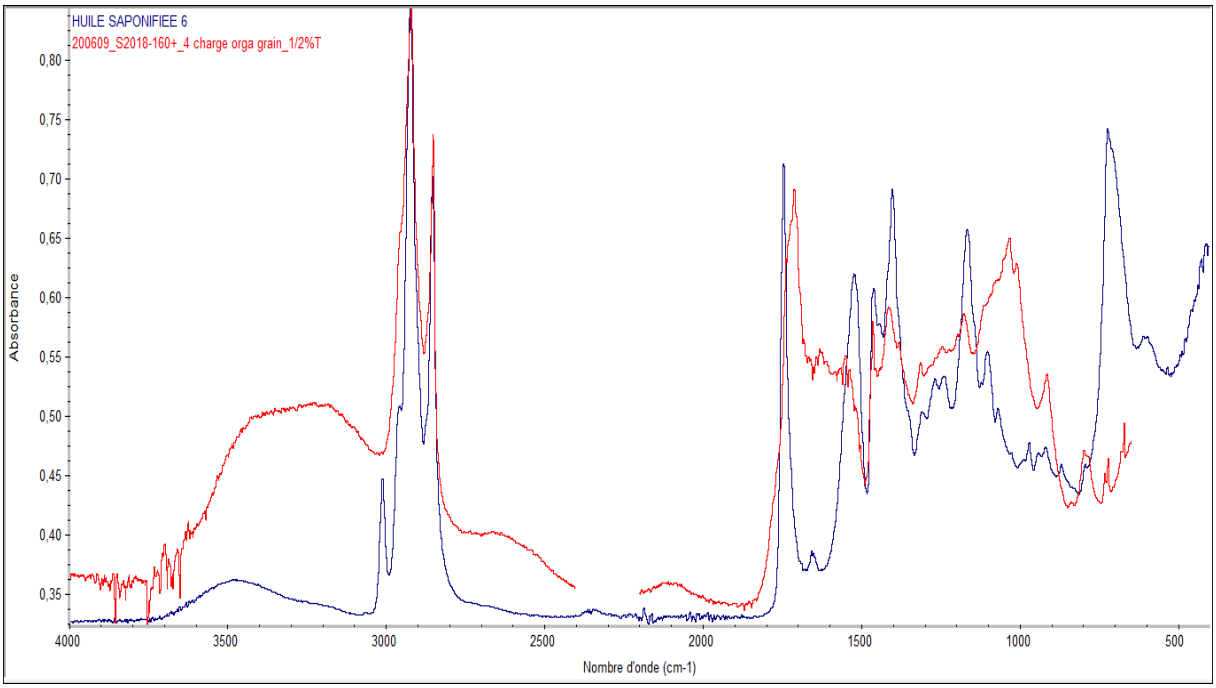
Interprétation



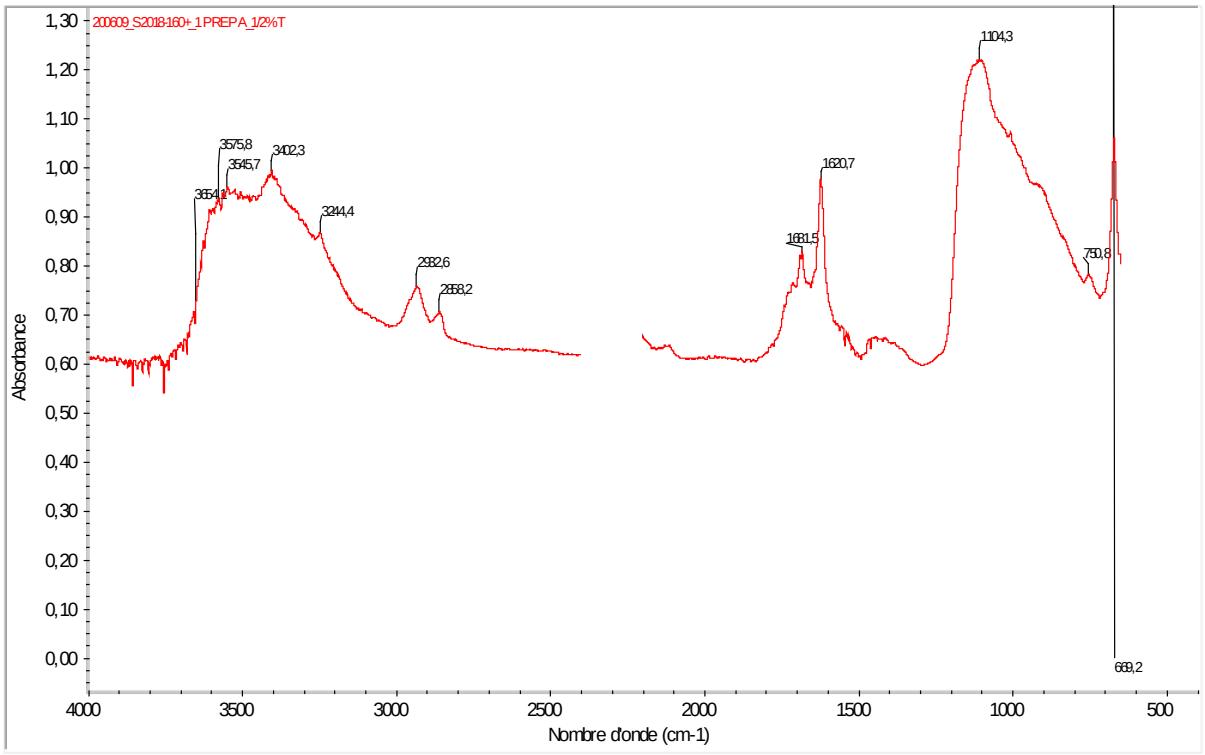
Spectre n°38



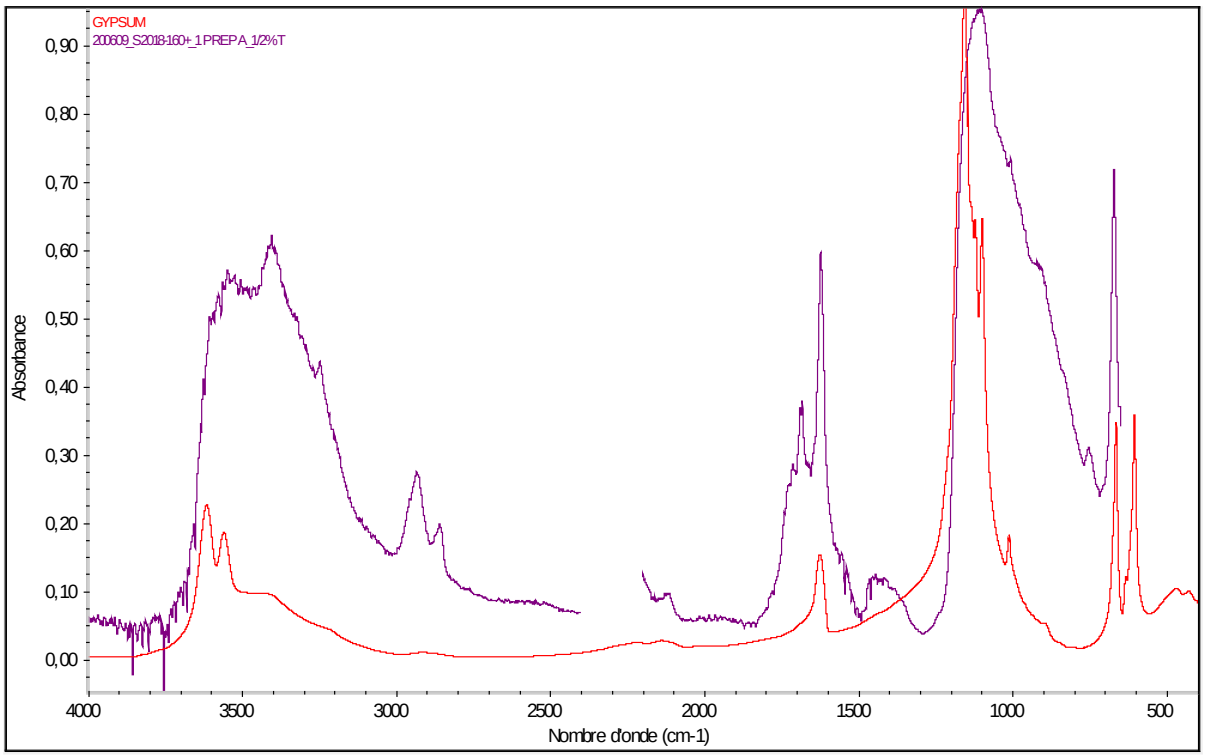
Interprétation



Spectre n°39

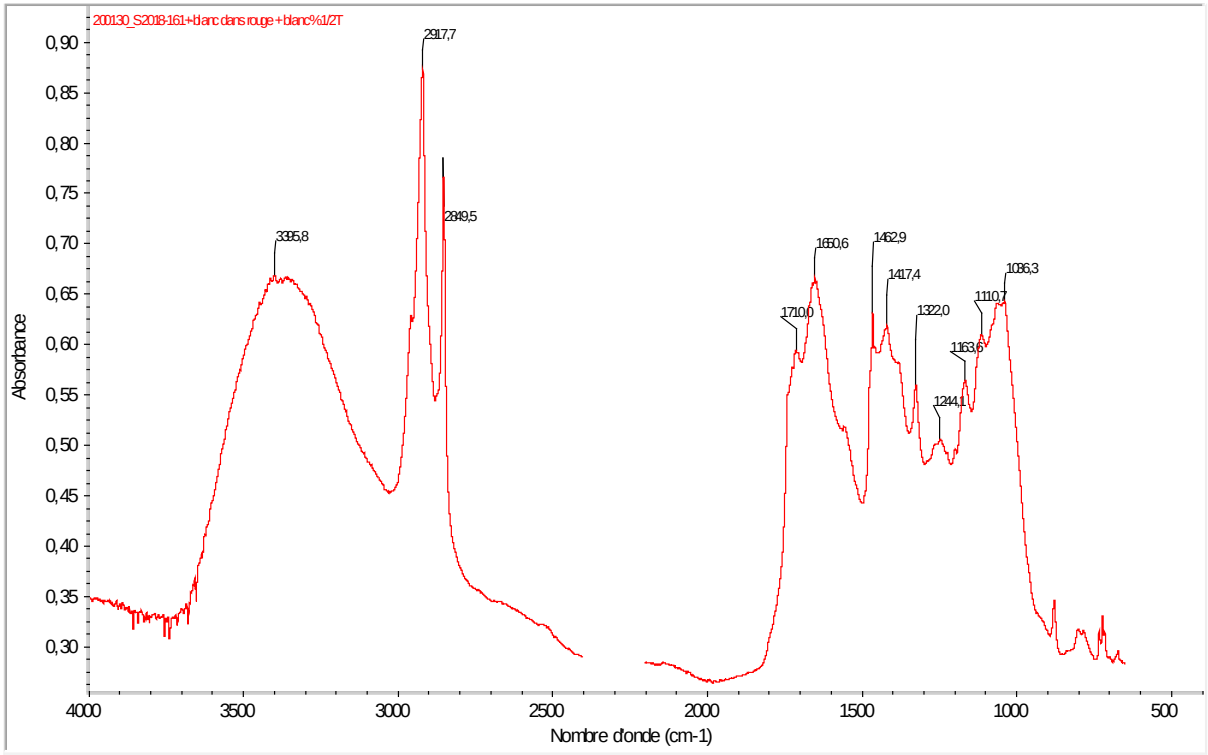


Interprétation

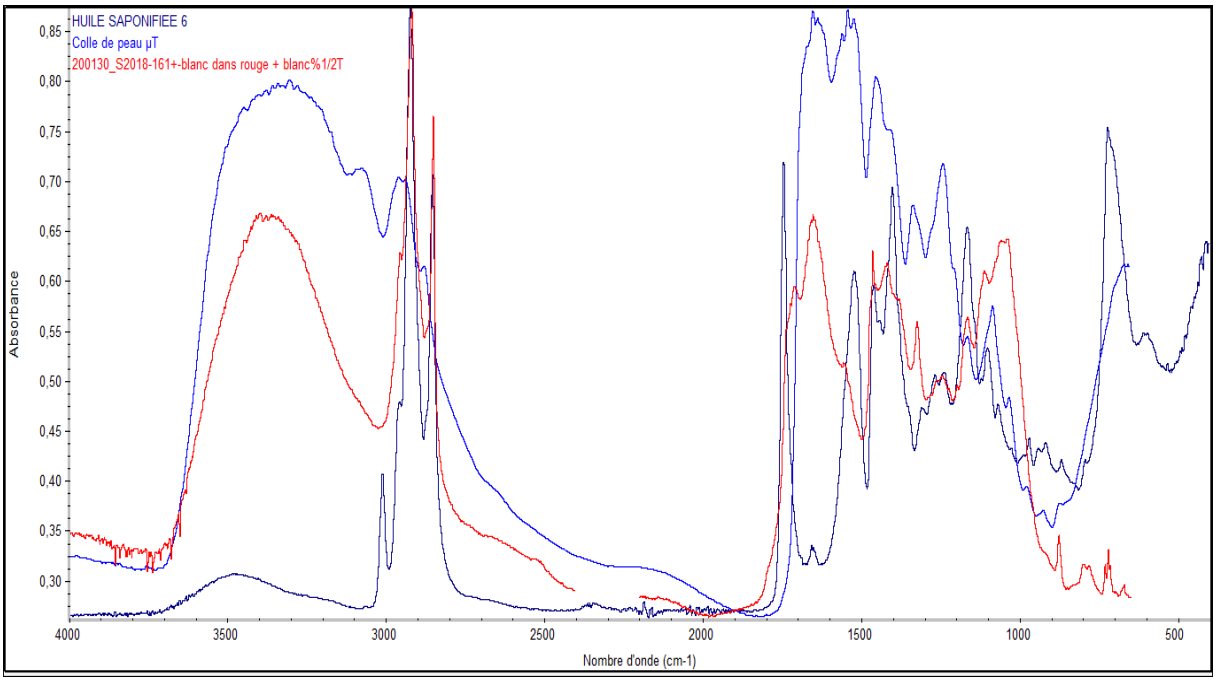


161+

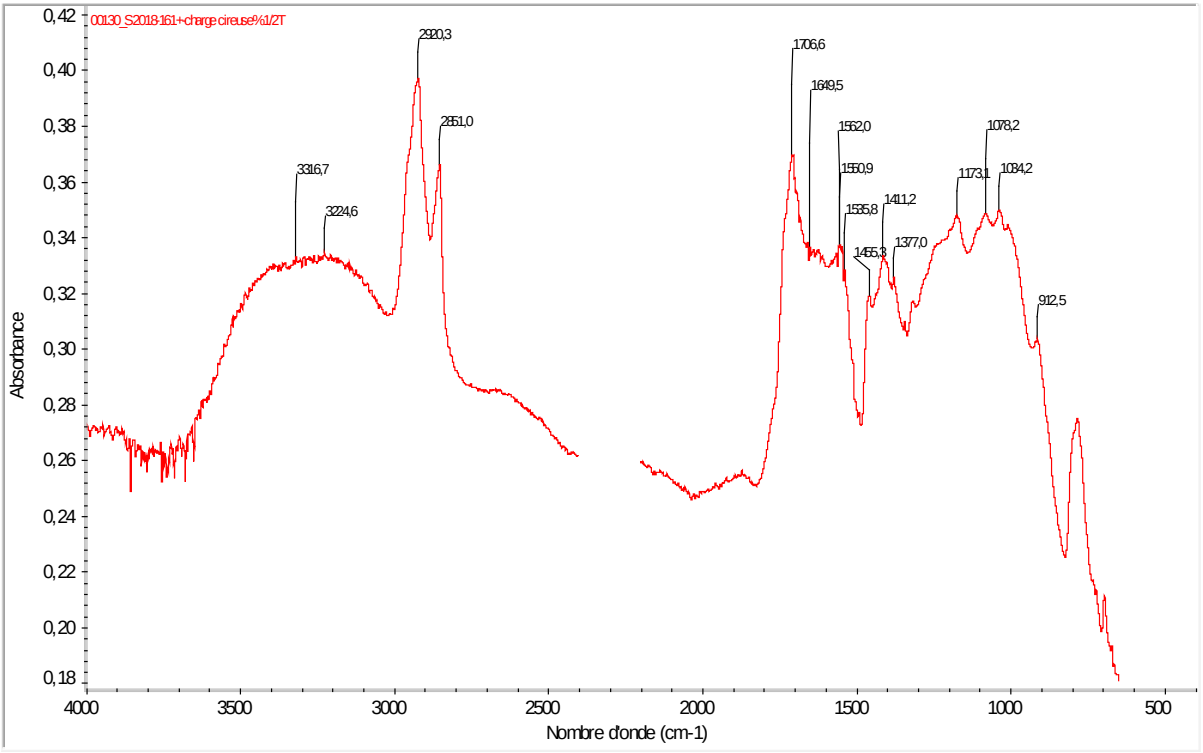
Spectre n°40



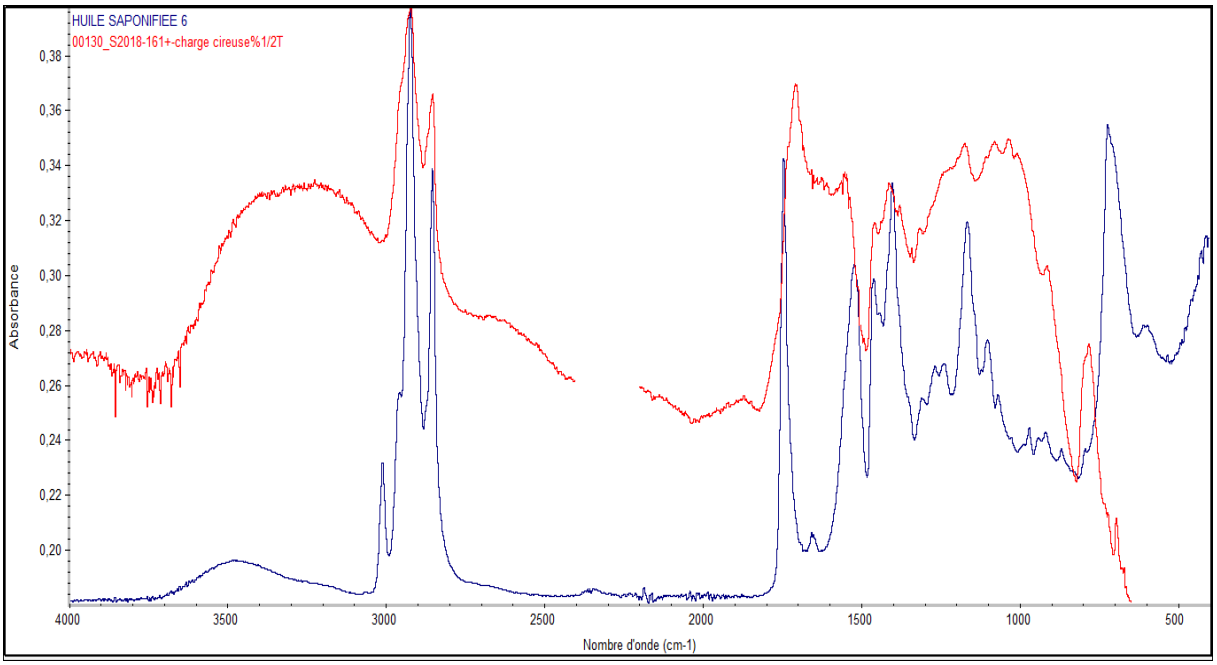
Interprétation



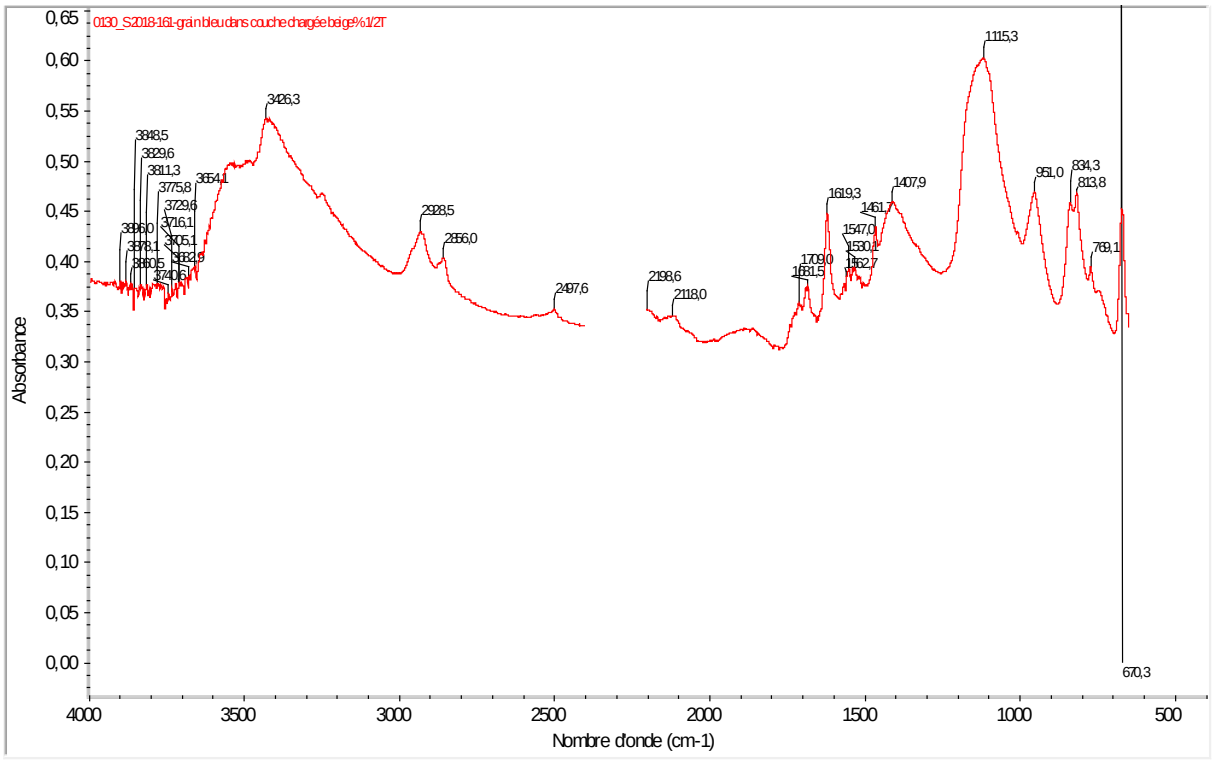
Spectre n°41

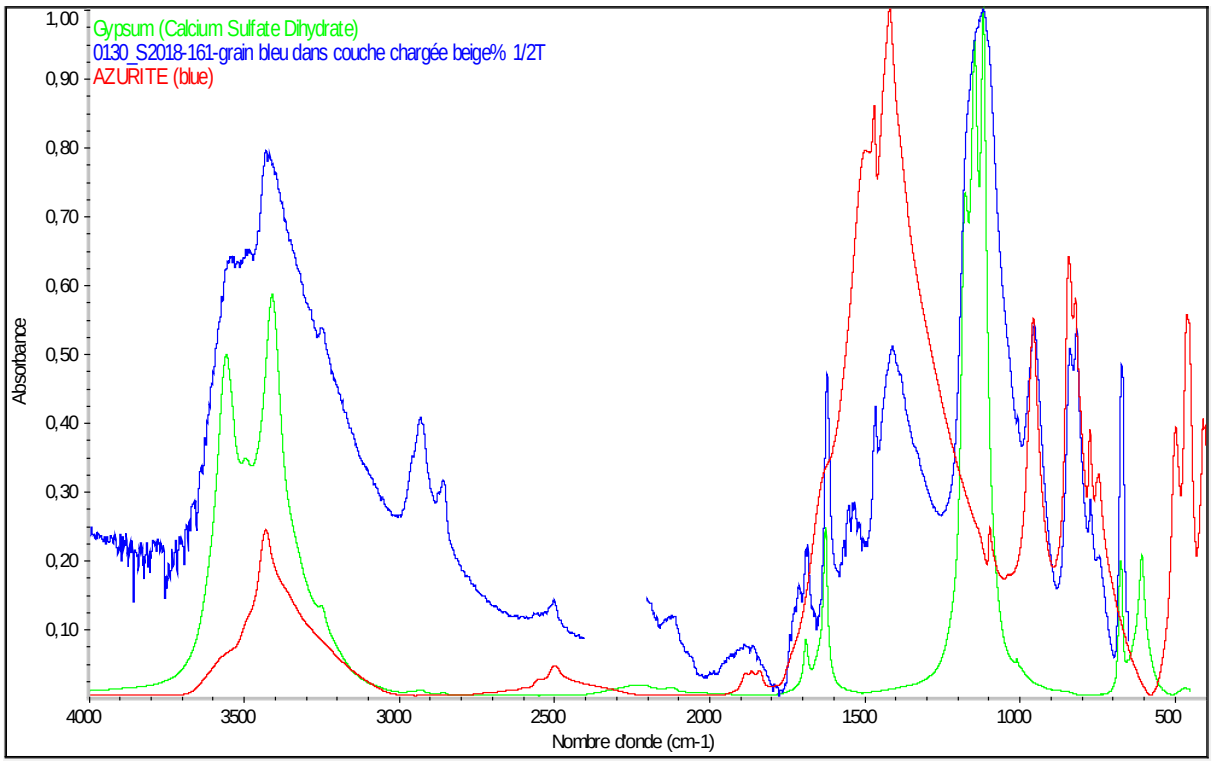


Interprétation

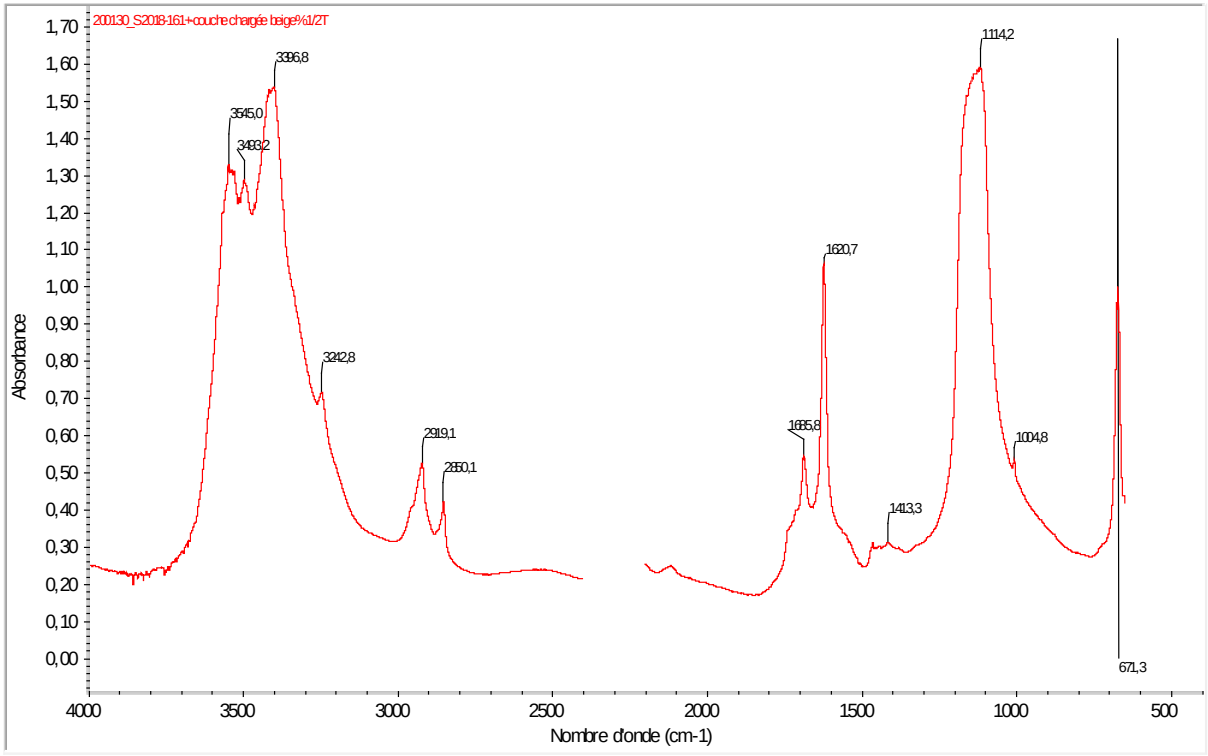


Spectre n°42

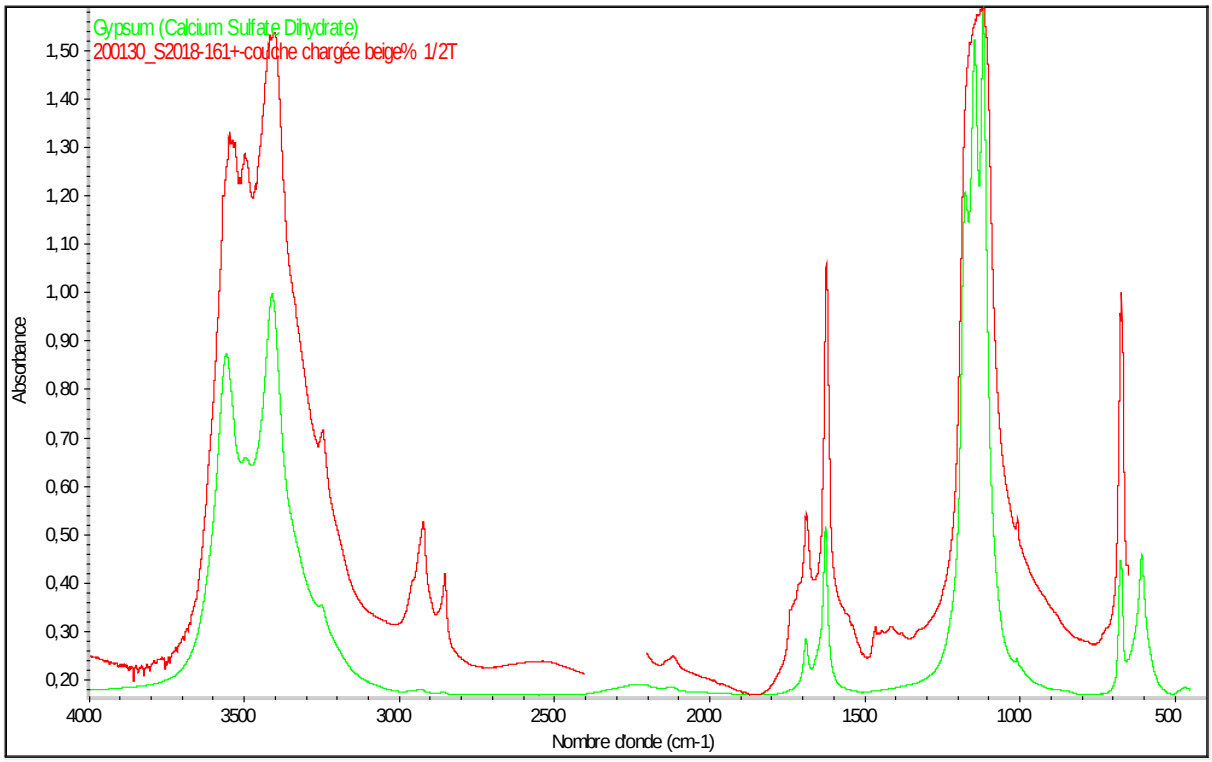

0130_S2018-161-grain bleu dans couche chargée beige% 1/2T
Absorbance
Nombre d'onde (cm-1)
3426,3
2928,5
2856,0
2497,6
2198,6
2118,0
1619,3
1461,7
1407,9
1115,3
951,0
834,3
813,8
769,1
670,3


Gypsum (Calcium Sulfate Dihydrate)
0130_S2018-161-grain bleu dans couche chargée beige% 1/2T
AZURITE (blue)
Absorbance
Nombre d'onde (cm-1)

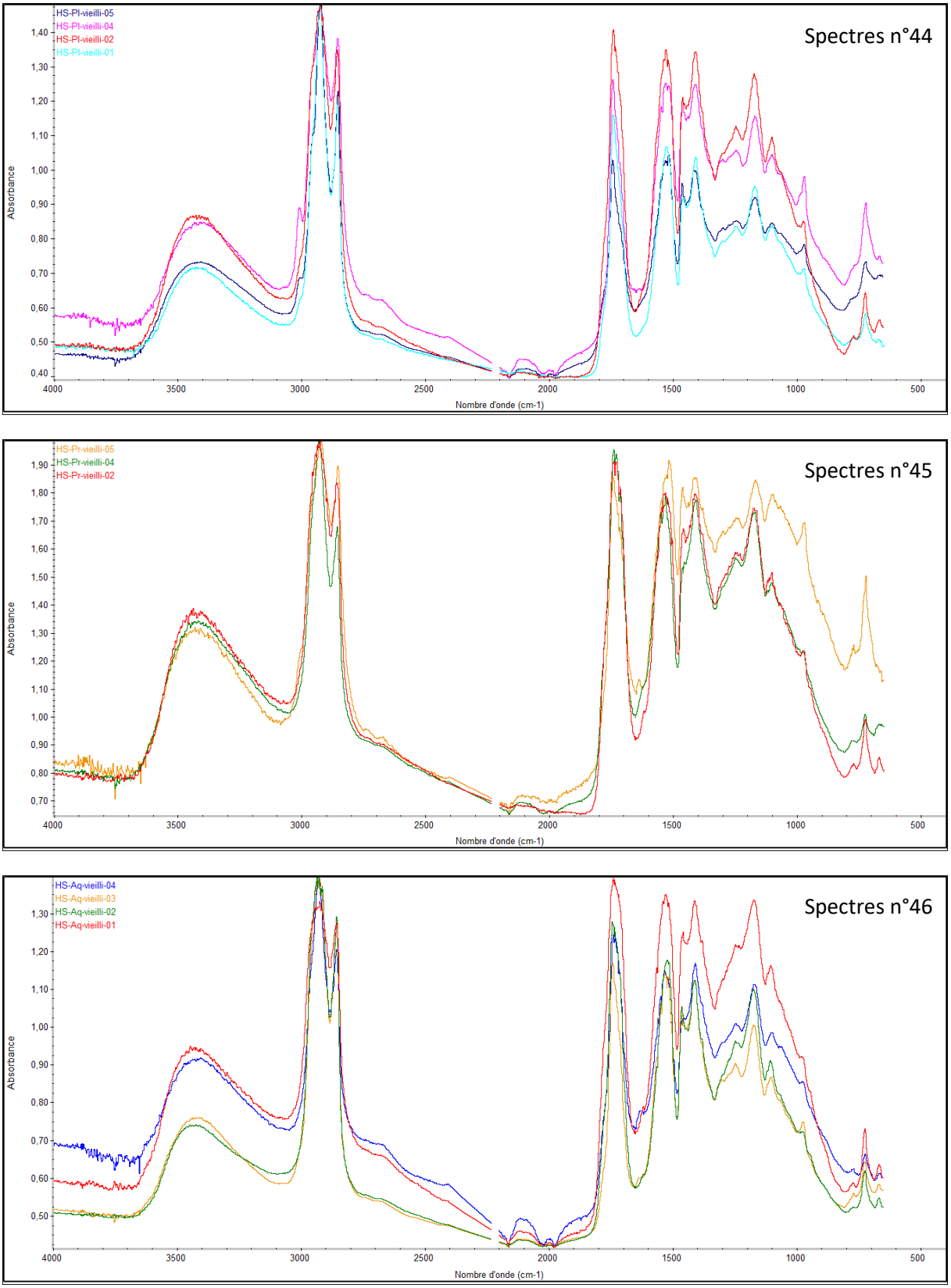
Spectre n°43



Interprétation

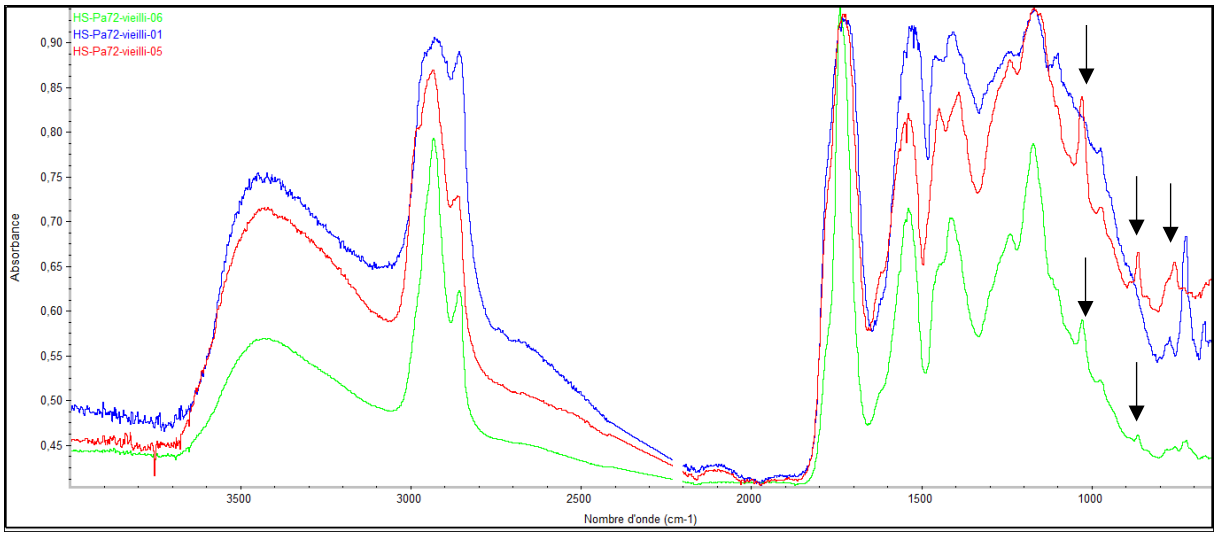


Répliques vieillies

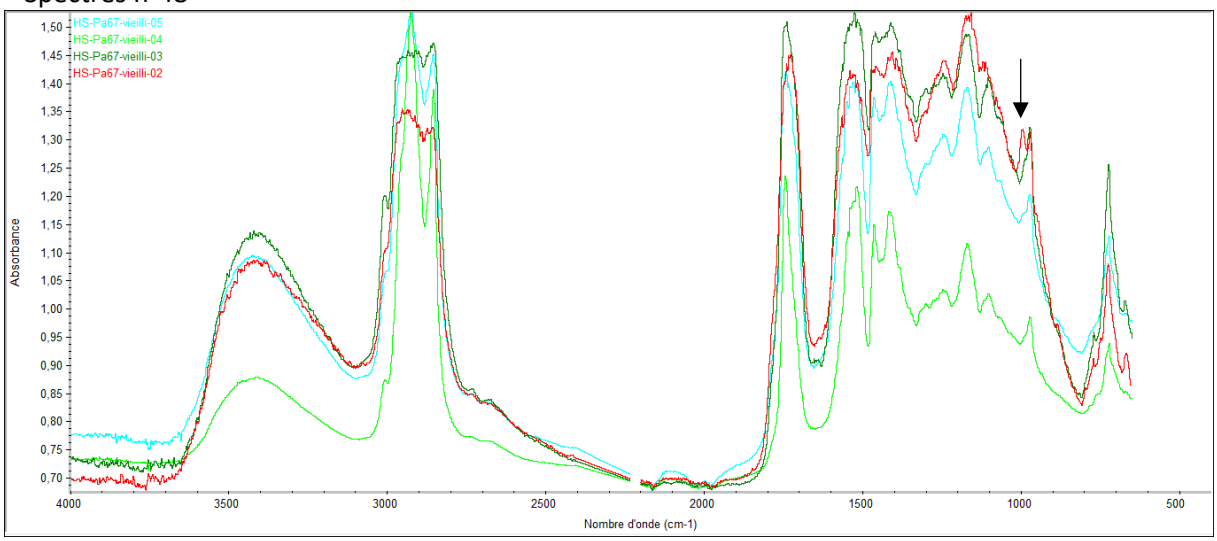


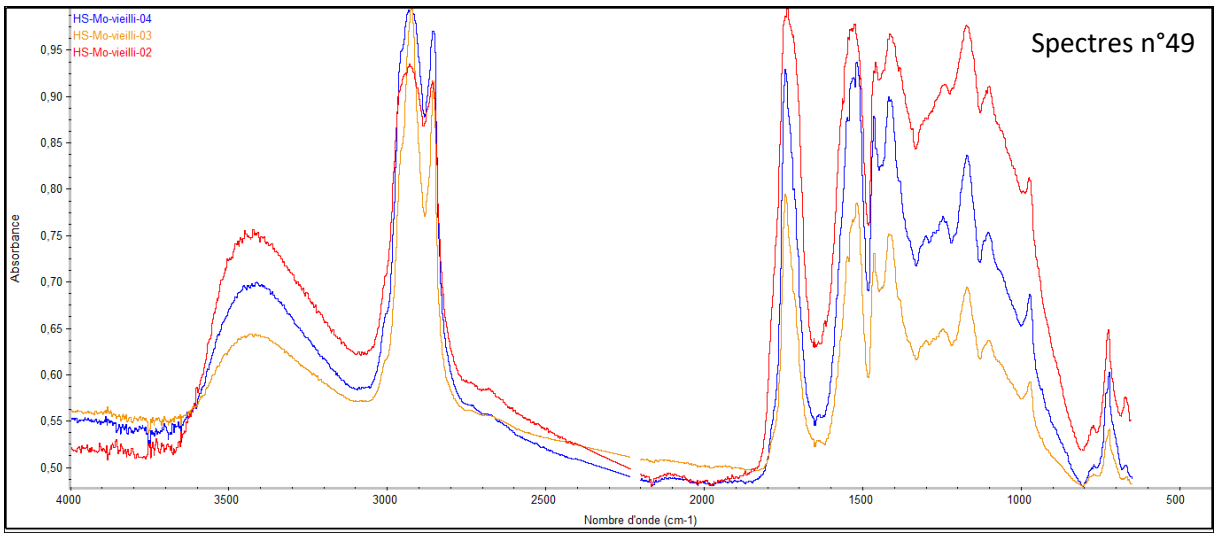
Spectre n°44 n°45 et n°46. Spectres IRTF des différents points de mesures sur HS-Pl (Plextol® E330S, haut), HS- Pr (Primal® B500, milieu), HS-Aq (Aquazol® 200, bas). *Crédits : A. Pinto®.*

