

Laboratoire M.S.M.A.P. SARL

Microanalyse

Sciences des Matériaux Anciens et du Patrimoine - Etude des objets d'art

Fresques du chœur de l'église Saint-Louis à Rouvroy (62)
Décor d'origine par Henri Marret daté de 1929



Analyse : **B. DUBOSCQ**

N. POIRIER

Docteur en géologie du quaternaire
et Préhistoire
Ingénieur en microanalyse

Ingénieur en Archéométrie

REMARQUE

Cette étude, réalisée en respect de la déontologie scientifique, se propose de rechercher et d'apporter des éléments d'analyse concernant la technique de fabrication du bien culturel, l'altération du matériau qui le constitue, et les dépôts ou éventuels traitements présents à sa surface.

La démarche analytique est fondée sur l'observation de l'objet, l'analyse physico-chimique de prélèvements suivant les techniques et les protocoles succinctement décrits dans le rapport, qui sont employées de longue date par les spécialistes de l'étude scientifique des matériaux anciens.

La comparaison des résultats obtenus avec les éléments bibliographiques actuellement à la disposition de la communauté scientifique permet de conclure en faveur ou non de l'ancienneté de l'œuvre étudiée, au regard de sa provenance et de son âge supposés.

Ces travaux sont effectués indépendamment de toute recherche historique, iconographique et stylistique concernant l'œuvre étudiée. Les indications de provenance, d'époque ou d'attribution de l'œuvre relèvent de la responsabilité du commanditaire et ne sont mentionnées dans le rapport qu'à titre indicatif. Toutefois, ces données fournies sont prises en compte dans le débat conduisant à la conclusion finale du rapport.

M.S.M.A.P.

OBJECTIFS

Étude de deux prélèvements - Fresques du chœur de l'église Saint-Louis à Rouvroy (62). Décor d'origine par Henri Marret daté de 1929.

Étude stratigraphique des différentes phases de polychromie, identification des pigments minéraux et métalliques, des charges et des liants minéraux utilisés. Identification d'un possible liant organique dans une couche blanche « irréversible ».

MOYENS MIS EN ŒUVRE

Stéromicroscope ; Microscope optique inversé ; Microscope électronique à balayage (M.E.B.) avec imagerie en mode électrons secondaires (E.S., contrastes topographiques) et rétrodiffusés (E.R.D., contrastes chimiques), couplé à une analyse élémentaire en dispersion d'énergie de rayons X (E.D.X) ; Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS).

PRÉLÈVEMENTS

L'étude a été menée à partir de deux prélèvements réalisés par M^{me}. Virginie Trotignon Aubert :

P1 : prélèvement de la fresque pour étude stratigraphique :

P2 : prélèvement de la couche blanche « irréversible » pour étude du liant par GC-MS.

Le prélèvement P1 a été enrobé dans une résine époxy afin de réaliser une microsection. La surface de la microsection a été métallisée à l'or afin de permettre l'étude par MEB. Cette opération est à l'origine du pic de l'or (Au) observé sur les spectres d'analyse X élémentaire.

RÉSULTATS

Les observations et les analyses sont illustrées dans les pages suivantes. Elles ont permis de mettre en évidence les éléments suivants :

- L'étude stratigraphique permet d'identifier trois phases de travail successives :
 - **Phase 1 - décor d'origine daté de 1929**
 - intonaco ocre (sable, chaux calcique carbonatée, oxydes de fer rouges à jaunes, ocre jaune, noir de charbon)
 - peinture à fresque de couleur ocre (oxydes de fer)
 - couche picturale bleue (outremer, oxydes de fer rouges à jaunes, ocre jaune, chaux calcique carbonatée)
 - **Phase 2 - possiblement 1960, selon M^{me} T.A.**
 - couche d'isolation beige (sable, chaux magnésienne carbonatée, oxydes de fer rouges à jaunes, ocre jaune)
 - couche blanche « irréversible » (chaux magnésienne carbonatée)
 - **Phase 3**
 - première couche blanche (dioxyde de titane, talc, dolomite, calcite, micas, terre de diatomée)
 - seconde couche blanche (dioxyde de titane, talc, dolomite, calcite, micas, terre de diatomée)
- L'étude en GC-MS de la couche blanche « irréversible » permet d'affirmer qu'**aucun liant organique n'a volontairement été mélangé à la chaux.**

PRÉLÈVEMENT P1 : étude stratigraphique

1. Observations préliminaires

La face interne du prélèvement (Fig. 1a) montre principalement l'enduit de couleur ocre (c. 1), une épaisse couche beige (c. 3) que l'on nommera « couche d'isolation » et une couche picturale blanche (c. 5) appartenant au décor le plus récent.

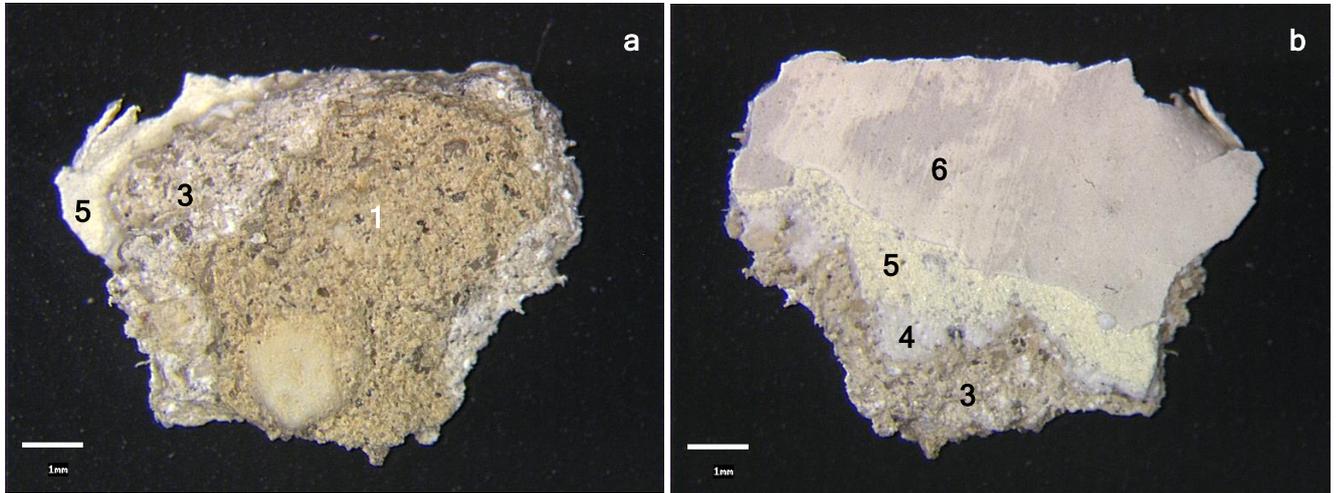


Figure 1 : Vues d'ensemble (stéréomicroscope, x12, a- face interne, b- face externe) du prélèvement P1.

En face externe (Fig. 1b) les deux couches blanches superficielles les plus récentes (c. 5 et c. 6) sont bien visibles. Entre ces couches superficielles et la « couche d'isolation » (c. 3), des traces d'une couche blanche (c. 4) correspondent à la couche dite « irréversible ».

