

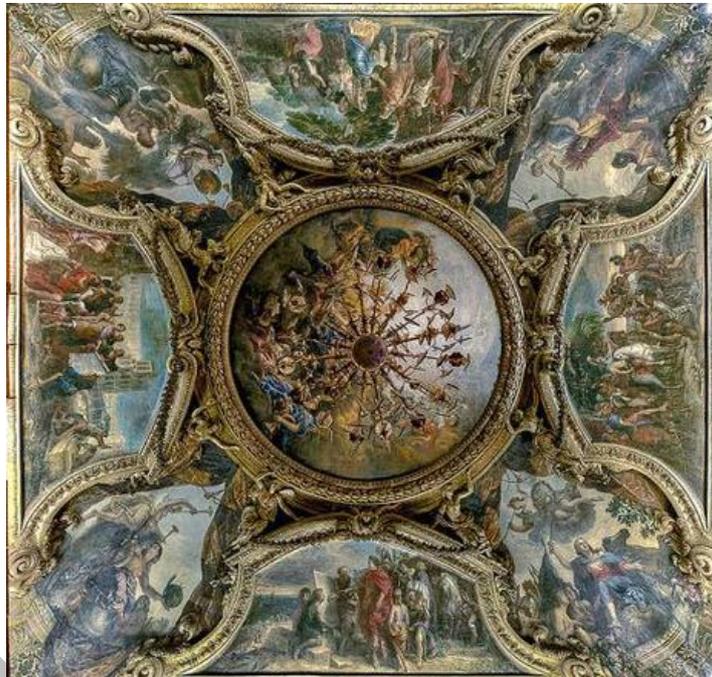
**Laboratoire M.S.M.A.P.** SARL

Microanalyse

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

Plafond du salon d'Apollon

Château de Versailles (78)



---

*Analyse* : **B. DUBOSCQ**

Docteur en géologie du quaternaire  
et Préhistoire.  
Ingénieur en microanalyse

**N. POIRIER**

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.

## OBJECTIFS

Étude de cinq prélèvements de polychromie, Plafond du salon d'Apollon, Château de Versailles (78).

L'objet de cette étude est d'établir une stratigraphie précise des échantillons et de caractériser leurs constituants (pigments, charges, liants, etc ...) ainsi que d'identifier l'adhésif de rentoilage, en vue de la campagne de restauration des peintures.

## MOYENS MIS EN ŒUVRE

Stéréomicroscope ; 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), couplée à une analyse élémentaire en dispersion d'énergie de rayons X (E.D.X) ; Chromatographie en phase gazeuse, couplée à un spectromètre de masse (CG/MS) ; Tests microchimiques de coloration.

## PRÉLÈVEMENTS

L'étude a été menée à partir de cinq prélèvements :

- P1** : prélèvement de polychromie réalisé au niveau de la voussure sud ;
- P2** : prélèvement de polychromie réalisé au niveau du tondo central ;
- P3** : prélèvement de polychromie réalisé au niveau de l'écoinçon sud ouest ;
- P4** : prélèvement de polychromie réalisé au niveau de la voussure ouest ;
- P5** : prélèvement de polychromie réalisé au niveau de la voussure nord.

Les prélèvements P2, P3, P4 et P5 ont été enrobés dans une résine époxy afin de réaliser une microsection. Les microsections des prélèvements P3 et P4 ont été rendues conductrices par un dépôt d'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.

Le prélèvement P1 a fait l'objet d'une étude par chromatographie en phase gazeuse, couplée à un spectromètre de masse, afin d'identifier l'adhésif présent sur les gazes de rentoilage.

Le prélèvement P2 a fait l'objet d'une étude par tests microchimiques de coloration afin d'identifier la nature des liants présents dans les différentes couches de la stratigraphie.

Le tableau ci-dessous résume les analyses réalisées pour chacun des prélèvements :

Prélèvements	Microsection	Observation en microscopie optique inversée	Etude par MEB-EDX	Tests microchimiques de coloration	GC/MS
<b>P1</b>					X
<b>P2</b>	X	X		X	
<b>P3</b>	X	X	X		
<b>P4</b>	X	X	X		
<b>P5</b>	X	X			

---

## RÉSULTATS

Les observations et les analyses sont illustrées dans les pages suivantes. Nos propositions de correspondances stratigraphiques sont présentées dans le tableau 1.

Prélèvements Décors	P2 Tondo central	P3 Ecoinçon sud ouest	P4 Voussure ouest	P5 Voussure sud
Décors ultérieurs A partir du début du 20 <sup>ème</sup> siècle		<b>vernis</b> <b>couche picturale rouge foncé discontinue</b> : oxydes de fer rouges, blanc de titane ; charges de calcite ; liant abondant		<b>troisième vernis</b> <b>quatrième couche picturale bleue</b> : ?  <b>second vernis</b> <b>troisième couche picturale bleue</b> : ?
Décor 2 A partir du début du 19 <sup>ème</sup> siècle	<b>vernis</b> <b>couche picturale légèrement verdâtre et discontinue</b> : pigment vert non identifié, cinabre ou vermillon ?, oxydes de fer ?, bleu de Prusse ?, pigment jaune non identifié ; liant mixte <b>couche picturale foncée</b> : bleu de Prusse ? ; liant plutôt protéique			<b>vernis</b> <b>seconde couche picturale bleue plus claire</b> : bleu de Prusse ? , smalt ?, blanc de plomb, blanc de zinc ? <b>première couche picturale bleue</b> : bleu de Prusse ? , smalt ?, blanc de plomb, blanc de zinc ?
Décor 1 original          Supports	<b>couche incolore (bleu clair d'origine)</b> : smalt ?, blanc de plomb ; liant protéique  <b>couche d'impression brun-rouge</b> : ocre ?, blanc de plomb, smalt ? ; liant protéique  <b>fond blanc</b> : blanc de plomb ; charges minérales de calcite et de silice ? ; liant protéique  <b>couche de préparation brun-rouge</b> : ocre rouge, oxydes de fer et terres brunes ? ; charges de calcite ? ; liant mixte  <b>toile de chanvre</b> <b>gazes de rentoilage</b>	<b>couche picturale brun-jaune</b> : oxydes de fer (jaunes ?), blanc de plomb, cinabre  <b>fine couche translucide intermédiaire à base de calcite (enduit ?)</b>  <b>couche de préparation brun-jaune</b> : blanc de plomb, ocre ; charges de calcite et de silice  <b>plâtre</b> : matrice d'aiguilles de gypse, charges de sulfates de calcium, quelques charges de calcite et calcaire broyé	<b>vernis</b> <b>couche foncée (violacée d'origine)</b> : smalt, blanc de plomb, cinabre  <b>couche picturale bleu foncé</b> : blanc de plomb, verditer bleu, smalt, ocre ; charges de silice et de calcite  <b>couche d'impression brun-clair</b> : blanc de plomb, ocre, verditer bleu, cinabre ; charges minérales de silice  <b>fond blanc</b> : blanc de plomb ; charges minérales de calcite et de silice  <b>couche de préparation brun-rouge</b> : ocre rouge, oxydes de fer et terres brunes ? ; charge de calcite	<b>couche picturale bleu clair</b> : blanc de plomb, smalt ? <b>couche brun bleuté</b> : smalt ? <b>couche gris bleuté</b> : blanc de plomb, verditer bleu, smalt ? <b>première couche brun bleuté</b> : blanc de plomb, verditer bleu, smalt ?  <b>couche d'impression brun-clair</b> : blanc de plomb, ocre ?, verditer bleu, cinabre ; charges minérales de silice ?  <b>fond blanc</b> : blanc de plomb ; charges minérales de calcite et de silice ?

Tableau 1 : Tableau de proposition de correspondances stratigraphiques  
(les couches identiques entre différents prélèvements sont surlignées par une même couleur)

## PRÉLÈVEMENT P1 : voussure sud

### 1. Observations préliminaires

On observe en face interne du prélèvement P1 (Fig. 1a) les gazes ayant servi au rentoilage de la peinture. Ces gazes sont imprégnées par l'adhésif (Fig. 1b, A) qui sera caractérisé par chromatographie en phase gazeuse, couplée à un spectromètre de masse.