Spectres n°47



Spectres n°48



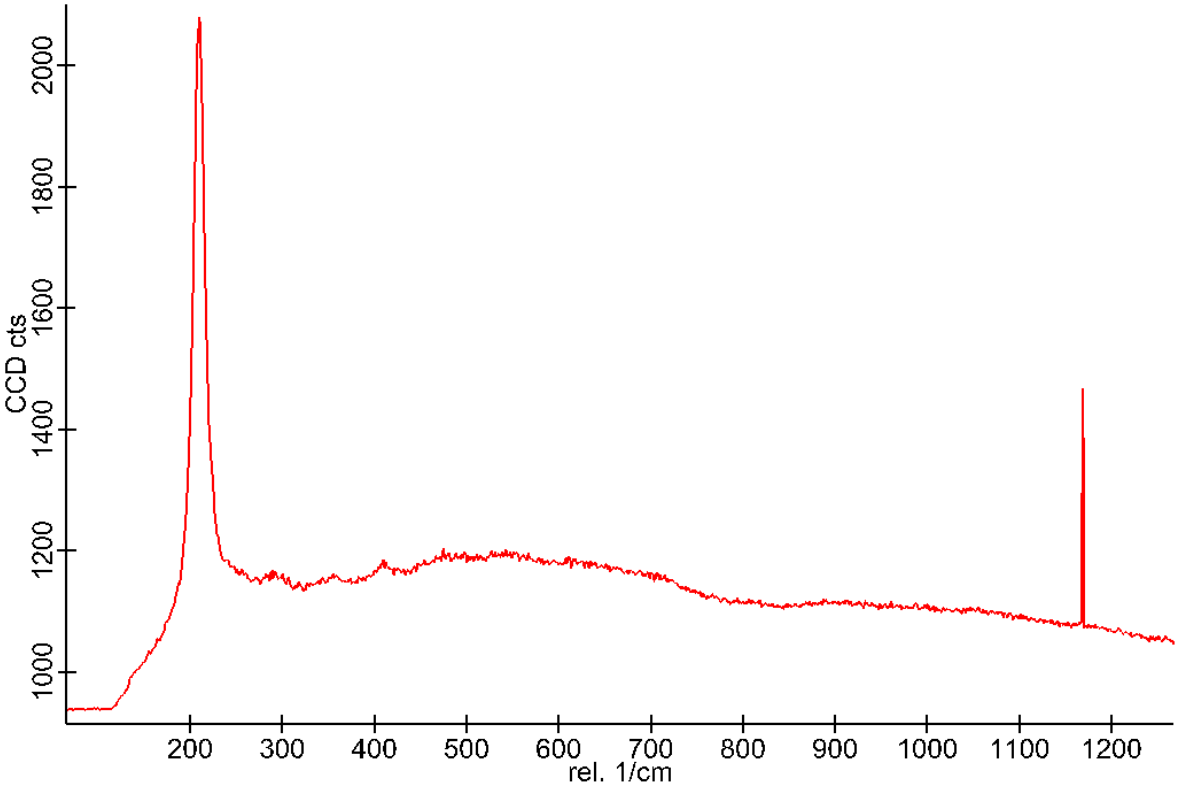


Spectres n°47, n°48 et n°49. Spectres IRTF des différents points de mesures sur HS-Pa72 (Paraloid® B72, haut), HS-Pa67 (Paraloid® B67, milieu), HS-Mo (Mowilith® DMC2, bas). Les flèches indiquent les pics attribués à la signature infrarouge de l'adhésif. *Crédits : A. Pinto®.*

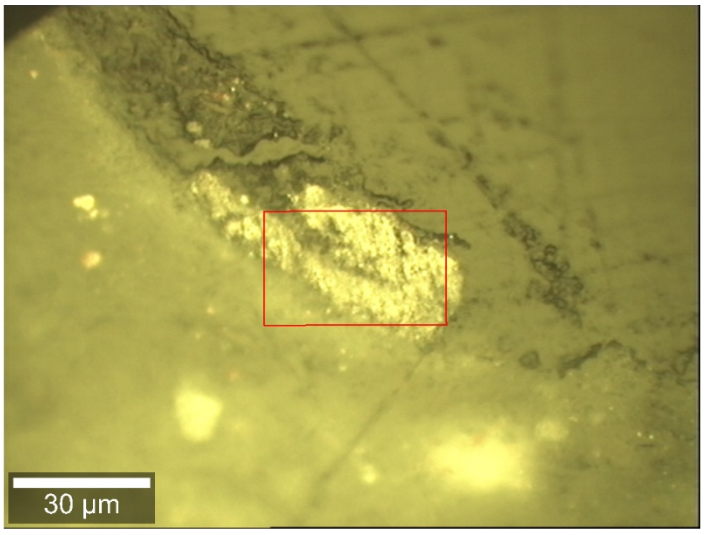
Annexe 2 : spectres Raman

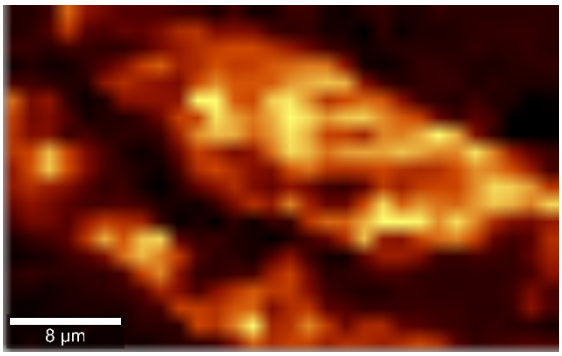
/1+

Spectre n°1, romarchite SnO

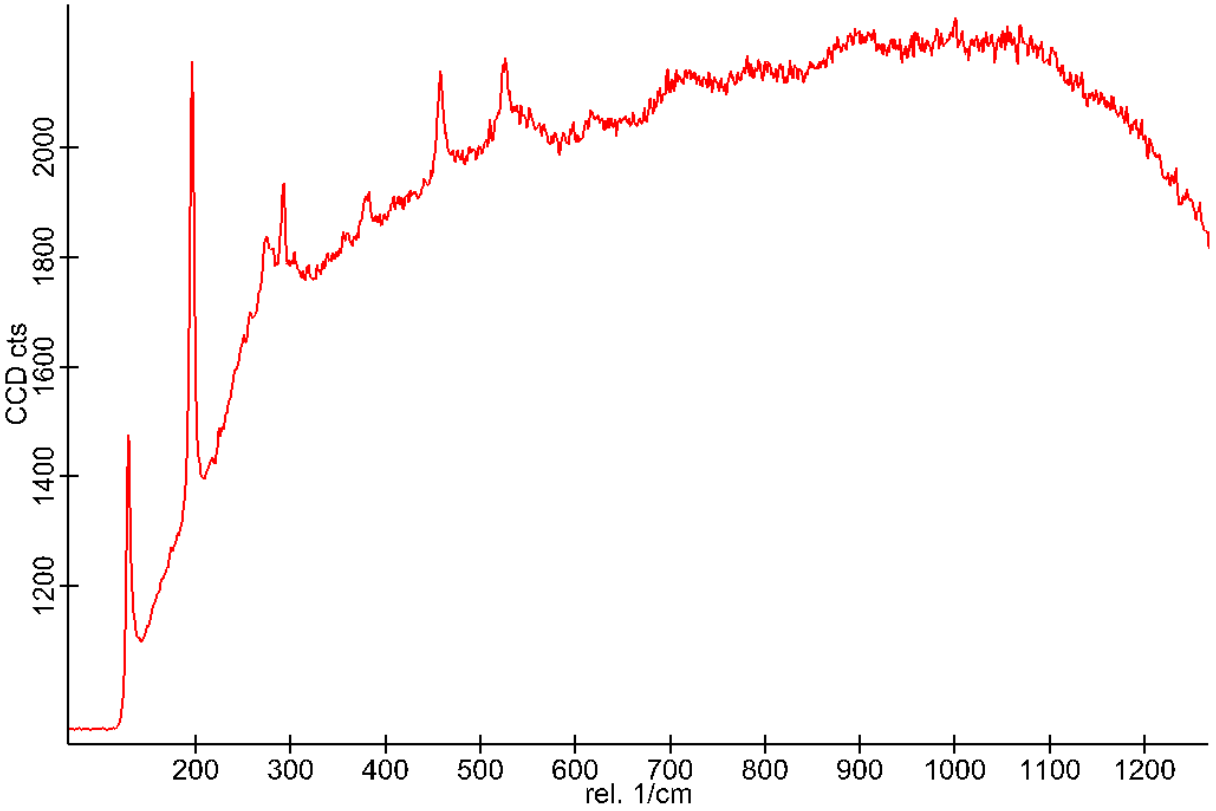


Carto 01, romarchite

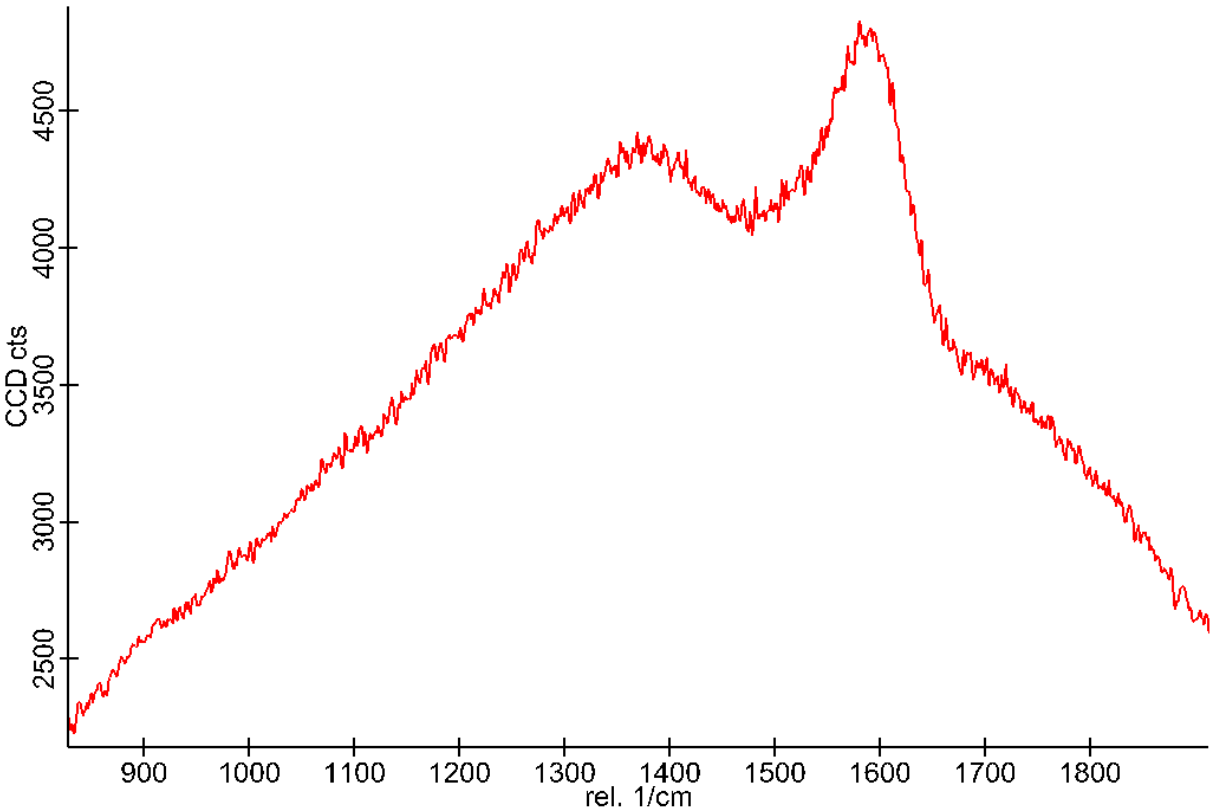




Spectre n°2, jaune de plomb-étain I

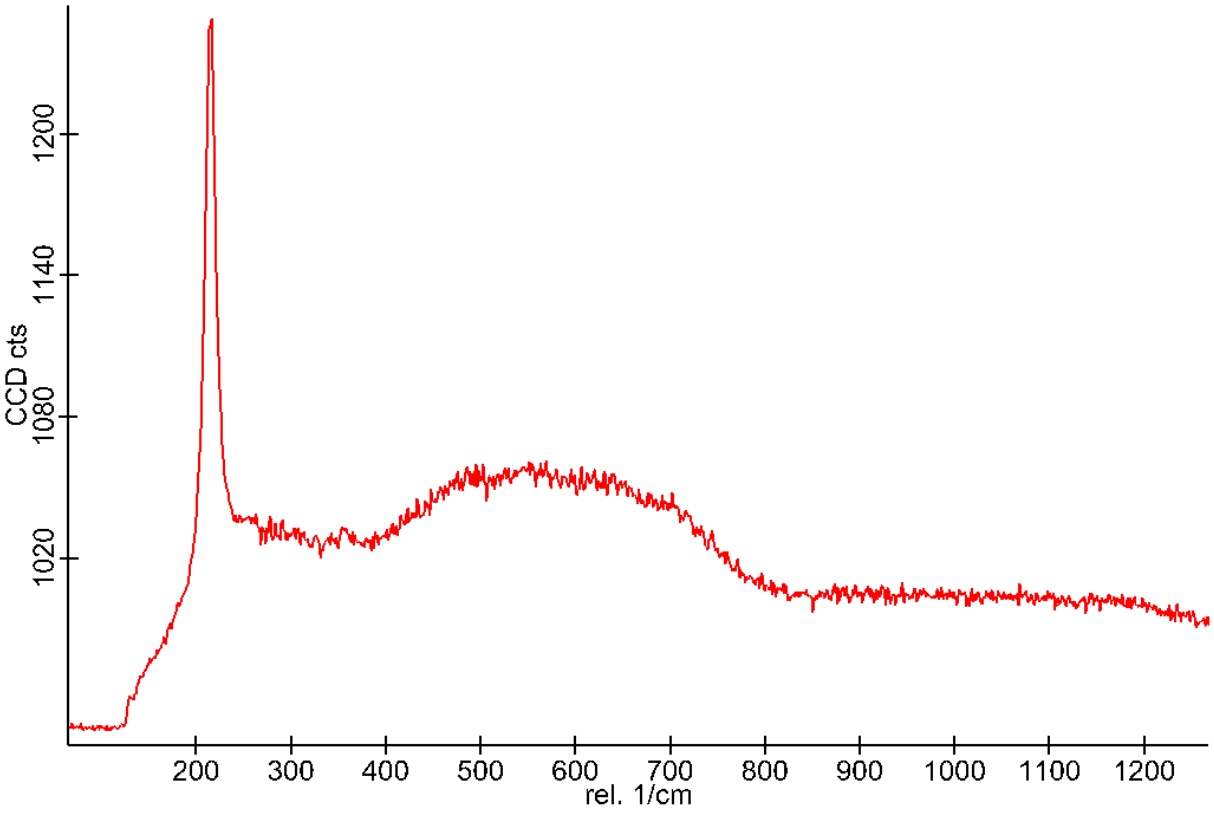


Spectre n°3, carbone

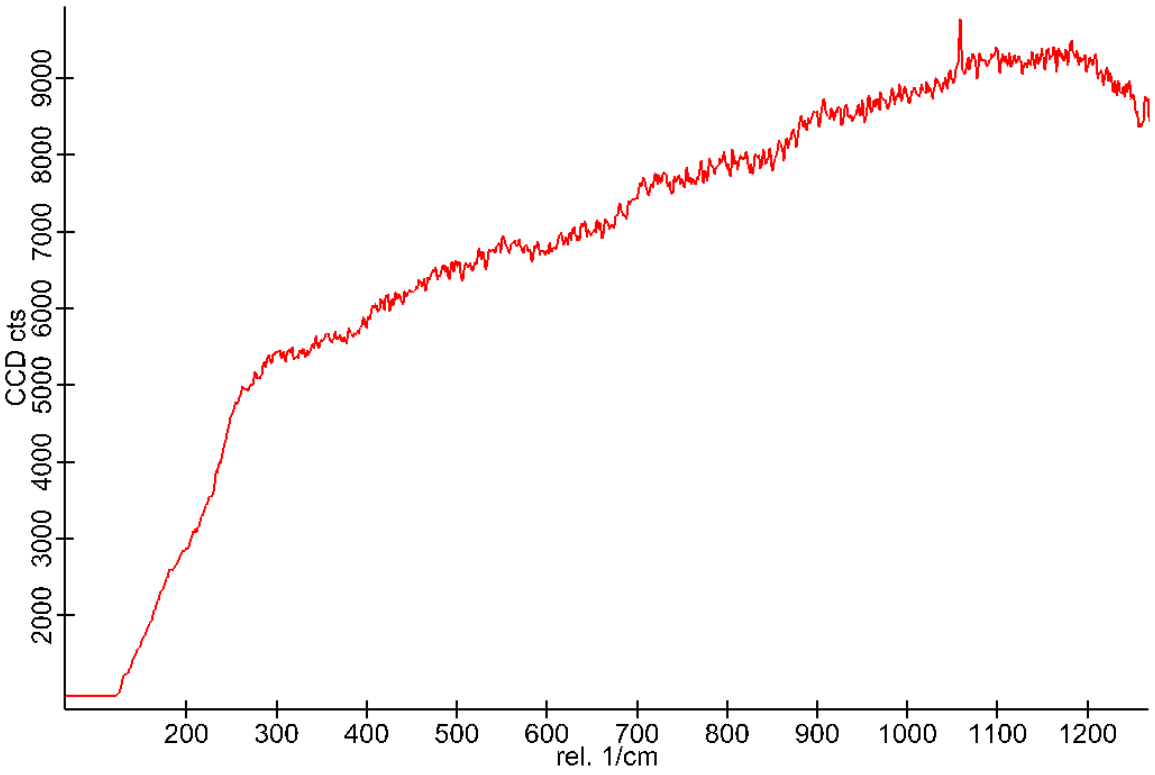


/3+

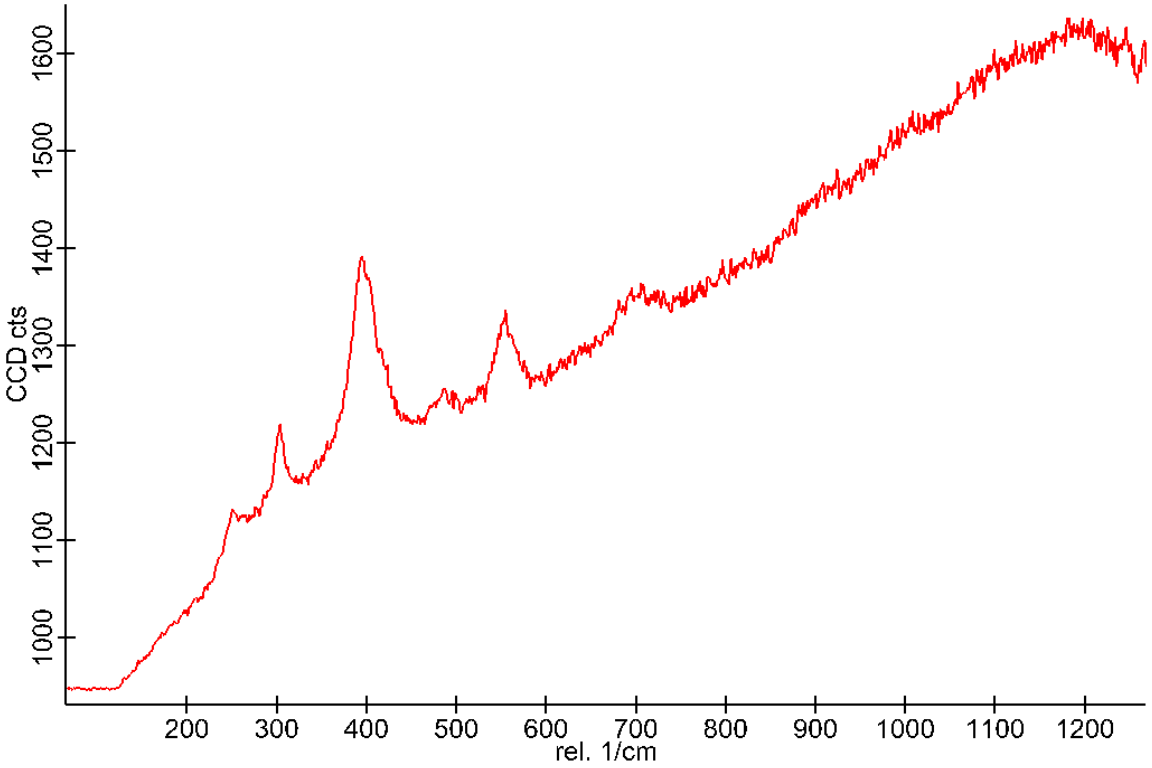
Spectre n°4, romarchite SnO



Spectre n°5, blanc de plomb $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$

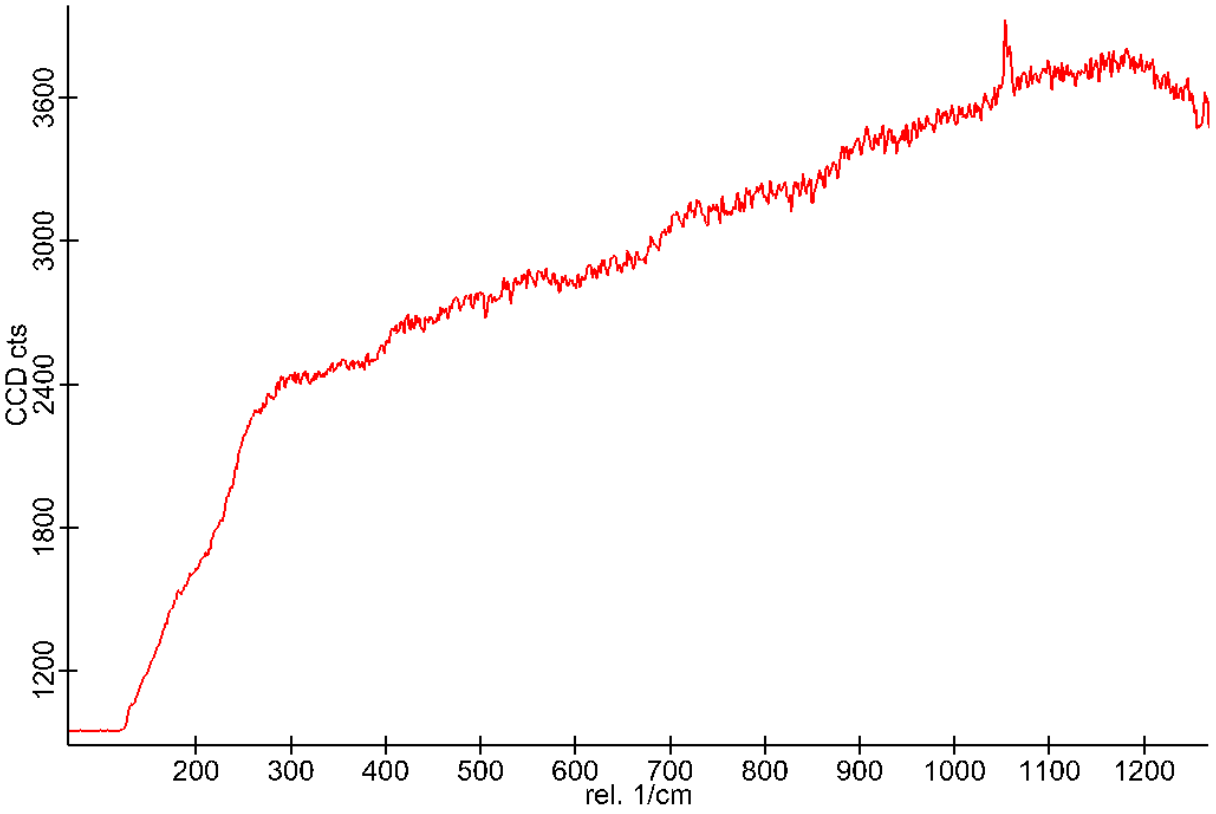


Spectre n°6, goethite (FeO(OH))

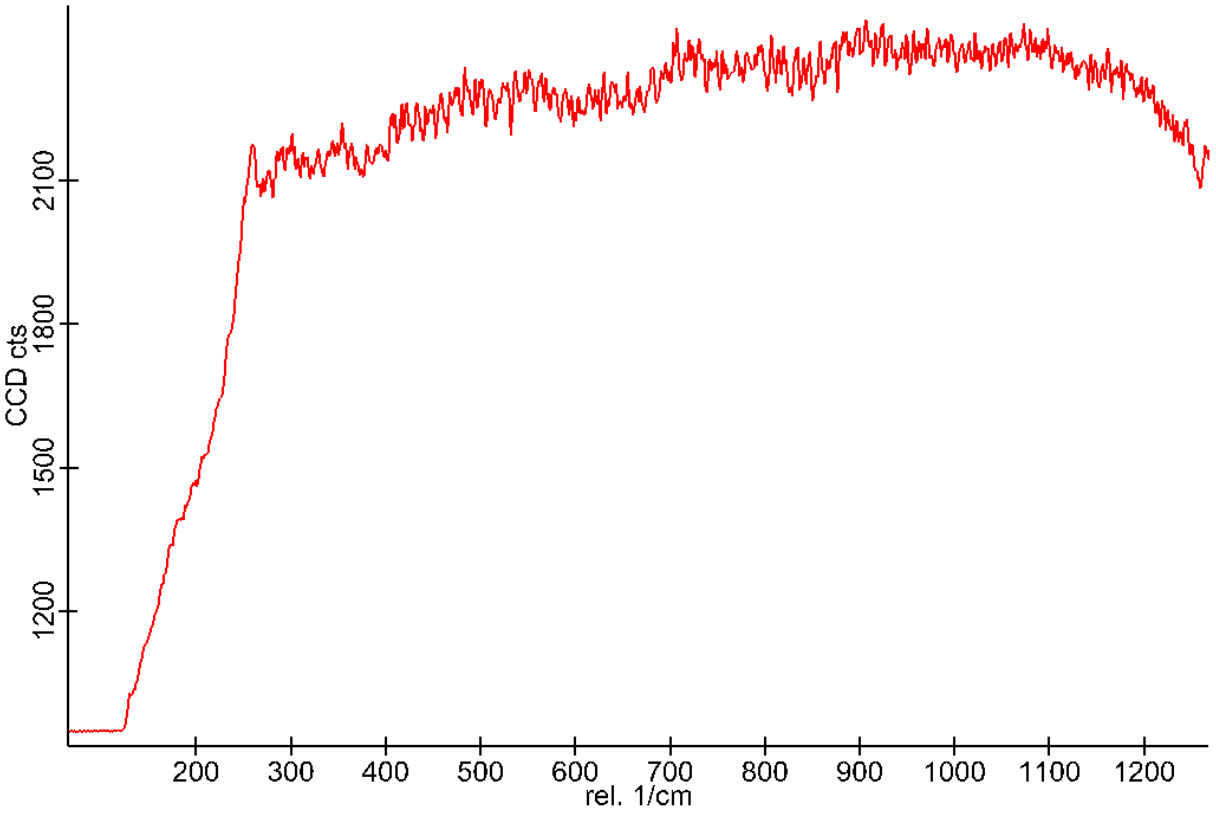


50+

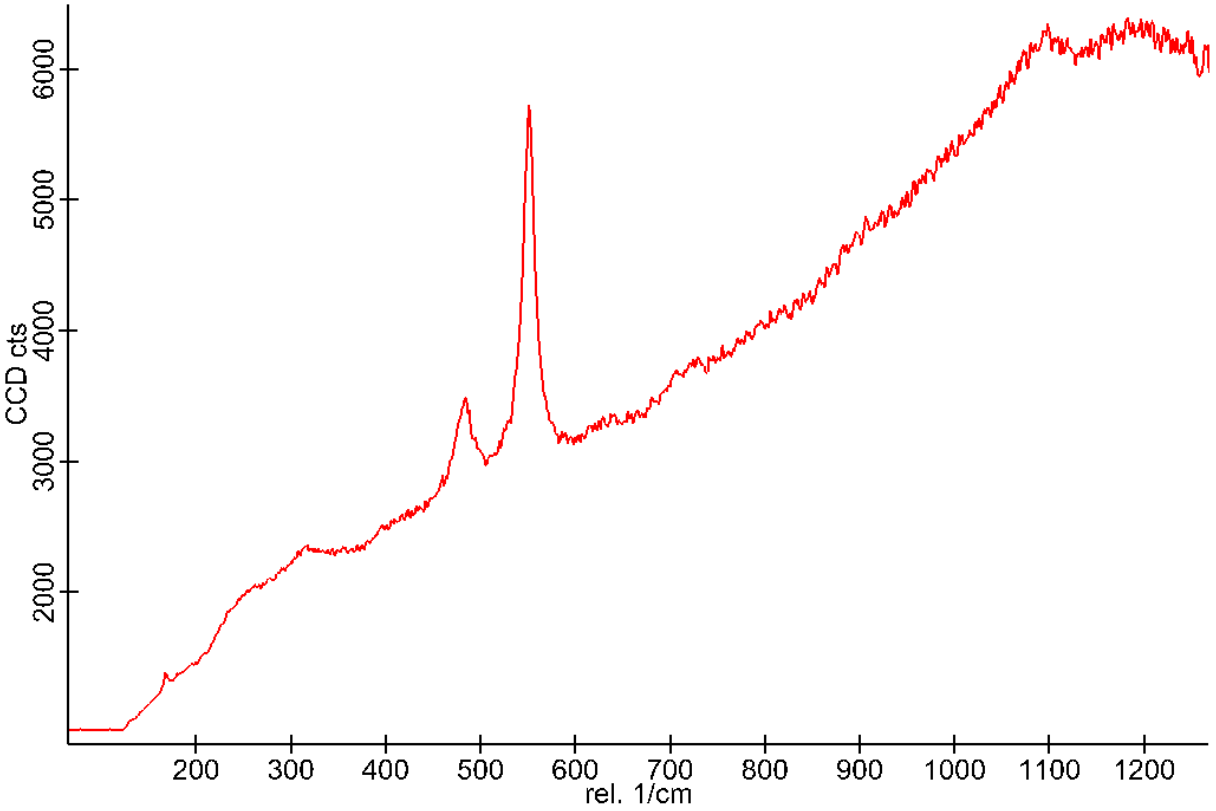
Spectre n°7, blanc de plomb ($PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)



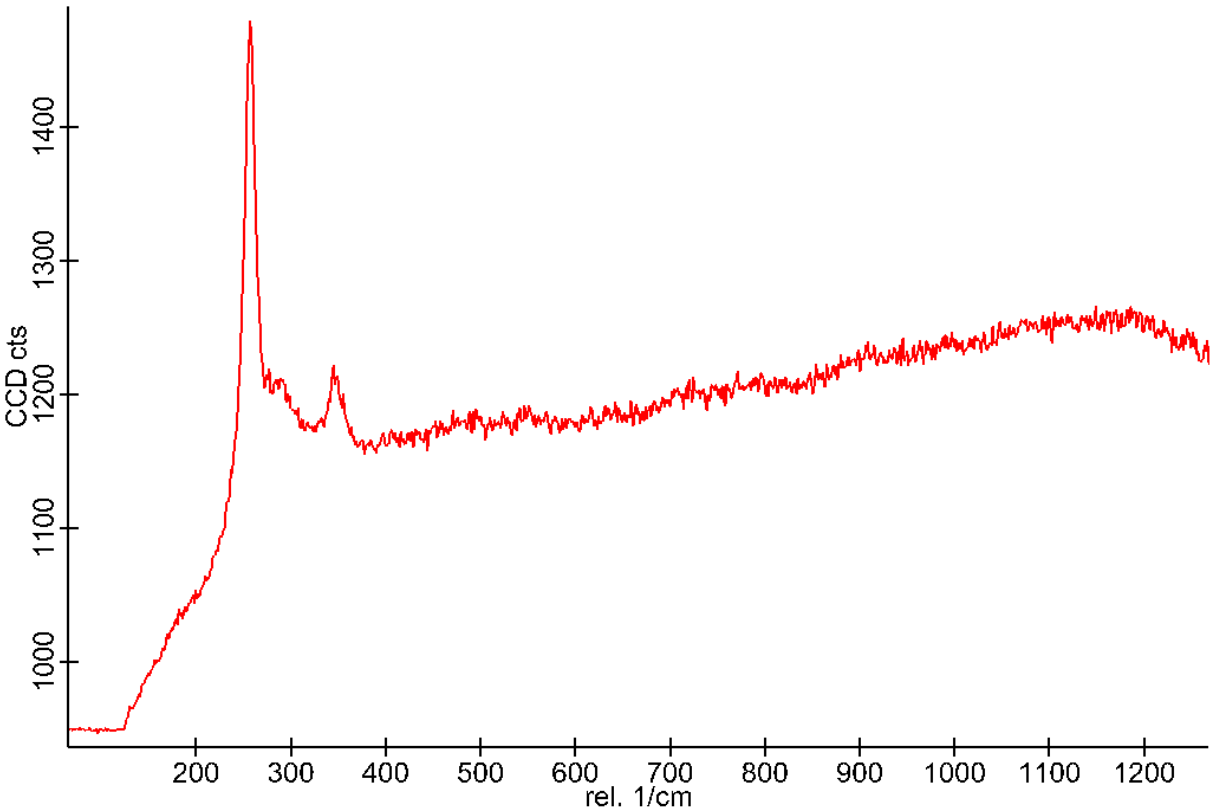
Spectre n°8, vermillon (HgS)