2. Étude stratigraphique par microscopie optique et par MEB-EDX

L'étude stratigraphique permet de mettre en évidence une superposition de six couches principales (Fig. 2) :

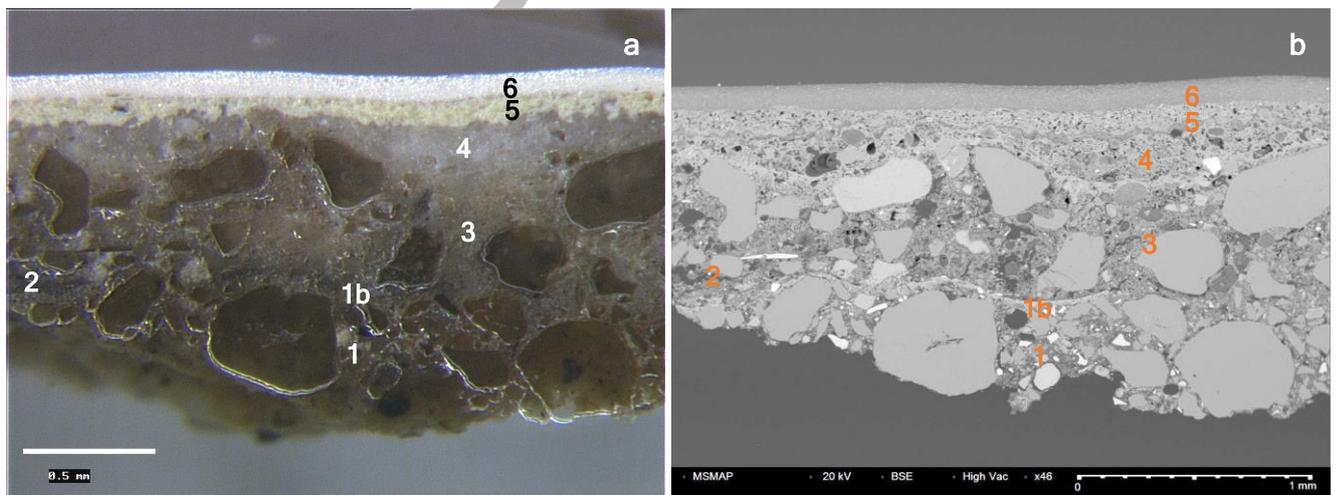


Figure 2 : Vues de détail (a-, stéréomicroscope, x44, b-, MEB, ERD, x46) de la microsection du prélèvement.

c. 1 : enduit ocre
c. 1b : peinture à fresque lacunaire
c. 2 : couche picturale bleue lacunaire
c. 3 : couche d'isolation beige

c. 4 : couche blanche « irréversible »
c. 5 : première couche blanche « récente »
c. 6 : seconde couche blanche « récente »

L'enduit ocre (c. 1) comporte une abondante charge de **silice** (Fig. 3a et b, **Si** et 3c) avec, en moindres proportions, des particules minérales de nature aluminosilicatée (Fig. 3b, flèches) à plus faible granulométrie. Ces charges minérales ont probablement pour origine l'utilisation d'un **sable**.

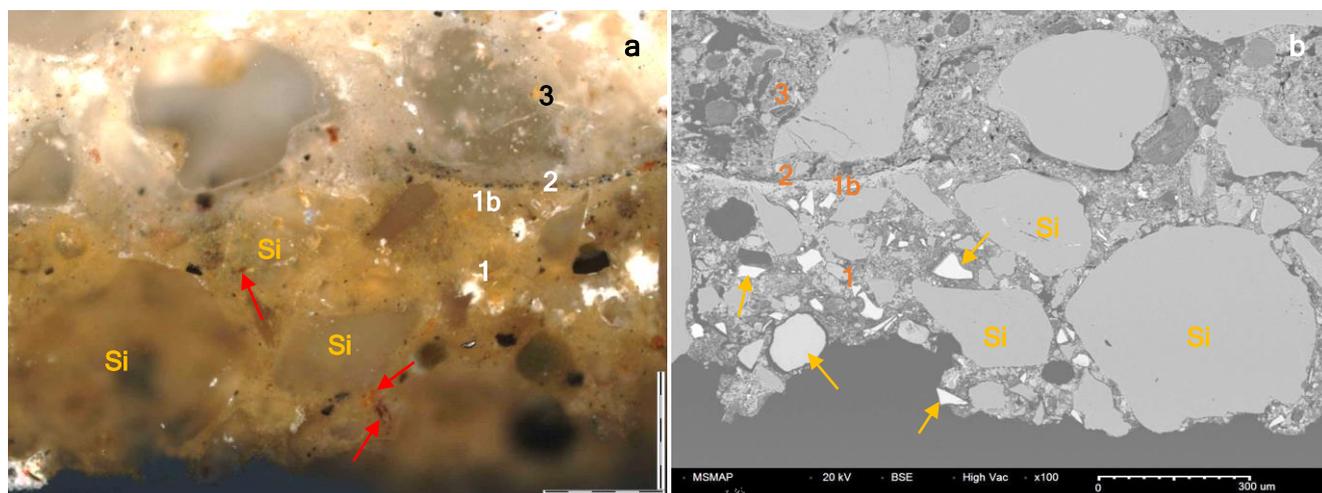
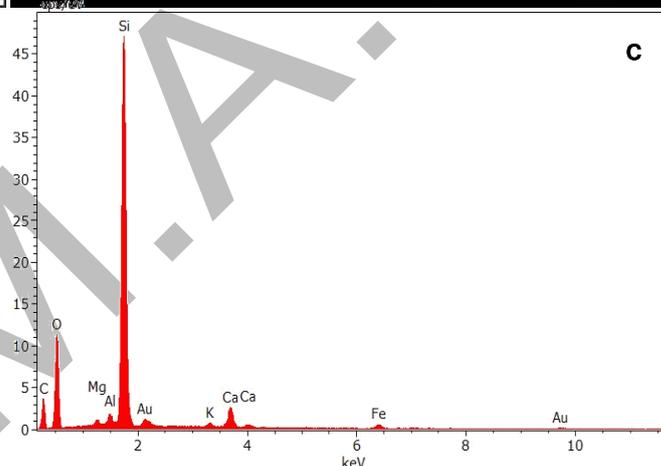


Figure 3 : Vues de détail (x100, même champ, **a-** microscope optique inversé, lumière polarisée, **b-** MEB, ERD) de la microsection du prélèvement et spectre d'analyse X globale (**c-**) de l'enduit ocre.

Une **chaux calcique carbonatée**, relativement peu abondante dans l'enduit, est localisée entre les grains de sable.

La couche est teintée par des **oxydes de fer rouges à jaunes** (Fig. 3a, flèches) et une **ocre jaune**, diffuse dans la chaux.

Le pigment noir correspond probablement à du **noir de charbon**.



En surface de cet enduit (c. 1), on note la présence d'une fine couche de **calcin recristallisé** (c. **1b**) englobant des particules d'**oxyde de fer** (Fig. 4a, flèches et 4b). Ces caractéristiques permettent d'identifier l'application d'une **peinture à fresque** en surface de l'enduit ocre. Cette couche de peinture à fresque montre une teinte ocre similaire à celle de l'enduit sous-jacent.