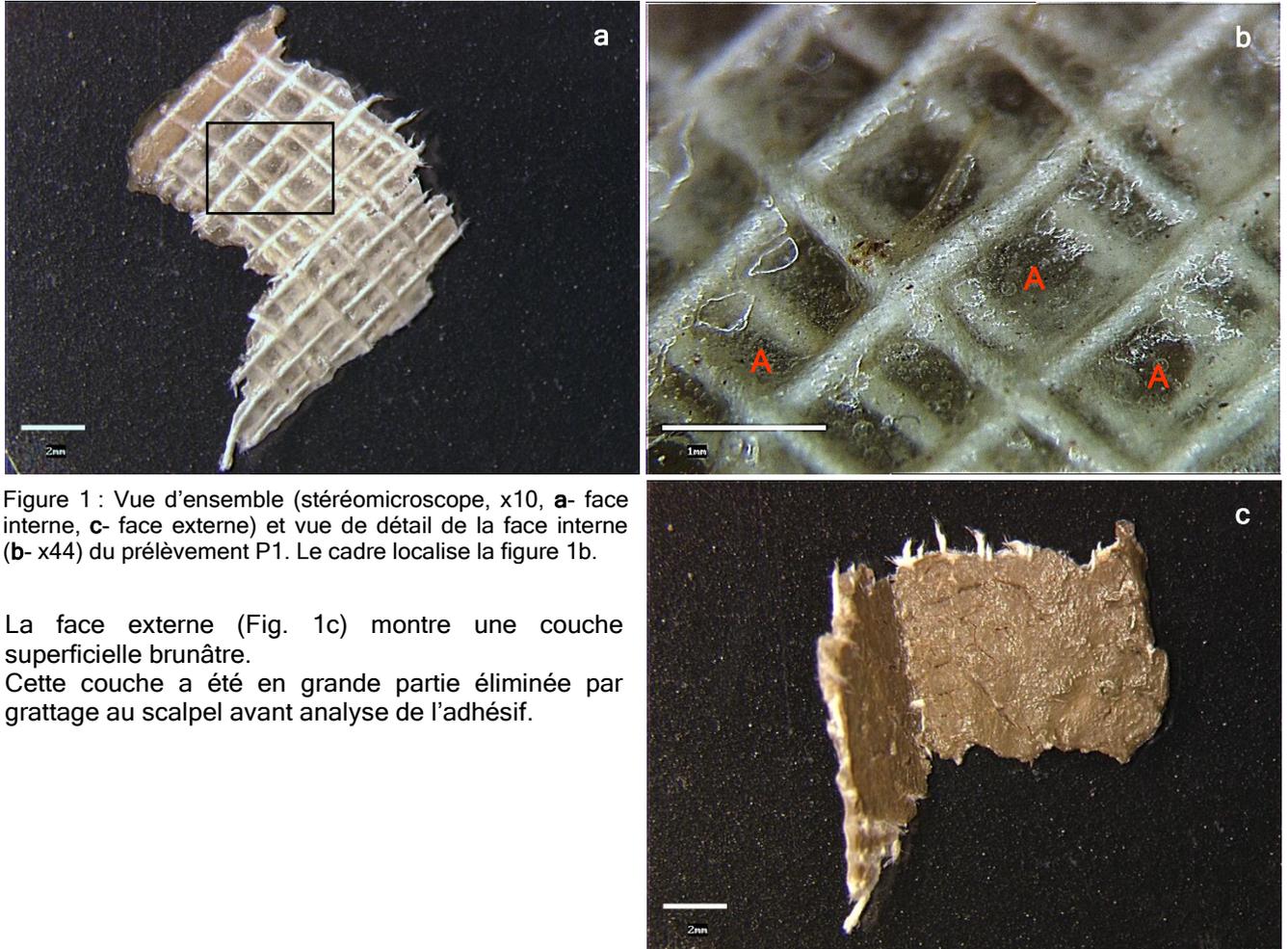


Figure 1 : Vue d'ensemble (stéréomicroscope, x10, **a**- face interne, **c**- face externe) et vue de détail de la face interne (**b**- x44) du prélèvement P1. Le cadre localise la figure 1b.

La face externe (Fig. 1c) montre une couche superficielle brunâtre. Cette couche a été en grande partie éliminée par grattage au scalpel avant analyse de l'adhésif.

### 2. Caractérisation de l'adhésif de rentoilage par méthode CG/SM

Le prélèvement P1 a fait l'objet d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse, couplée à un spectromètre de masse, afin d'identifier le type d'adhésif utilisé lors du rentoilage.

La matière à analyser est extraite par pyrolyse de l'échantillon, après grattage de la couche superficielle brunâtre. Une réaction de méthylation (TMAH) est mise en œuvre simultanément, avant la séparation des composants par chromatographie en phase gazeuse. L'identification de chacun des composants est réalisée par spectrométrie de masse.

Le pyrogramme obtenu est présenté en figure 2a. Parmi les différents composés détectés, on distingue principalement quatre familles de composés organiques :

- des composés aromatiques ou polyaromatiques ;
- des composés dérivés benzaldehyde, benzoate ou acide benzoïque ;
- des composés de type phthalate ;
- des composés marqueurs de produits naturels (en très faibles quantités) : acide azelaïque, acide palmitique, sucre ...

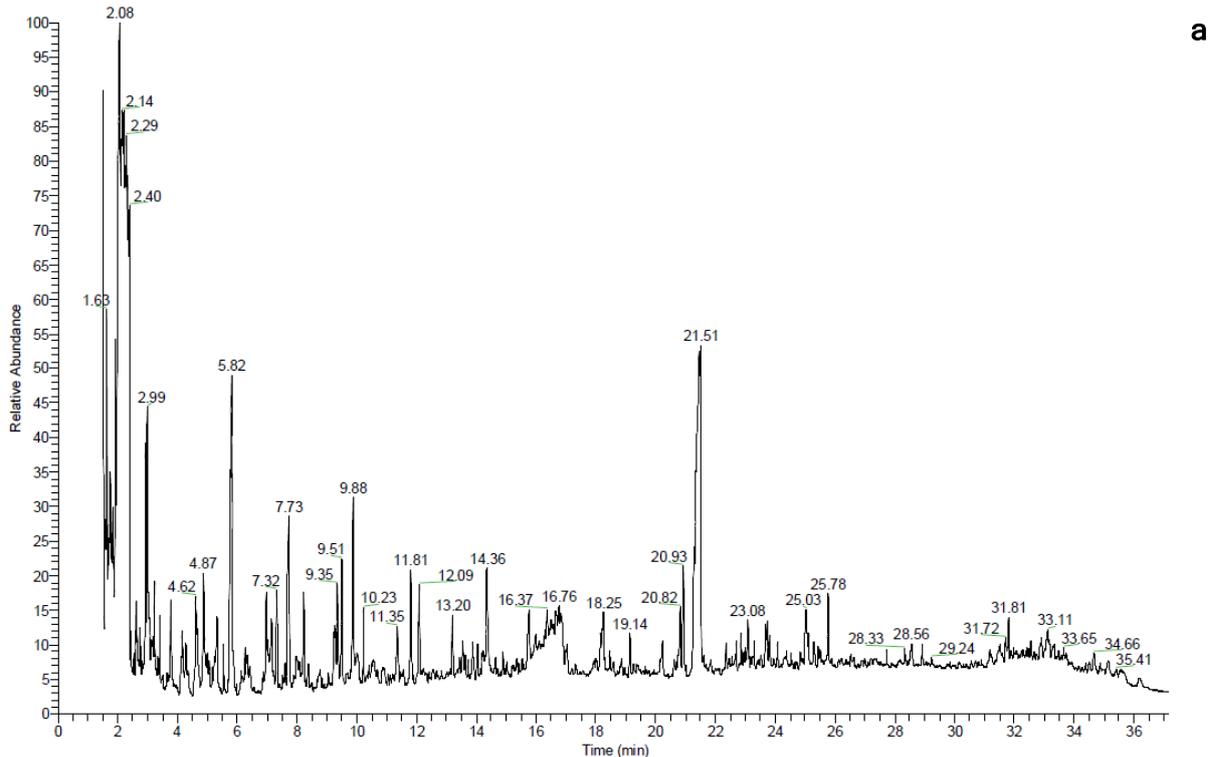
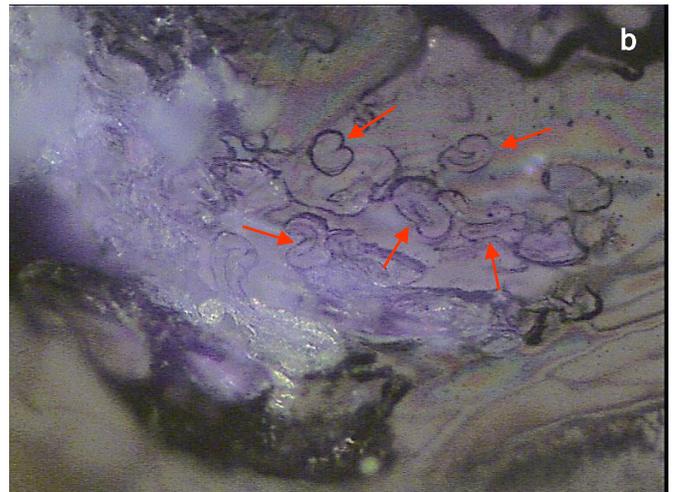


Figure 2 : Pyrogramme obtenu pour l'analyse de l'adhésif de rentoilage (a-) et vue de détail (b-, microscope optique, microsection du prélèvement P2) des fibres composant la gaze de rentoilage.