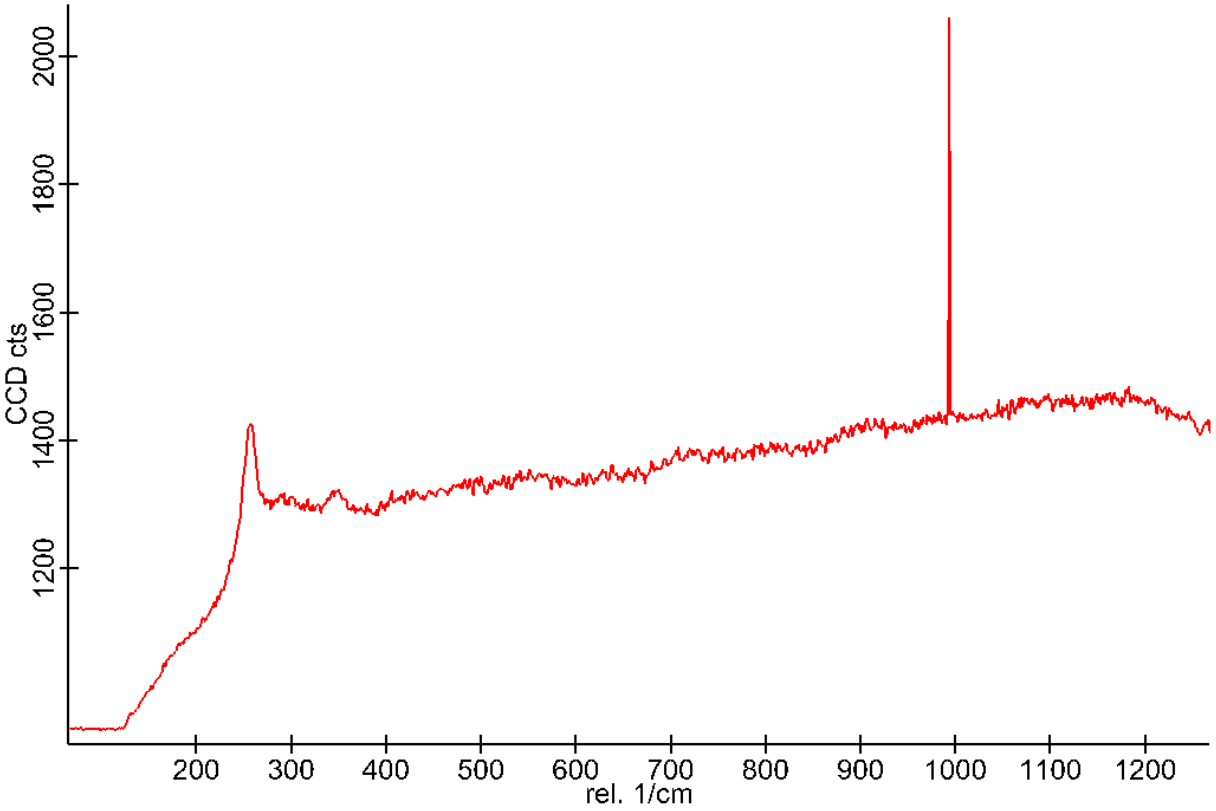
Spectre n°9, minium (Pb_3O_4)



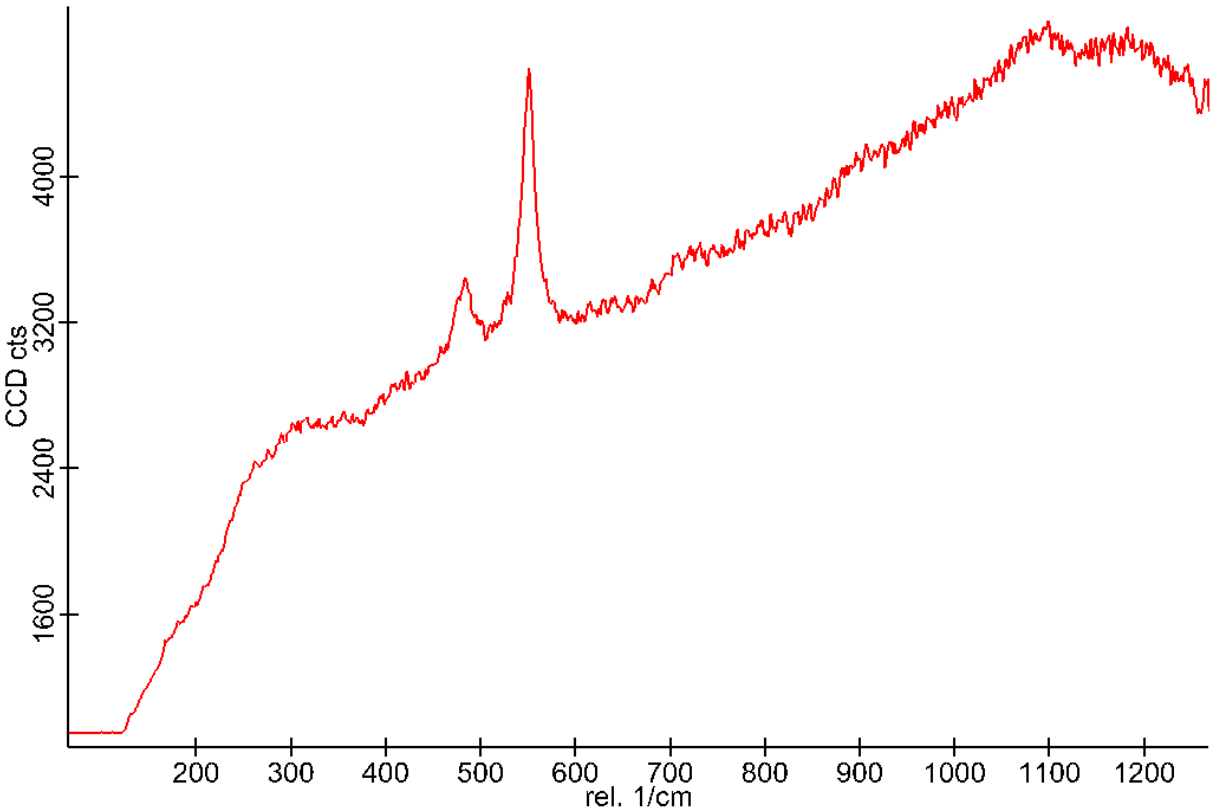
Spectre n°10, vermillon (HgS)



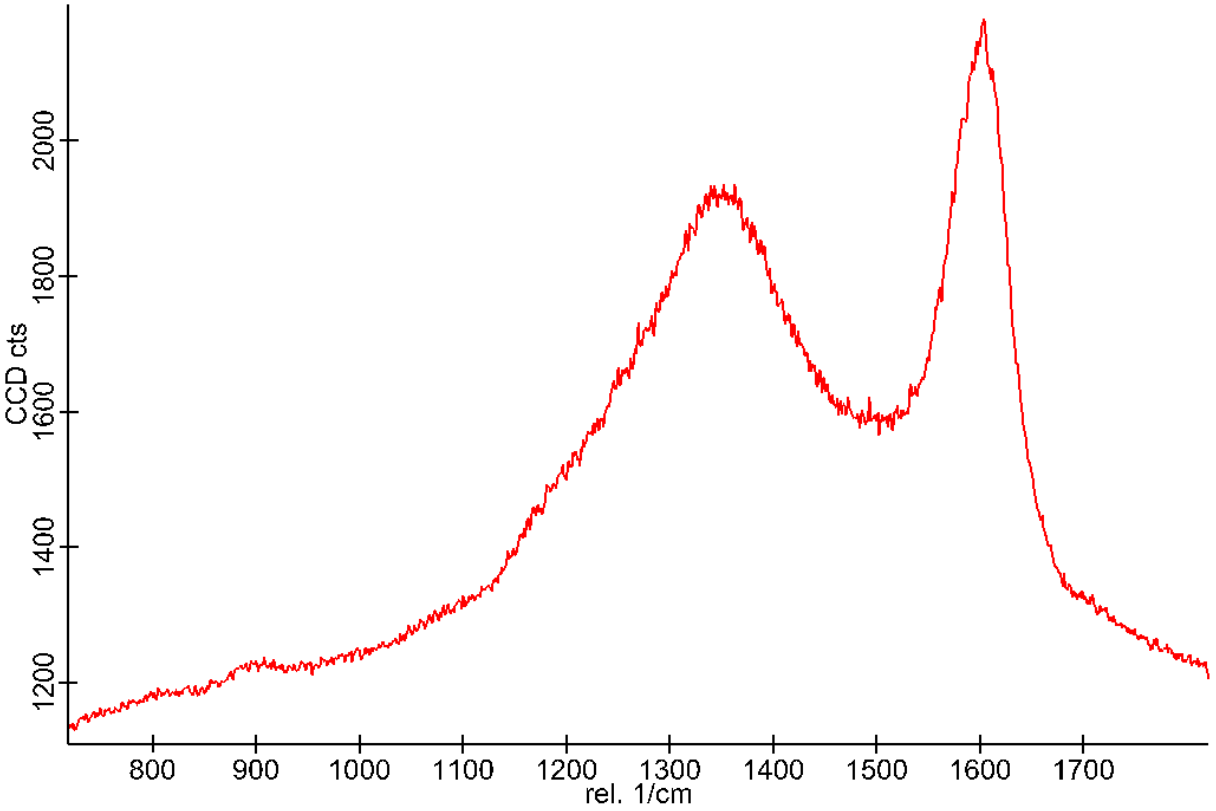
Spectre n°11, vermillon (HgS)



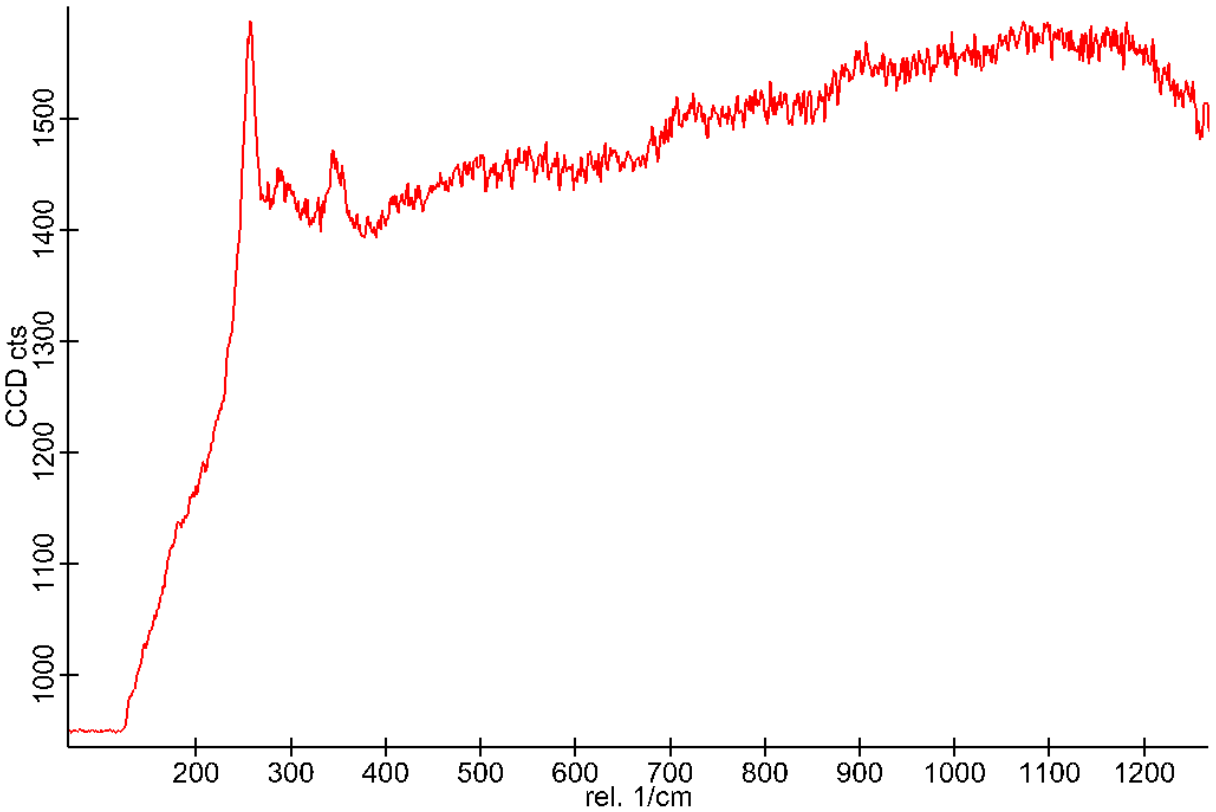
Spectre n°12, minium (Pb_3O_4)



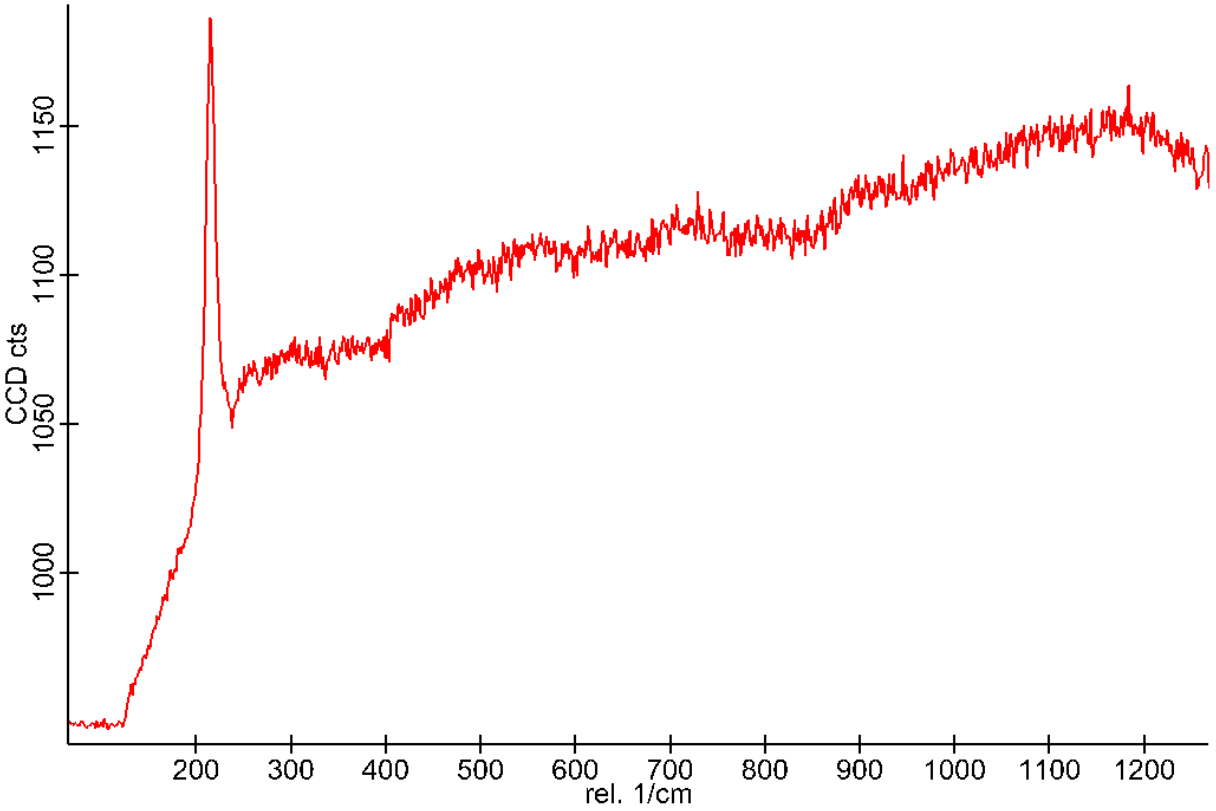
Spectre n°13, grain de carbone



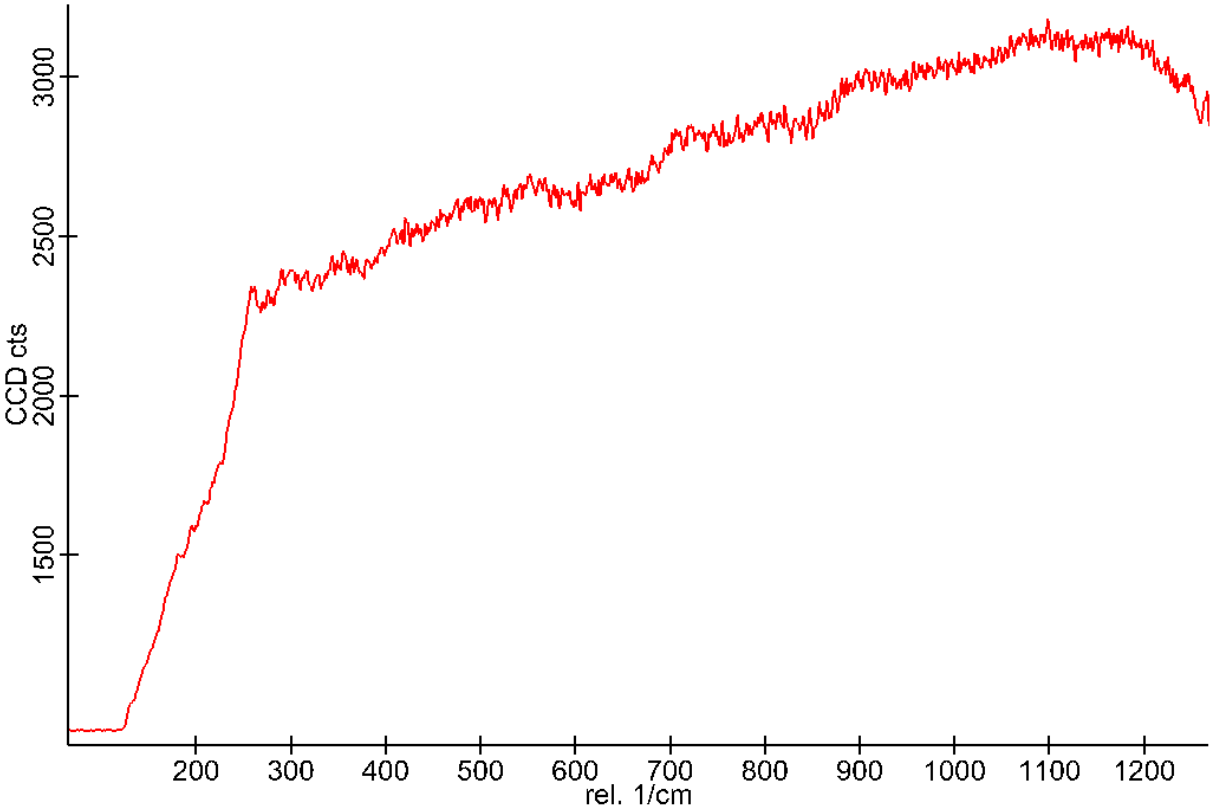
Spectre n°14, vermillon (HgS)



Spectre n°15, romarchite (SnO)

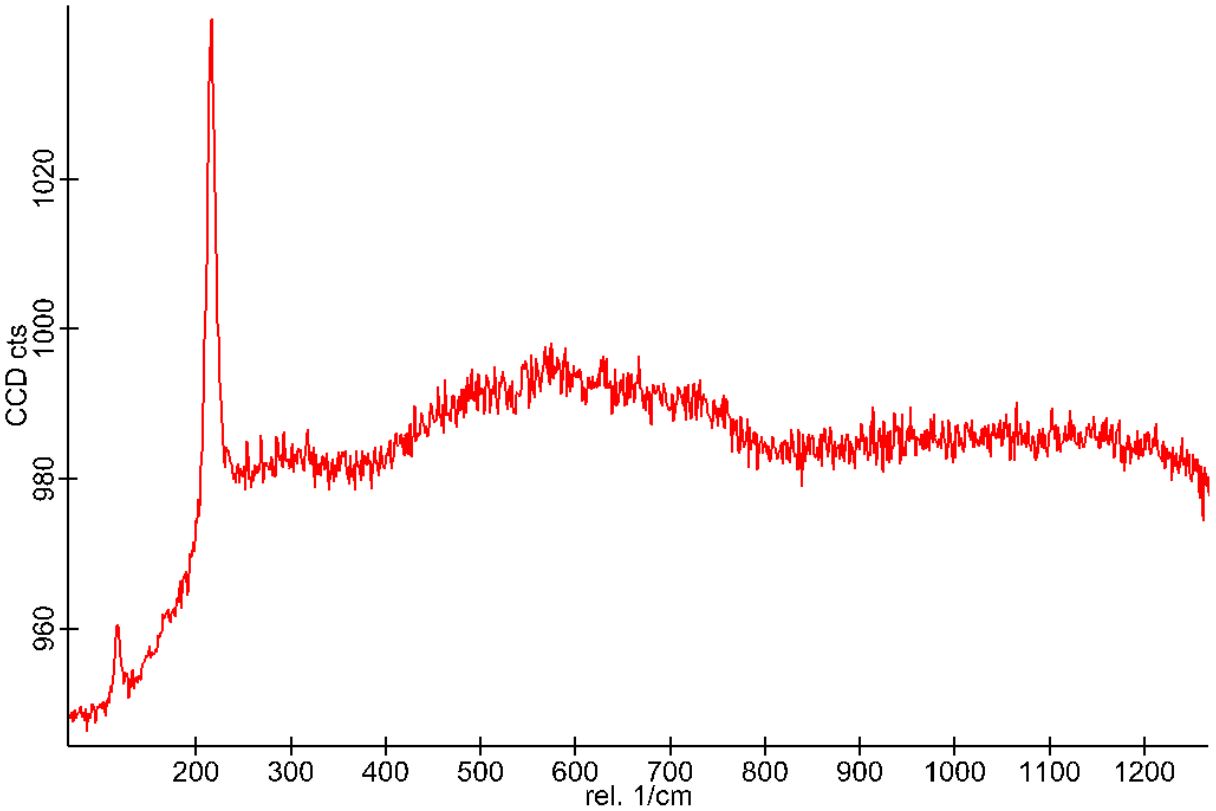


Spectre n°16, vermillon (HgS)

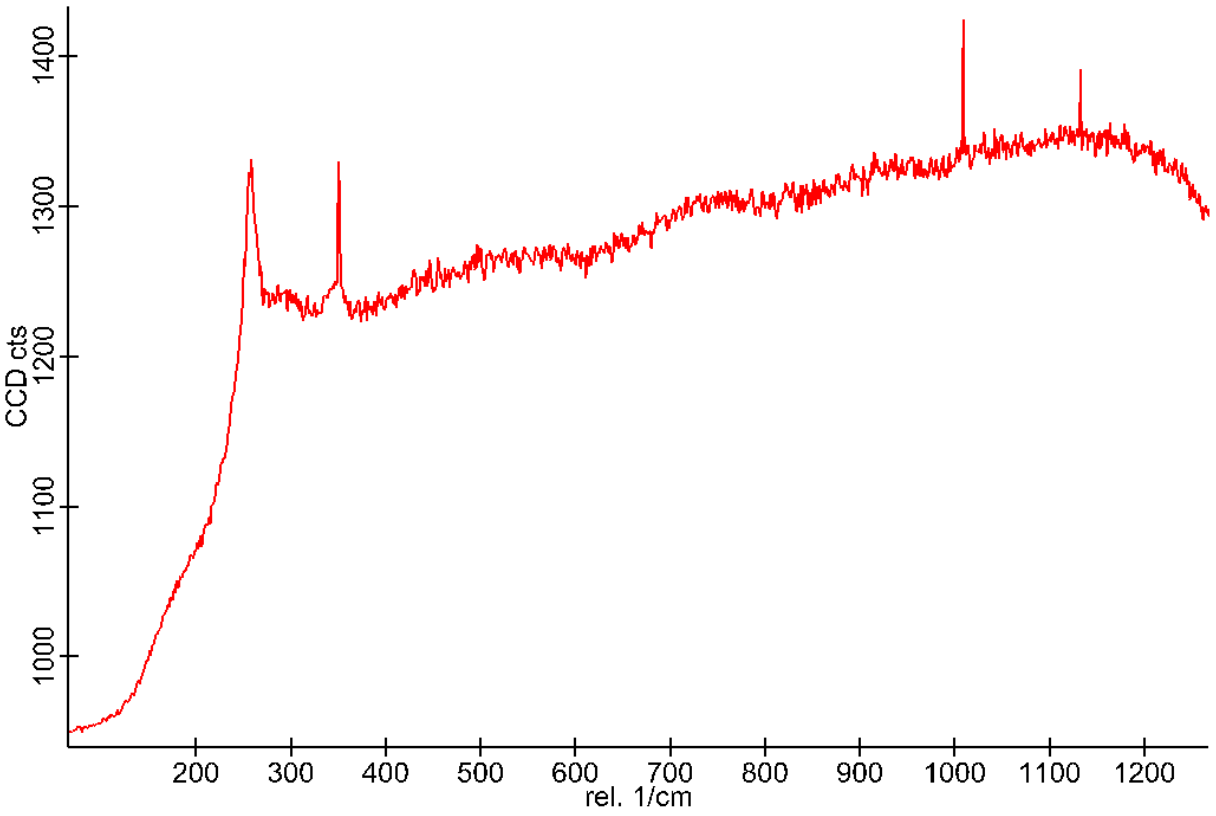


72+

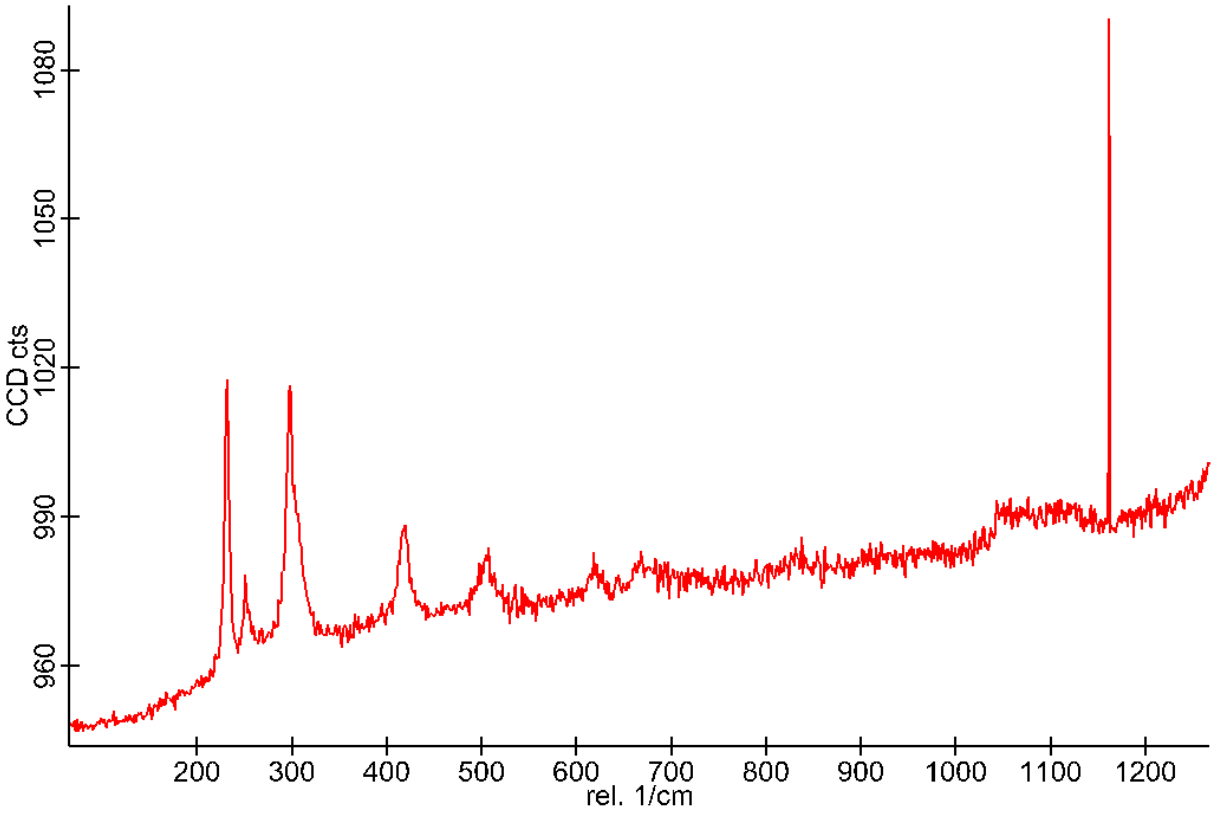
Spectre n°17, romarchite (SnO)

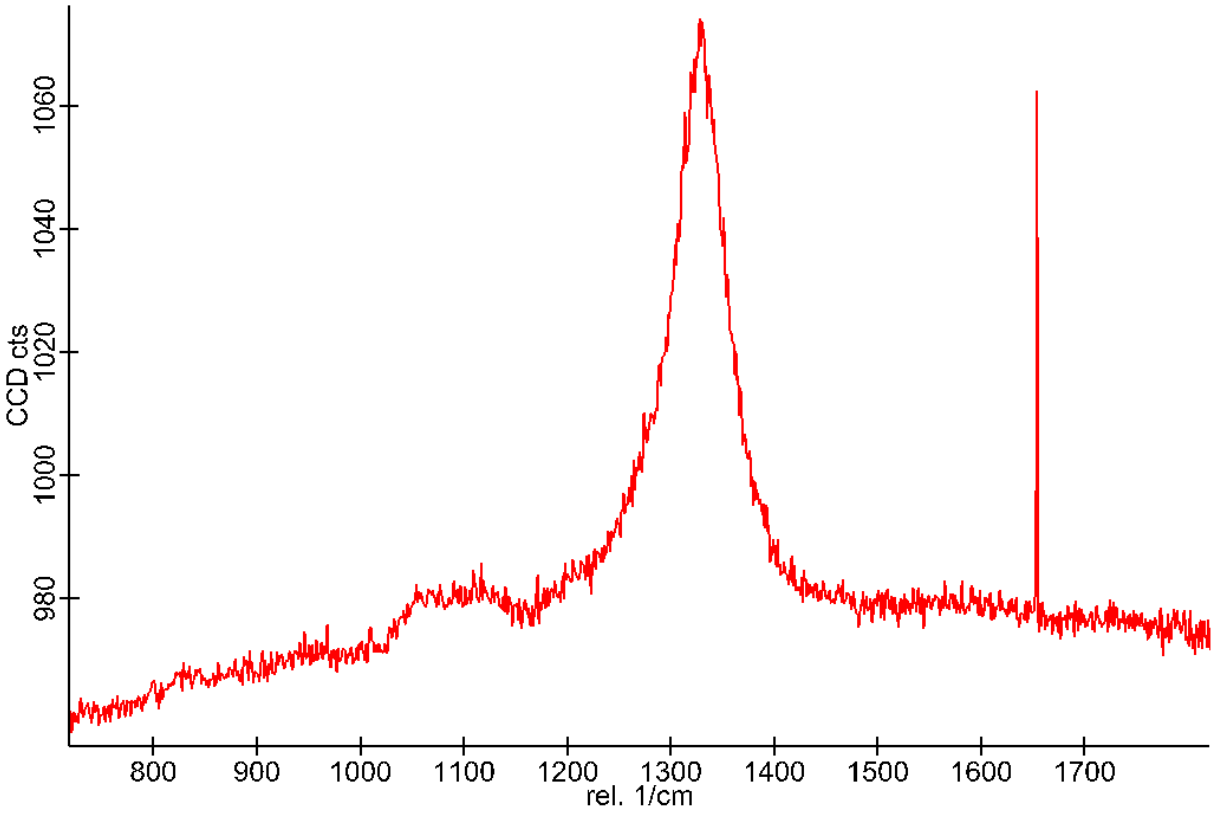


Spectre n°18, vermillon (HgS)

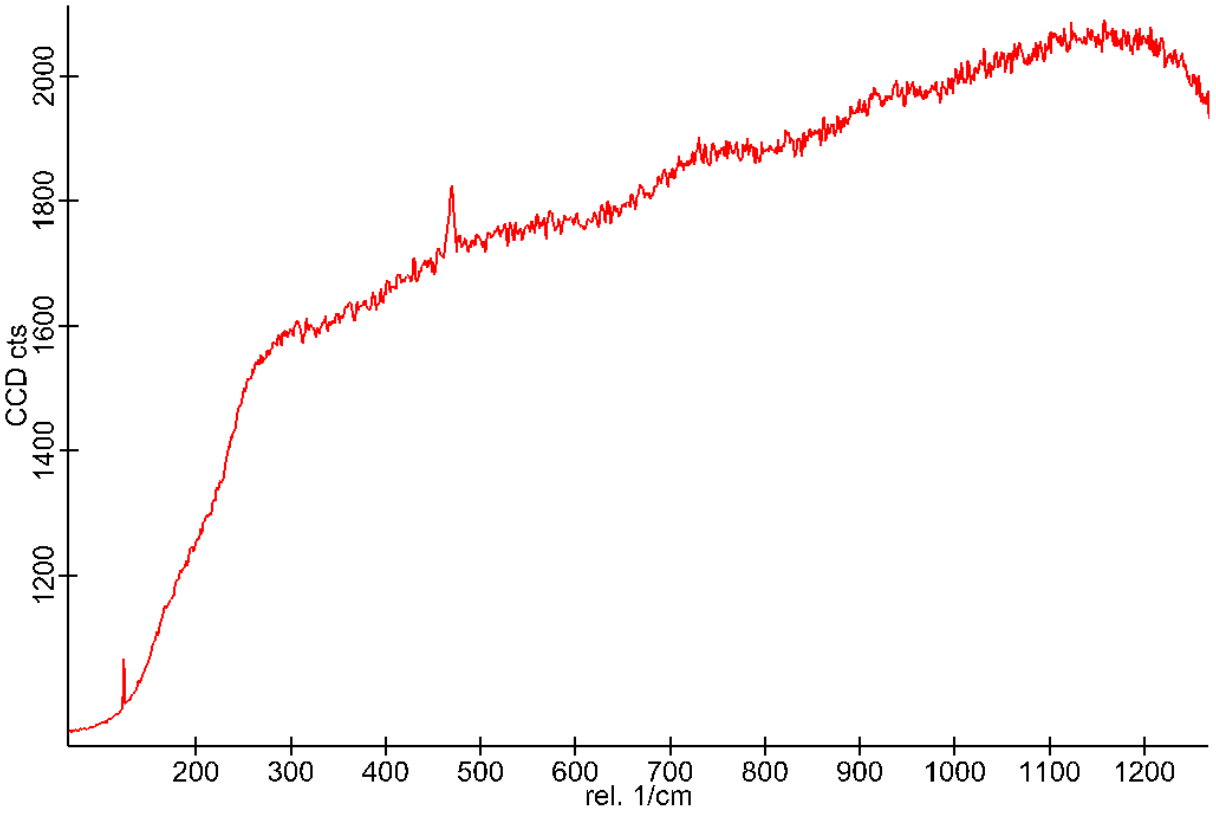


Spectre n°19, hématite (α-Fe_2O_3)

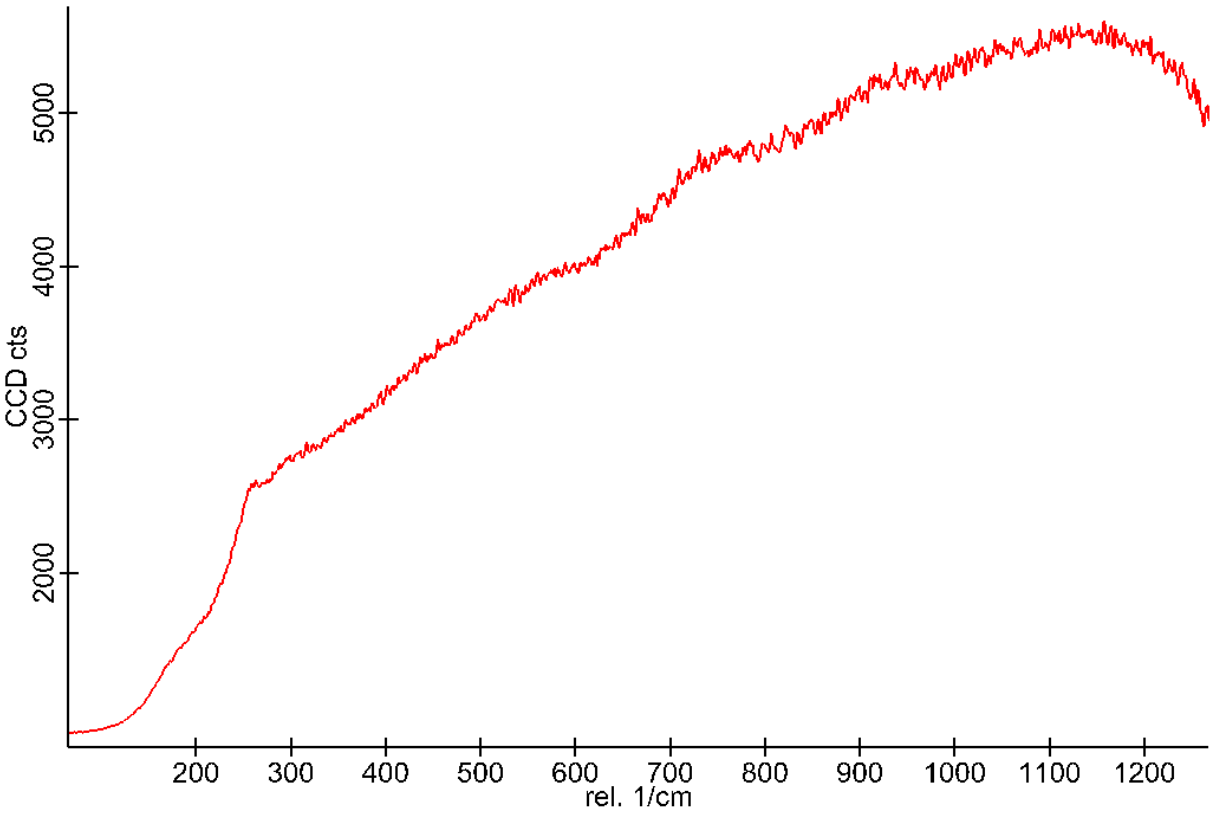




Spectre n°20, quartz (?) (SiO_2)