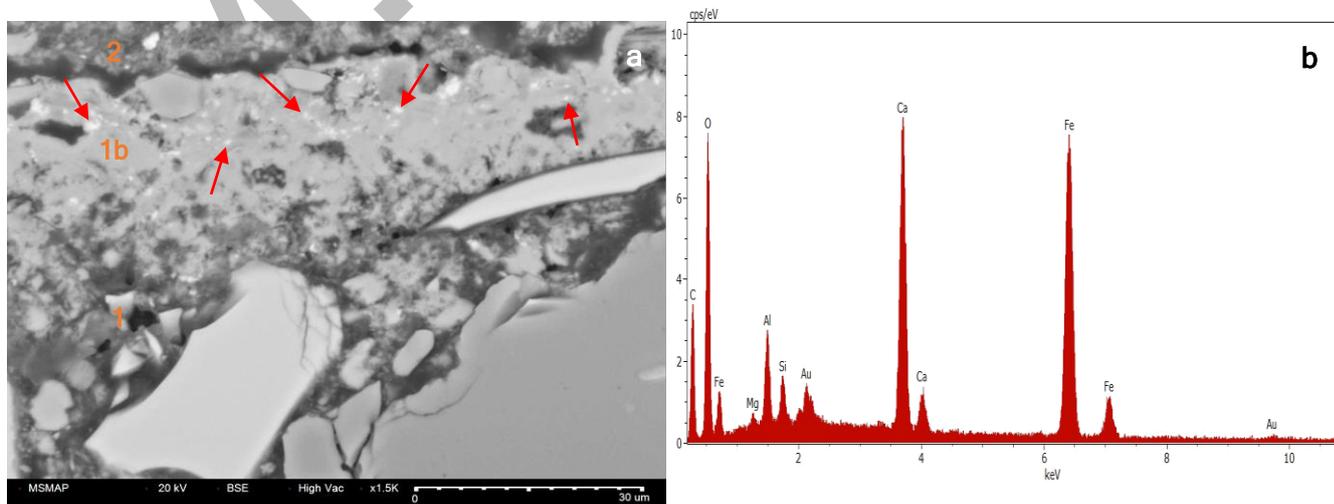


Figure 4 : Vue de détail (**a-**, MEB, ERD, x1500) de la couche de peinture à fresque et spectre d'analyse X (**b-**) d'une particule d'oxyde de fer dans la couche. Microsection du prélèvement.

La fine couche picturale bleue lacunaire (c. 2) a été appliquée par-dessus la couche de peinture à fresque (c. 1b).

On suppose néanmoins que ces deux couches colorées appartiennent à une même phase de polychromie d'origine, fortement dégradée.

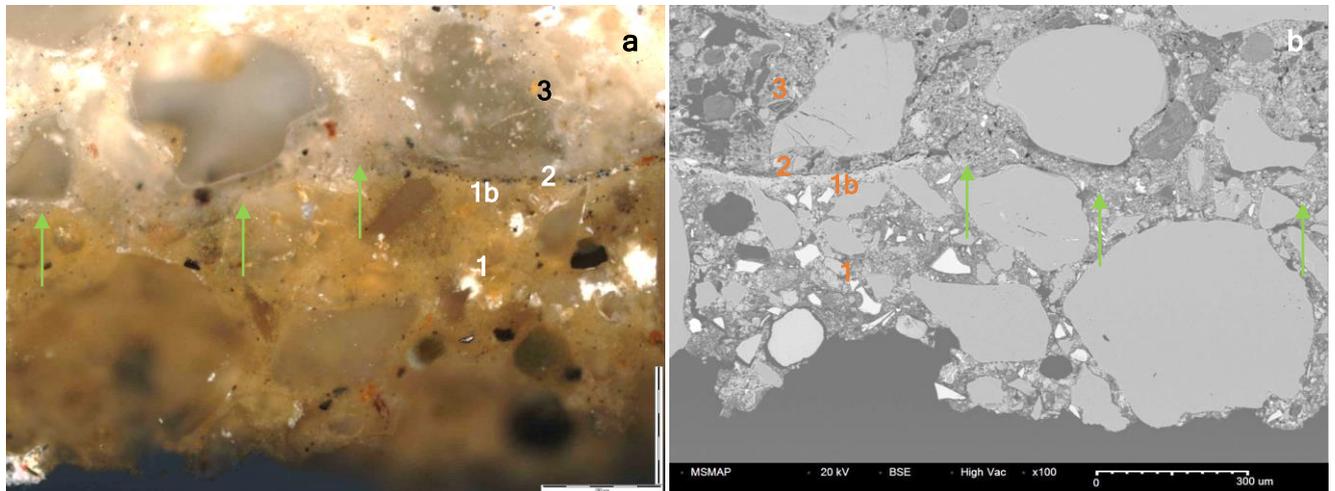


Figure 5 : Vues de détail (x100, même champ, a- microscope optique inversé, lumière polarisée, b- MEB, ERD) de la microsection du prélèvement.

La couche picturale bleue (Fig. 5. c. 2) a protégé la peinture à fresque sous-jacente (Fig. 5, c. 1b). Les zones de dégradation du décor bleu (Fig. 5, flèches) sont associées à une élimination de la couche de peinture à fresque.

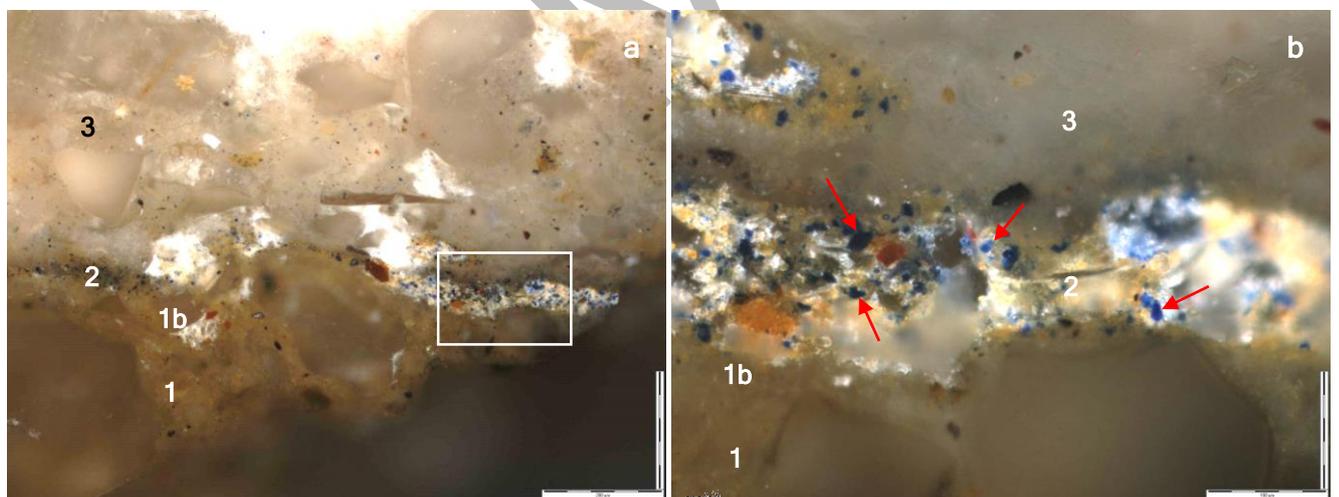
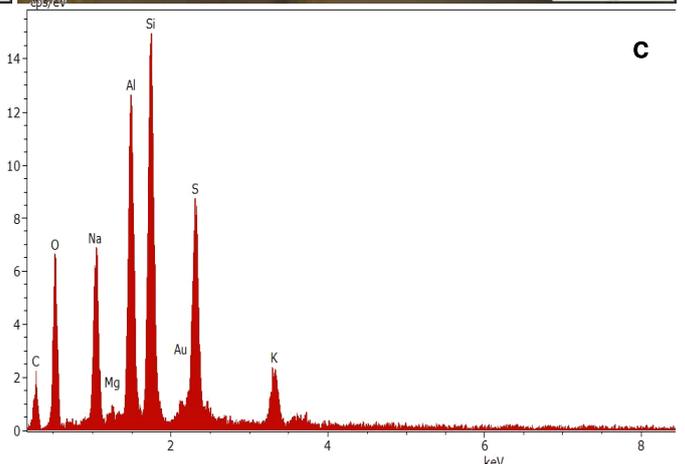