Au vu des résultats, on peut noter que les composés majoritaires détectés sont des dérivés aromatiques ou des dérivés de phthalate, caractéristiques de l'utilisation d'une résine synthétique.

La présence d'acide acétique combiné aux dérivés benzéniques et polyaromatiques permet de préciser la présence d'un **polyvinylacétate** (Silva et al., 2009).



*L'utilisation d'adhésifs synthétiques basés sur l'acétate de vinyle pour les opérations de rentoilage se développe dans les années 1930 et se répand surtout à la fin des années 1960 et durant les années 1970 (Chevalier-Menu, A., 2010 ; D'haenens, M., 2013).*

L'observation optique en microsection des fibres constituant la gaze de rentoilage (Fig. 2b, flèches) met en évidence des structures ovales et aplaties caractéristiques des **fibres de coton**.

## PRÉLÈVEMENT P2 : tondo central

### 1. Observations préliminaires

En face interne du prélèvement P2 (Fig. 3a) on observe les gazes de rentoilage (R) imprégnées par l'adhésif et appliquées sous le support textile original de la peinture (S).

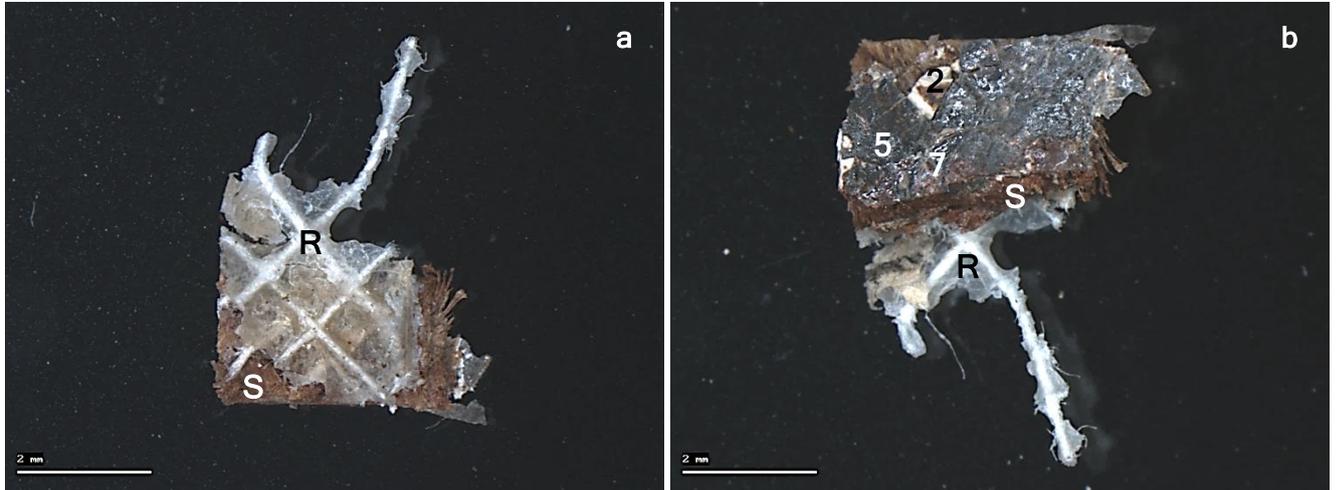


Figure 3 : Vues d'ensemble (stéréomicroscope, x10, a- face interne, b- face externe) du prélèvement P2.

En face externe (Fig. 3b), on identifie essentiellement, par-dessus le matériau de rentoilage (R) et le support d'origine (S), une couche blanche (2) et une couche foncée superficielle (5) recouverte d'un vernis (7).

### 2. Étude stratigraphique par microscopie optique

L'étude stratigraphique montre une superposition de sept couches principales (Fig. 4) par-dessus le matériau de rentoilage (R) et le support d'origine (S) :

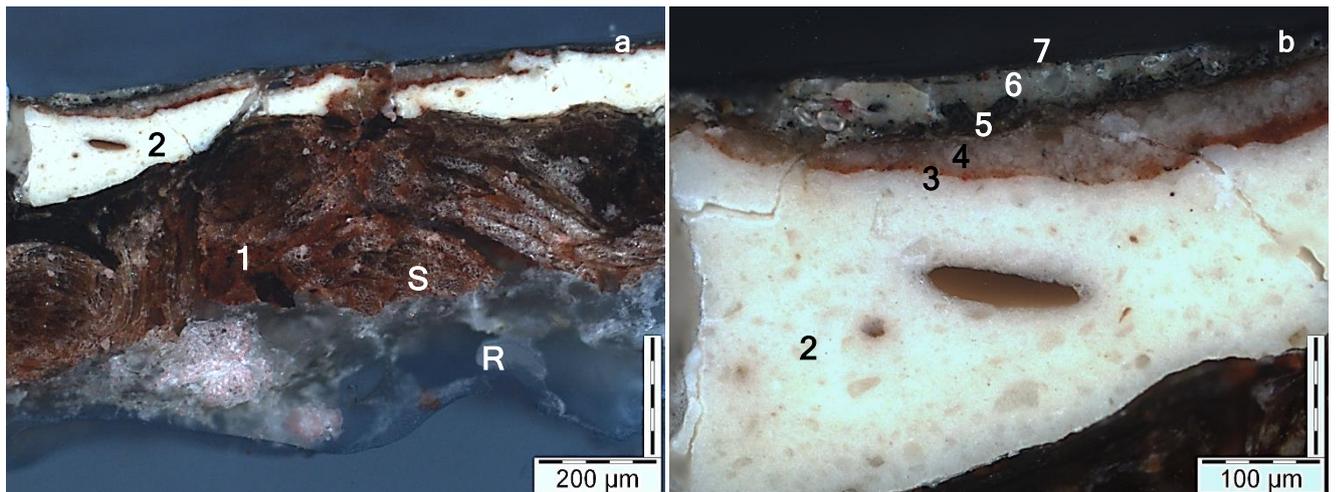


Figure 4 : Vues de détail (microscope optique inversé, lumière polarisée, a- x100, b- x200) de la microsection du prélèvement P2.

- une couche de préparation brun-rouge (1)
- une couche de fond blanche (2)
- une fine couche brun-rouge (3)
- une couche incolore (4)

- une couche picturale foncée (5)
- une couche picturale légèrement verdâtre et discontinue (6)
- un vernis (7)

**Le support d'origine de la peinture (S)** est composé de fibres végétales dont l'observation optique en microsection met en évidence les caractéristiques suivantes : cellules adhérentes, à morphologie allongée et déformée (Fig. 5a et b, C), lumen central aplati en forme de fente (Fig. 5a, flèche).