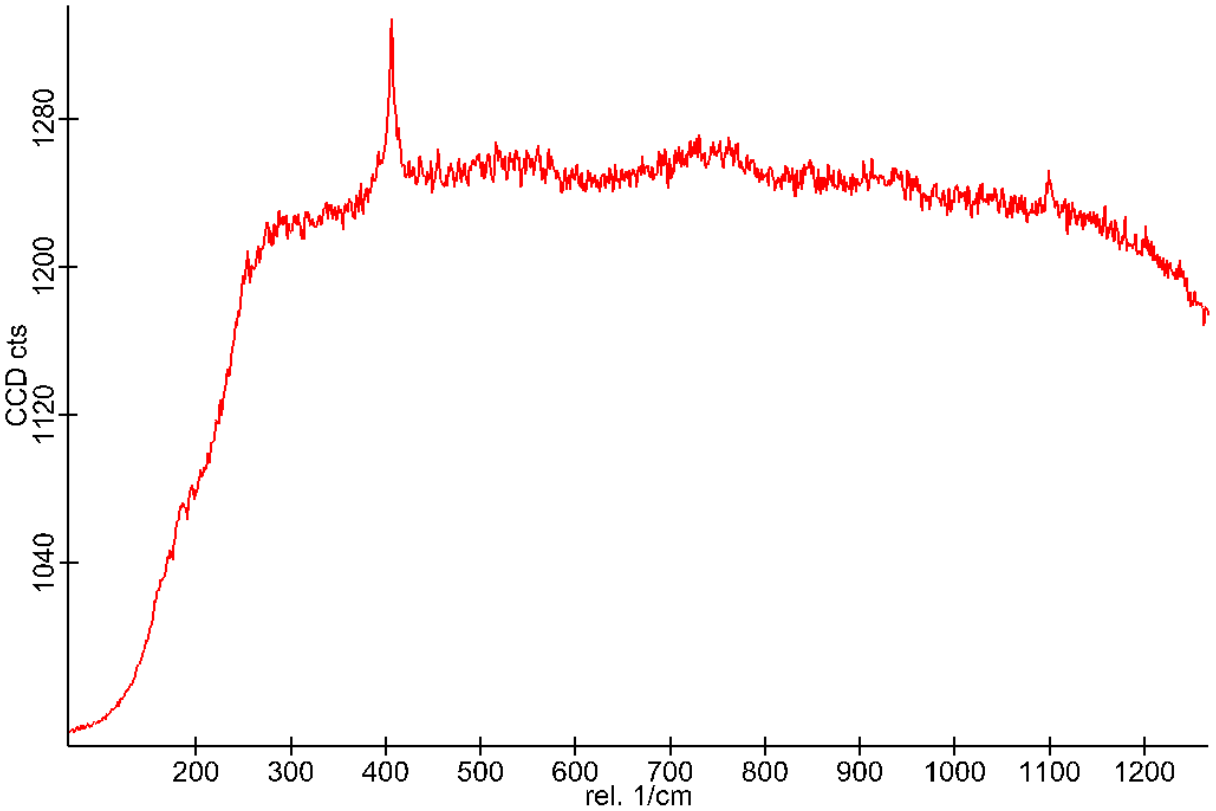


Spectre n°21, vermillon (?) (HgS)

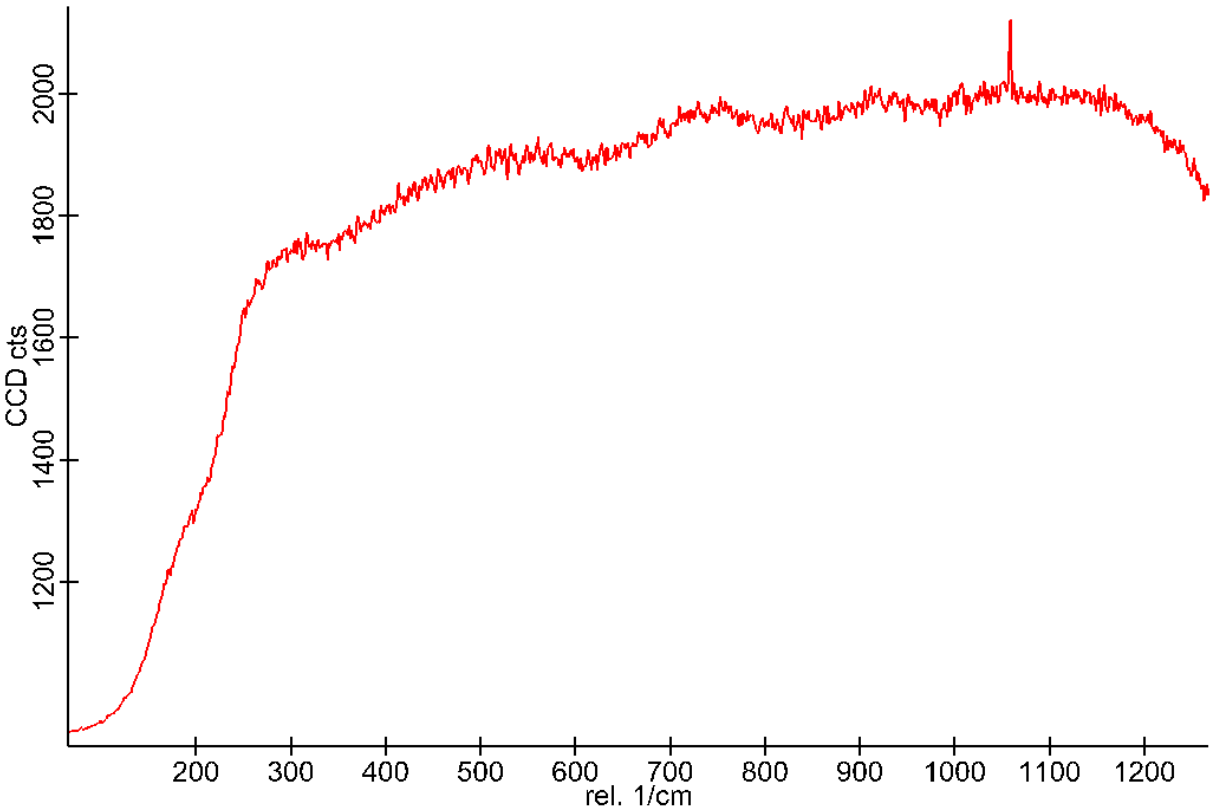


86+

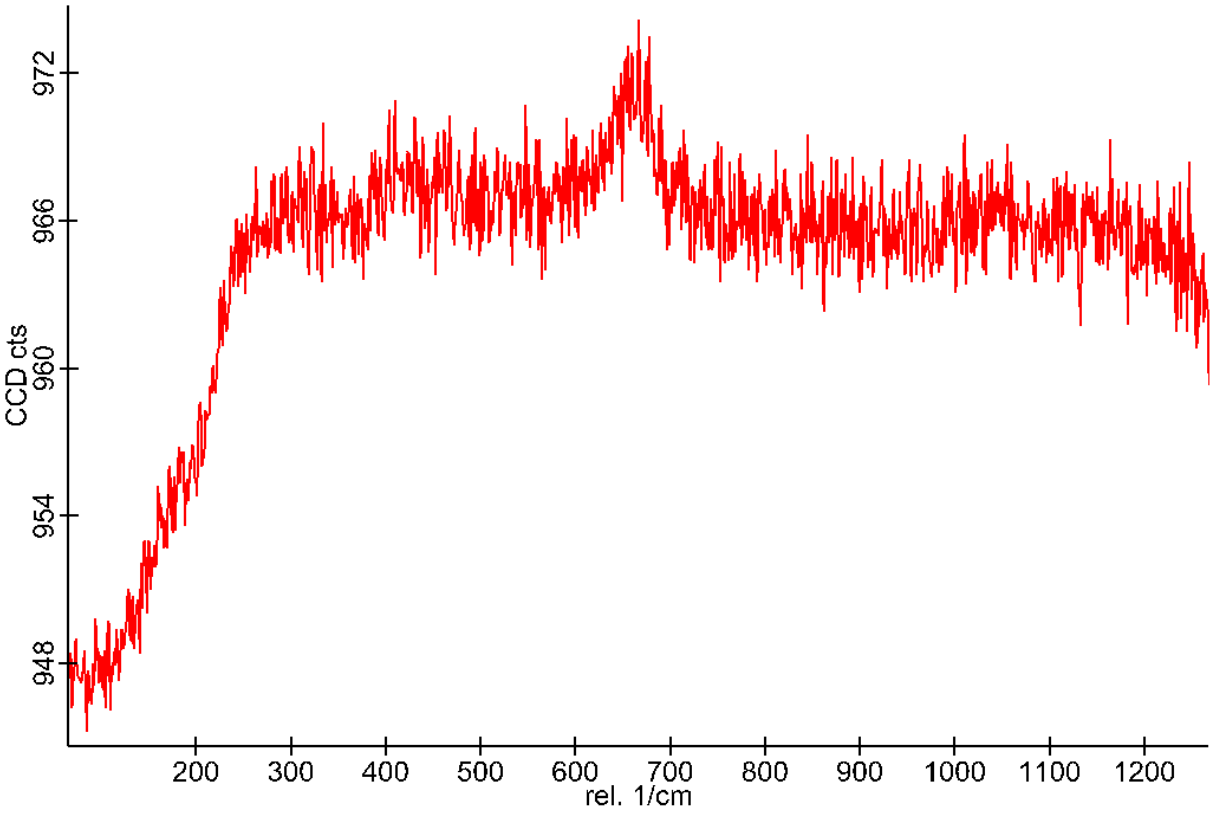
Spectre n°22, azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$)



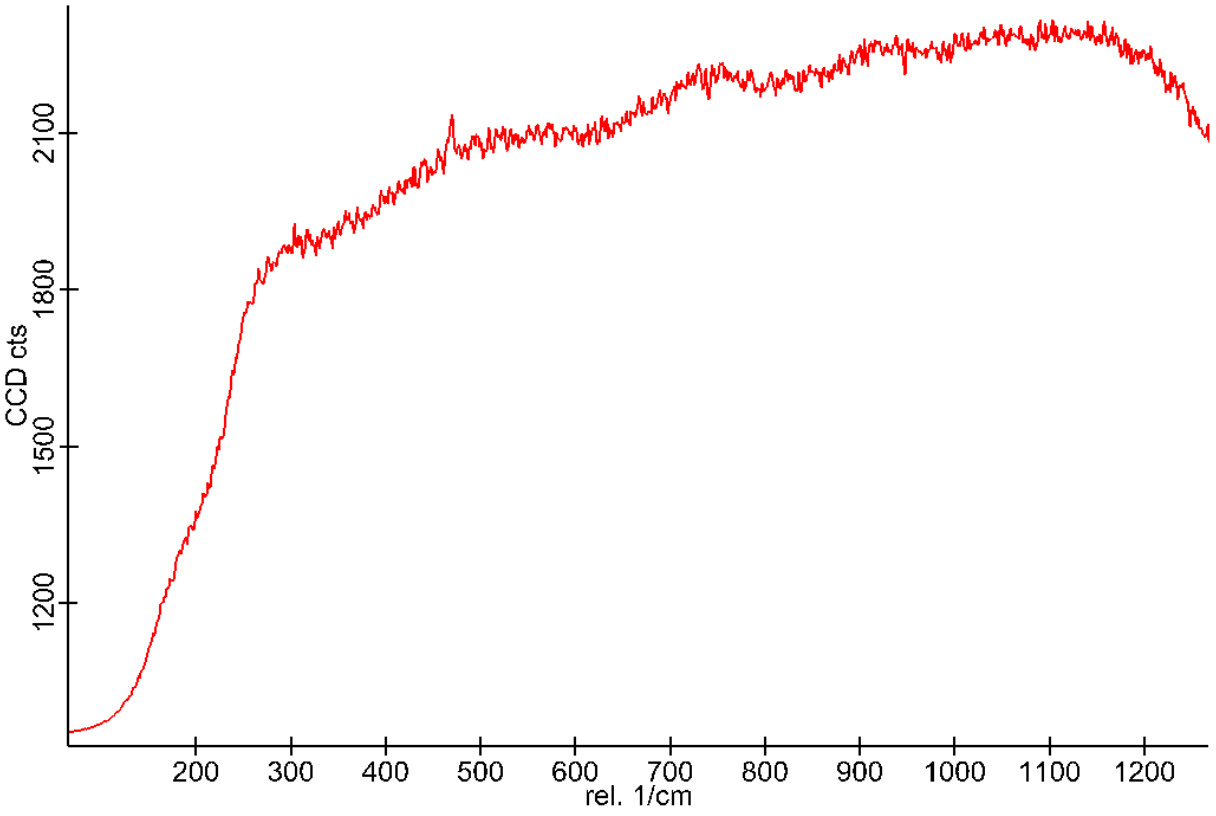
Spectre n°23, blanc de plomb ($PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$)



Spectre n°24, magnétite ? (Fe_3O_4) ou goethite (FeO(OH))

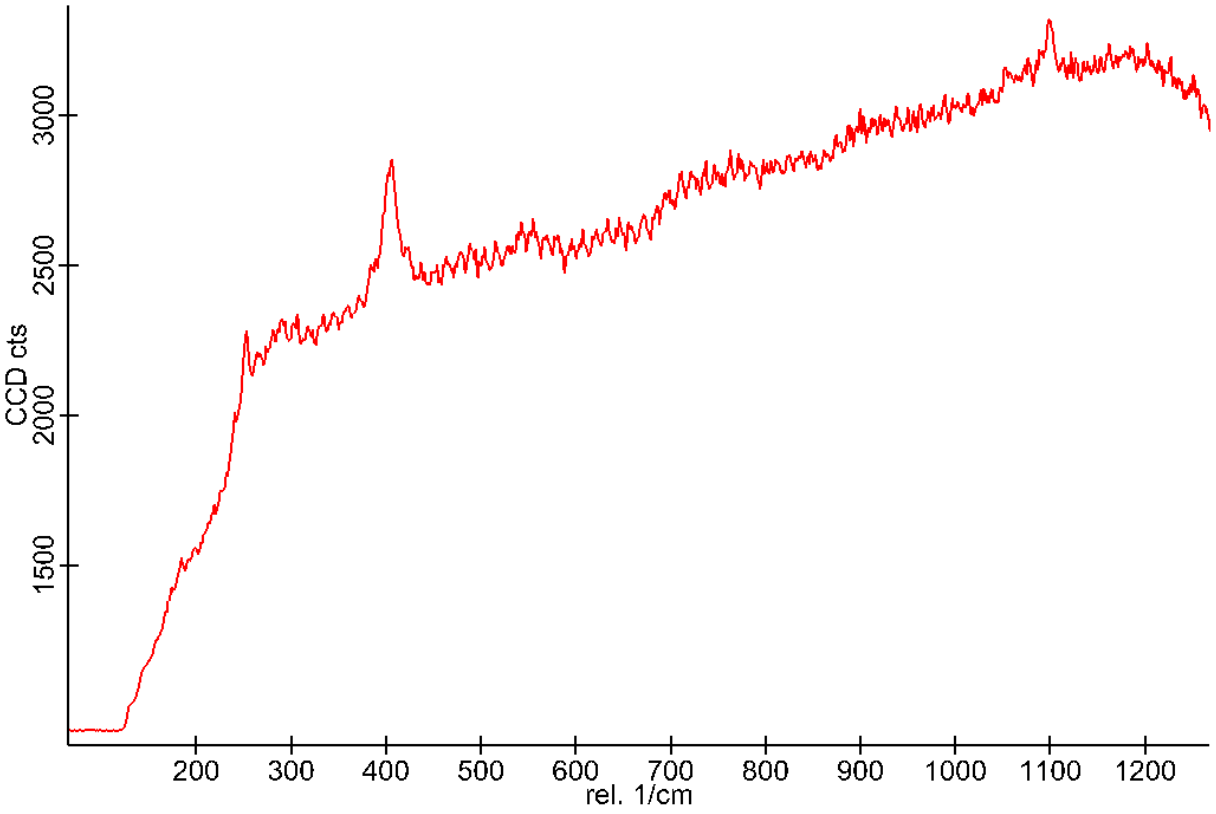


Spectre n°25, quartz ? (SiO_2)

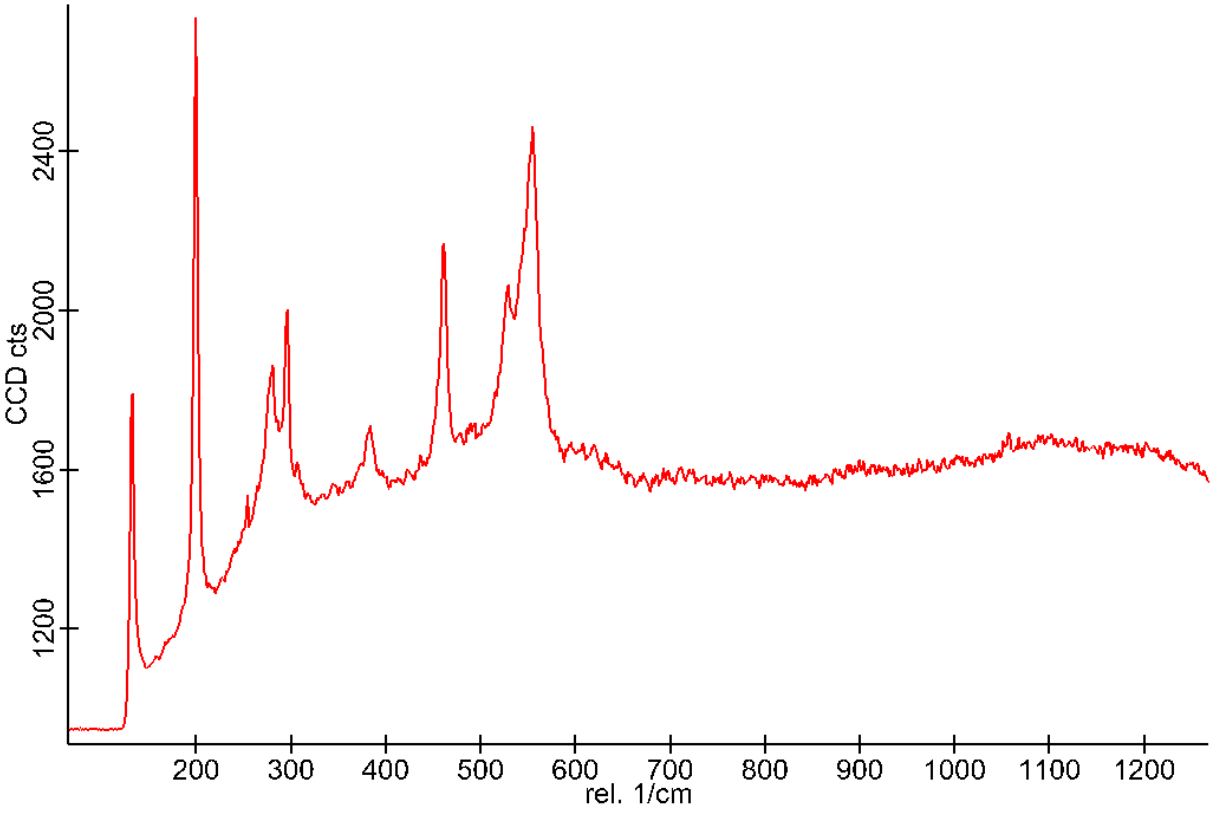


158+

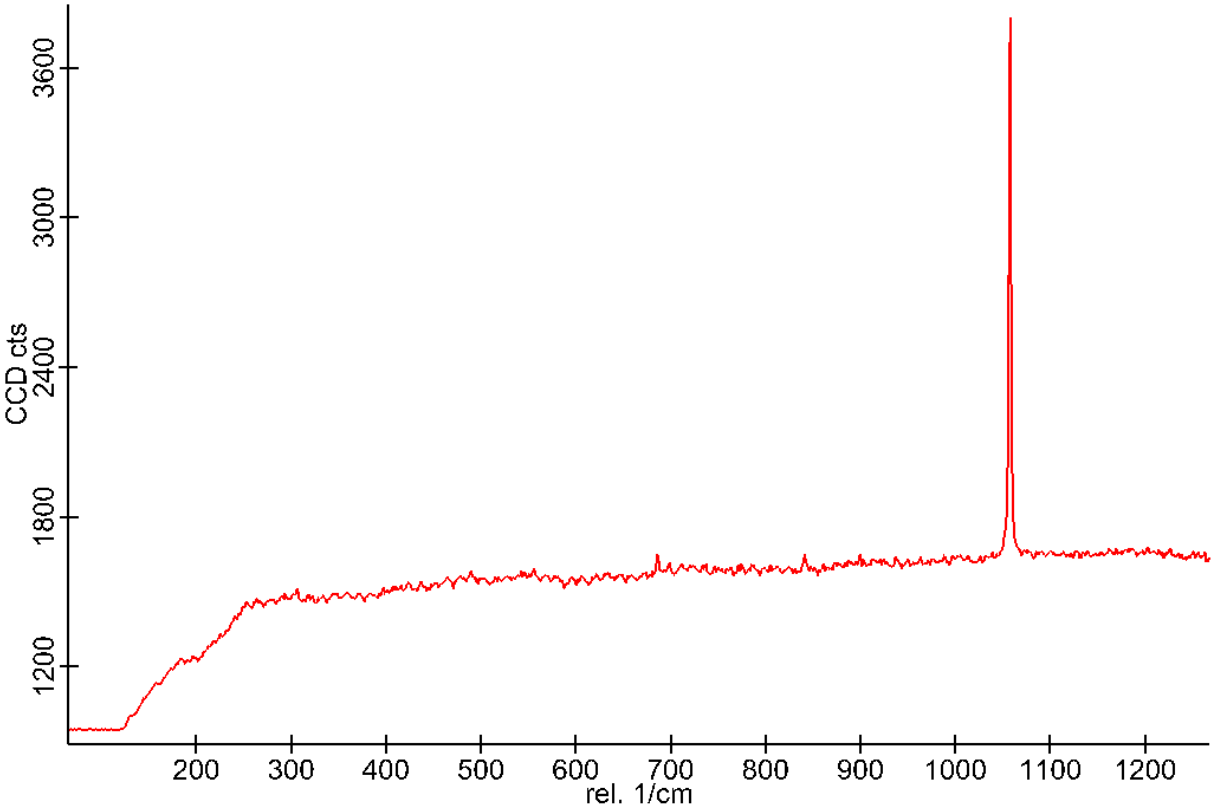
Spectre n°26, azurite ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$



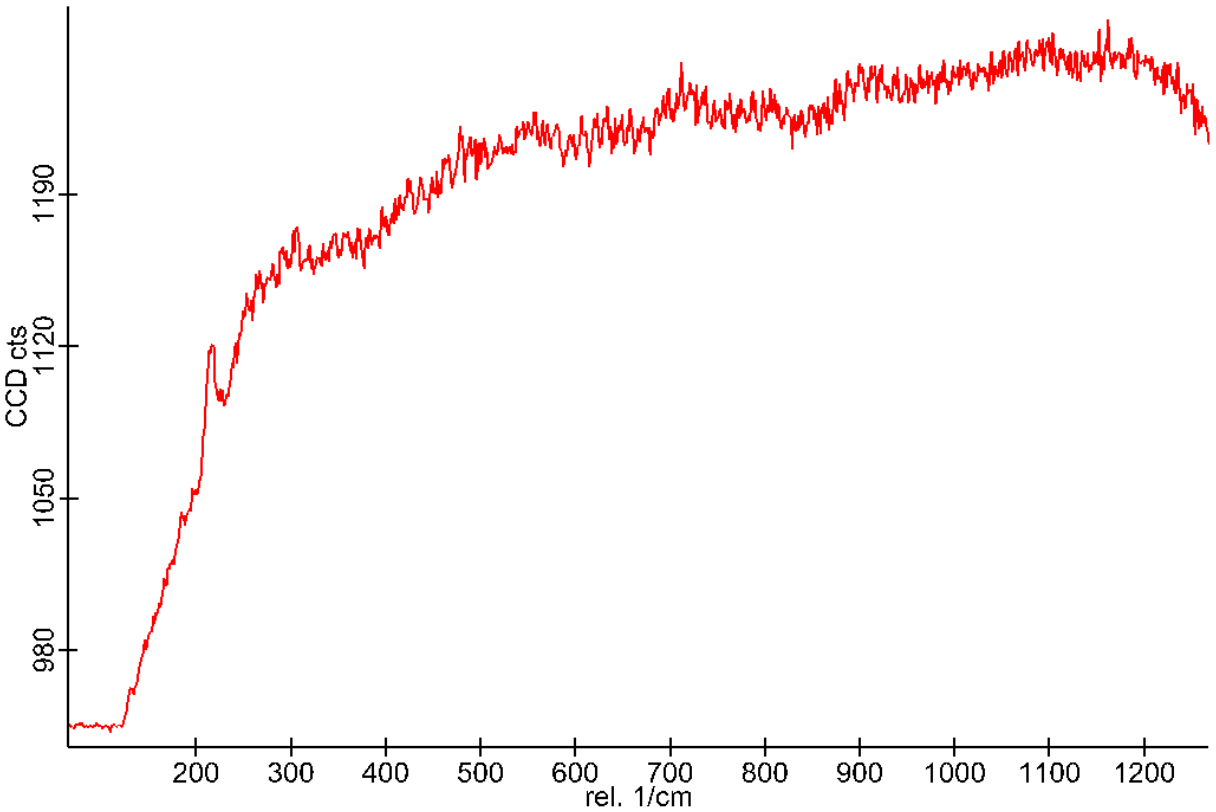
Spectre n°27, jaune de plomb-étain I



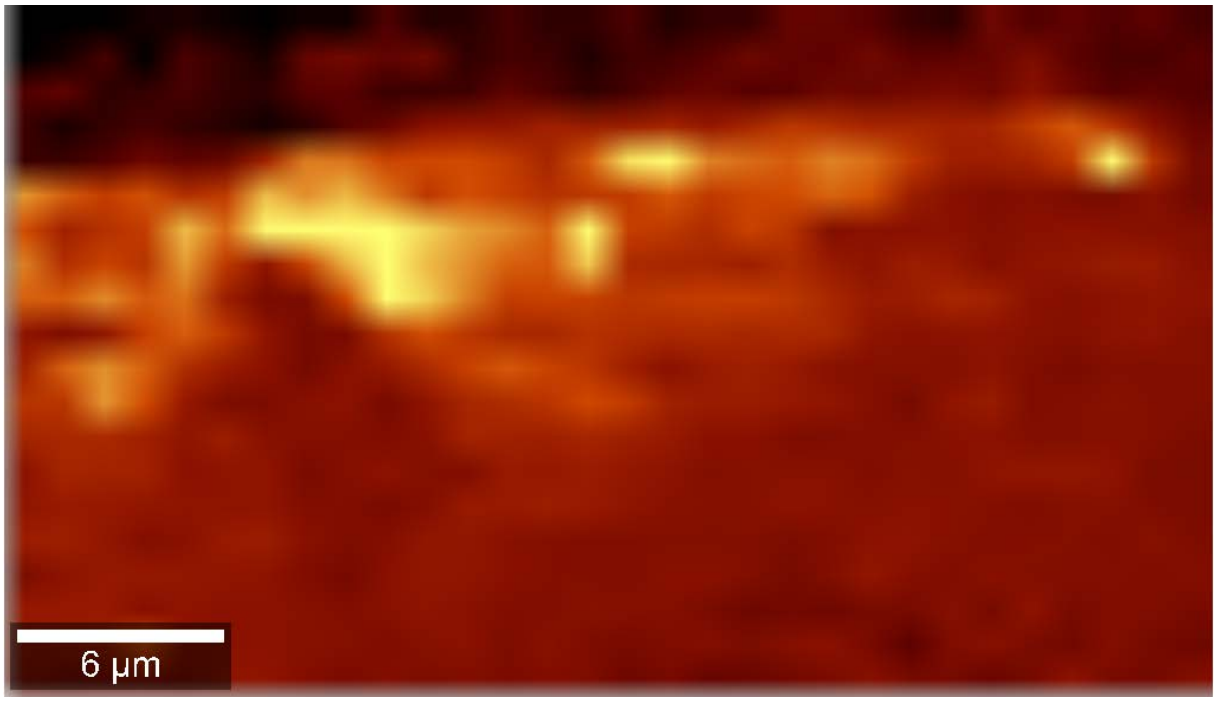
Spectre n°28, blanc de plomb ($(PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$)



Spectre n°29, romarchite (SnO)

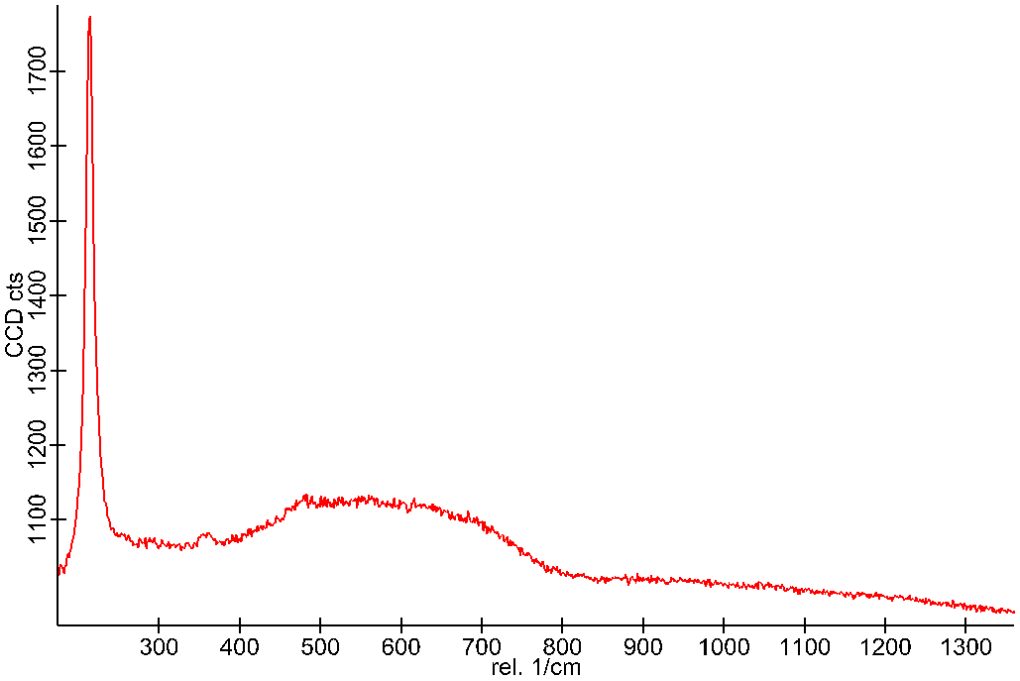


Carto 02 : romarchite

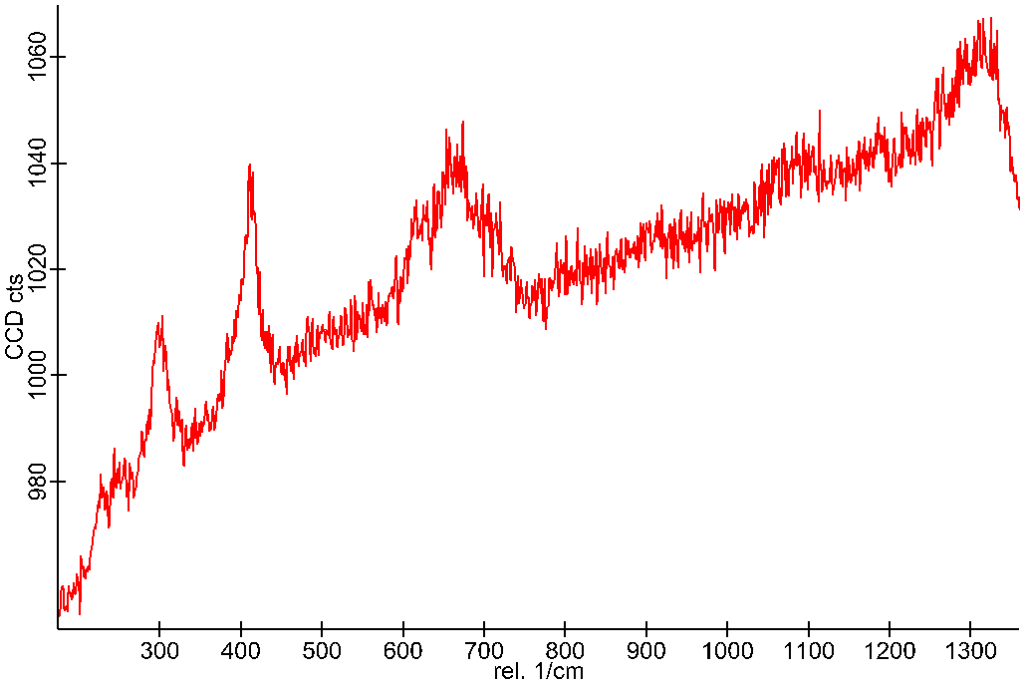


159+

Spectre n°30, romarchite (SnO)