Figure 6 : Vues de détail (microscope optique inversé, lumière polarisée, a- x100, b- x200) de la microsection du prélèvement et spectre d'analyse X (c-) d'une particule d'outremer. Le cadre localise la figure 6b.

Le pigment bleu (Fig. 6b, flèches) correspond à de l'**outremer** (lazurite, Fig. 6c).

On identifie également des **oxydes de fer rouges à jaunes** ainsi que de l'**ocre jaune**.

Ces pigments sont dispersés au sein d'une matrice de **chaux calcique carbonatée**.



La couche d'isolation beige (c. 3) a été appliquée après dégradation du premier décor (couches de peinture sous-jacente lacunaires, intégration dans la couche d'isolation de particules provenant de l'intonaco).

Elle a été mise en place lors d'une seconde phase de travail.

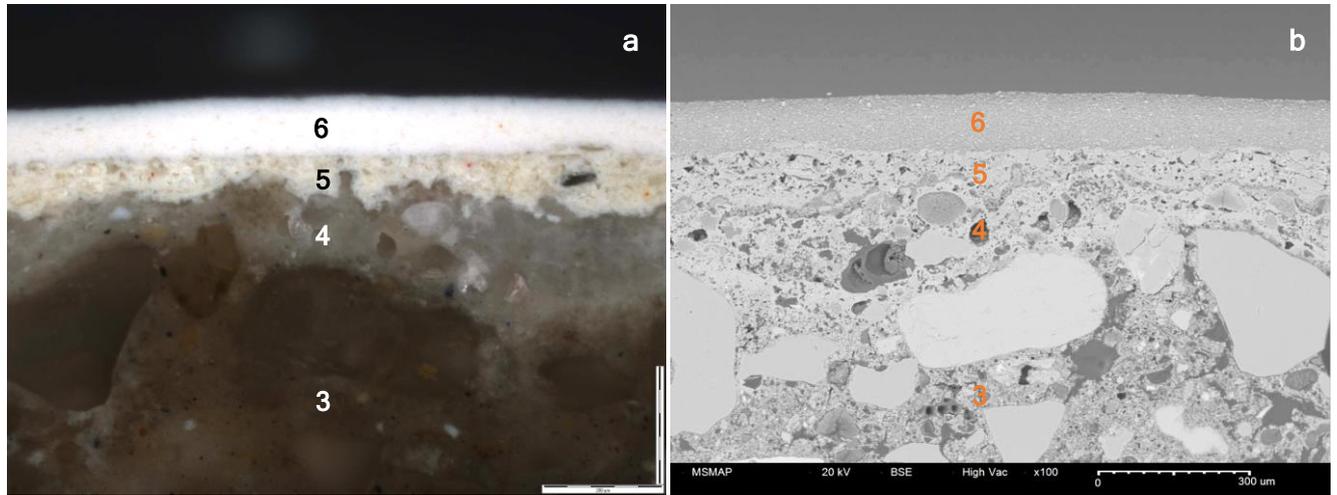
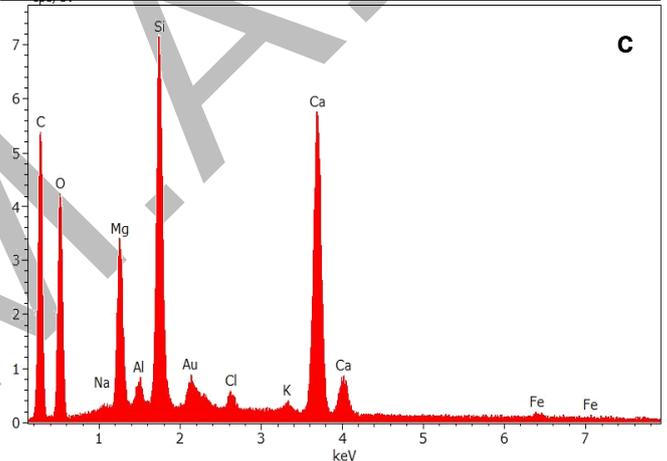


Figure 7 : Vues de détail (x100, même champ, **a-** microscope optique inversé, lumière polarisée, **b-** MEB, ERD) de la microsection du prélèvement et spectre d'analyse X globale (**c-**) de la couche d'isolation beige.

Elle se compose principalement d'un **sable** mélangé à une **chaux magnésienne carbonatée** (Fig. 7c).

Elle est légèrement teintée par la présence de quelques **oxydes de fer rouges à jaunes** et d'une **ocre jaune**.



On note l'existence particulière dans cette couche d'isolation de phases amorphes à cryptocristallines riches en magnésium et en calcium (Fig. 8a, **MgCa** et 8b). Il s'agit très vraisemblablement de particules de chaux magnésienne non carbonatées. Leur présence traduit un processus de carbonatation incomplet, peut-être dû à une saturation en chaux magnésienne dans la couche.