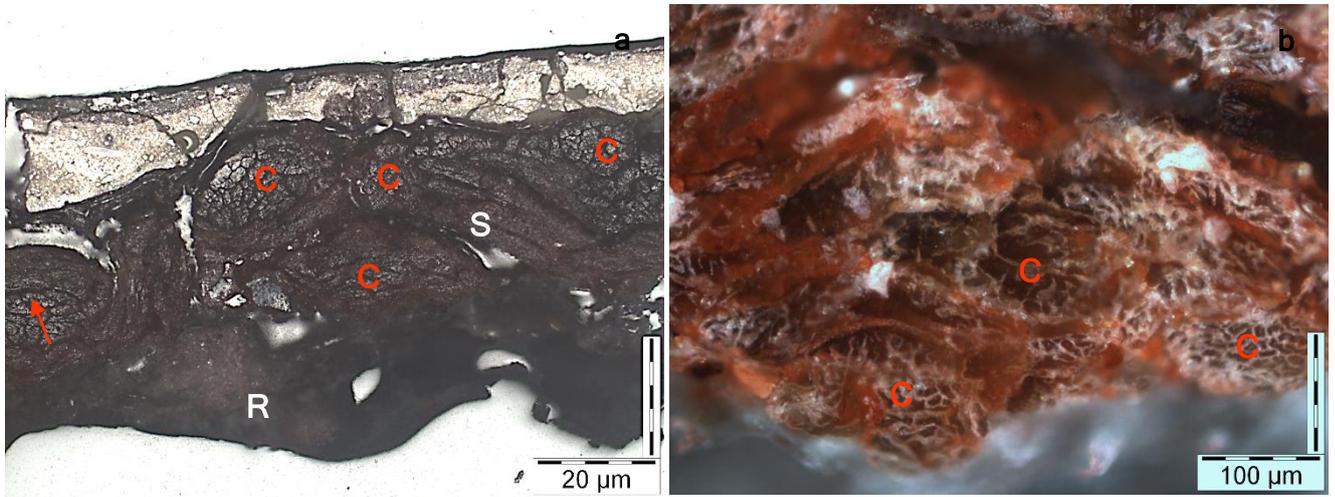


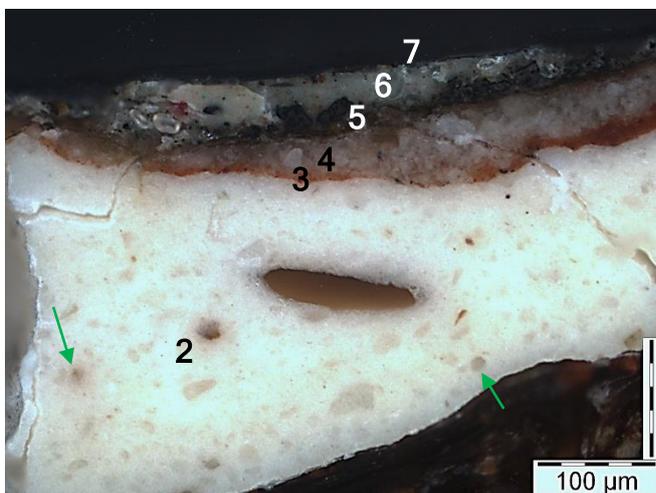
Figure 5: Vues de détail (microscope optique inversé) (a-, lumière réfléchie, x100) de la microsection du prélèvement P2, (b-, lumière polarisée, x200) du support d'origine et (c-, lumière polarisée, x500) de la première couche de préparation brun-rouge.

Ces observations permettent d'identifier la présence de **fibres de chanvre**.

*Les toiles de chanvre sont couramment utilisées par les artistes peintres aux 17<sup>ème</sup> et 18<sup>ème</sup> siècles (Vanderlip Carbonnel, K., 1980).*

**La couche préparation brun-rouge (1)** se trouve imprégnée dans la toile support. Elle se compose d'un matériau minéral rouge (Fig. 5c) probablement à base d'ocre rouge et d'oxydes de fer (+ terres d'ombres ?) et de charges minérales, probablement de la calcite.

*Cette couche de préparation est caractéristique des préparations colorées de la peinture européenne des 17<sup>ème</sup> et 18<sup>ème</sup> siècles (Duval, A.R., 1992).*



**La couche de fond blanche (2)** est principalement composée d'un pigment blanc minéral à morphologie cristalline anguleuse et à granulométrie hétérogène (de l'ordre du micron à la dizaine de micron), caractéristiques du **blanc de plomb** (carbonate de plomb).

Quelques charges minérales, probablement de la calcite et de la silice ont également été observées (Fig. 6, flèches).

Figure 6: Vue de détail (microscope optique inversé, lumière polarisée, x200) de la microsection du prélèvement P2.

La **fine couche brun-rouge (3)** est essentiellement composée d'un matériau minéral rouge à très fine granulométrie (Fig. 7a et b, M), **probablement une argile riche en fer de type ocre**, avec quelques particules de **blanc de plomb**.

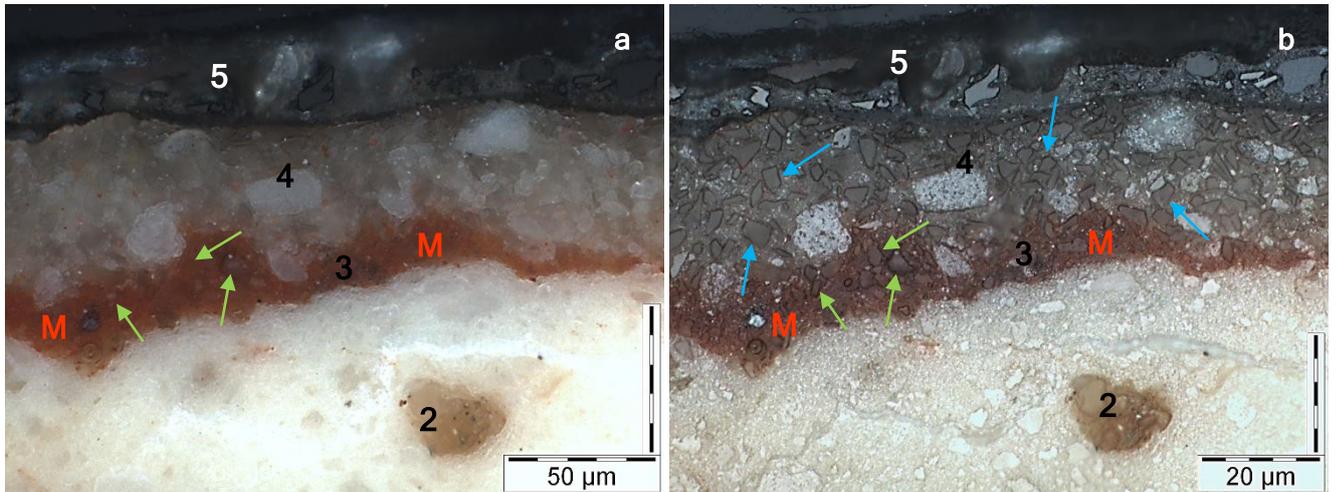


Figure 7 : Vues de détail (microscope optique inversé, x500, a- lumière polarisée, b- lumière réfléchie, même champ) de la microsection du prélèvement P2.

On note la présence, au sein de la couche, de nombreuses particules anguleuses (Fig. 7b, flèches vertes) incolores (Fig. 7a, flèches) à granulométrie relativement homogène, de l'ordre de la dizaine de micron.

Les caractéristiques dimensionnelles et morphologiques de ces particules permettent de supposer l'utilisation d'un **pigment bleu de smalt** ayant subi une décoloration.

L'étude du prélèvement P4 (Cf. p. 16) présentant le même type de particules pigmentaires dans les couches 4 et 5 et qui ont été identifiées comme du smalt par MEB-EDX, confirme cette hypothèse.

*Les pigments bleus de smalt sont couramment utilisés en peinture entre les 16<sup>ème</sup> et 18<sup>ème</sup> siècles.*

*La décoloration des pigments bleus de smalt est un processus de dégradation bien identifié.*

La **couche incolore (4)** est majoritairement composée de particules anguleuses incolores (Fig. 7b, flèches bleues) probablement du **smalt** décoloré et de **blanc de plomb**.

*Cette couche picturale devait probablement présenter à l'origine une teinte bleu clair.*

Elle constitue la **fin de la première phase de travail**.

*La fine couche brun-rouge, mise en place avant application de la couche picturale bleu claire, correspond probablement à une couche d'impression.*

La couche picturale foncée (5) constitue le début de la seconde phase de travail. Elle est principalement composée de particules anguleuses bleu foncé de dimensions importantes (Fig. 8a et b, flèches).