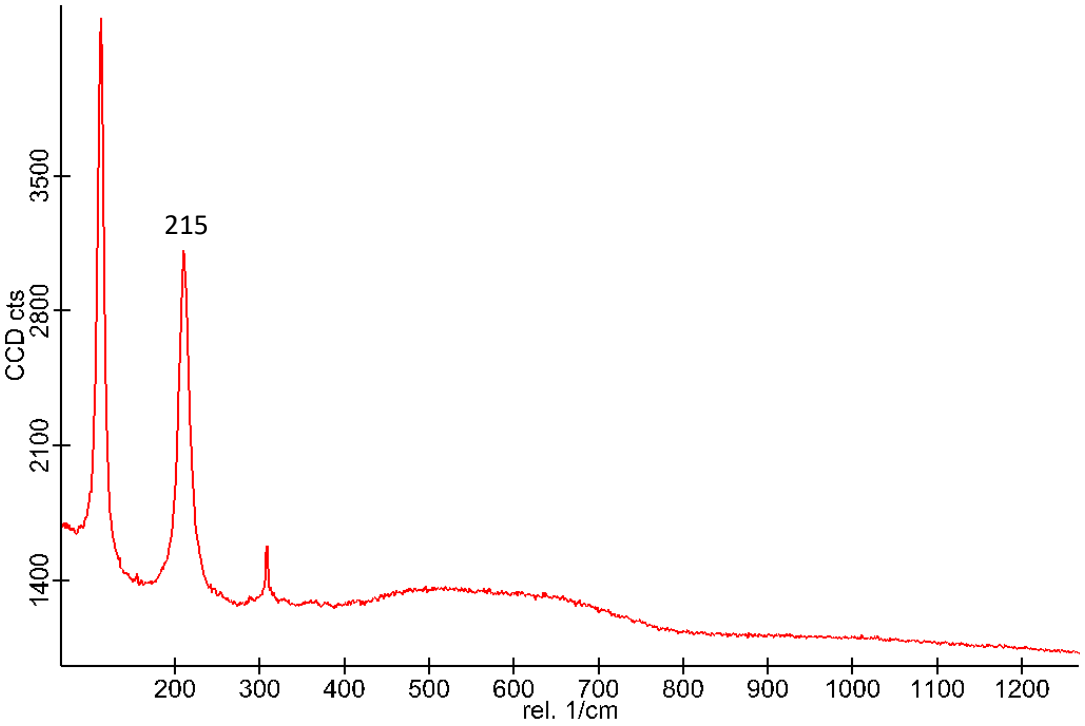


Spectre n°31, potentiellement goethite/hématite

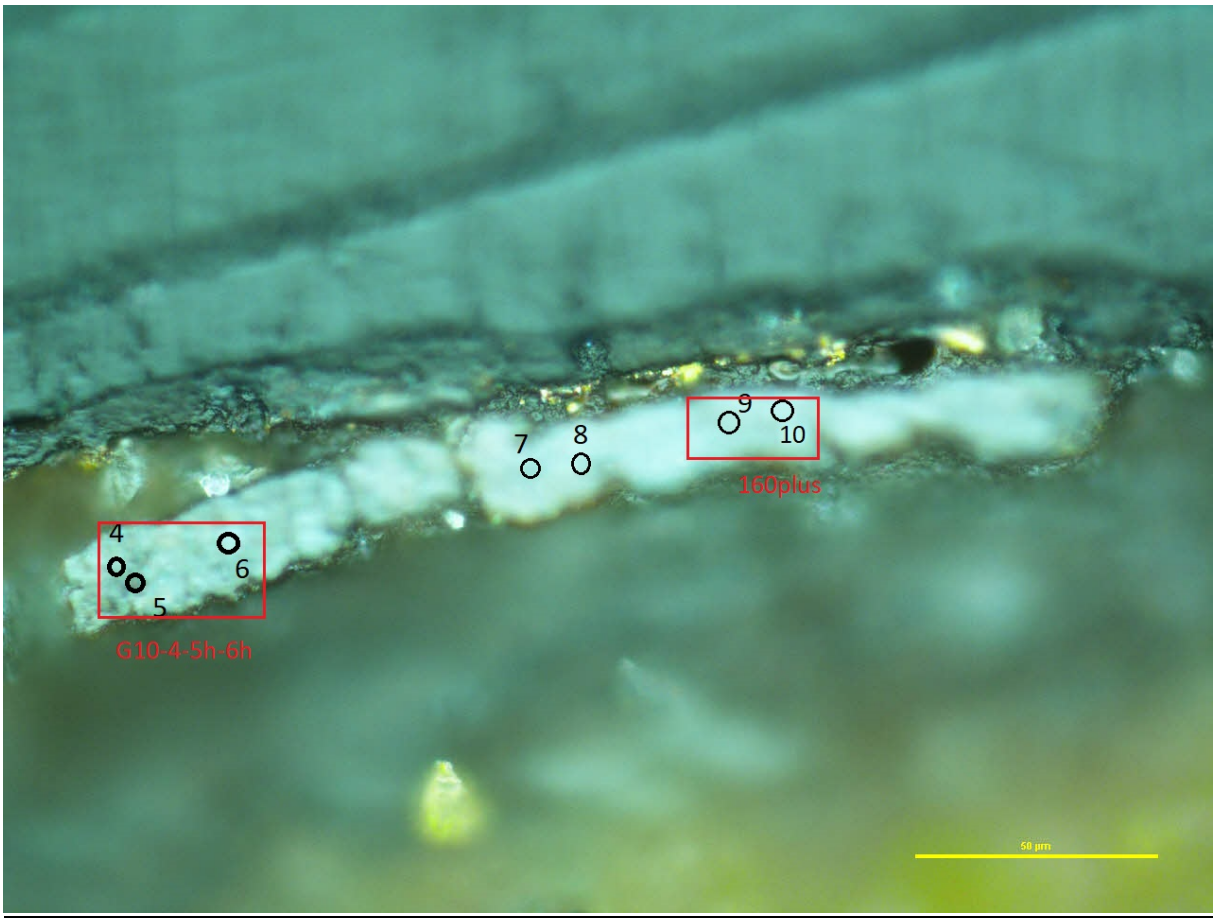


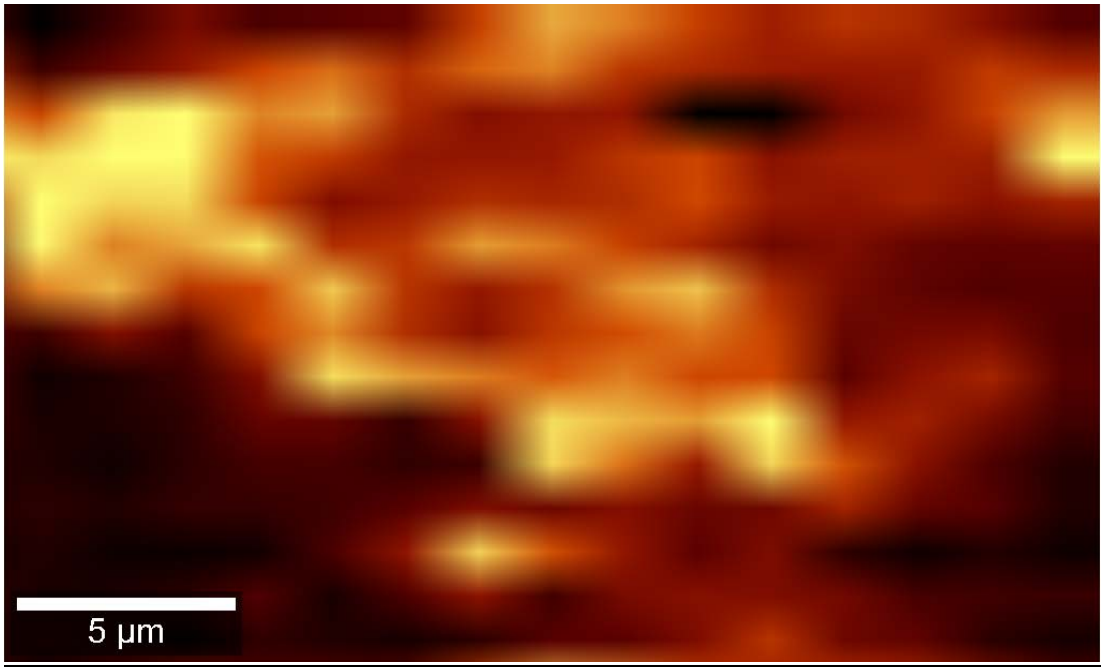
160+

Spectre n°32, romarchite (avec raie supplémentaire à 312 cm^{-1} due à la boîte Rayshield)



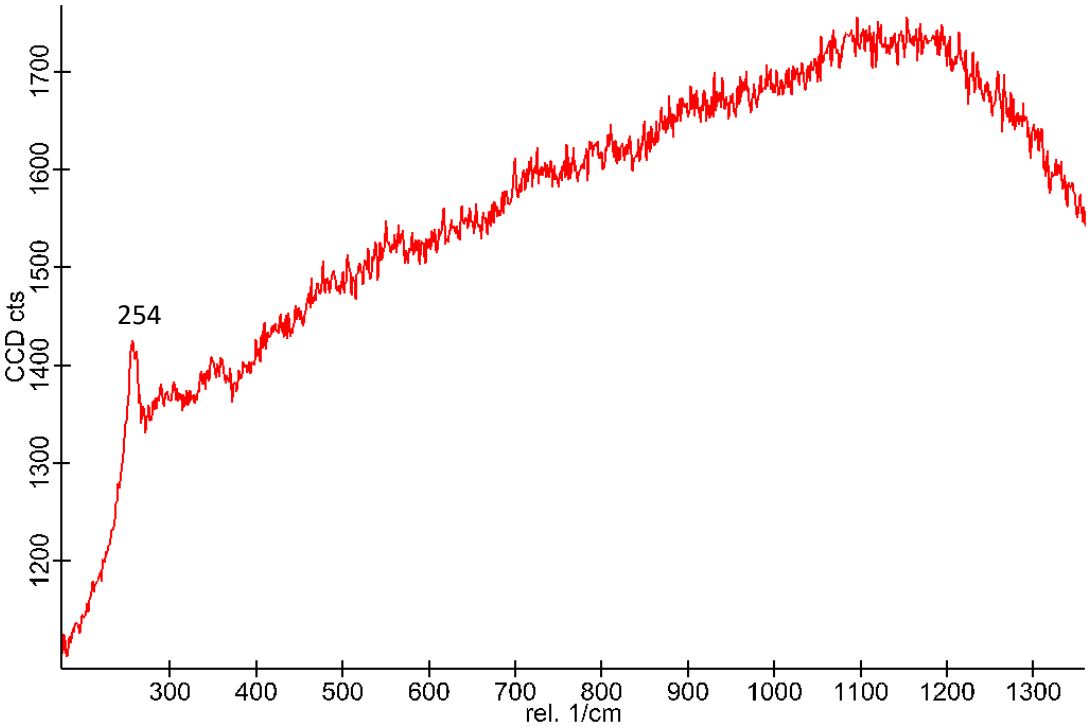
Carto 03, romarchite



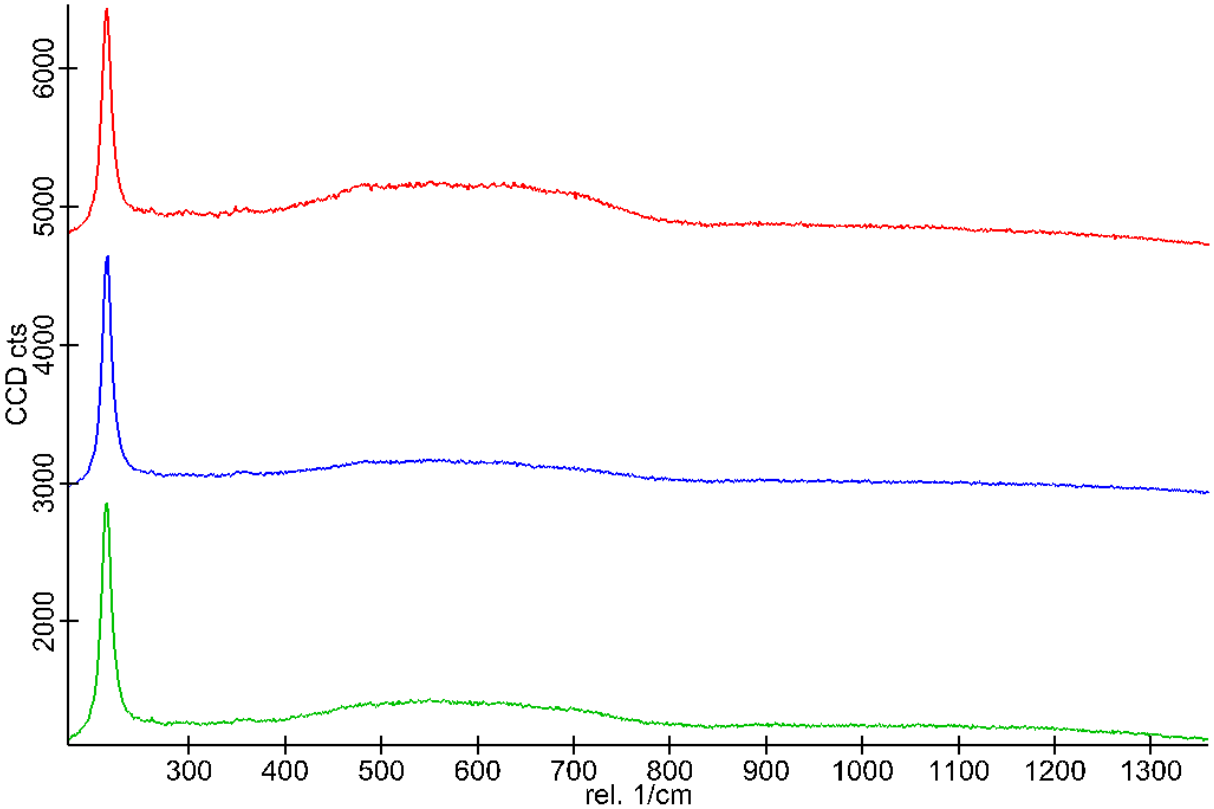


161+

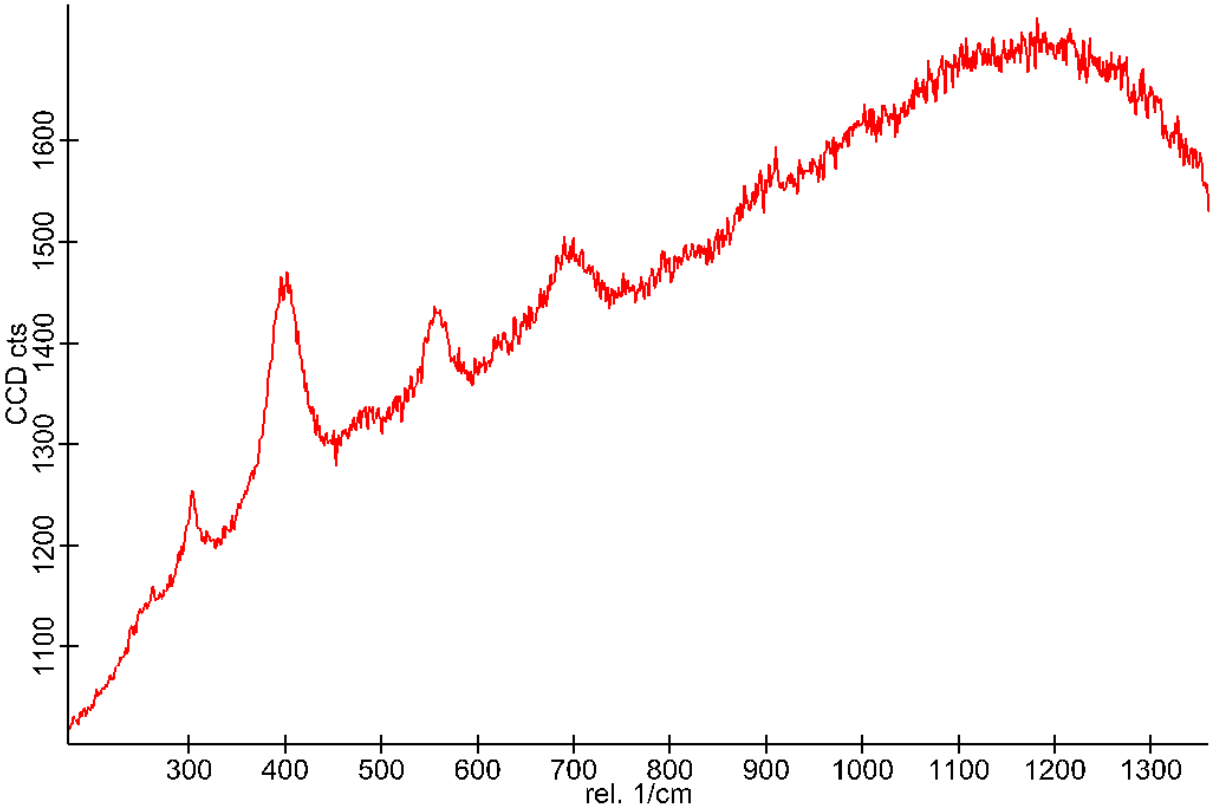
Spectre n°33, vermillon (HgS)



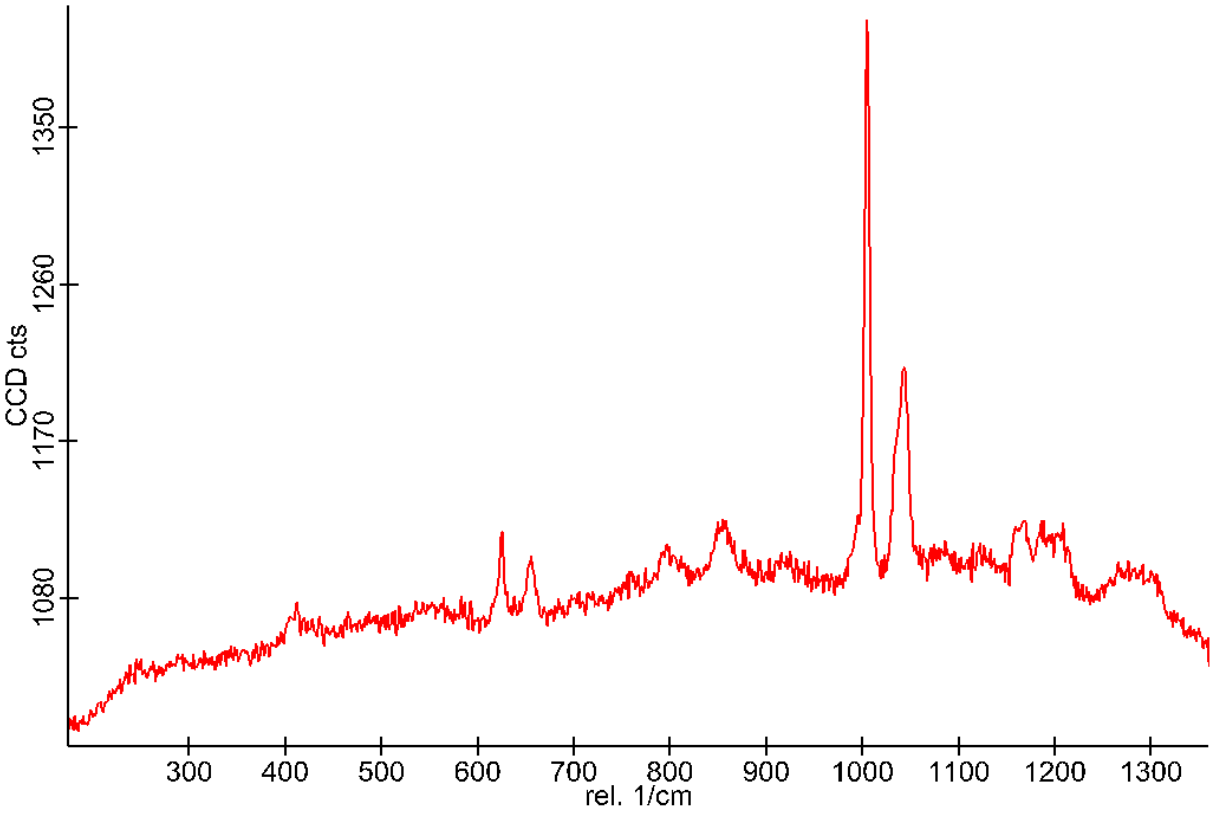
Spectre n°34, romarchite (SnO)



Spectre 35, goethite FeO(OH)



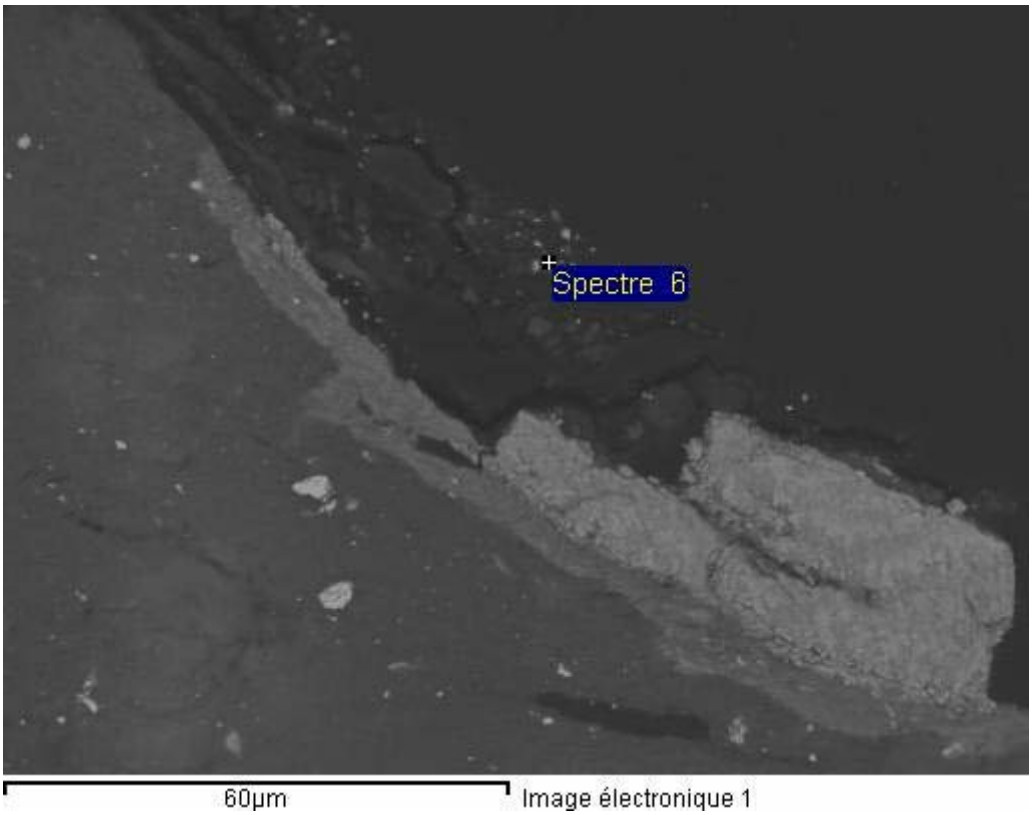
Spectre n°36, gypse ($CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$)

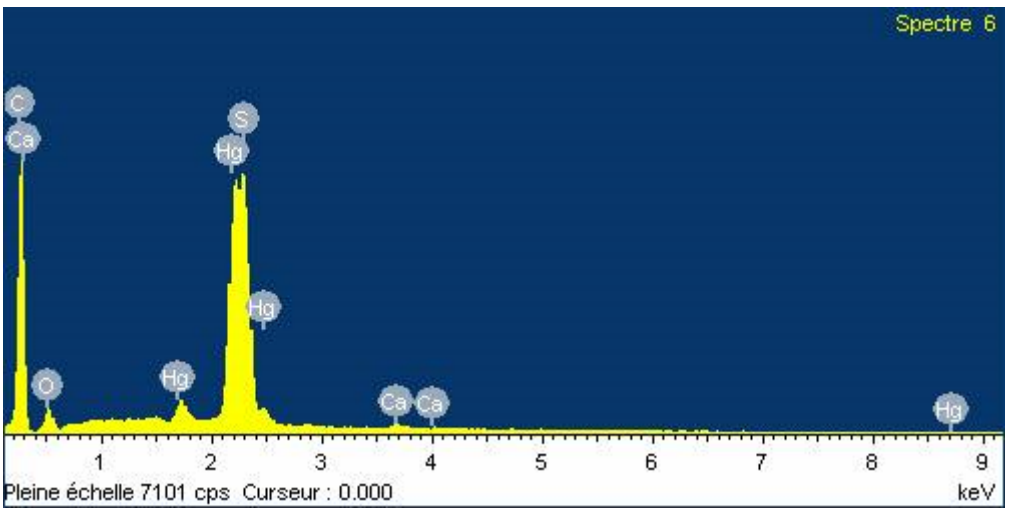


Annexe 3 : MEB-EDX

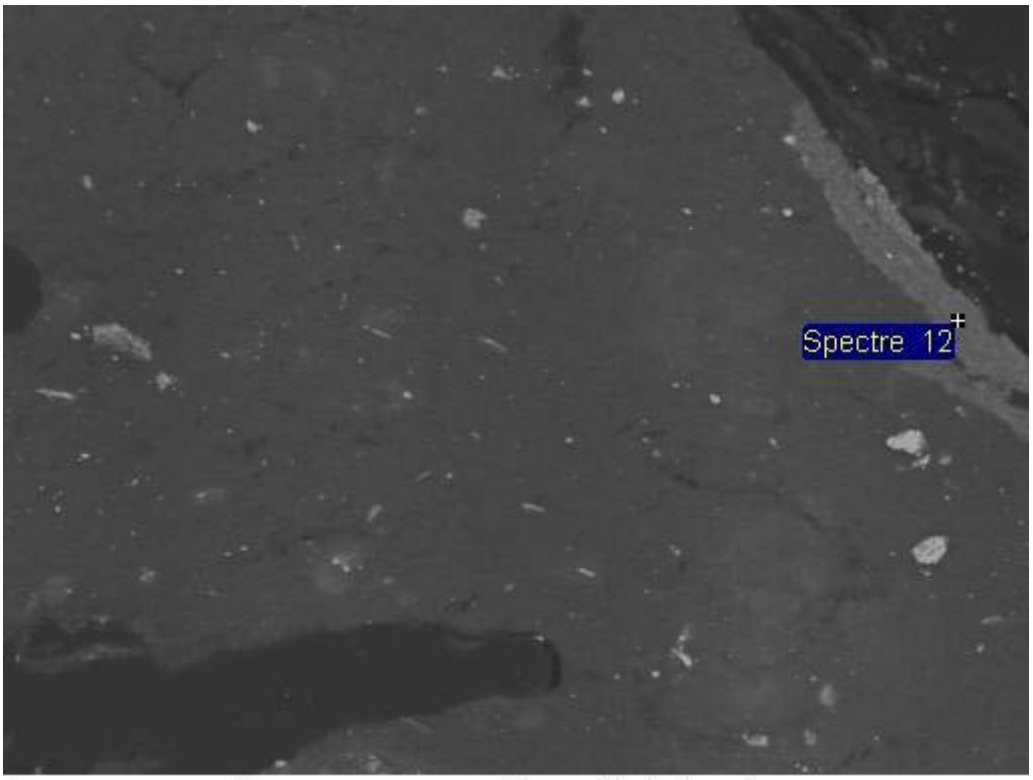
/1+

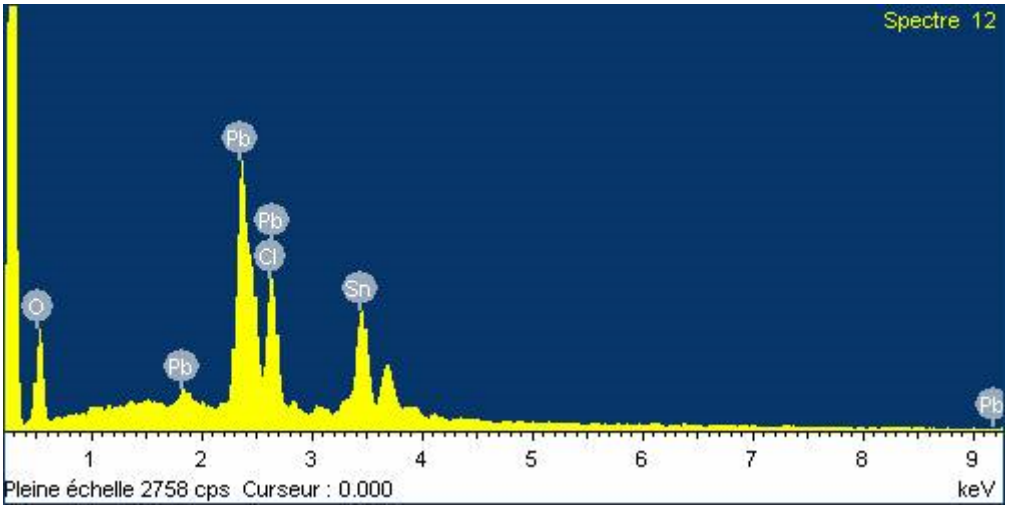
Pt01, vermillon



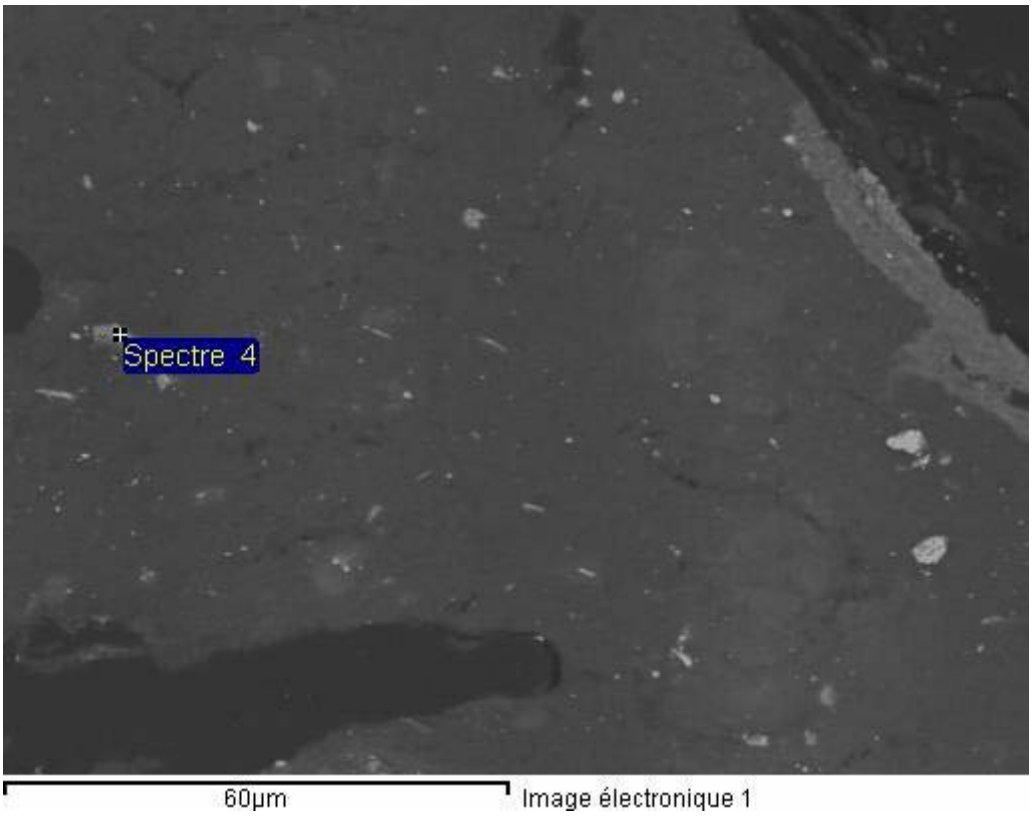


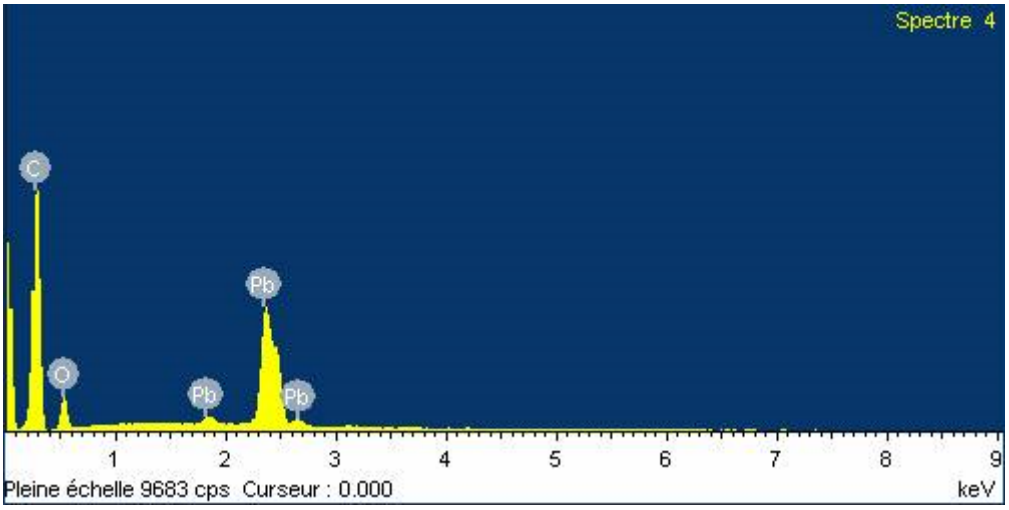
Pt02


Spectre 12
60µm
Image électronique 1

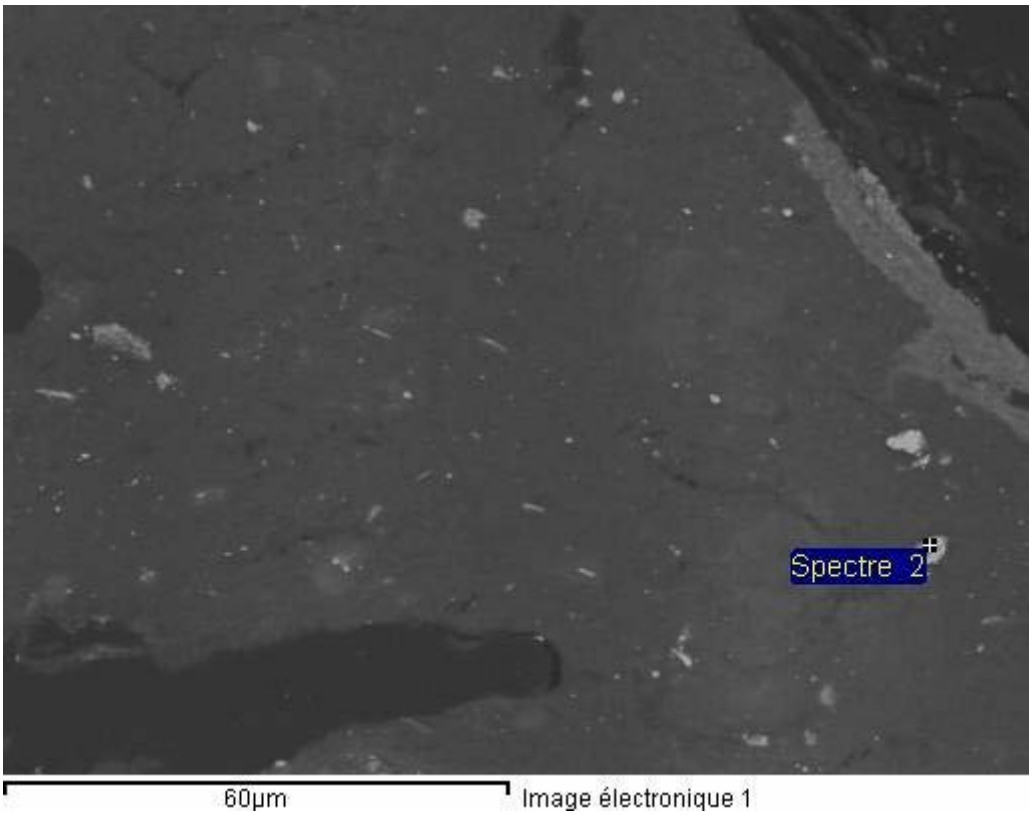

Spectre 12
Pb
Pb
Cl
O
Sn
Pb
Pb
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Pleine échelle 2758 cps Curseur : 0.000
keV