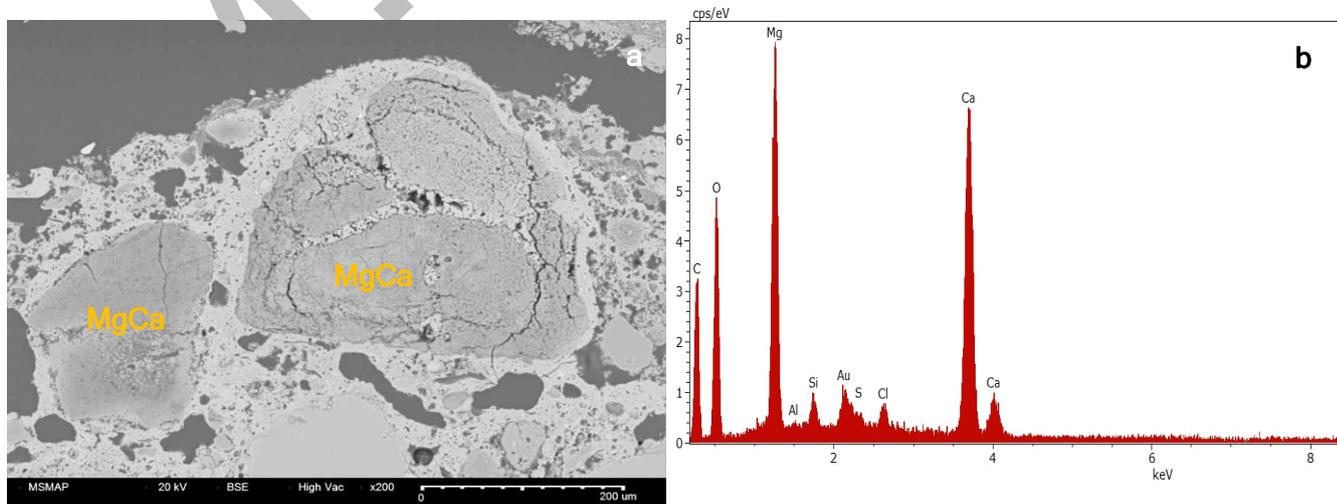


Figure 8 : Vue de détail (**a-**, MEB, ERD, x200) et spectre d'analyse X (**b-**) des particules de chaux magnésienne non carbonatées dans la couche d'isolation beige. Microsection du prélèvement.

La couche blanche « irréversible » (c. 4) est presque exclusivement composée de **chaux magnésienne carbonatée** (Fig. 9b). De rares phases minérales silicatées ont été identifiées. Là encore, on note la présence de particules de chaux magnésiennes non carbonatées (Fig. 9a et c, MgCa).

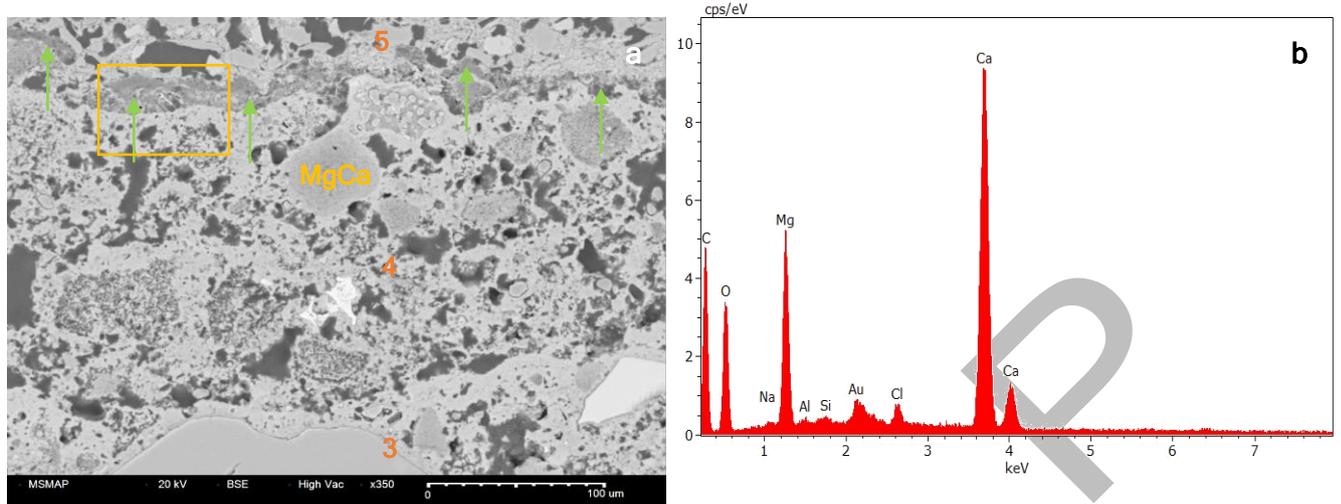


Figure 9 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x350) et spectre d'analyse X globale (b-) de la couche blanche « irréversible », vue de détail (c- x700) de l'interface entre la couche d'isolation beige et la couche blanche « irréversible ». Microsection du prélèvement. Le cadre localise la figure 10a.

On note un phénomène d'interdiffusion des chaux magnésiennes à l'interface entre la couche d'isolation et la couche blanche « irréversible » (Fig. 9c, flèches).

La couche d'isolation beige (c. 3) et la couche blanche « irréversible » (c. 4) constituent un second ensemble stratigraphique.

On observe en surface de la couche blanche « irréversible » la précipitation de cristaux riches en magnésium et en oxygène (Fig. 9a, flèches, Fig. 10a, **MgO** et 10b), très vraisemblablement de la **brucite** (hydroxyde de magnésium).

La formation de brucite traduit une évolution et une exposition de la couche sur une période relativement longue avant son recouvrement. Un tel phénomène peut avoir pour origine une saturation locale en magnésium (proportions de chaux magnésiennes dans la couche).

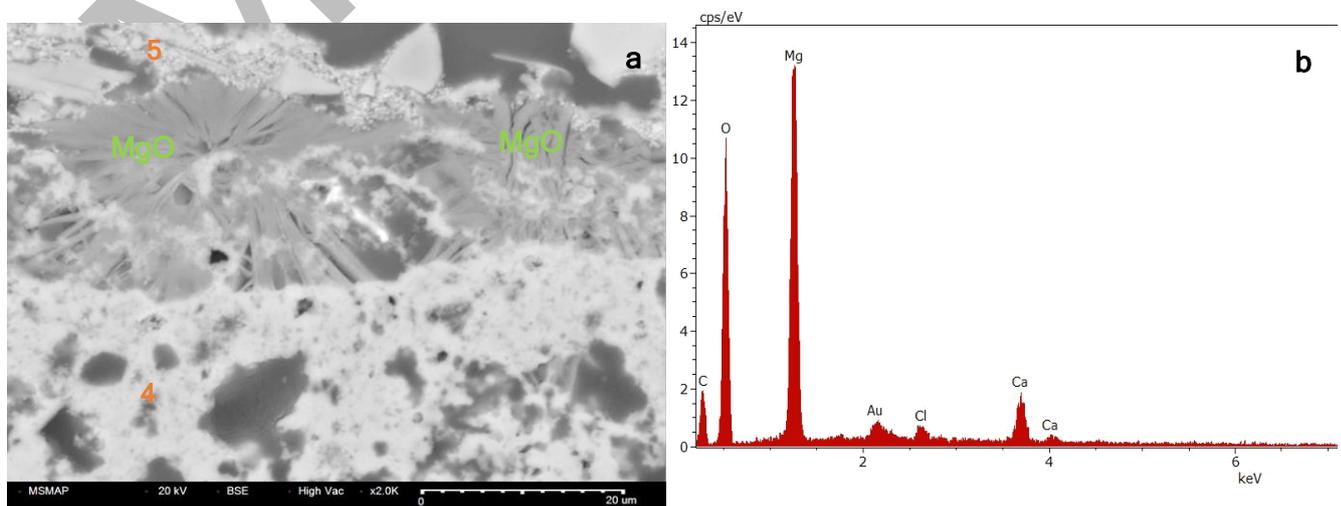


Figure 10 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x2000) et spectre d'analyse X (b-) des cristallisations de brucite en surface de la couche blanche « irréversible ».