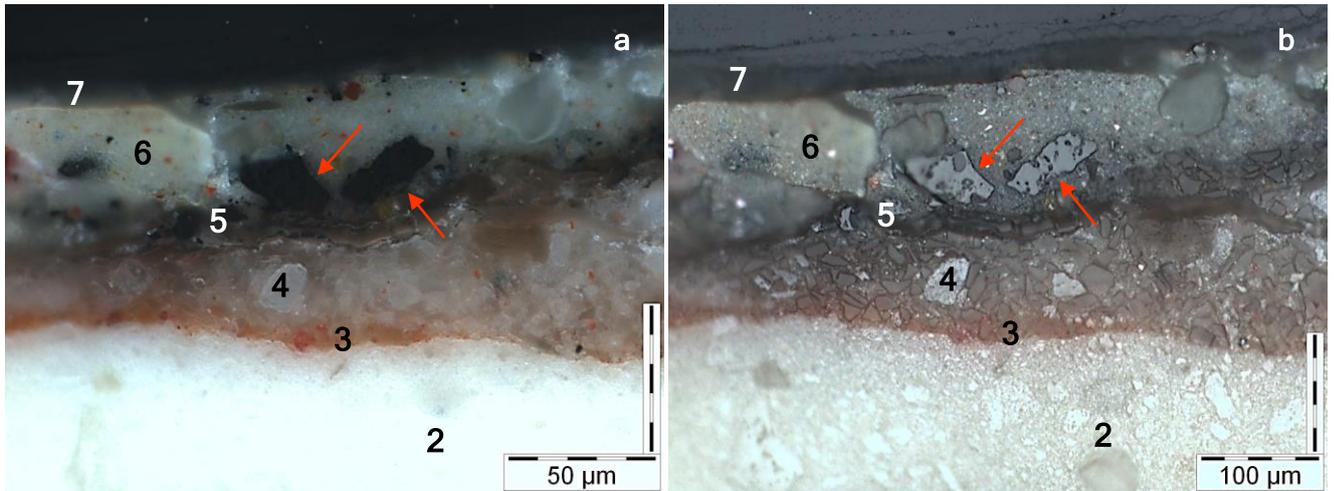


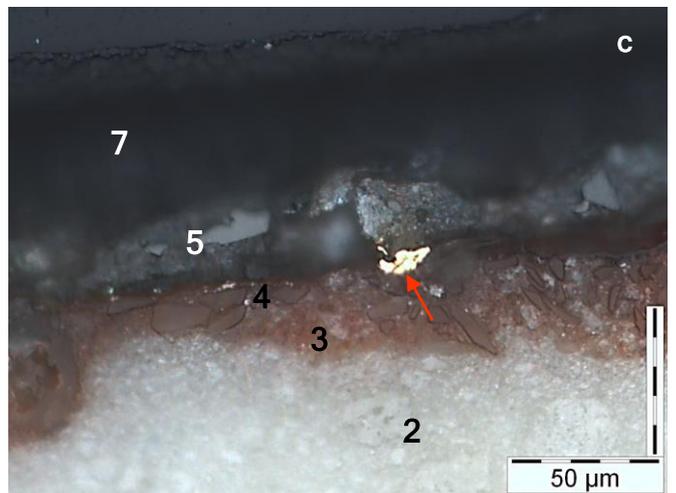
Figure 8 : Vues de détail (microscope optique inversé, x500, a- lumière polarisée, b- même champ, lumière réfléchie, c- lumière réfléchie) de la microsection du prélèvement P2.

Il s'agit probablement d'un **pigment bleu de bleu de Prusse**.

*Le bleu de Prusse est un pigment synthétique découvert au début du 18<sup>ème</sup> siècle et dont l'utilisation se généralise à partir du milieu du 18<sup>ème</sup> siècle.*

Entre la couche picturale du premier décor (4) et la couche picturale foncée (5), une particule métallique dorée a été identifiée (Fig. 8c, flèche).

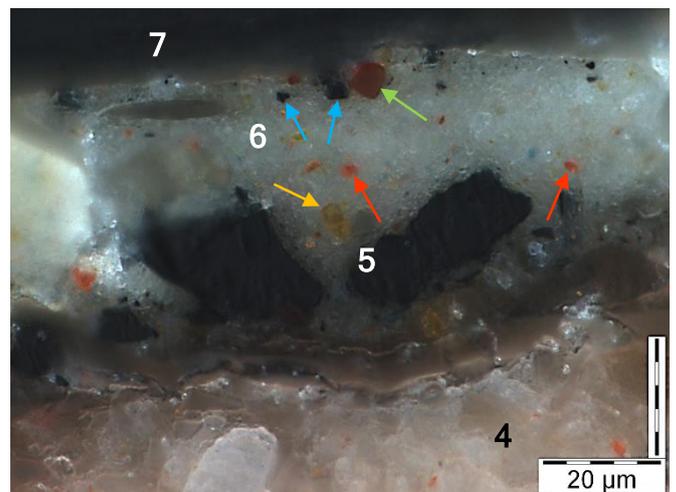
Aucune autre particule de ce type n'a été mise en évidence ailleurs sur la microsection. Il s'agit probablement d'un artefact, ou pollution, lors d'une phase de dorure à proximité de la zone d'échantillonnage du prélèvement P2.



La couche picturale légèrement verdâtre et discontinue (6) se compose essentiellement d'un pigment vert (non identifié) qui semble présent de façon diffuse dans la couche, avec des particules pigmentaires rouges, probablement du **cinabre ou vermillon** (Fig. 9, flèches orange), des **oxydes de fer** (Fig. 9, flèche verte), un pigment bleu foncé, probablement du **bleu de Prusse** (Fig. 9, flèches bleues) et un **pigment jaune** (non identifié, Fig. 9, flèche jaune).

Le vernis (7) marque la fin de la seconde phase de travail.

Figure 9 : Vue de détail (microscope optique inversé, lumière polarisée, x1000) de la microsection du prélèvement P2.

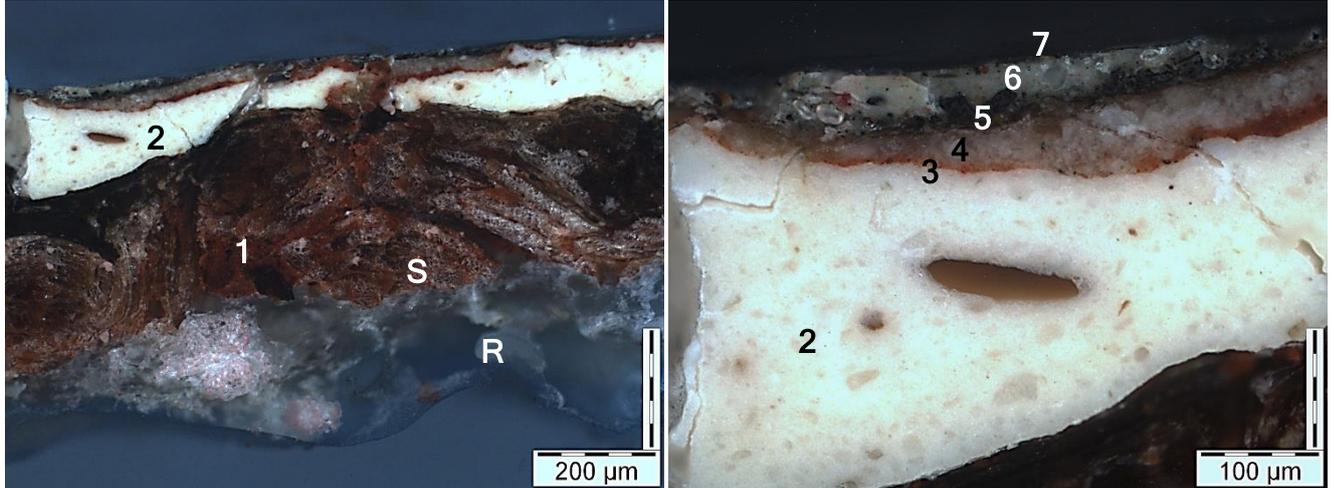


La synthèse des résultats est reprise dans la fiche stratigraphique suivante :

## FICHE STRATIGRAPHIQUE

Plafond du Salon d'Apollon du Château de Versailles (78).

Prélèvement P2 : tondo central



## Stratigraphie

— : séparation entre deux phases de travail

**7 - vernis**

**6 - couche picturale légèrement verdâtre et discontinue** : pigment vert non identifié, cinabre ou vermillon ?, oxydes de fer ?, bleu de Prusse ?, pigment jaunes non identifié.

**5 - couche picturale foncée** : bleu de Prusse ?

*La présence probable de bleu de Prusse indique une mise en œuvre de cette seconde phase de travail au moins à partir du début du 18<sup>ème</sup> siècle.*

**4 - couche incolore (bleu clair d'origine)** : smalt ?, blanc de plomb

**3 - couche d'impression brun-rouge** : ocre ?, blanc de plomb, smalt ?

**2 - fond blanc** : blanc de plomb ; charges minérales de calcite et de silice ?

**1 - couche de préparation brun-rouge** : ocre rouge, oxydes de fer et terres brunes ? ; charges de calcite ?

**S - support d'origine de toile de chanvre**

**R - gazes de rentoilage**

En l'absence d'analyse par MEB/EDX, les identifications proposées pour les constituants des couches picturales sont basées sur les morphologies des particules et leur aspect en microscopie optique en lumière réfléchie et en lumière polarisée.