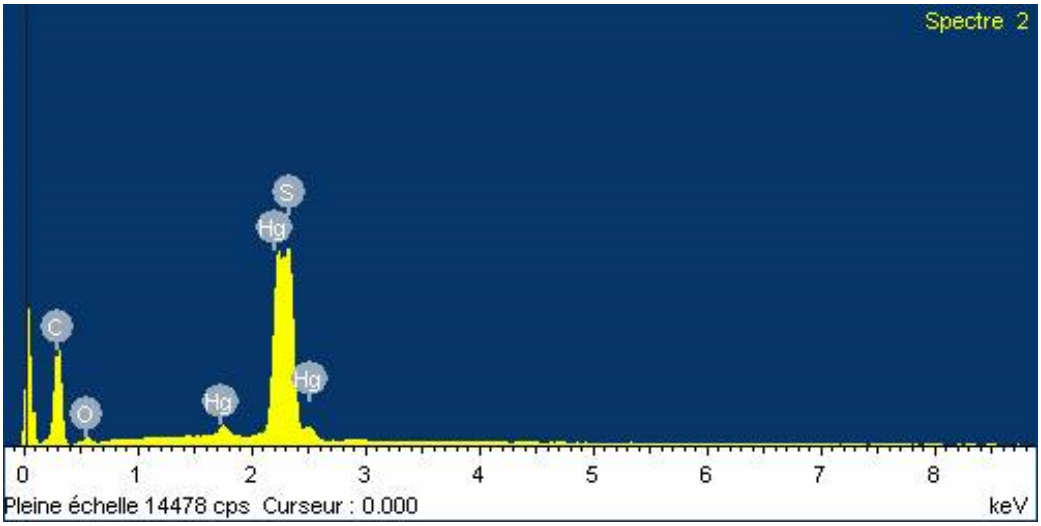
Pt03, oxyde de plomb



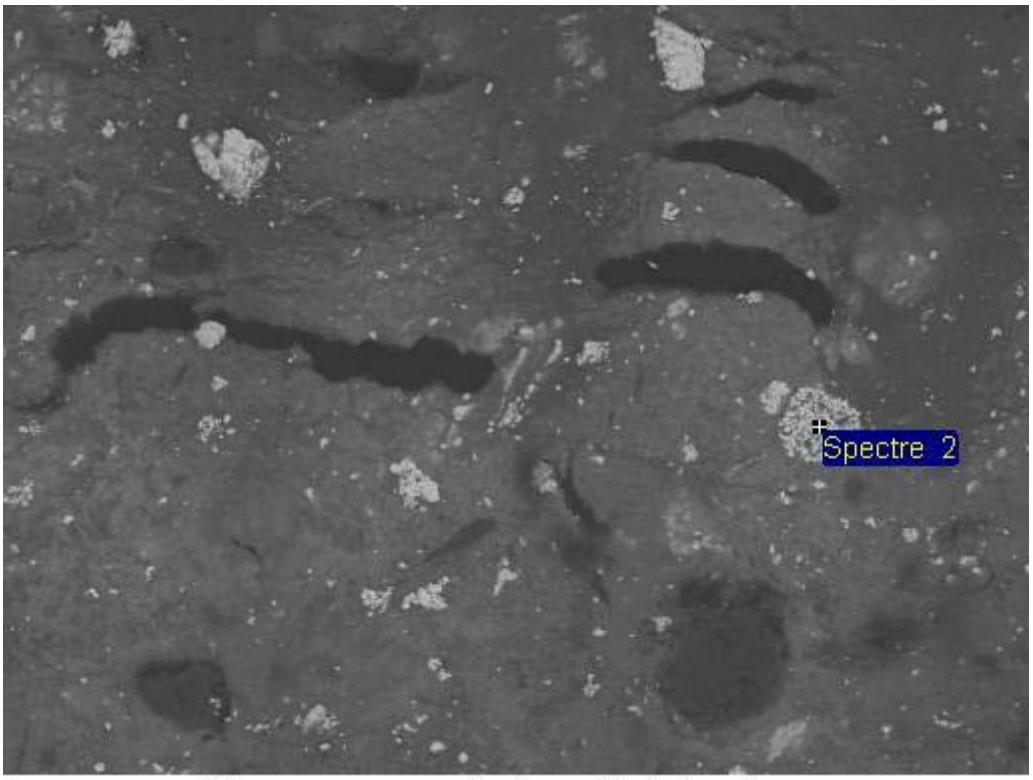


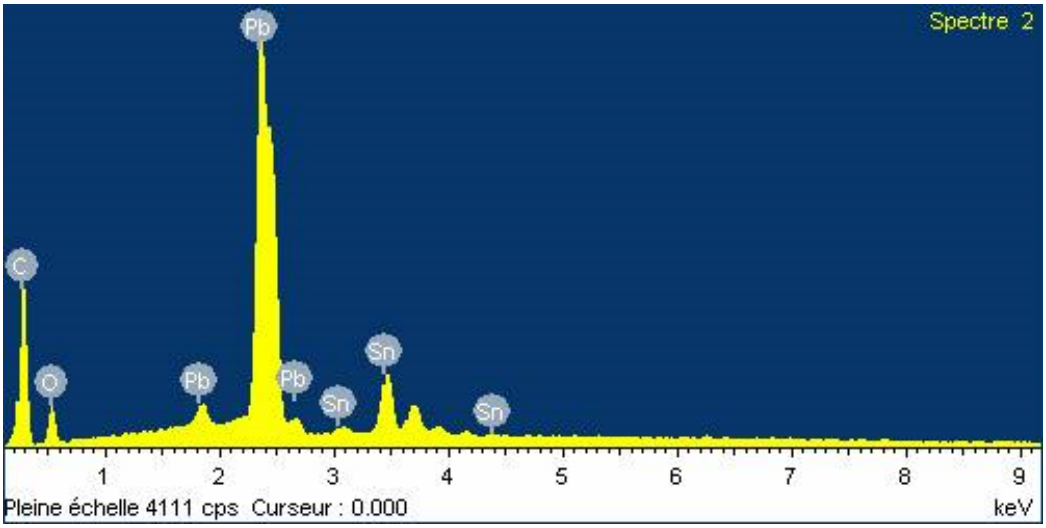
Pt04, vermillon



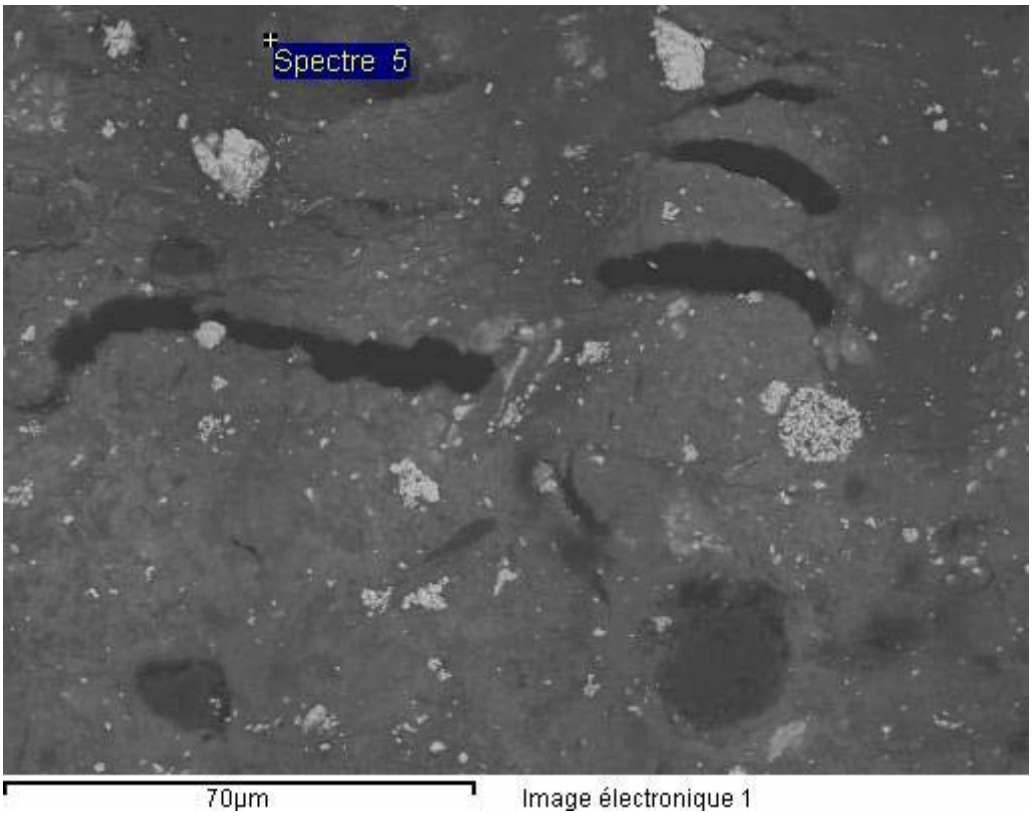


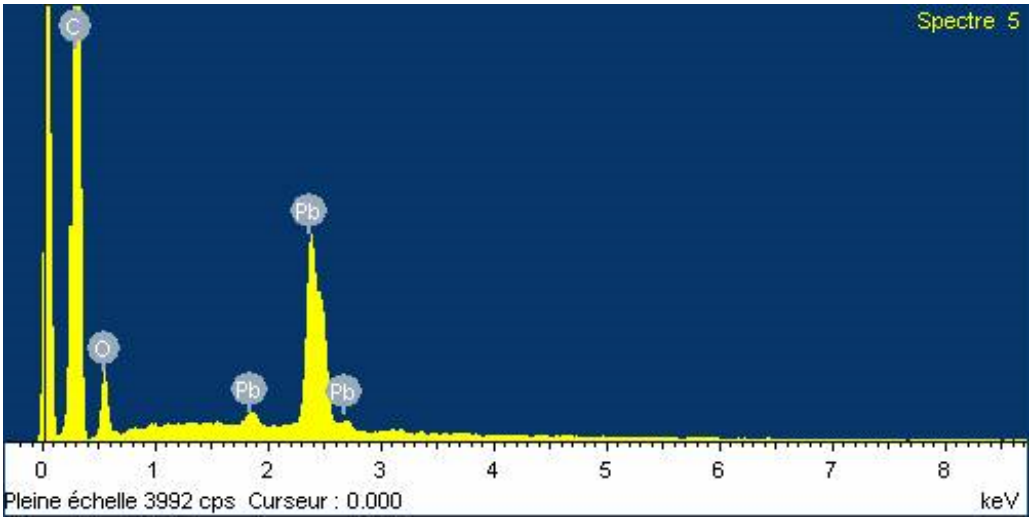
Pt05, jaune de plomb-étain



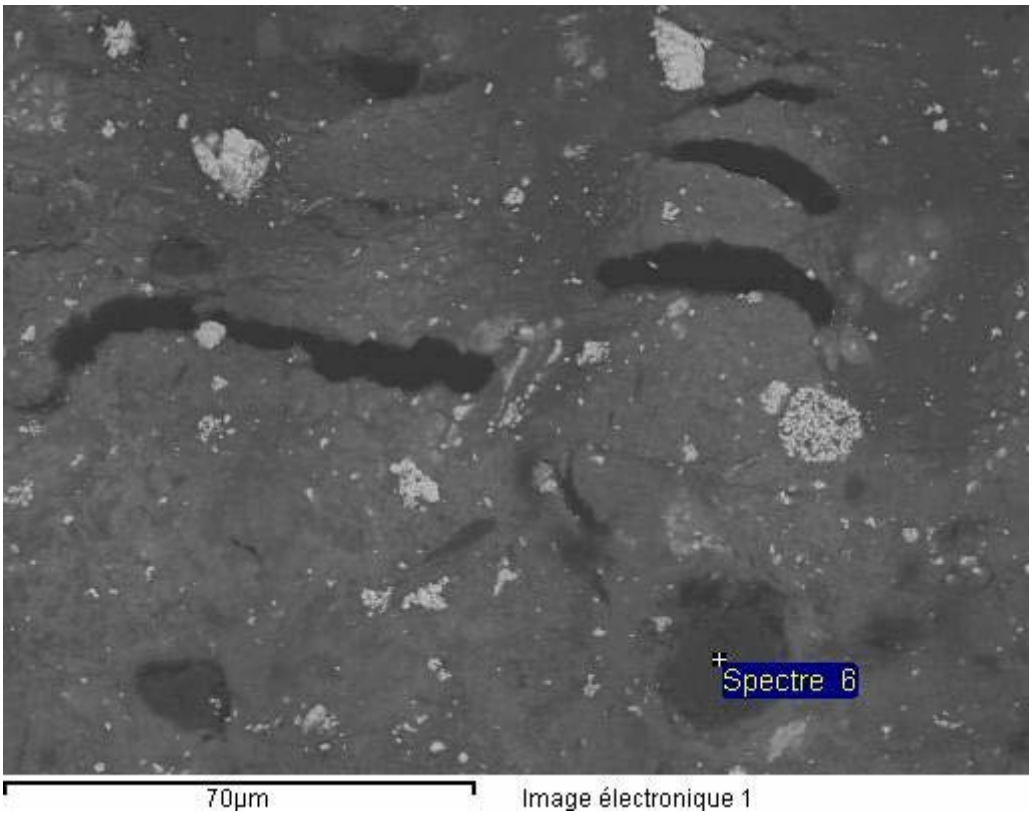


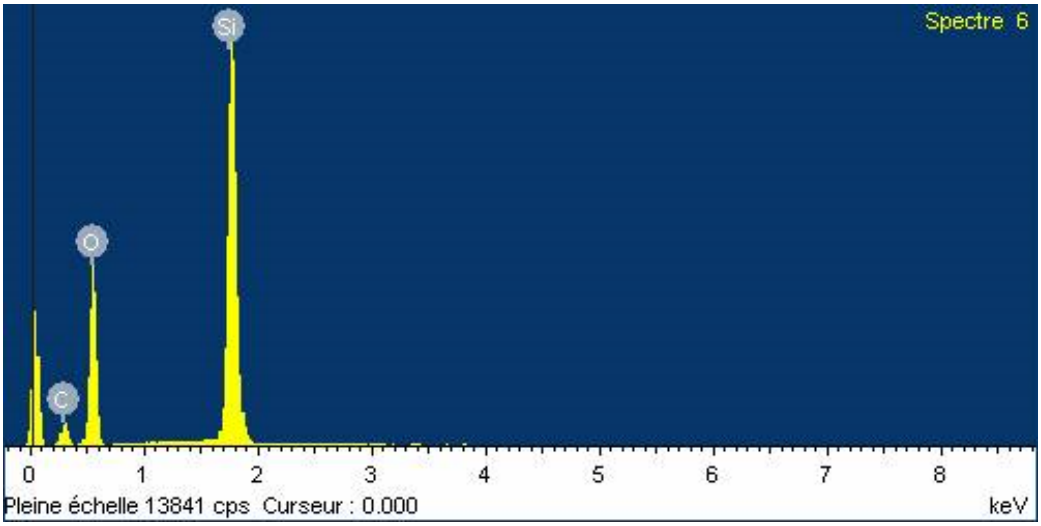
Pt06, oxyde de plomb



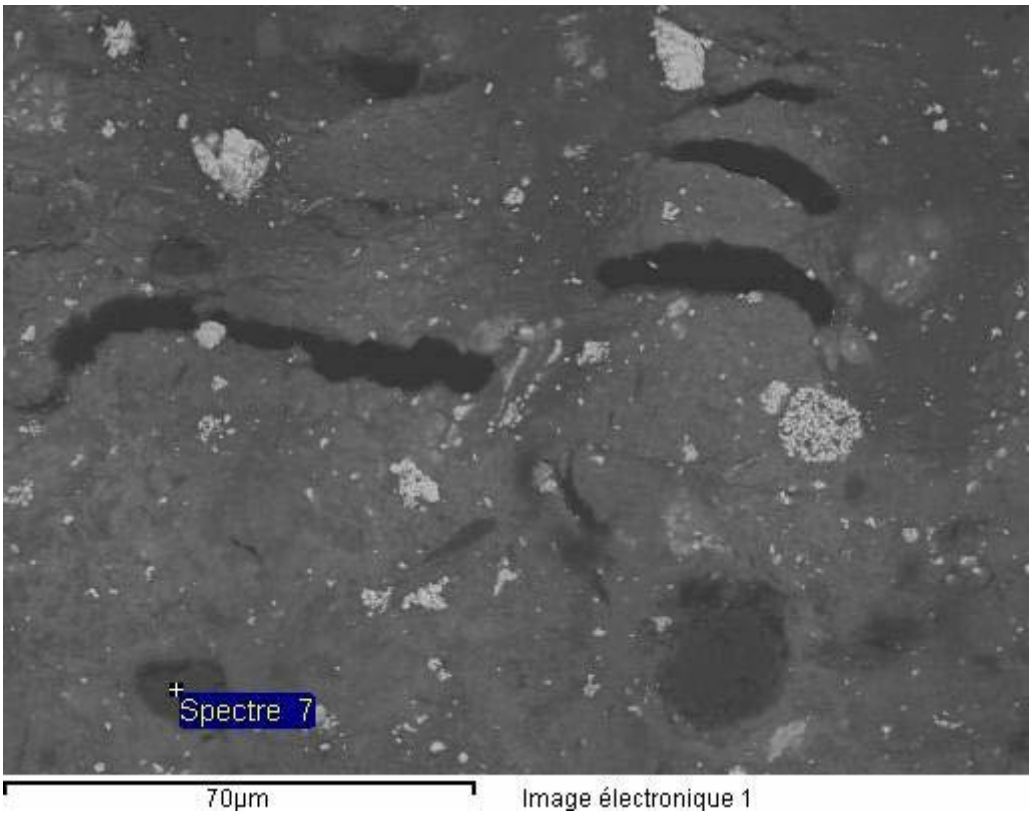


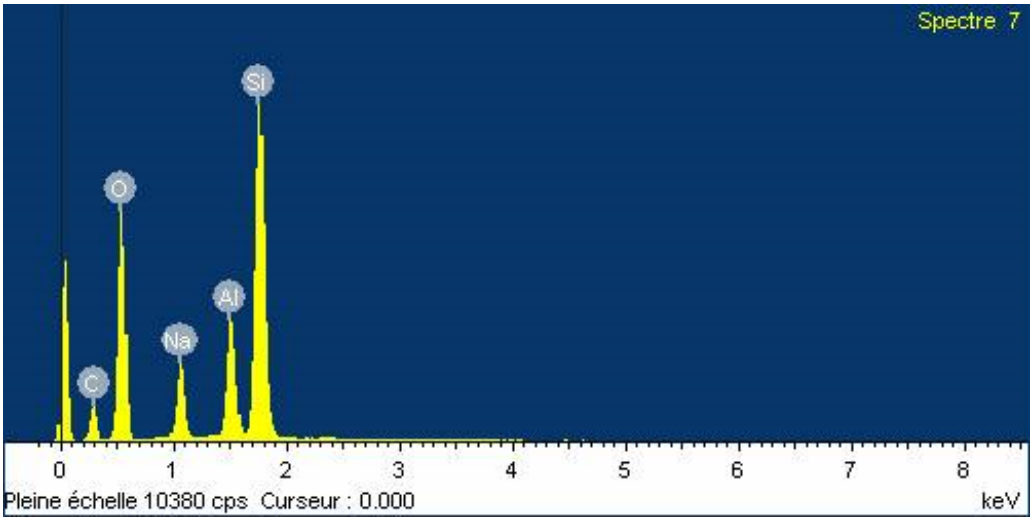
Pt07, quartz


Spectre 6
70µm
Image électronique 1

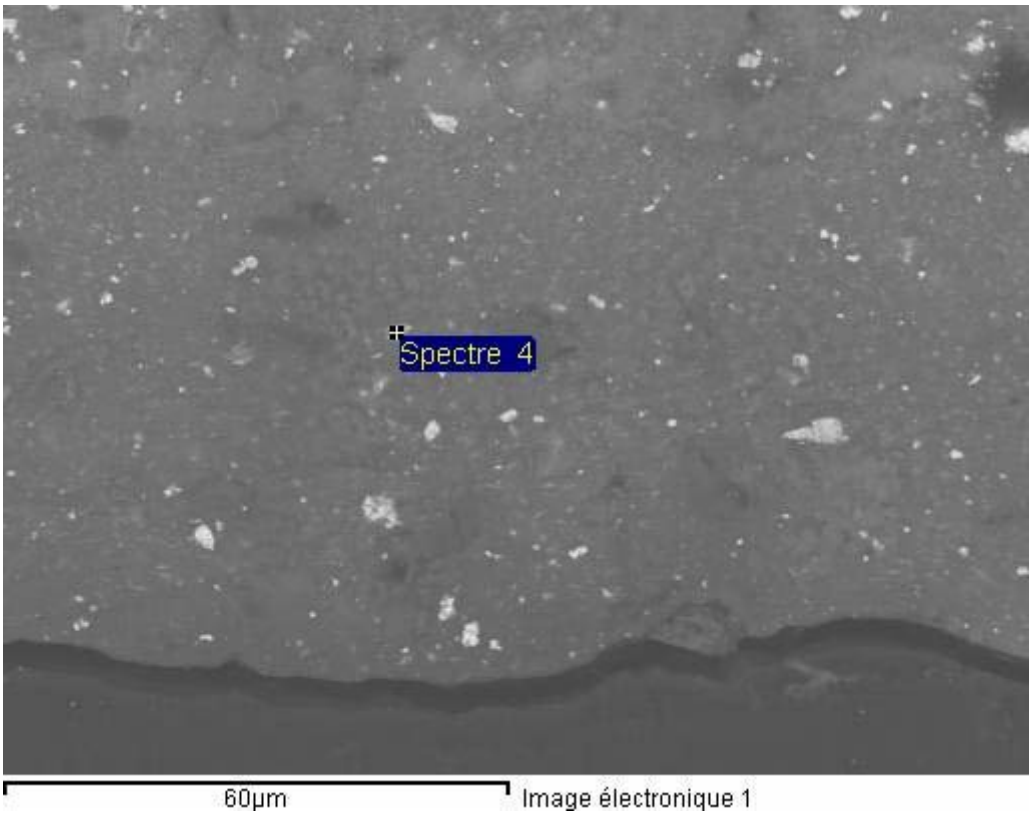

Spectre 6
Si
O
C
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Pleine échelle 13841 cps Curseur : 0.000
keV

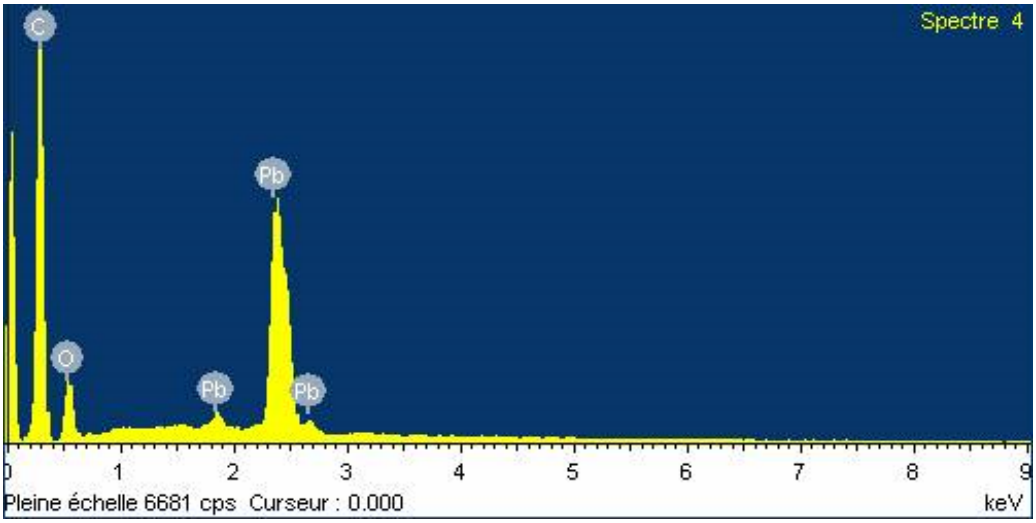
Pt08, probable feldspath sodique



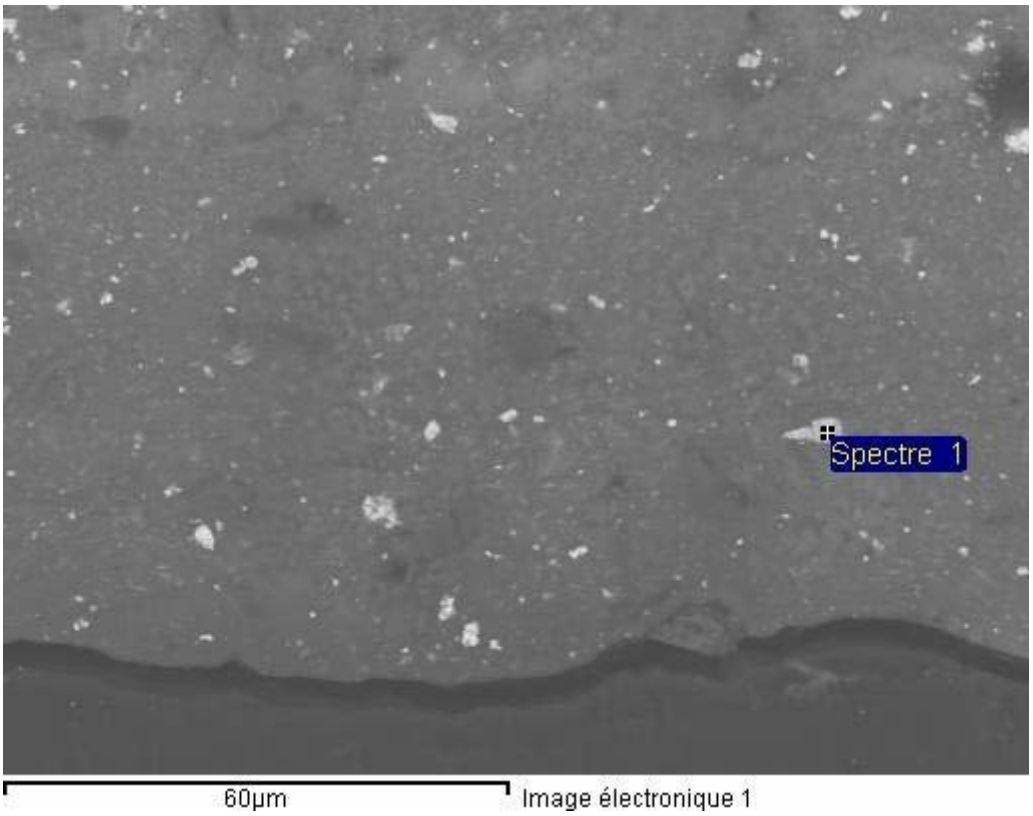


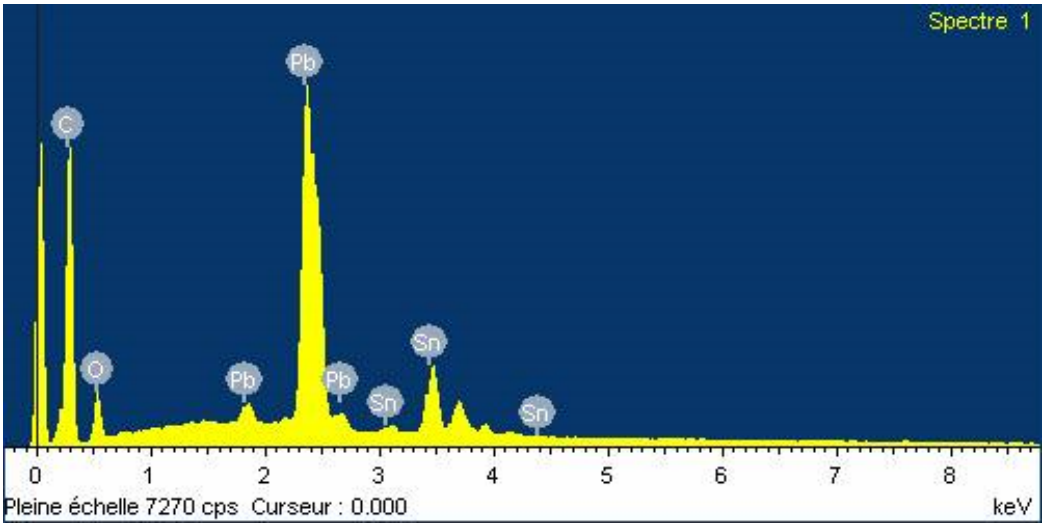
Pt09, oxyde de plomb





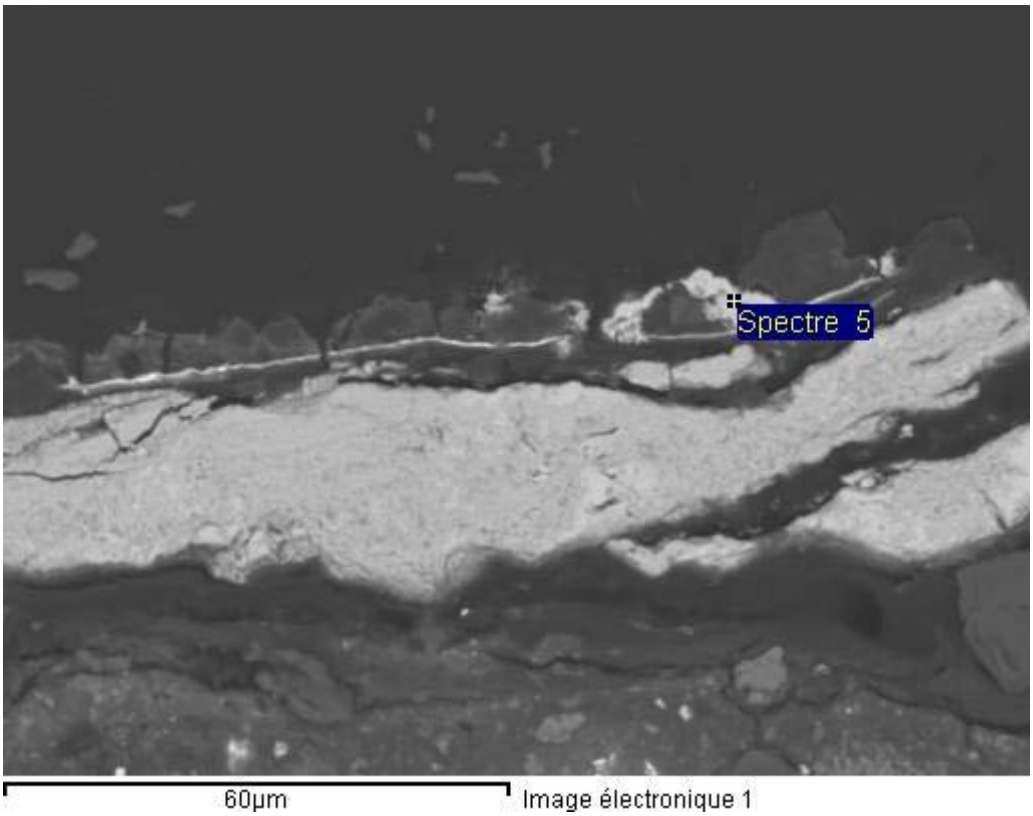
Pt10, jaune de plomb-étain

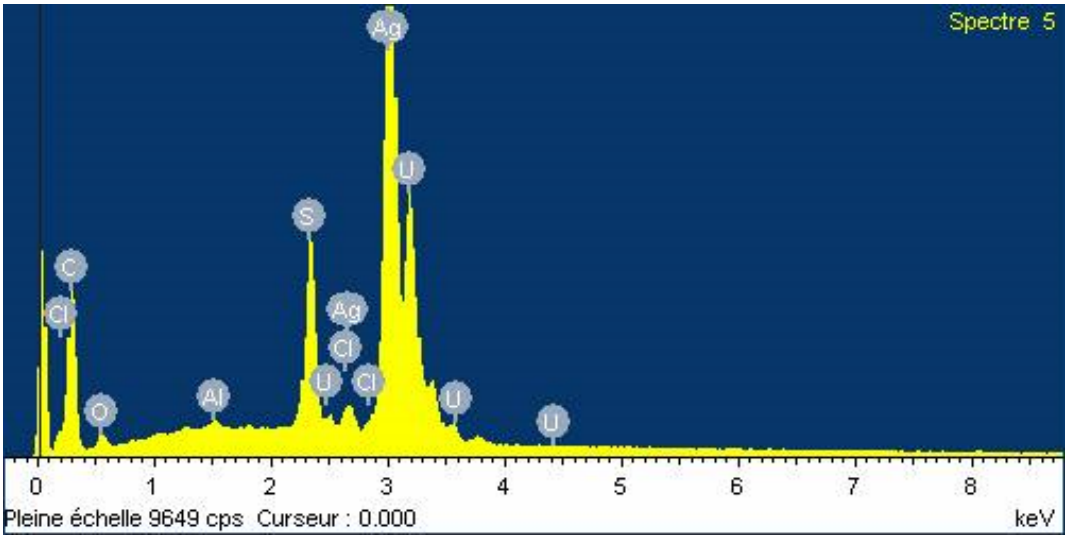




/3+

Pt11, possible sulfure d'argent





Pt12, vermillon

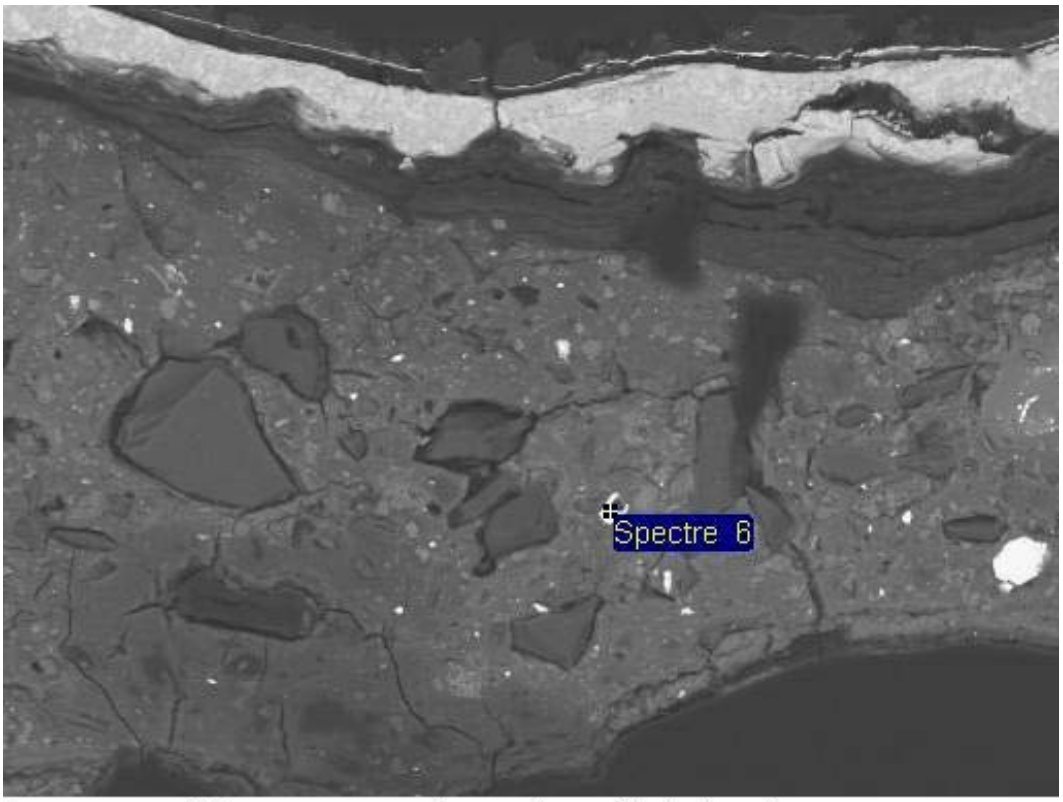
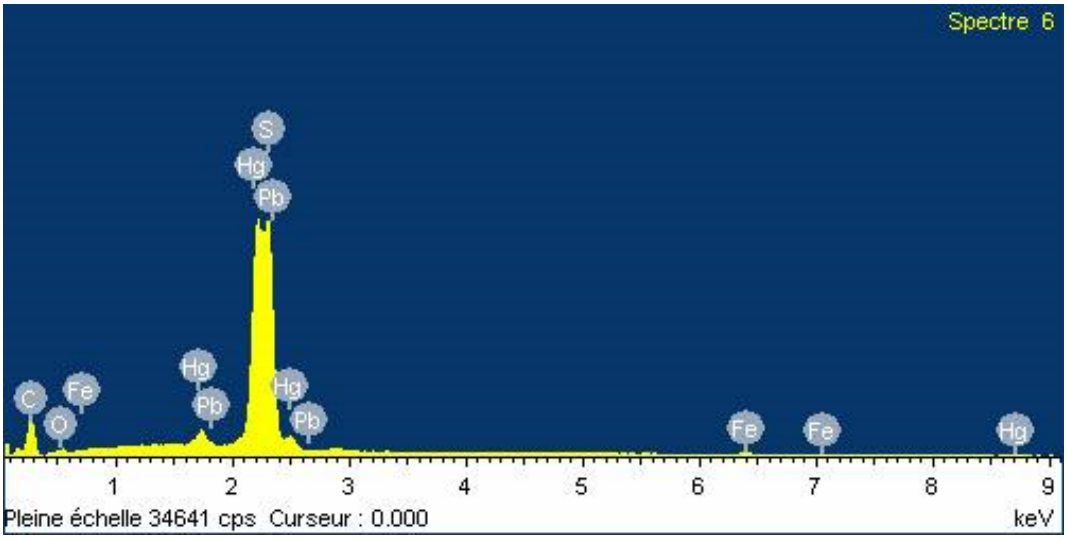
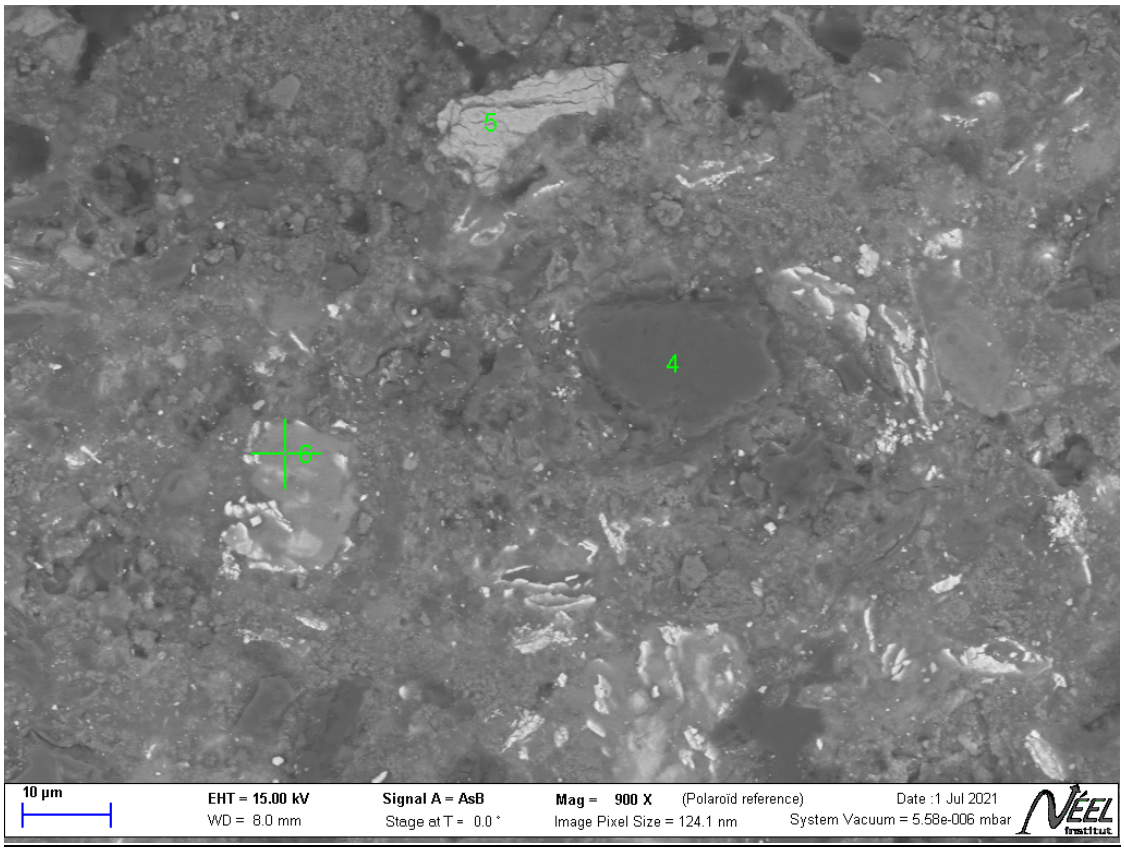