Les deux dernières couches blanches « récentes » (c. 5 et c. 6) sont de nature similaire (Fig. 12).

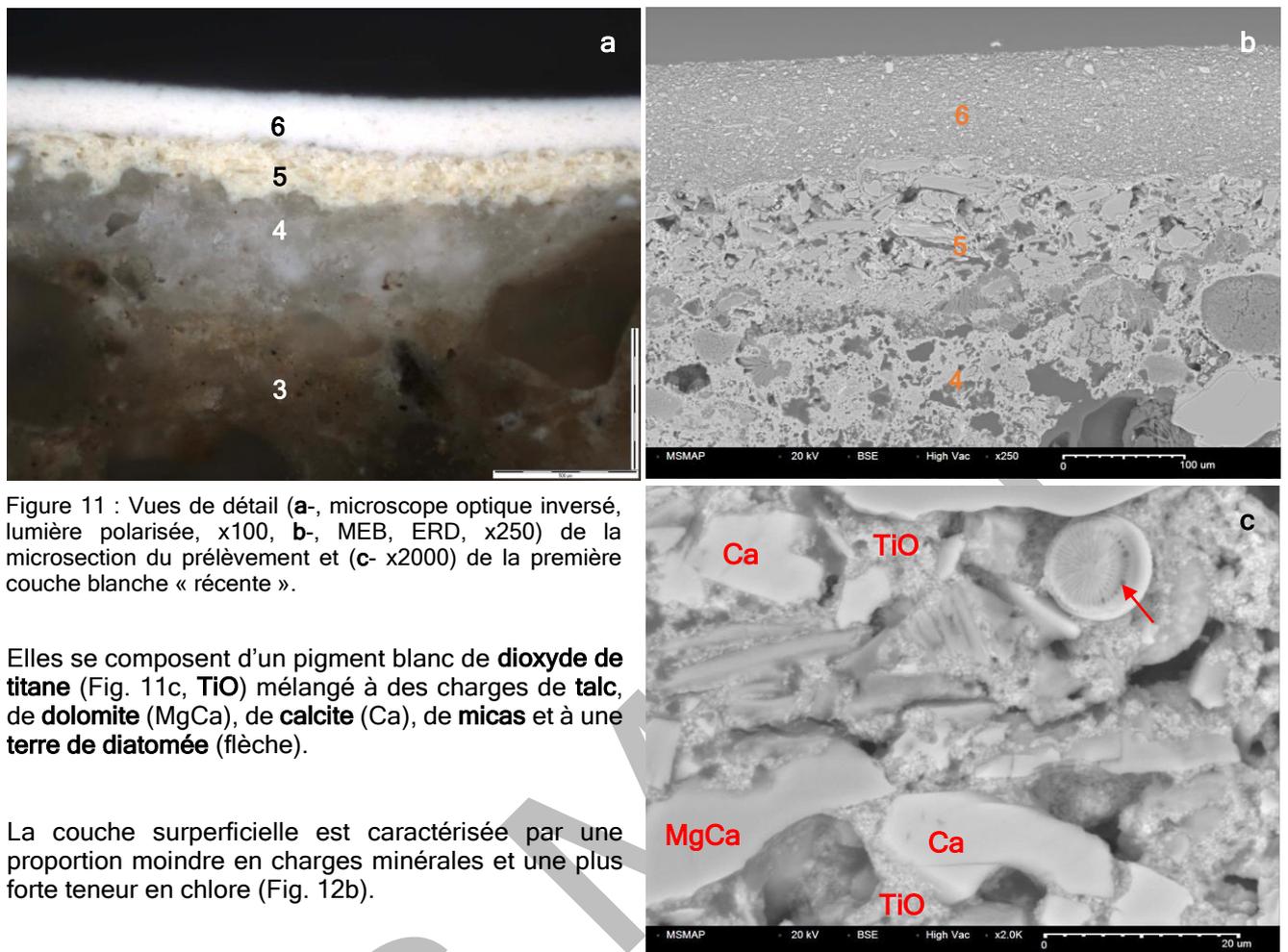


Figure 11 : Vues de détail (a-, microscope optique inversé, lumière polarisée, x100, b-, MEB, ERD, x250) de la microsection du prélèvement et (c- x2000) de la première couche blanche « récente ».

Elles se composent d'un pigment blanc de **dioxyde de titane** (Fig. 11c, TiO) mélangé à des charges de **talc**, de **dolomite** (MgCa), de **calcite** (Ca), de **micas** et à une **terre de diatomée** (flèche).

La couche superficielle est caractérisée par une proportion moindre en charges minérales et une plus forte teneur en chlore (Fig. 12b).

Ces deux dernières couches (c.5 : couche d'apprêt ? - c.6 : couche picturale) appartiennent au troisième et dernière ensemble stratigraphique.

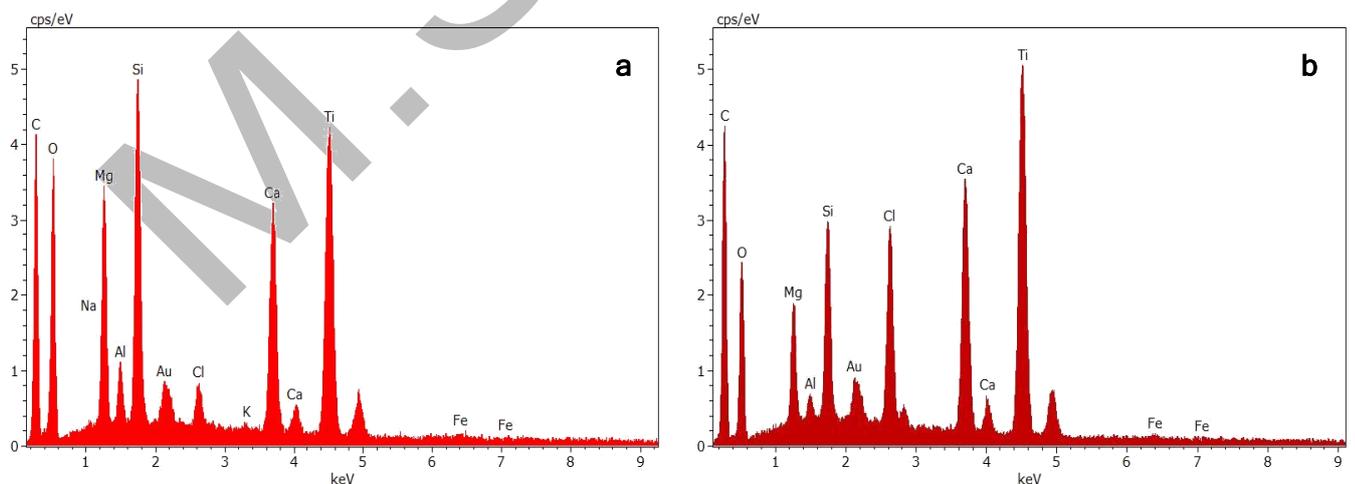


Figure 12 : Spectres d'analyse X globale (a-) de la première couche blanche « récente » (c. 5) et (b-) de la seconde couche blanche « récente » (c. 6).