L'étude des liants du prélèvement P2 sont présentés en page 25 du rapport.

## PRÉLÈVEMENT P3 : écoinçon sud ouest

### 1. Observations préliminaires

On observe en face interne du prélèvement (Fig. 10a) une épaisse couche de préparation blanche (1), présentant des phases brun-clair (Fig. 10a, flèches).



Figure 10 : Vues d'ensemble (stéréomicroscope, x10, **a**- face interne, **b**- face externe) du prélèvement P3.

La face externe (Fig. 10b) montre ce qui semble correspondre à un jaunissement superficiel de la couche de préparation (1). Par-dessus, on observe une couche brun-jaune (2) puis un vernis (5) discontinu.

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

L'étude stratigraphique montre une superposition de cinq couches (Fig. 11) :

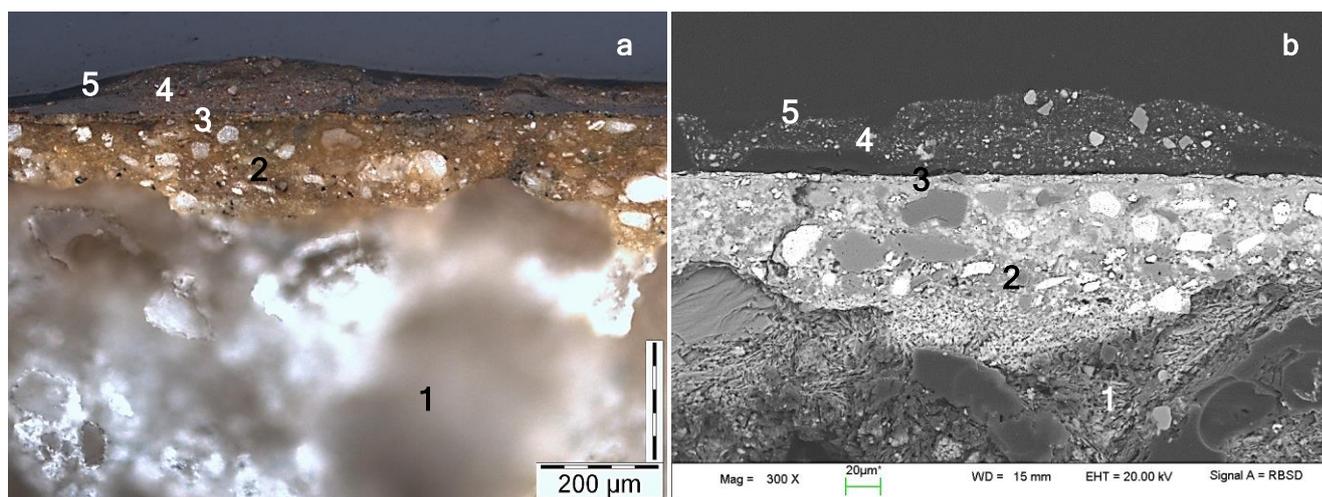


Figure 11 : Vues de détail (même champ, **a**-, microscope optique inversé, lumière polarisée, x100, **b**-, MEB, ERD, x300) de la microsection du prélèvement P3.

- une couche de préparation blanche (1)
- une épaisse couche brun-jaune (2)
- une fine couche brun-jaune (3)
- une couche rouge foncé discontinue (4)
- un vernis discontinu (5)

La couche de préparation blanche (1) principalement composée de soufre et de calcium (Fig. 12b) correspond à l'application d'un apprêt de **plâtre** (sulfate de calcium).

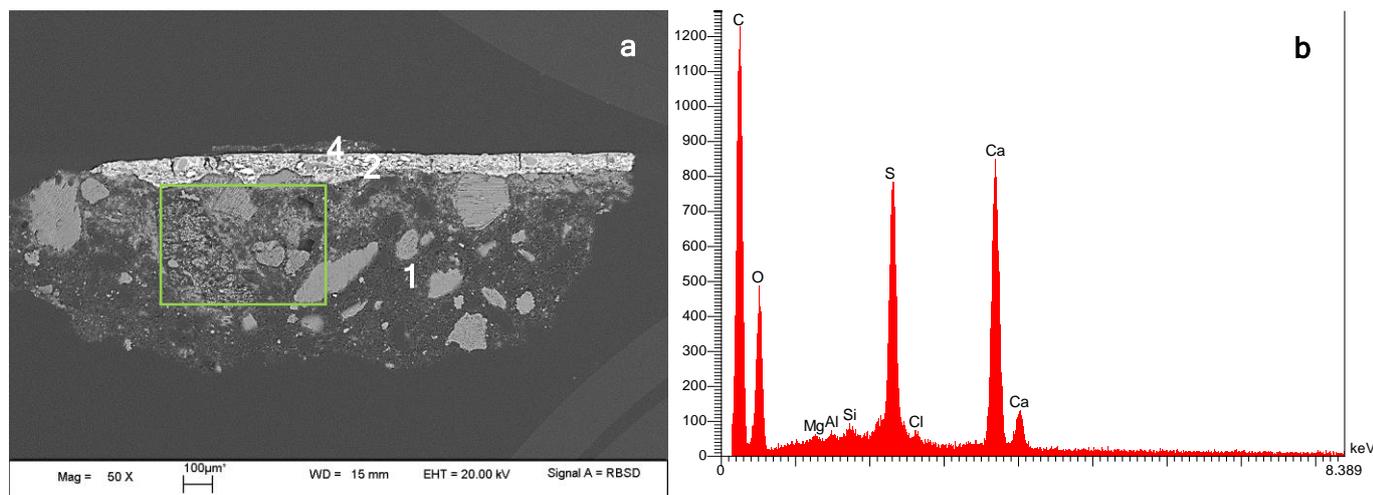
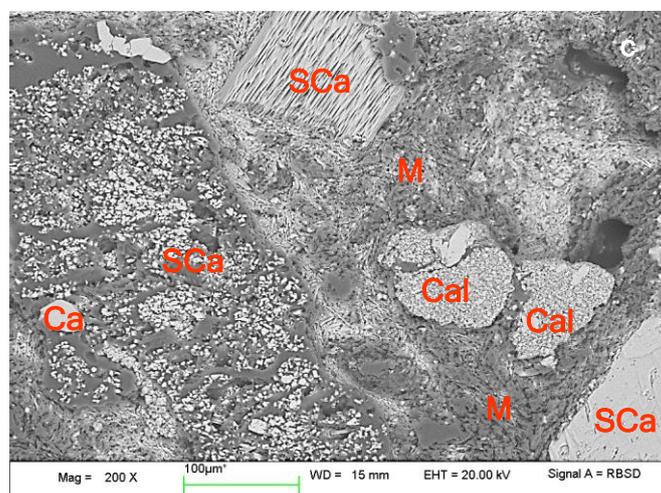


Figure 12 : Vue d'ensemble (a-, MEB, ERD, x50) de la microsection du prélèvement P3, spectre d'analyse X globale (b-) et vue de détail (c-, MEB, ERD, x200) de la couche de préparation blanche. Le cadre localise la figure 12c.

Il est composé d'une matrice d'**aiguilles de gypse** (Fig. 12c, **M**) incorporant des **charges de sulfate de calcium** (Fig. 12c, **SCa**).

Quelques charges de calcite (Fig. 12c, **Ca**) ont également été identifiées, ainsi que des charges anguleuses de calcaire finement broyé (Fig. 12c, **Cal**) à l'origine des phases légèrement teintées dans la préparation (Fig. 10a, flèches).



L'étude détaillée de la couche permet également d'identifier la présence d'amas localisés de microparticules (Fig. 13a) de célestine (sulfate de strontium, Fig. 13b). Elles correspondent à des impuretés naturellement présentes dans le gypse.