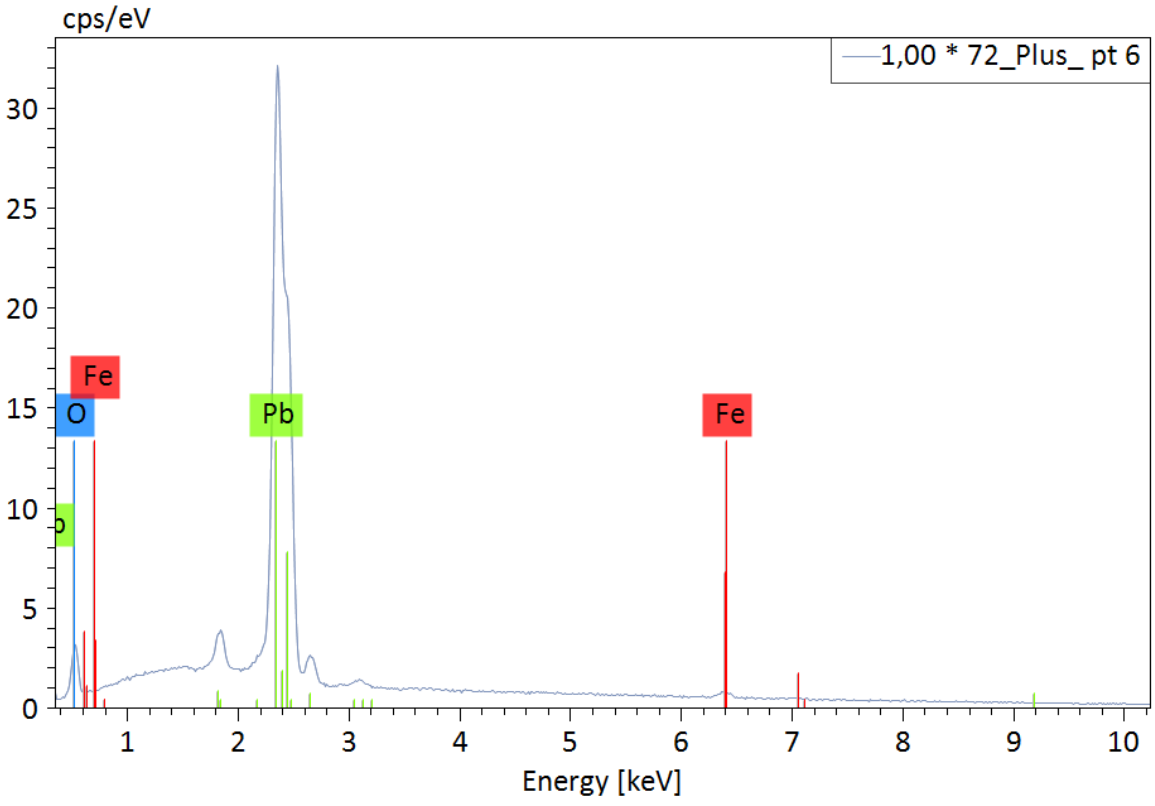
Image électronique 1



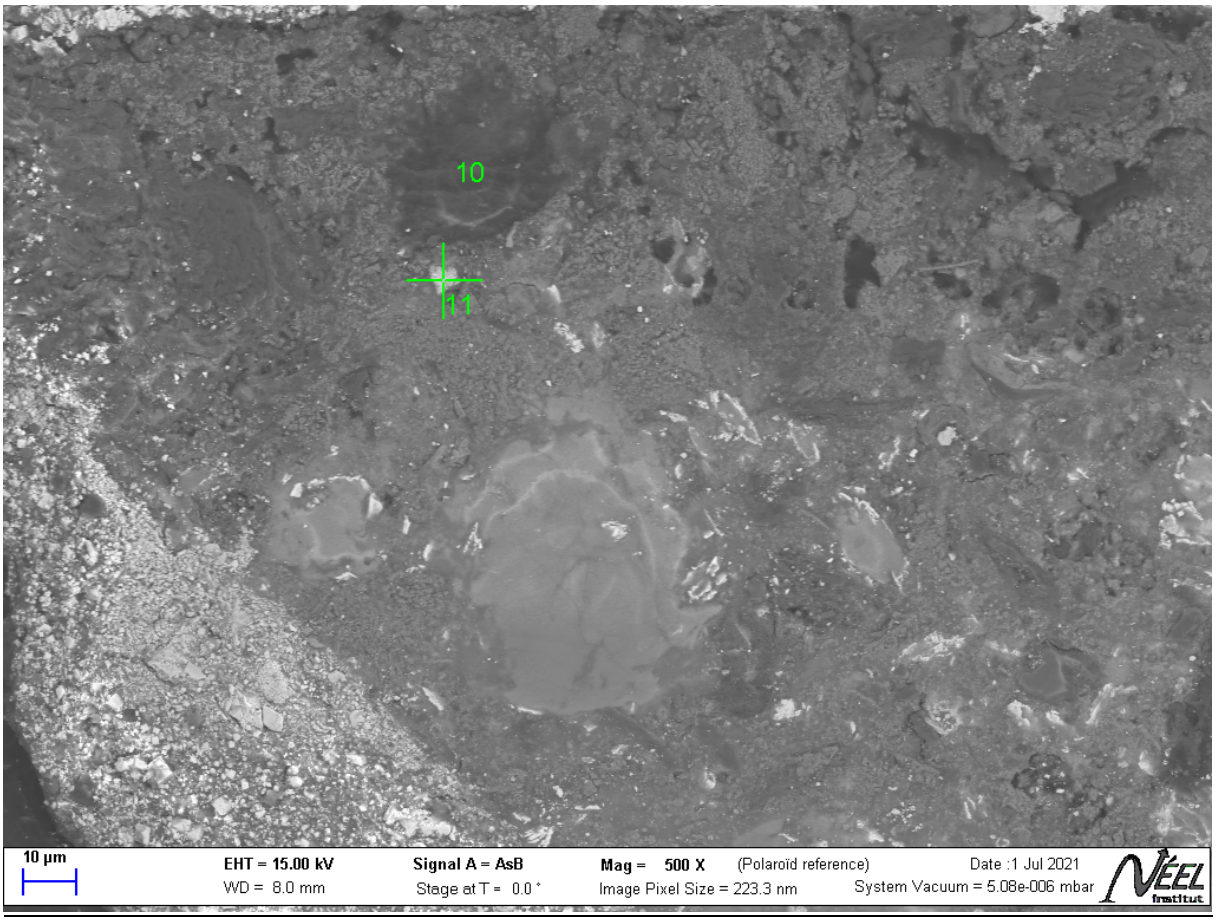
72+

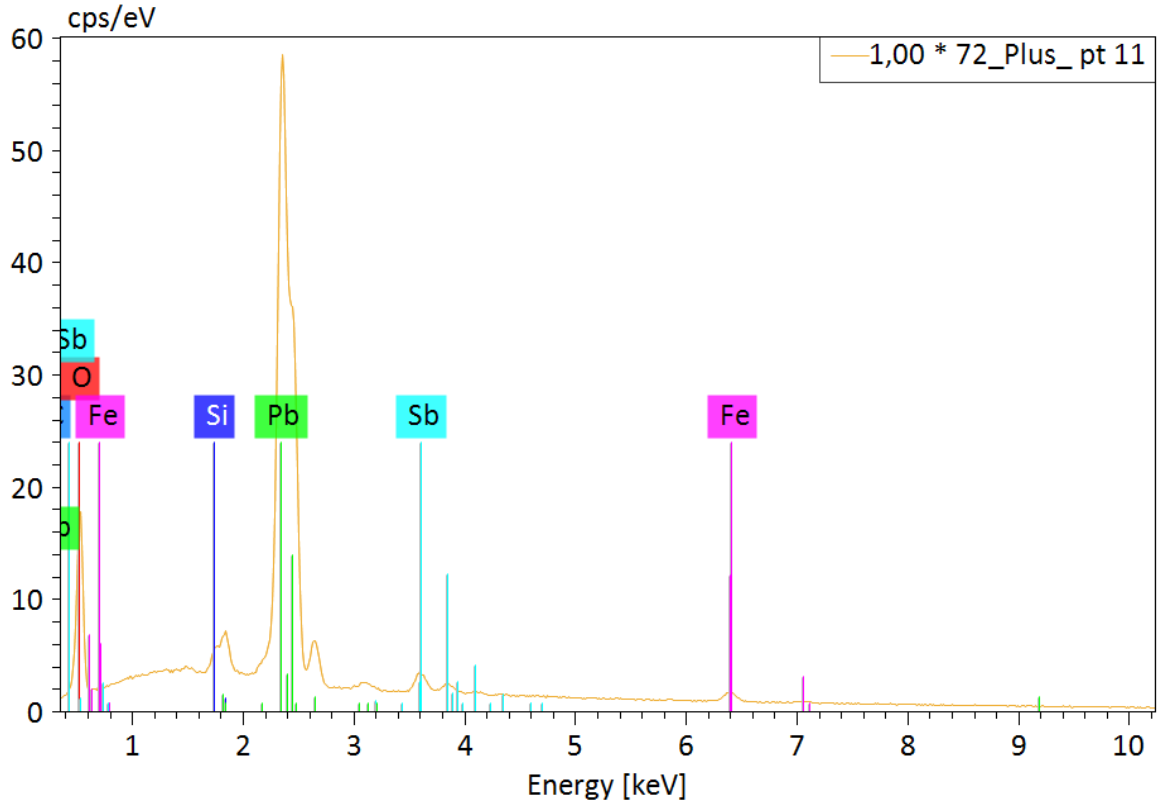
Pt13 (pt6 sur image MEB), carbonate de plomb de type blanc de plomb



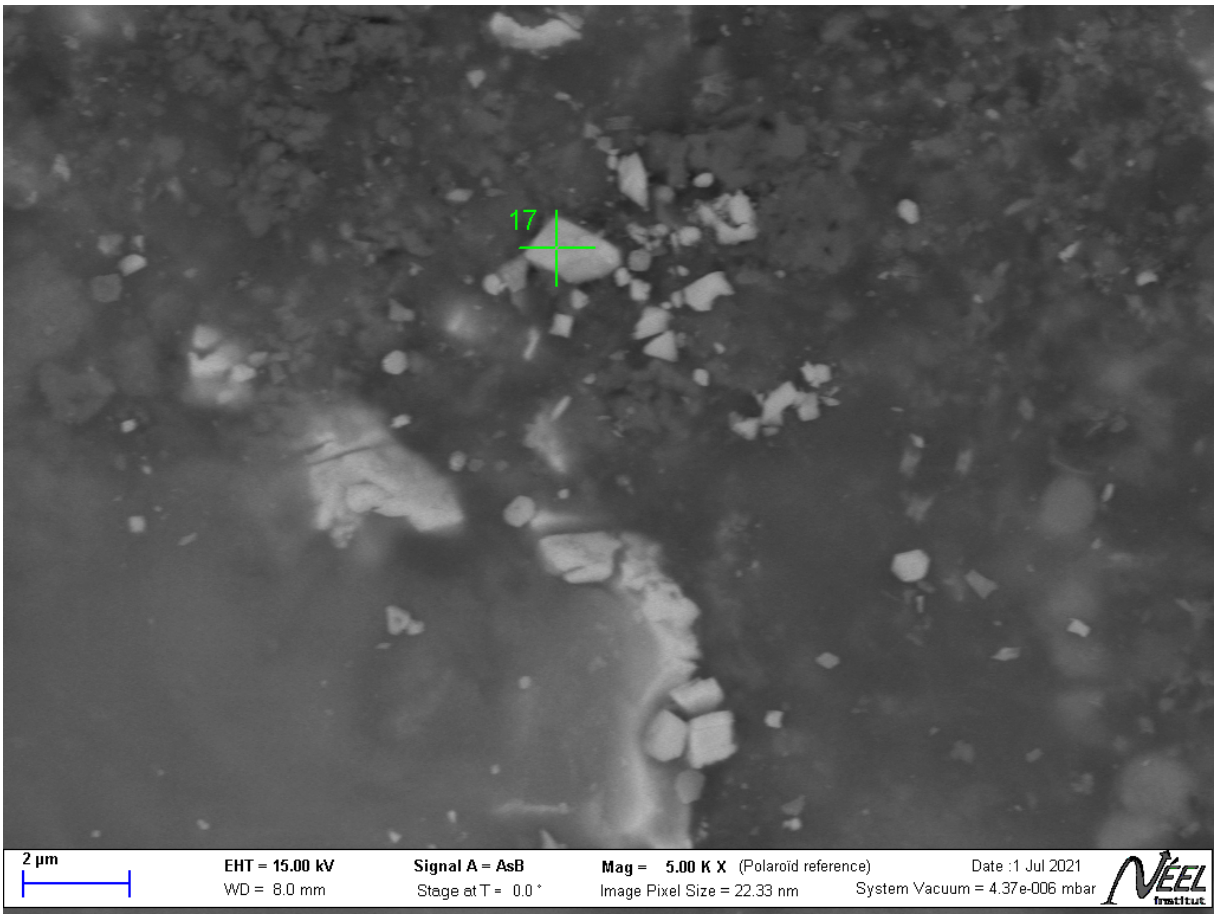


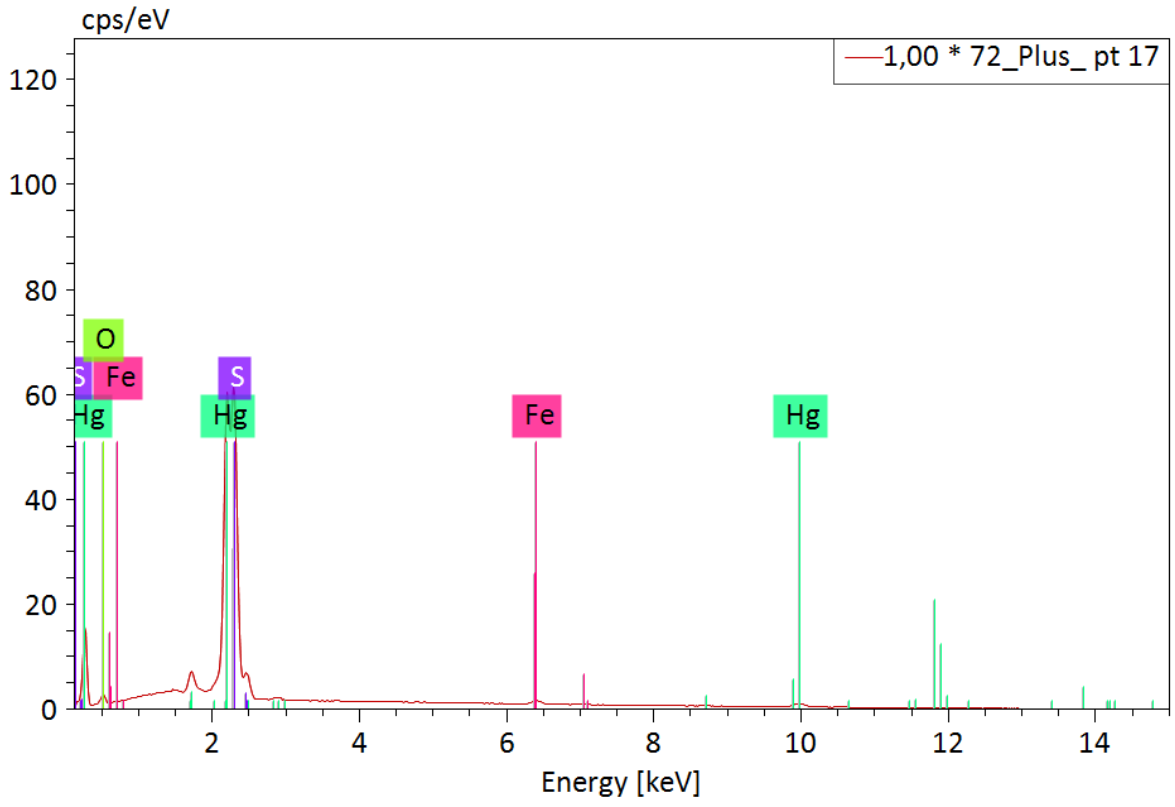
Pt14 (pt 11 sur image MEB), plomb et antimoine (jaune de Naples ?)



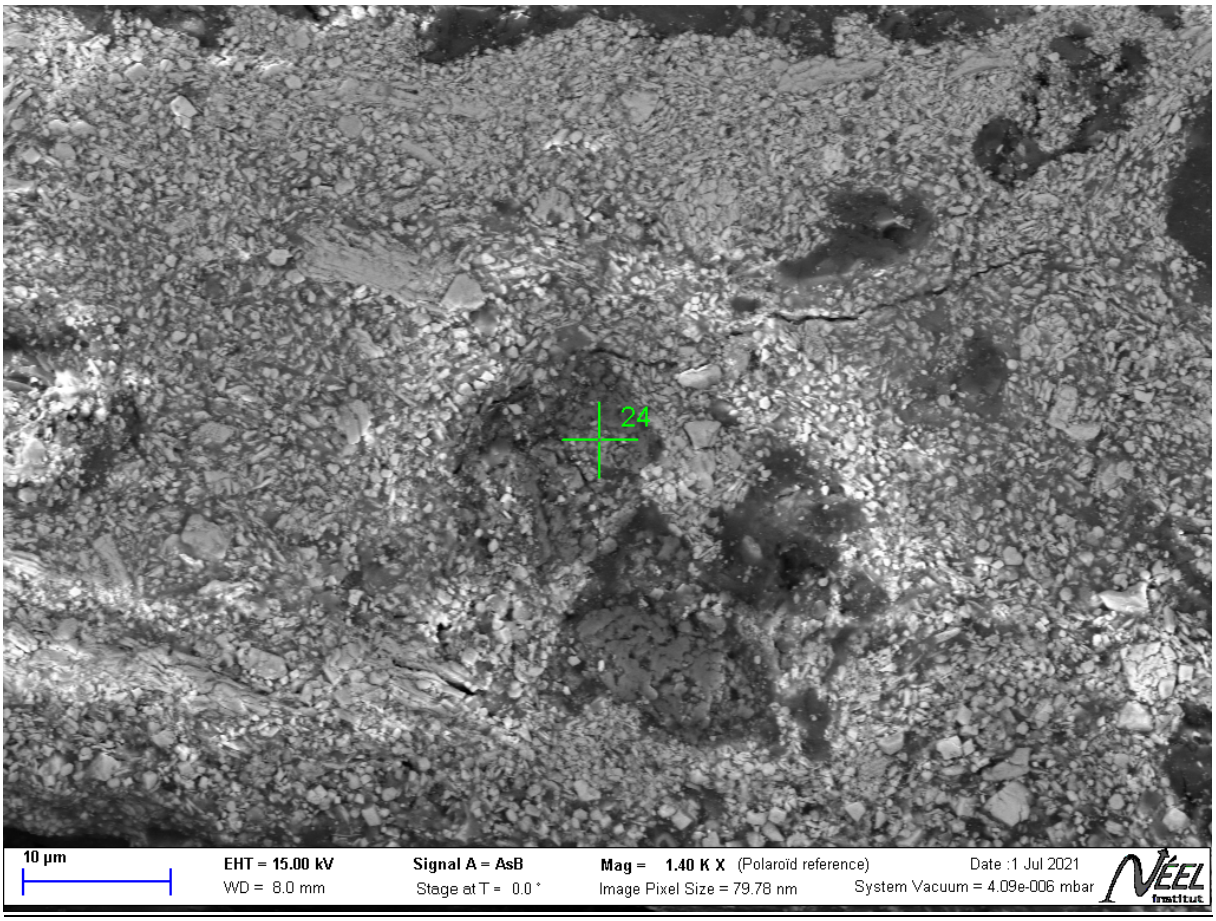


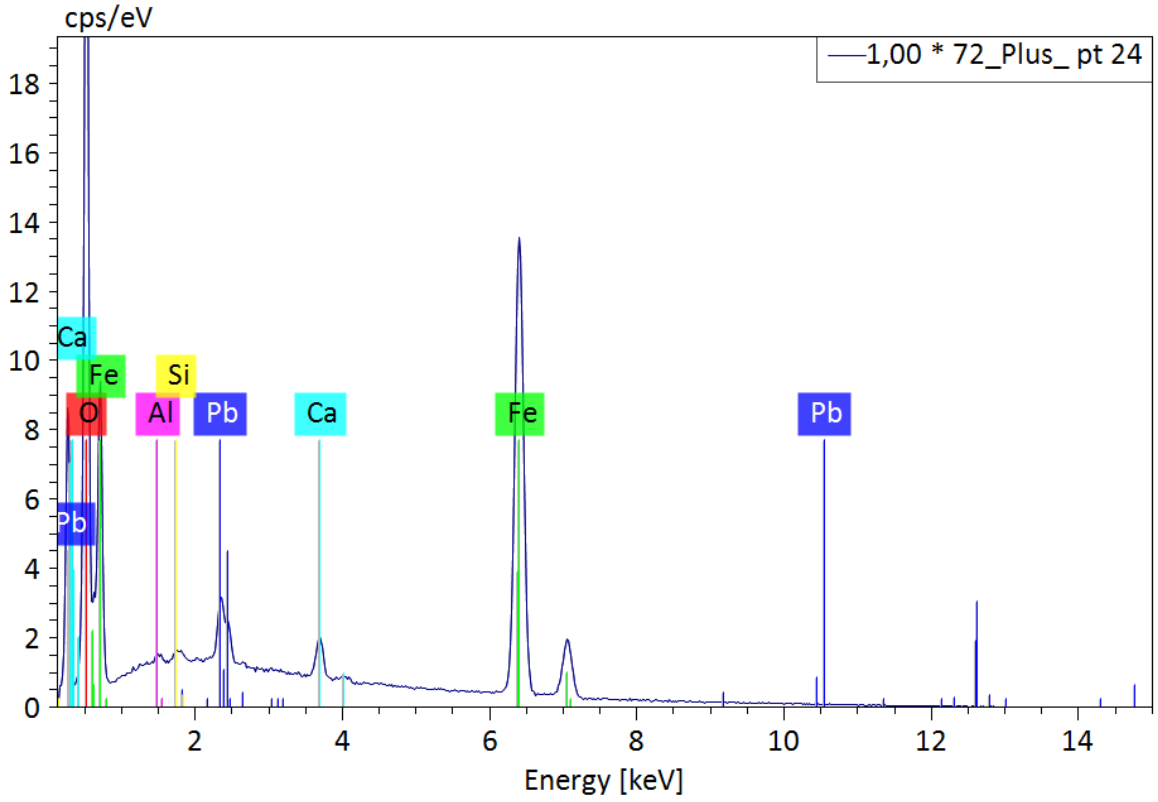
Pt15 (pt 17 sur image MEB), vermillon





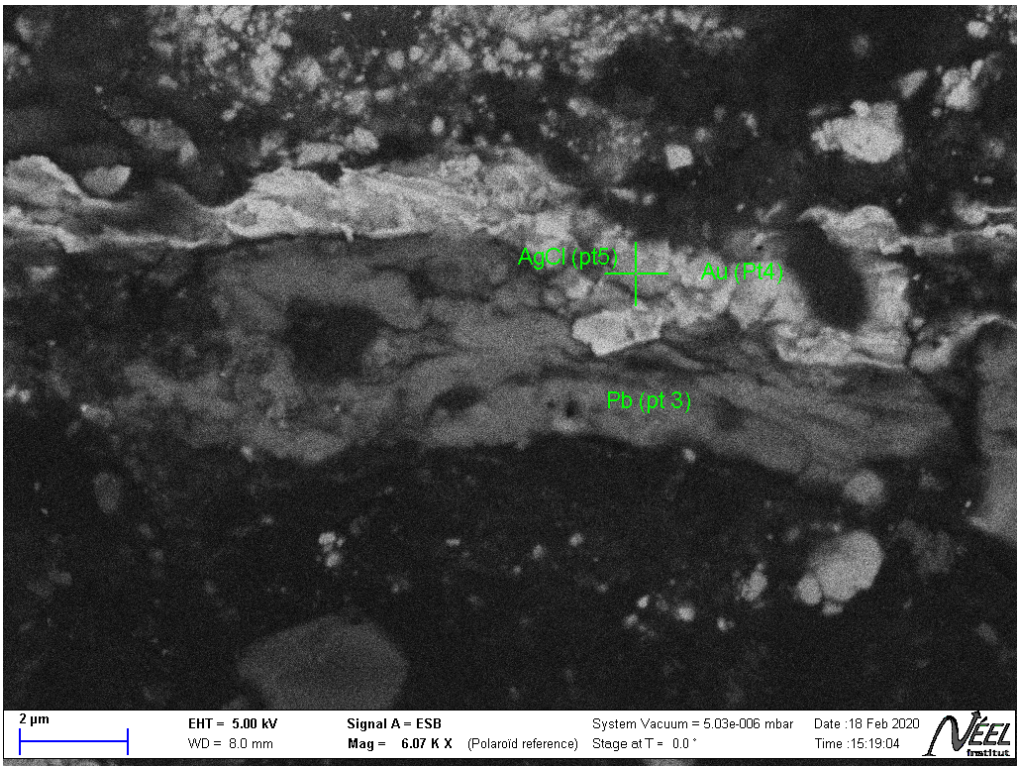
Pt16 (pt 24 sur image MEB), possible oxyde de fer



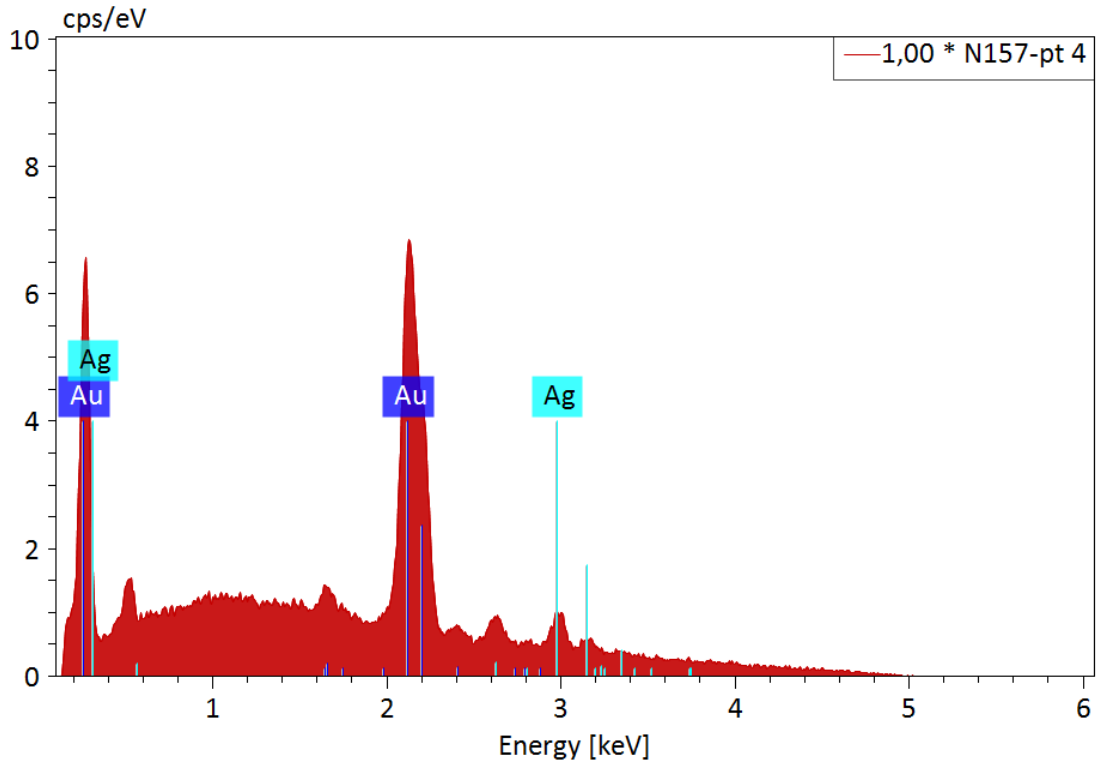


157+

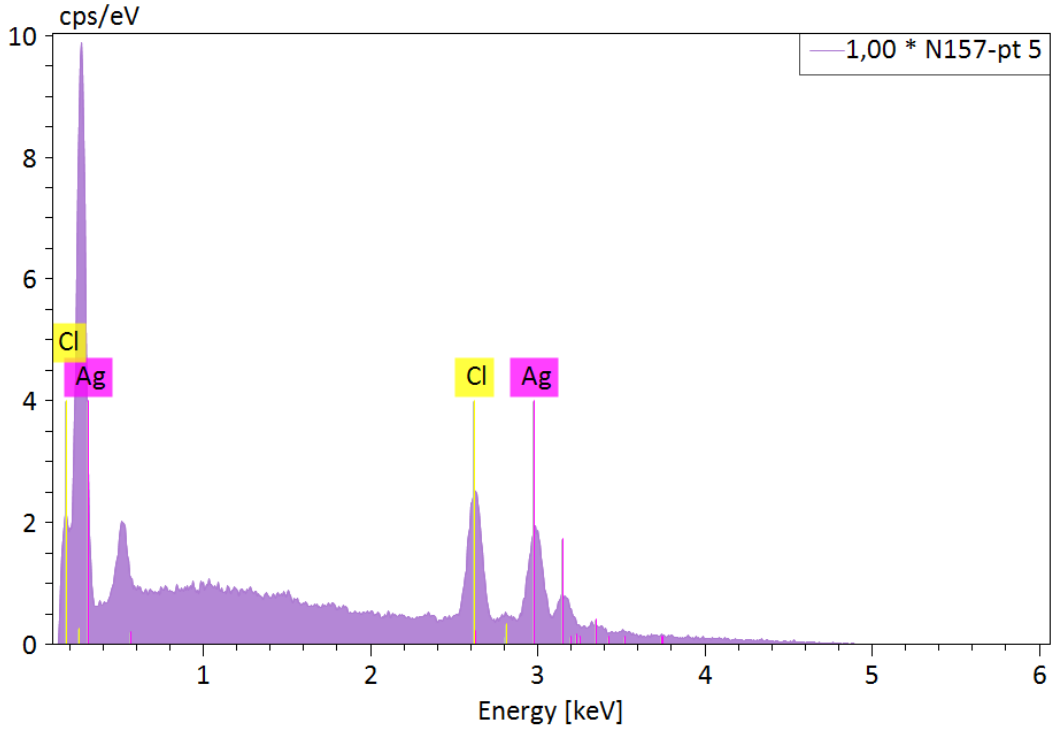
Pt17 (Pt 4 sur l'image) et Pt2 (Pt5 sur l'image)



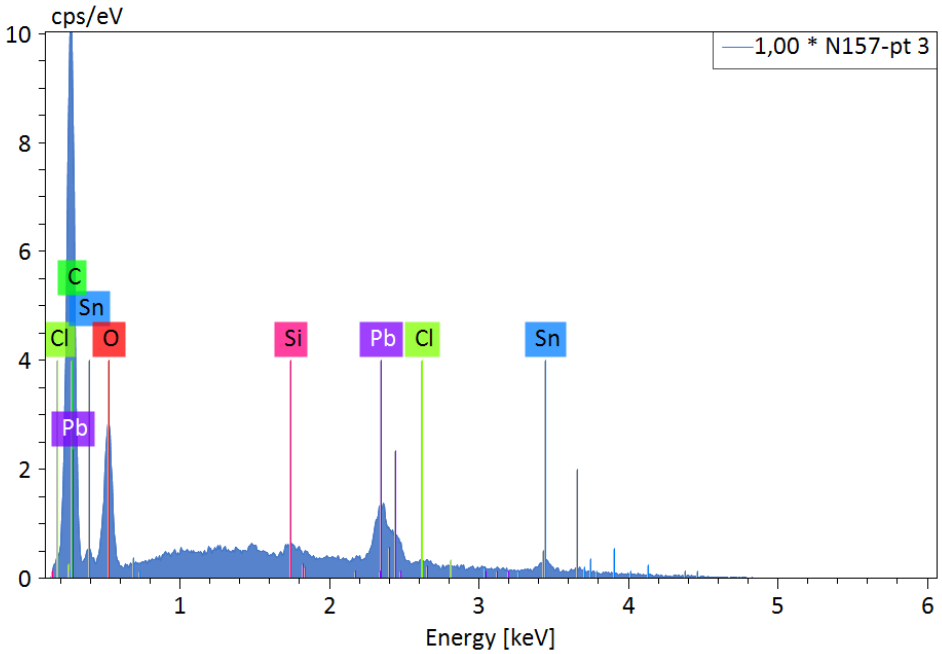
Pt17



Pt18

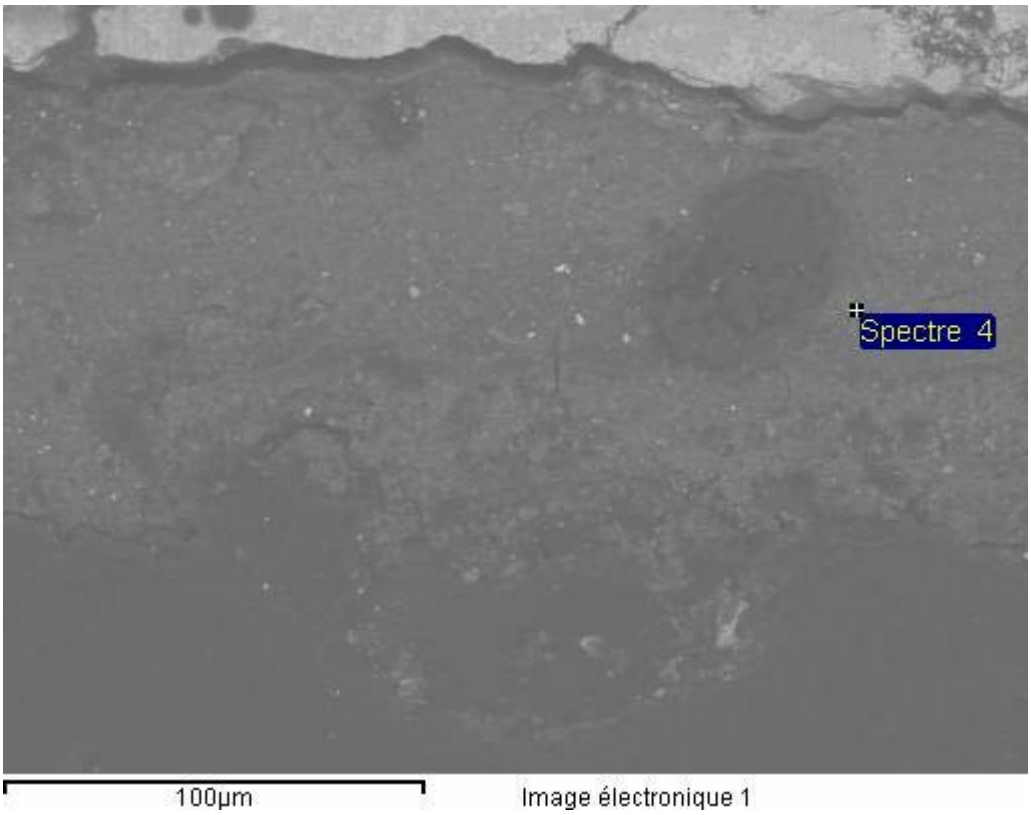

cps/eV
1,00 * N157-pt 5
Cl
Ag
Cl
Ag
Energy [keV]

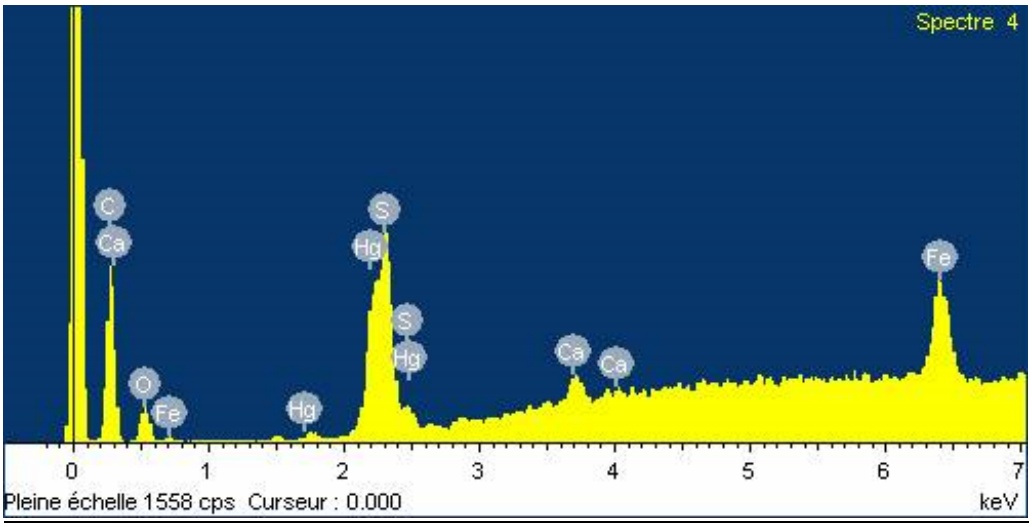
Pt19


cps/eV
1,00 * N157-pt 3
C
Sn
Cl
O
Si
Pb
Cl
Sn
Pb
Energy [keV]