FICHE STRATIGRAPHIQUE

Fresques du chœur de l'église Saint-Louis à Rouvroy (62) - Décor d'origine par Henri Marret daté de 1929

Prélèvement P1

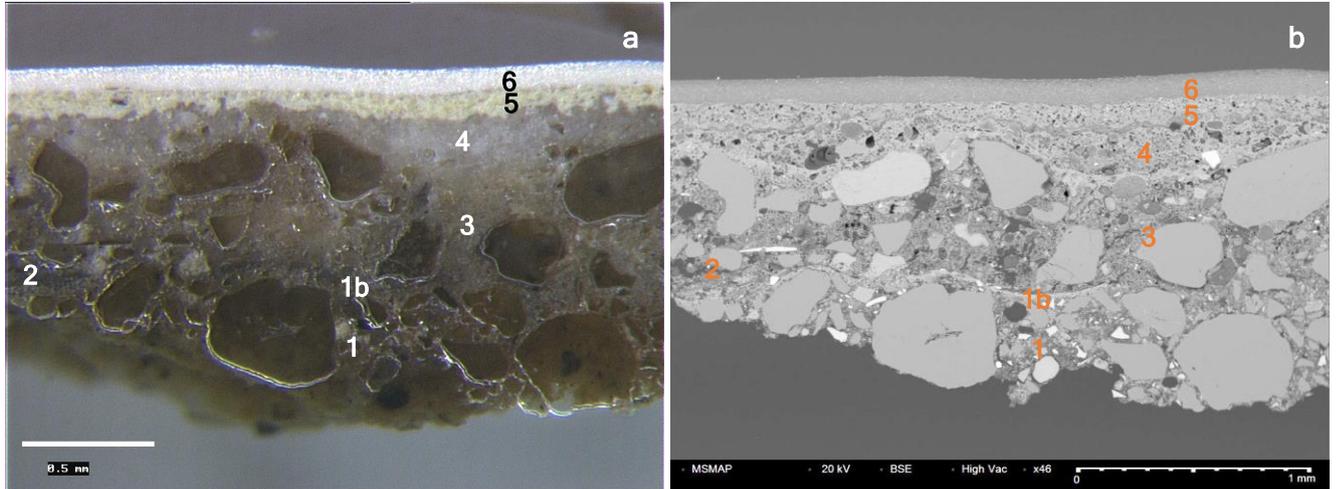


Figure 13 : Vues de détail (a-, stéréomicroscope, x44, b-, MEB, ERD, x46) de la microsection du prélèvement.

Stratigraphie	Phases de travail
<p>————— : séparation entre deux phases de travail</p>	
<p>6 - couche blanche « récente » : blanc de dioxyde de titane, talc, dolomite, calcite, micas, terre de diatomée</p>	<p style="text-align: center;">Phase 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>
<p>5 - couche blanche « récente » : blanc de dioxyde de titane, talc, dolomite, calcite, micas, terre de diatomée</p> <p>—————</p>	
<p><i>Altération : cristallisation de brucite</i></p>	<p style="text-align: center;">Phase 2 - Possiblement 1960 selon M^{me} T.A.</p> <p style="text-align: center;">-----</p>
<p>4 - couche blanche « irréversible » : chaux magnésienne carbonatée</p> <p>3 - couche d'isolation beige : sable, chaux magnésienne carbonatée, oxydes de fer rouges à jaunes, ocre jaune</p> <p>—————</p>	
<p><i>Dégradation</i></p>	<p style="text-align: center;">Phase 1 - décor d'origine : 1929</p>
<p>2 - couche picturale bleue lacunaire : outremer, oxydes de fer rouges à jaunes, ocre jaune, chaux calcique carbonatée</p>	
<p>1b - peinture à fresque ocre lacunaire : oxydes de fer</p>	
<p>1 - enduit ocre (intonaco) : sable abondant, chaux calcique carbonatée relativement peu abondante, oxydes de fer rouges à jaunes, ocre jaune, noir de charbon</p>	

PRÉLÈVEMENT P2 : étude du liant par GC-MS

Environ 2 mg d'échantillon pilé sont chauffés quelques secondes à 450-500°C sous courant d'hélium. L'échantillon est analysé brut, méthylié au TMAH (hydroxyde de tétraméthyl ammonium) ou silié au moyen de BSTFA contenant 1% de chlorure de triméthylsilane (TMCS).

Les molécules volatiles et semi-volatiles désorbées et produites par pyrolyse sont transférées vers l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse. Les molécules principales détectées sont identifiées par comparaison avec une bibliothèque de spectres (NIST).

Les analyses ont permis de mettre en évidence la présence d'éléments organiques en faibles quantités dans l'échantillon analysé.

Nous trouvons des alcools et des acides à longue chaîne, notamment en C₁₂, couramment utilisés dans les tensio-actifs (agents de surface).

Le triéthanolamine, un produit de synthèse également utilisé comme agent de surface, a été identifié. Le triéthanolamine est notamment employé en peinture comme émulsifiant.

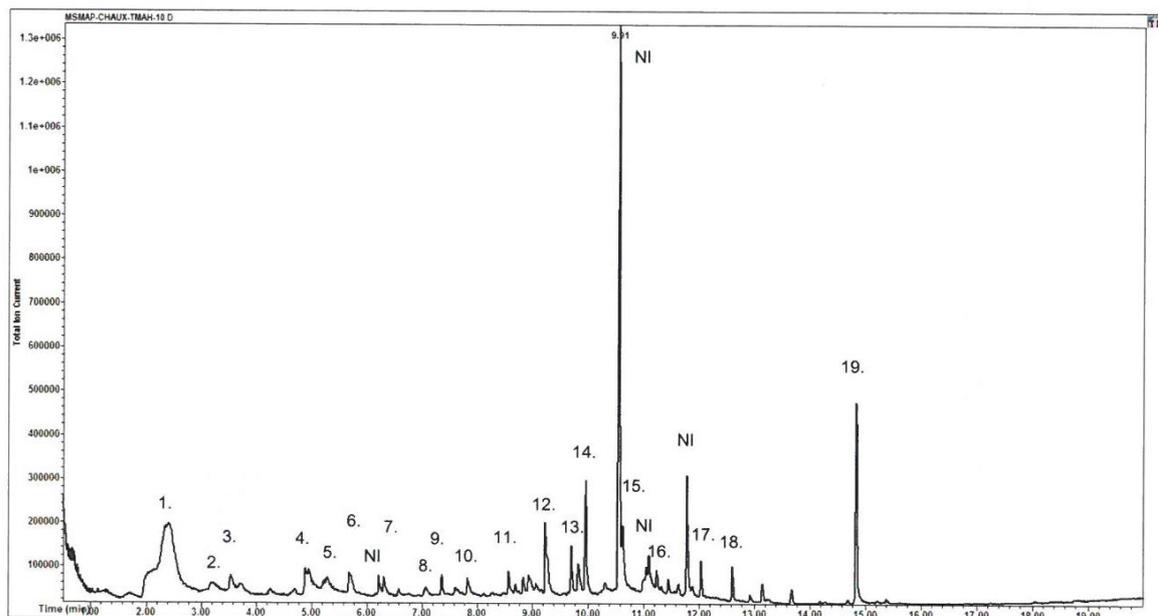
On note également la présence d'acide lactique, d'hydrocarbures aromatiques légers et aliphatiques à longue chaîne, ainsi que des acides gras les plus fréquents (palmitique et stéarique).