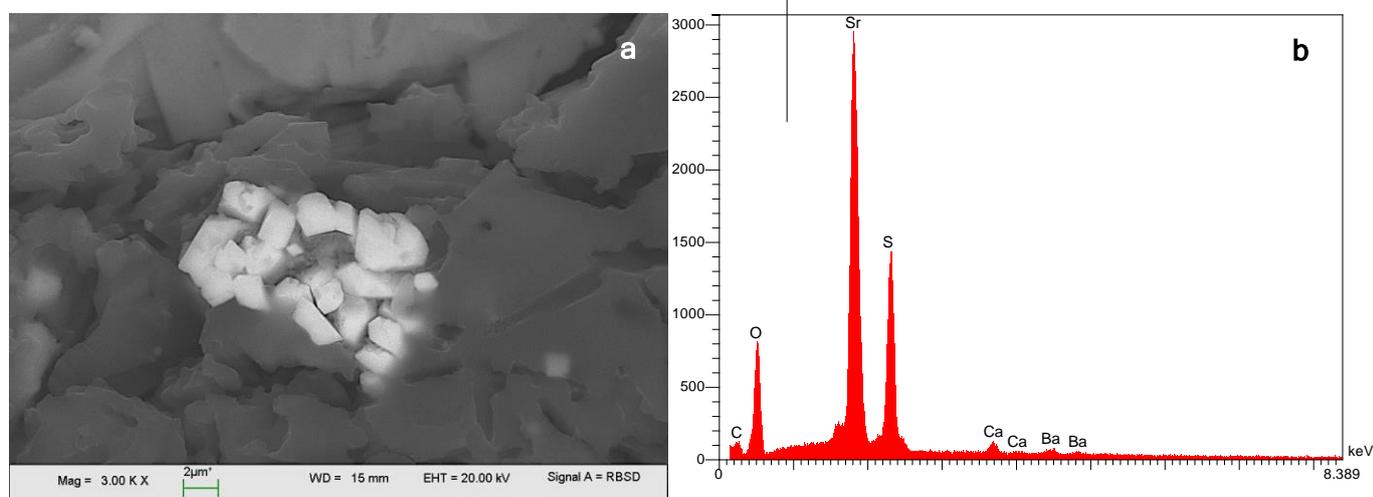


Figure 13 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x3000) et spectre d'analyse X (b-) de microparticules de célestine.

L'épaisse couche brun-jaune (2) est principalement composée d'un pigment de **blanc de plomb** (Fig. 14a et 15a, flèches, 14c) incorporé dans la matrice colorée.

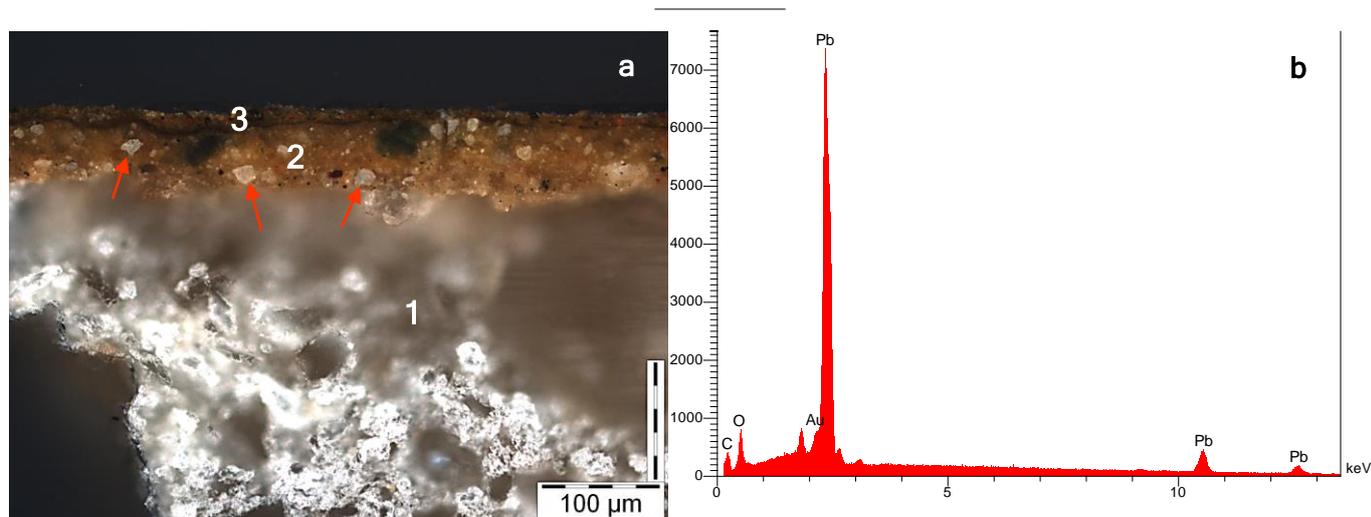


Figure 14 : Vue de détail (a-, microscope optique inversé, lumière polarisée, x200) de la microsection du prélèvement P3 et spectre d'analyse X (b-) d'une particule de blanc de plomb.

La matrice colorée, composée d'un matériau à aspect diffus (Fig. 15b, **M**) montre à l'analyse chimique une très forte teneur en plomb, associée à une fraction aluminosilicatée riche en fer (Fig. 15c).

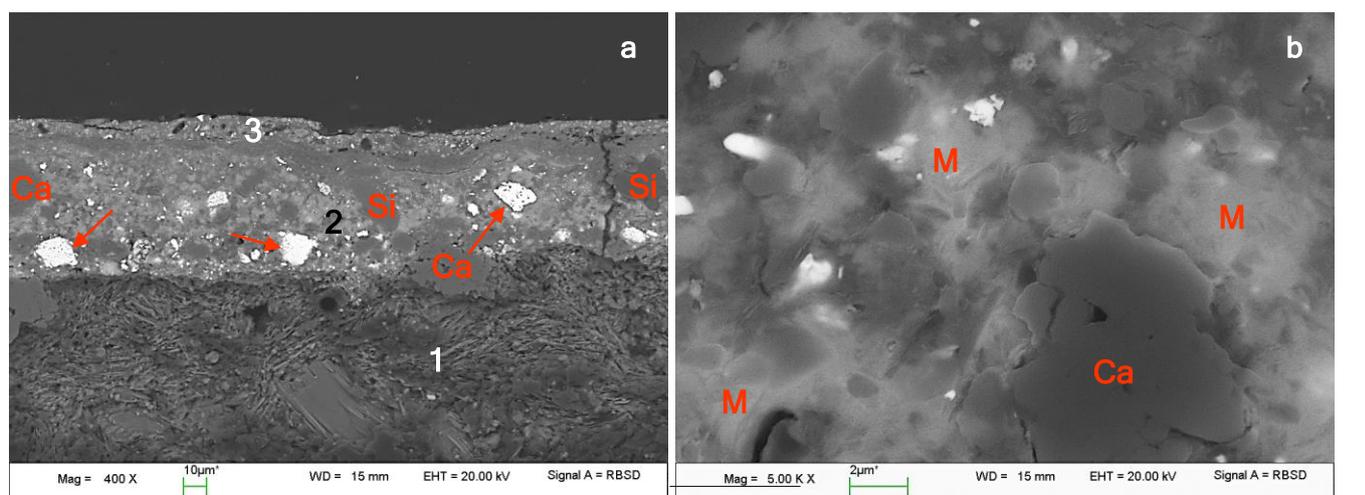


Figure 15 : Vues de détail (MEB, ERD) (a- x400) de la microsection du prélèvement P3, (b- x5000) de l'épaisse couche brun-jaune et spectre d'analyse X (c-) de la matrice d'ocre.

Ces caractéristiques permettent d'identifier l'utilisation d'**ocre**.

La présence du plomb en très forte proportion peu indiquer un phénomène d'altération et de diffusion des particules de blanc de plomb au sein de la matrice et/ou l'utilisation d'un liant huileux, siccatif au plomb.

Ces pigments sont associés à de nombreuses charges de calcite (Fig. 15a et b, **Ca**) et de silice en moindre proportion (Fig. 15a, **Si**), qui apparaissent de couleur foncée sur la microsection.

Il s'agit d'une couche de préparation avant mise en place du décor peint.

Une fine couche translucide, presque exclusivement composée de particules de calcite (Fig. 16a, 2b, et 16b) est localisée entre la couche de préparation (2) et la fine couche brun-jaune (3).