158+

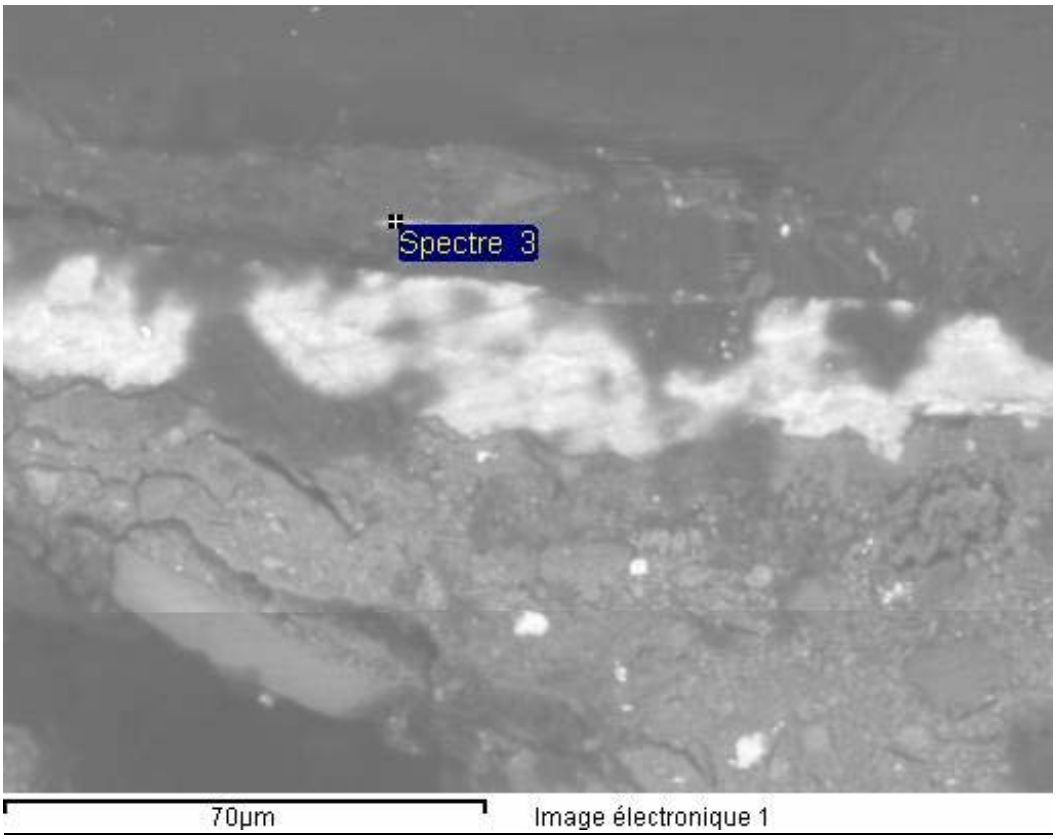
Pt20, vermillon

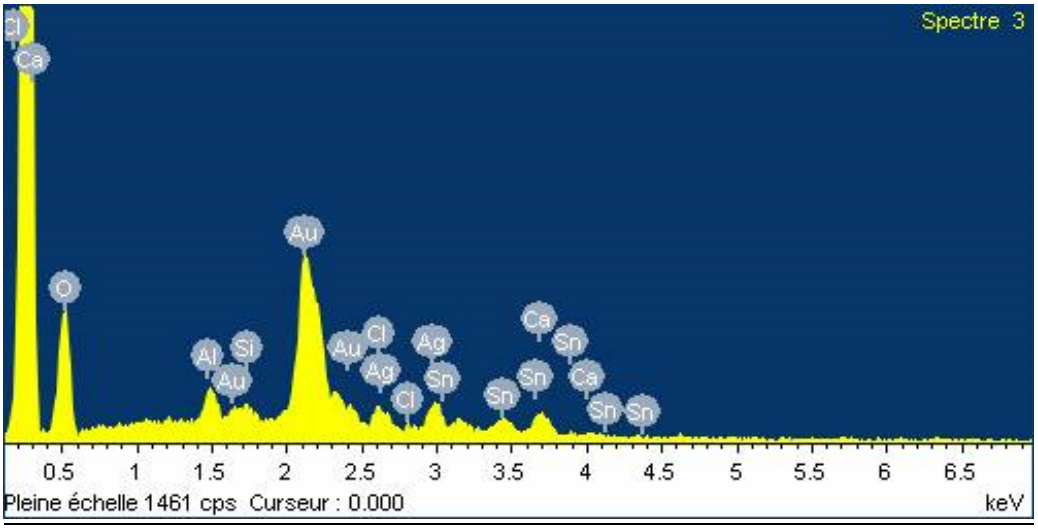




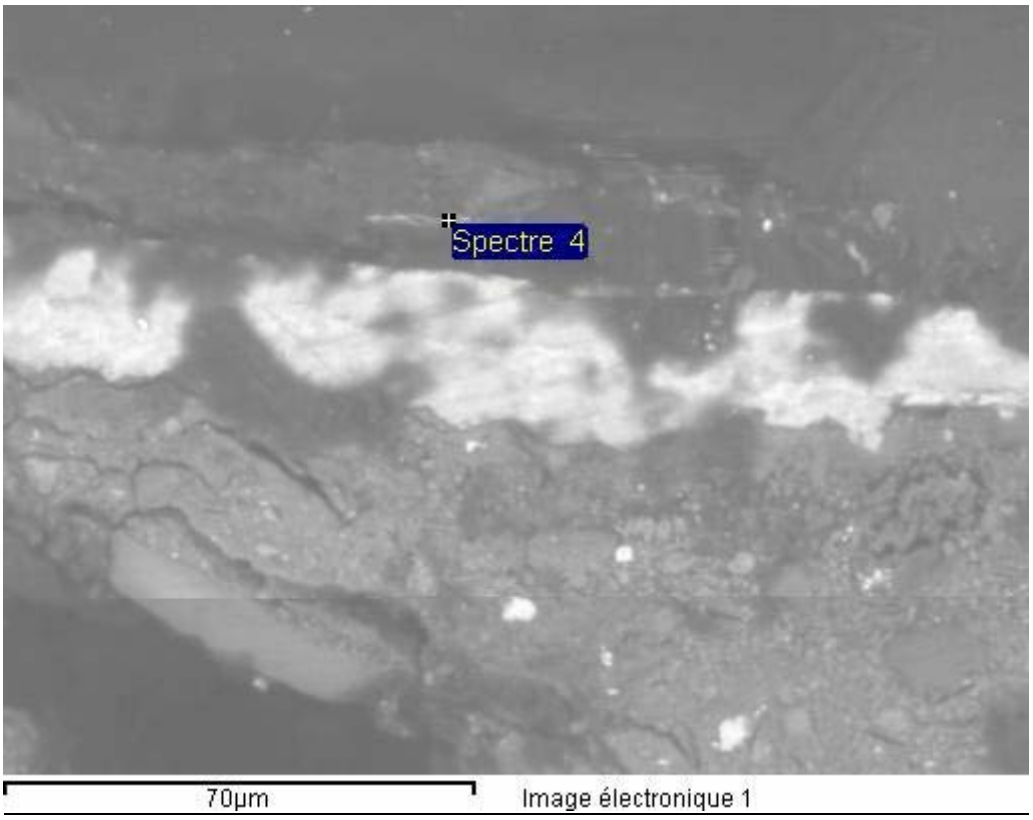
159+

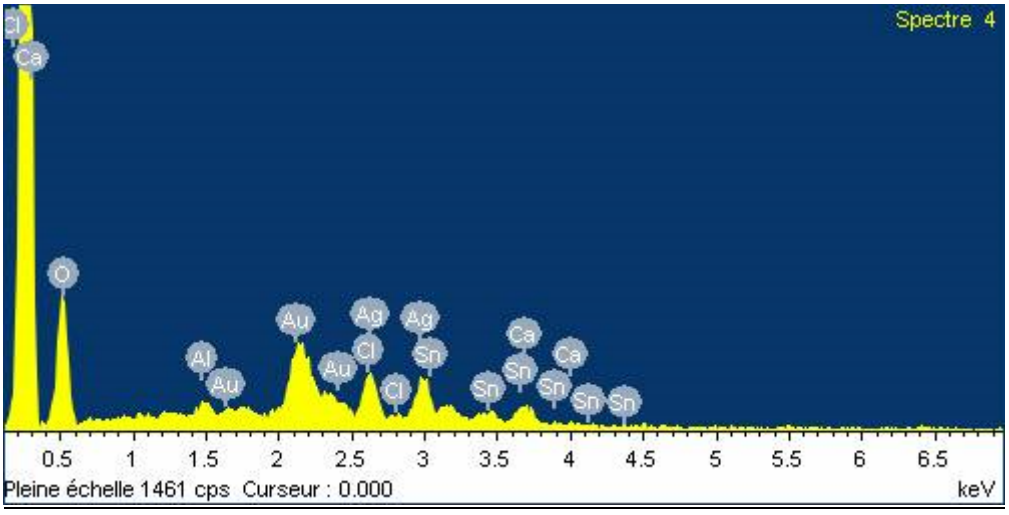
Pt21, or parti ou alliage



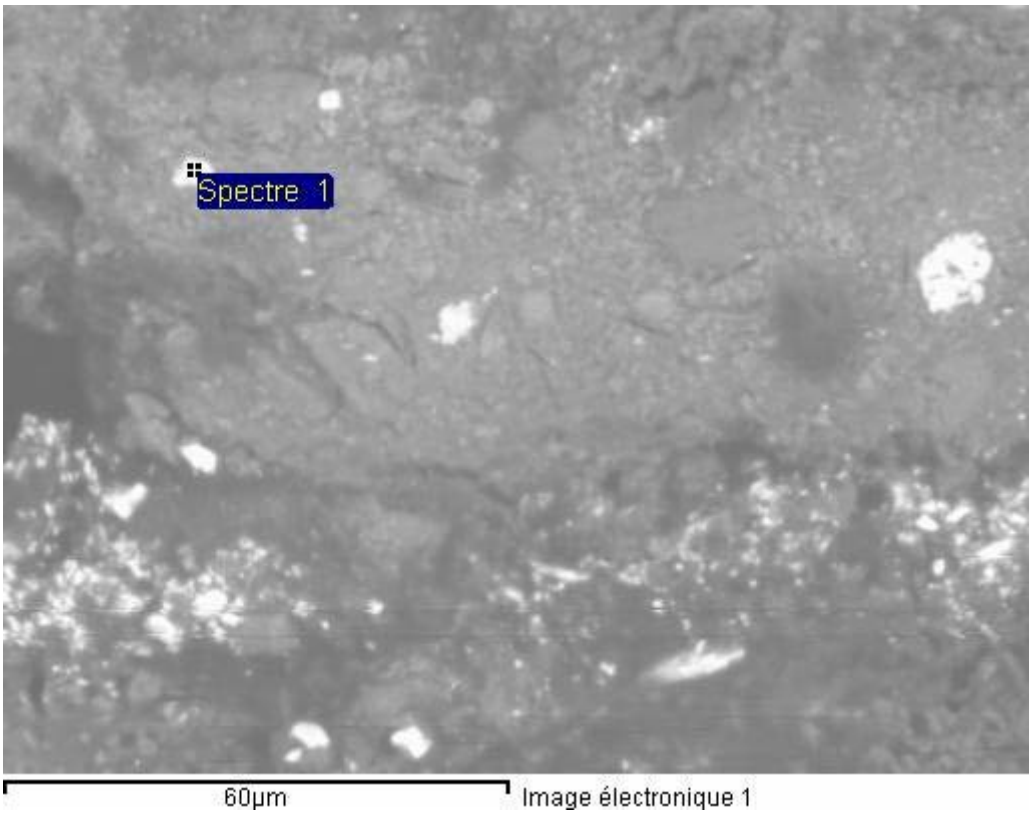


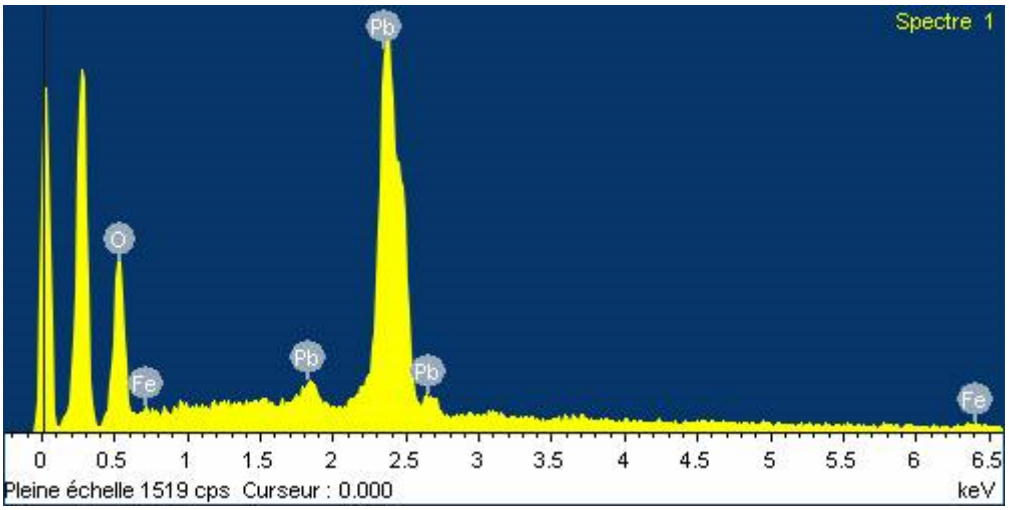
Pt22, or parti ou alliage



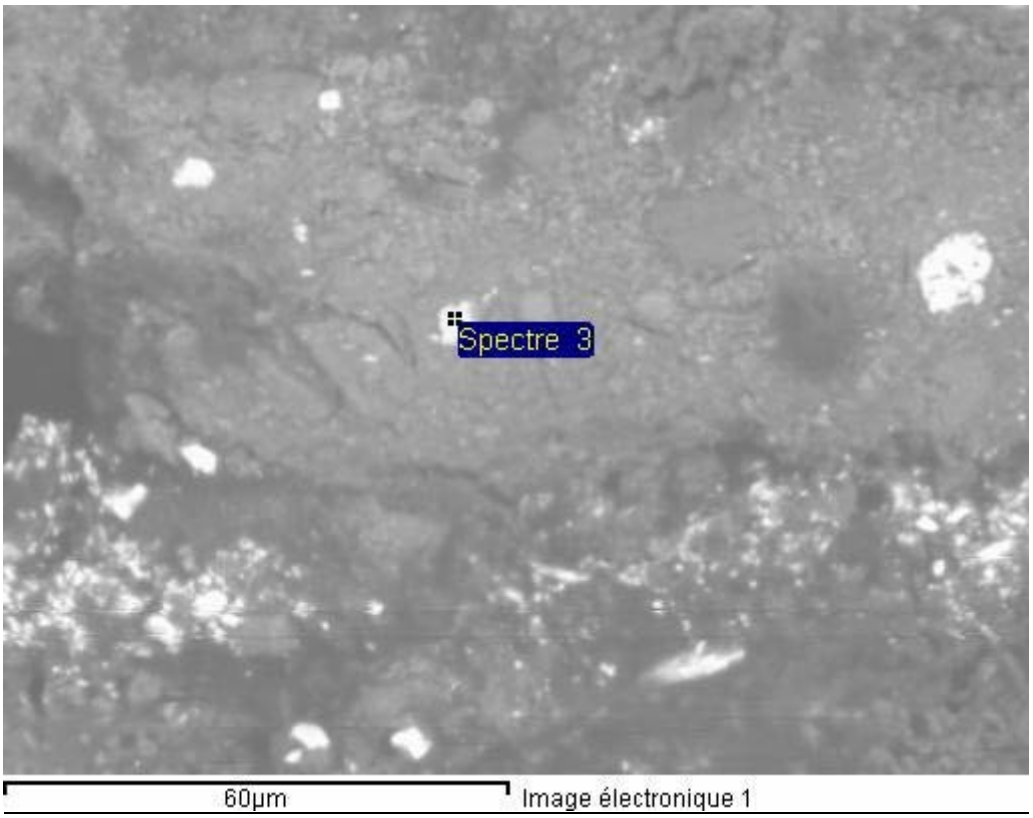


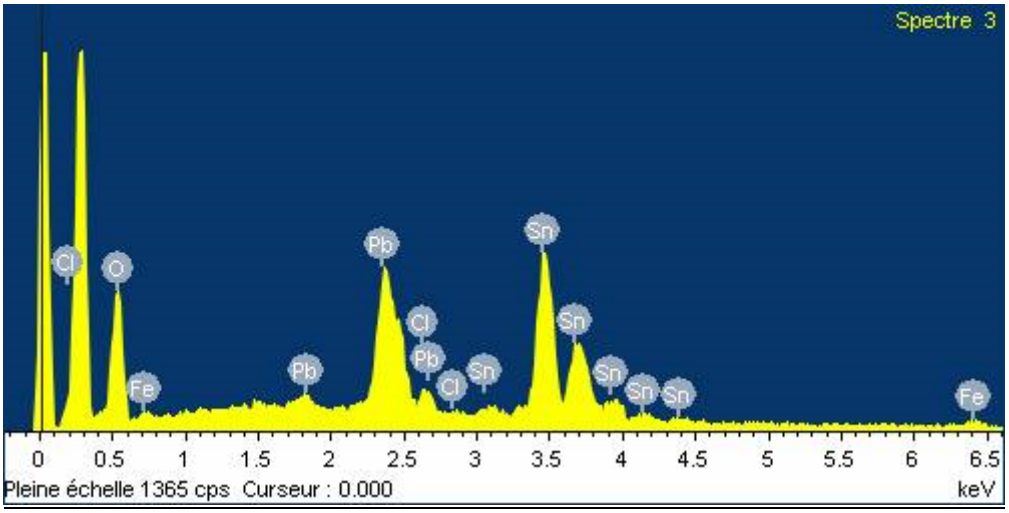
Pt23, oxyde de plomb





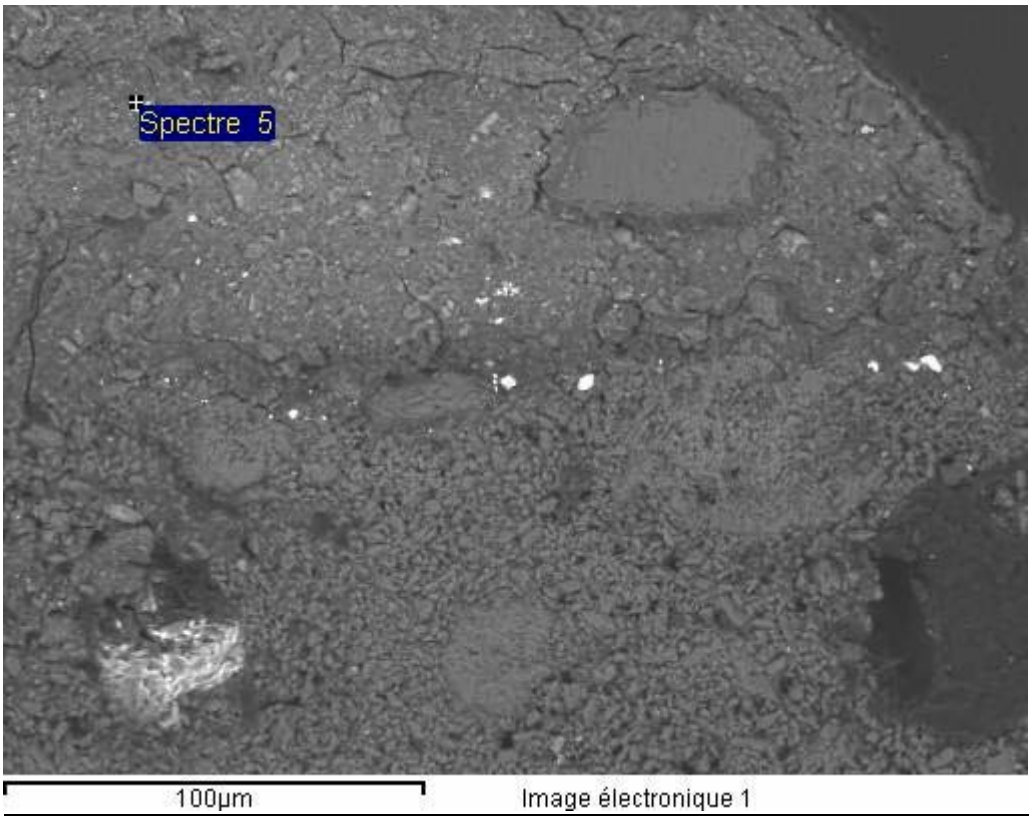
Pt24, jaune de plomb-étain

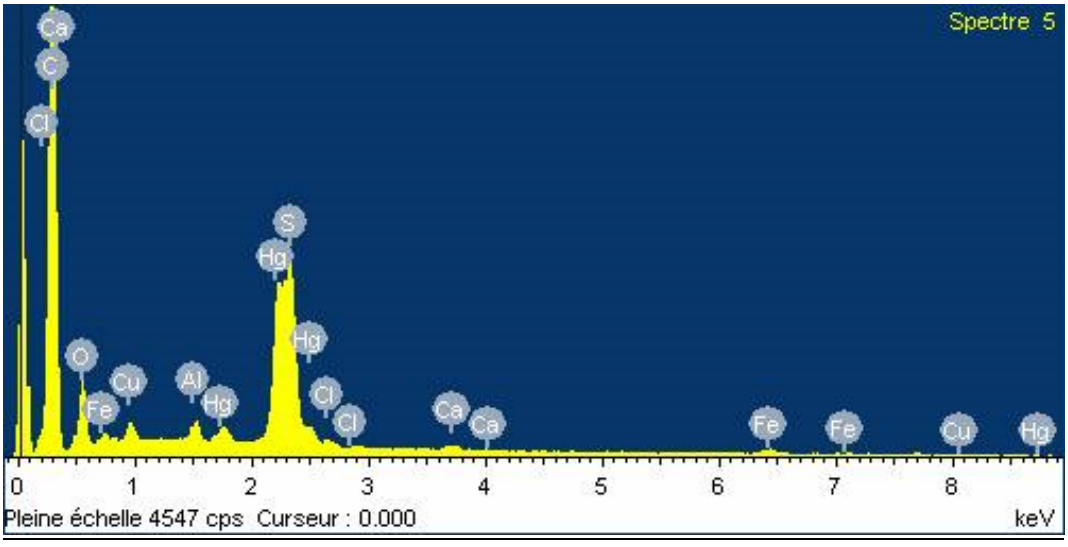




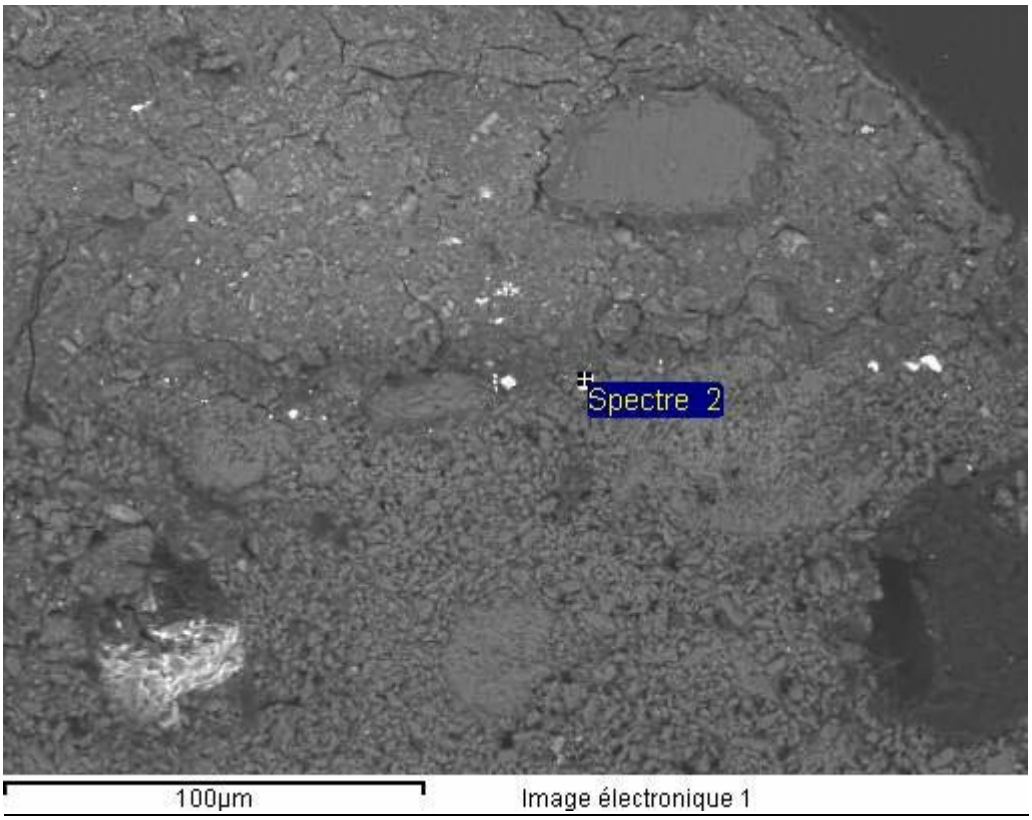
160+

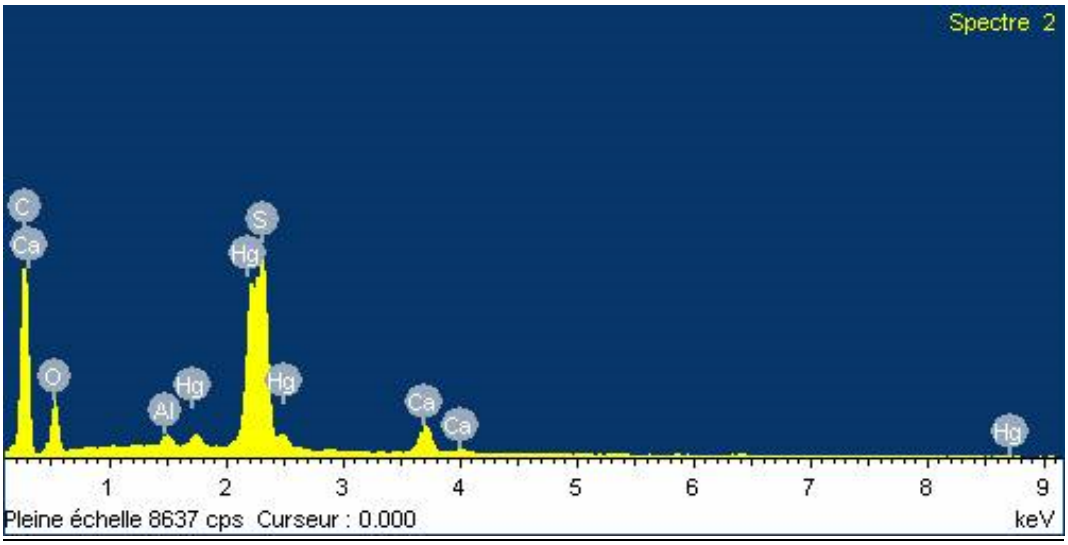
Pt25, vermillon





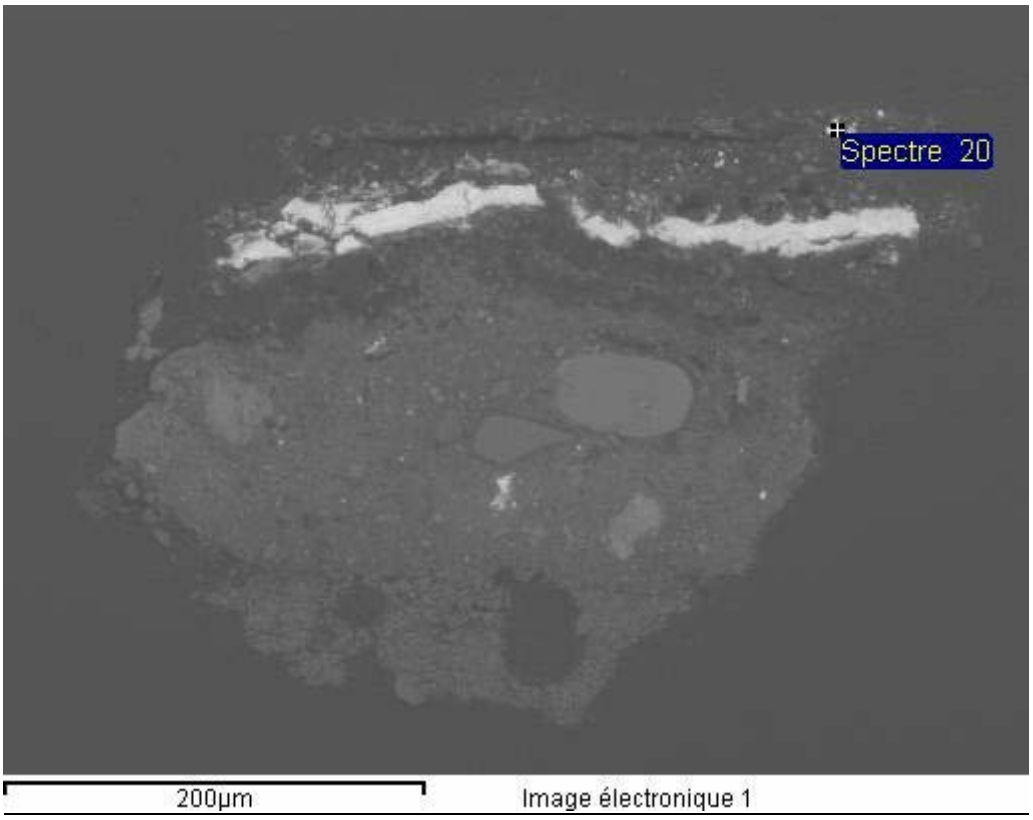
Pt26, vermillon

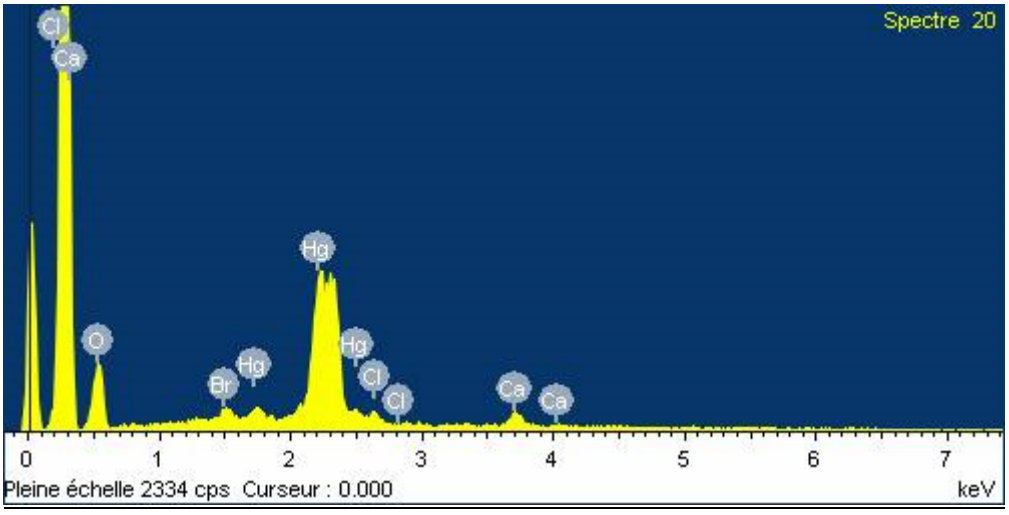




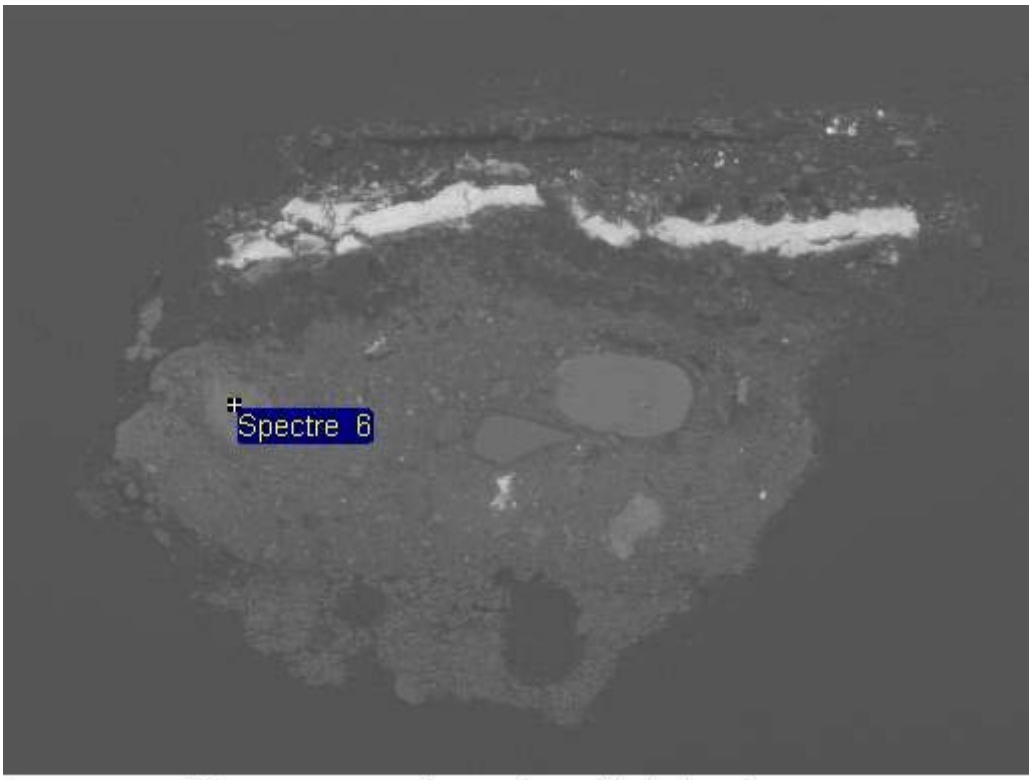
161+

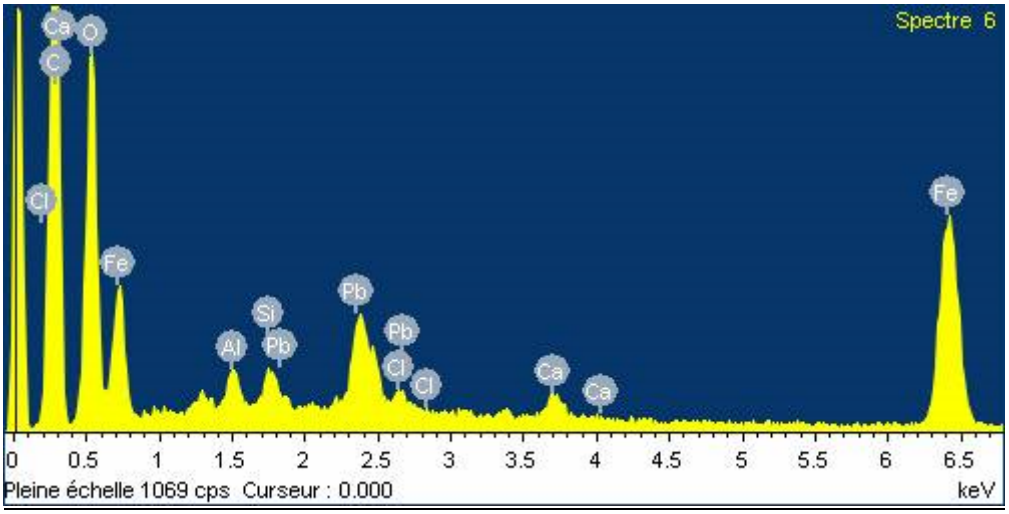
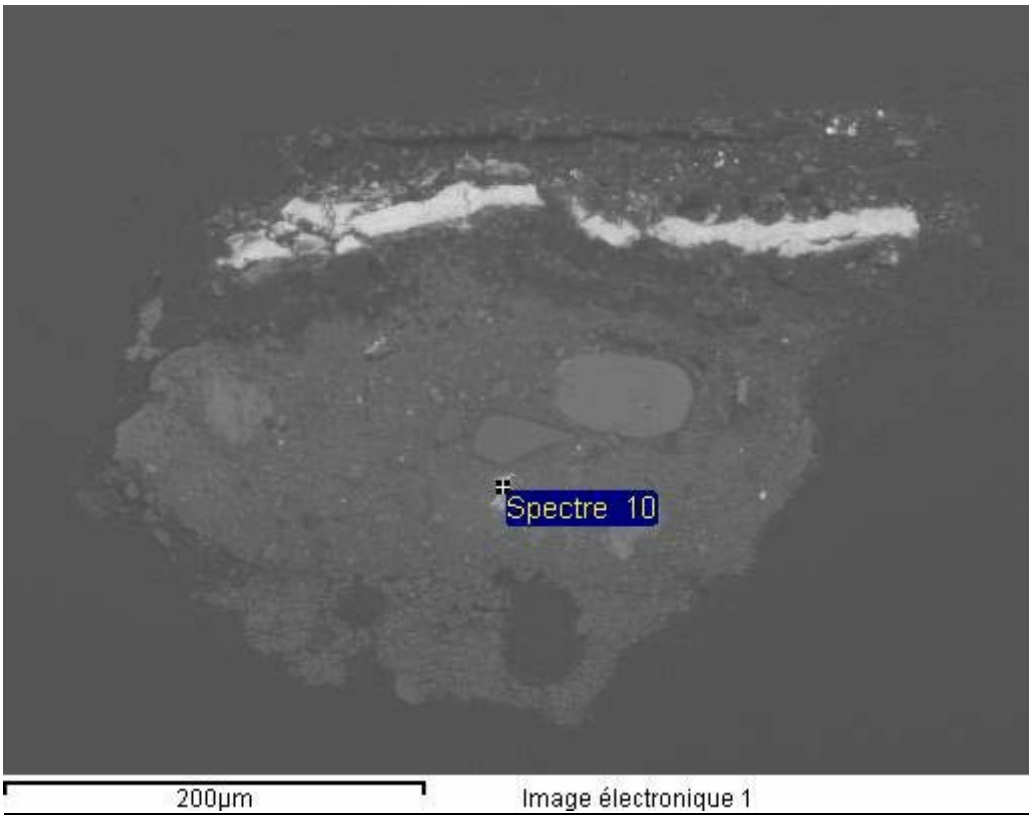
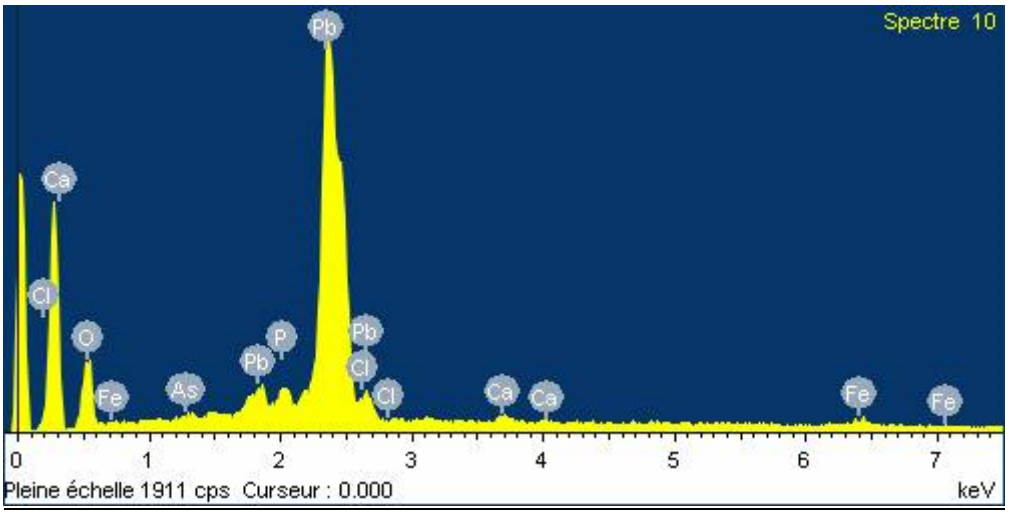
Pt27, vermillon





Pt28


Spectre 6
200µm
Image électronique 1


Spectre 6
Ca
O
C
Cl
Fe
Si
Al
Pb
Pb
Pb
Cl
Cl
Ca
Ca
Fe
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
5.5
6
6.5
Pleine échelle 1069 cps Curseur : 0.000
keV

Pt29, oxyde de plomb