Certains composés semblent posséder une structure proche des thiazoles. Ils contiennent donc du soufre et de l'azote. Nous n'avons malheureusement pas pu les identifier formellement. Le soufre et l'azote peuvent être liés à la présence de protéines. Quoi qu'il en soit, les très faibles quantités détectées permettent d'exclure l'emploi volontaire d'une colle animale mélangée à la chaux.

Les très faibles quantités en composés organiques dans l'échantillon permettent d'affirmer qu'aucun liant organique n'a volontairement été mélangé à la chaux.

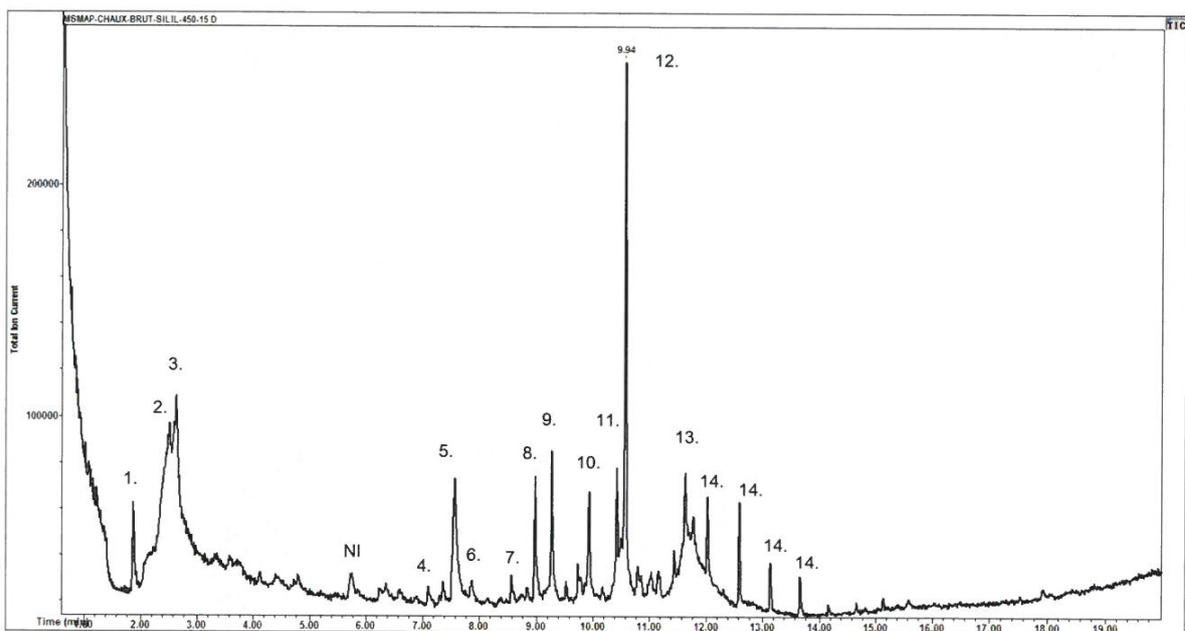
Les éléments identifiés semblent plutôt avoir pour origine la pénétration en surface de la couche de composés chimiques postérieurs à l'application de la couche de chaux.

Les figures 14 et 15 présentent respectivement les pyrogrammes obtenus avec TMAH et BSTFA+TMCS ainsi que les tableaux respectifs des éléments attribués.



Pic #	RT (min.)	Attribution, remarques
1	1:50	Allylbenzène, hydrocarbure aromatique
2	2:43	2-p-Tolylpropène, hydrocarbure aromatique
3	3:01	Trans-2-dodécène, hydrocarbure aliphatique insaturé
4	4:07	Tris(2-méthoxyéthyl)amine, triéthanolamine méthylée
5	4:25	2-[Bis(2-méthoxyéthyl)amino]éthanol, (4) partiellement méthylée
6	4:48	Méthyl-2, hexadécanol-1, alcool gras (à longue chaîne)
7	5:24	Triméthyl-2,3,4 lévoglucosane, dérivé d'hydrate de carbone
8	6:12	Laurate de méthyle, ester d'acide gras en C ₁₂
9	6:31	Hexyl-2 décanol, alcool gras
10	7:01	Composé soufré non déterminé (dérivé de thiazole?), dérivé contenant soufre et azote
11	7:48	Isomyristate de méthyle, ester d'acide gras en C ₁₅
12	8:31	Composé soufré non déterminé (dérivé de thiazole?), dérivé contenant soufre et azote
13	9:10	Palmitoléate de méthyle, ester d'acide en C ₁₆ insaturé en position 9
14	9:18	Palmitate de méthyle, ester de l'acide en C ₁₆
15	10:00	Dérivé d'alanine (?) non identifié formellement, -
16	10:41	Stéarate de méthyle, ester de l'acide en C ₁₈
17	11:30	n-Alcane contenant probablement de 20 à 30 atomes de carbone, -
18	12:06	n-Alcane contenant probablement de 20 à 30 atomes de carbone, -
19	14:31	Squalène, artéfact de pyrolyse

Figure 14 : Pyrogramme obtenu avec TMAH et tableau récapitulatif des éléments attribués.



Pic #	RT (min.)	Attribution, <i>remarques</i>
1	1:38	Di-TMS d'acide lactique, <i>dérivé d'acide lactique</i>
2	2:11	Méthyl styrène, <i>hydrocarbure aromatique</i>
3	2:17	Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide, <i>résidu de réactif</i>
4	6:15	1-Dodécanol, O-TMS, <i>dérivé de dodécanol</i>
5	6:45	2,2',2''-Triméthylsilyloxy triéthylamine, <i>dérivé de triéthanolamine</i>
6	7:05	Triméthylsilyl laurate, <i>dérivé d'acide en C₁₂</i>
7	7:49	1-Tétradécanol, O-TMS, <i>dérivé de tétradécanol</i>
8	8:16	Bis(triméthylsilyl) téréphtalate, <i>dérivé d'acide téréphtalique</i>
9	8:34	Triméthylsilyl myristate, <i>dérivé d'acide en C₁₄</i>
10	9:16	Triméthylsilyl pentadécanoate, <i>dérivé d'acide en C₁₅</i>
11	9:48	Triméthylsilyl (9E)-9-hexadécénoate, <i>dérivé d'acide gras</i>
12	9:57	Triméthylsilyl palmitate, <i>dérivé d'acide en C₁₆</i>
13	11:05	TMS trans-9-octadécénoate, <i>dérivé d'acide gras</i>
14	11 - 13:00	n-Alcanes non identifiés, <i>hydrocarbures aliphatiques</i>

Figure 15 : Pyrogramme obtenu avec BSTFA+TMCS et tableau récapitulatif des éléments attribués.