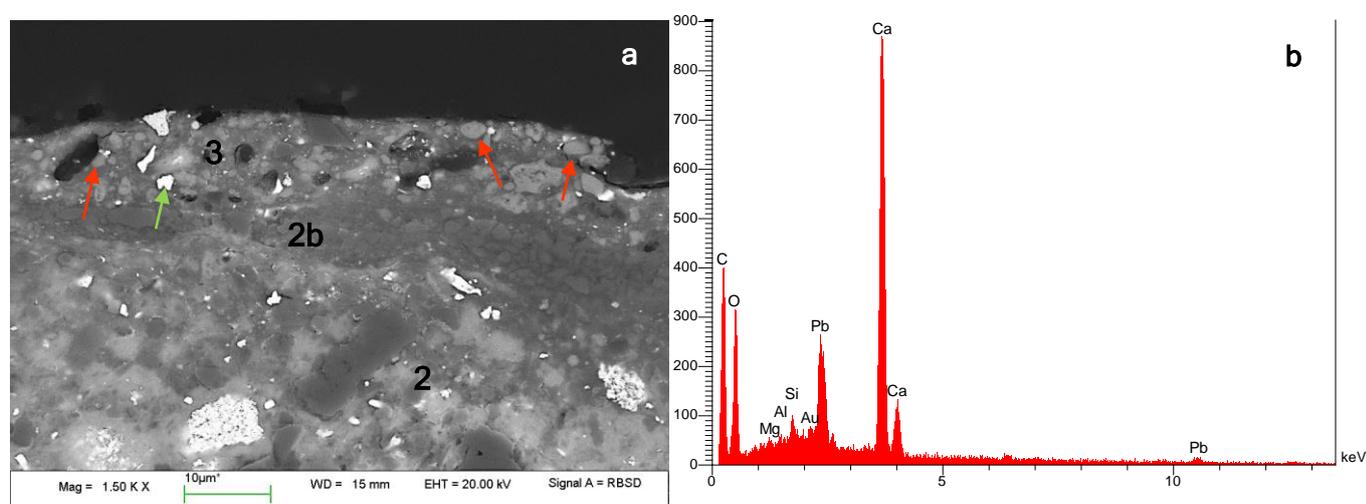


Figure 16 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x1500) de la microsection du prélèvement P3 et spectre d'analyse X (b-) de la fine couche translucide à base de calcite.

La nature exacte de cette couche intermédiaire ne peut être précisée à notre niveau d'étude (enduit ?). On peut cependant noter l'absence d'une délimitation marquée entre cette couche translucide et les deux couches brun-jaune (Fig. 16a), qui semblent avoir été mises en place lors d'une même phase de travail.

Le plomb détecté à l'analyse chimique de la couche translucide (Fig. 16b) peut avoir pour origine un phénomène de diffusion du plomb des couches adjacentes et/ou l'utilisation d'un liant huileux siccativé au plomb.

**La fine couche brun-jaune (3)** se compose essentiellement d'**oxydes de fer** (oxydes de fer jaunes ?, Fig. 16a, flèches orange, Fig. 17a), avec du **blanc de plomb** et quelques particules de **cinabre** (Fig. 16a, flèche verte, Fig. 17b).

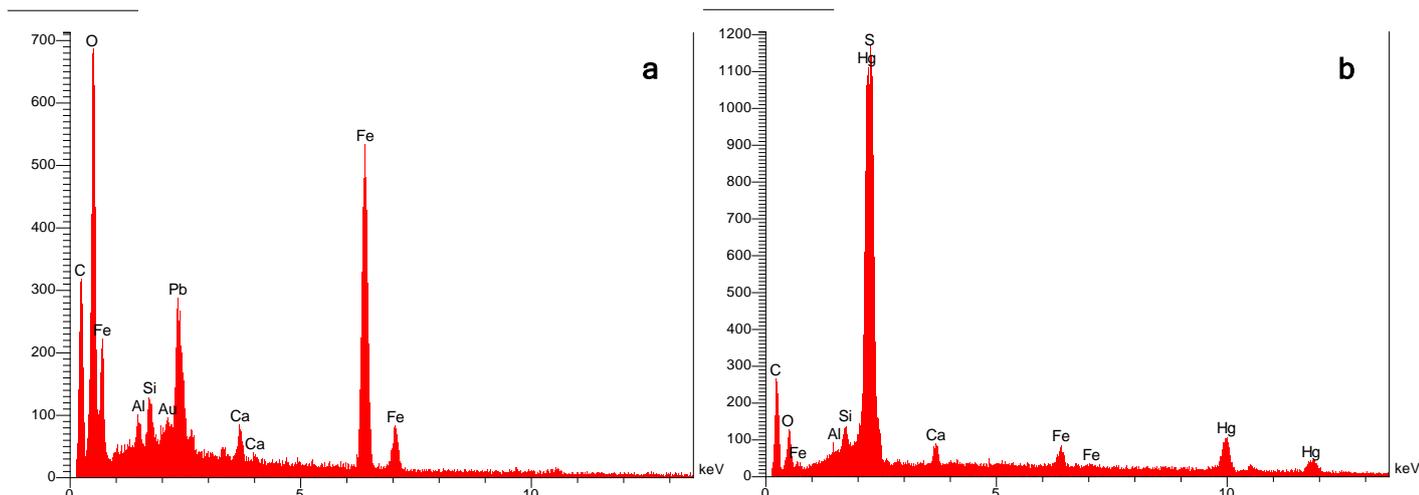


Figure 17 : Spectres d'analyse X (a-) d'une particule d'oxyde de fer et (b-) d'une particule de cinabre.

Cette fine couche picturale brun-jaune marque la **fin de la première phase de travail**.

Un vernis fragmentaire (Fig. 18a, flèches) probablement les restes du vernis d'origine, sépare localement la couche fine picturale brun-jaune (3) du second décor rouge foncé (4).

La couche rouge foncé discontinue (4) est principalement composée d'oxydes de fer rouges (Fig. 18b, flèches orange) et de charges de calcite (Fig. 18b, Ca), dans un liant abondant.

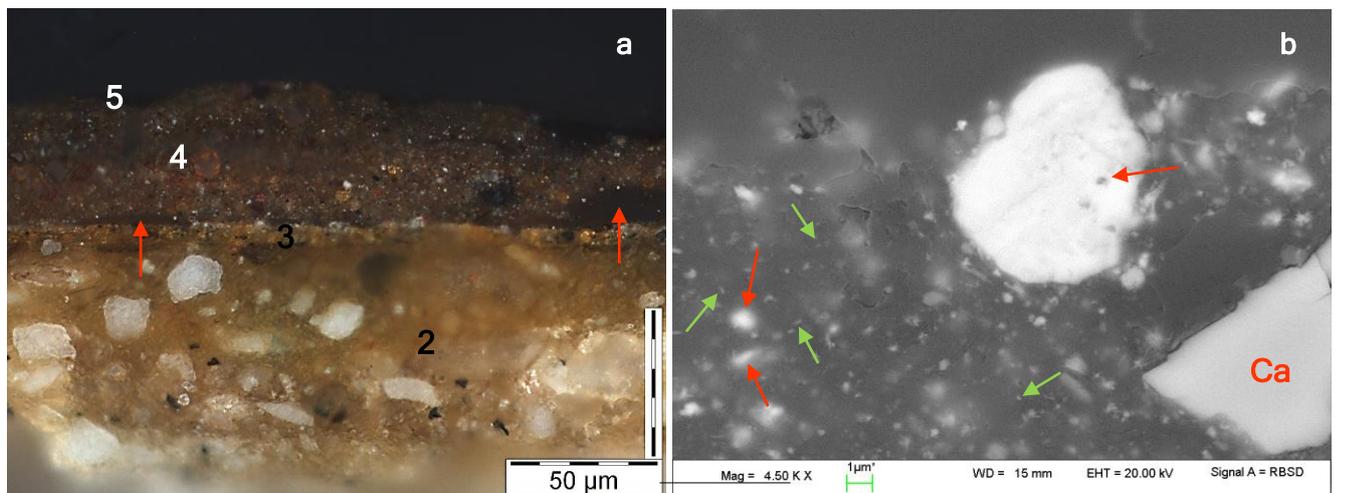


Figure 18 : Vues de détail (a-, microscope optique inversé, lumière polarisée, x500) de la microsection du prélèvement P3, (b-, MEB, ERD, x4500) de la couche rouge foncé discontinue et spectre d'analyse X (c-) d'une zone à concentration en microparticules de dioxyde de titane.

L'observation à fort grossissement de la couche permet de mettre en évidence la présence de nombreuses microparticules ovoïdes à aciculaires (Fig. 18b, flèches vertes) à forte teneur en titane (Fig. 18c).

Ces caractéristiques permettent d'identifier l'utilisation d'un pigment blanc synthétique de dioxyde de titane.

*Les premiers blancs de titane sont utilisés à partir des années 1920.*

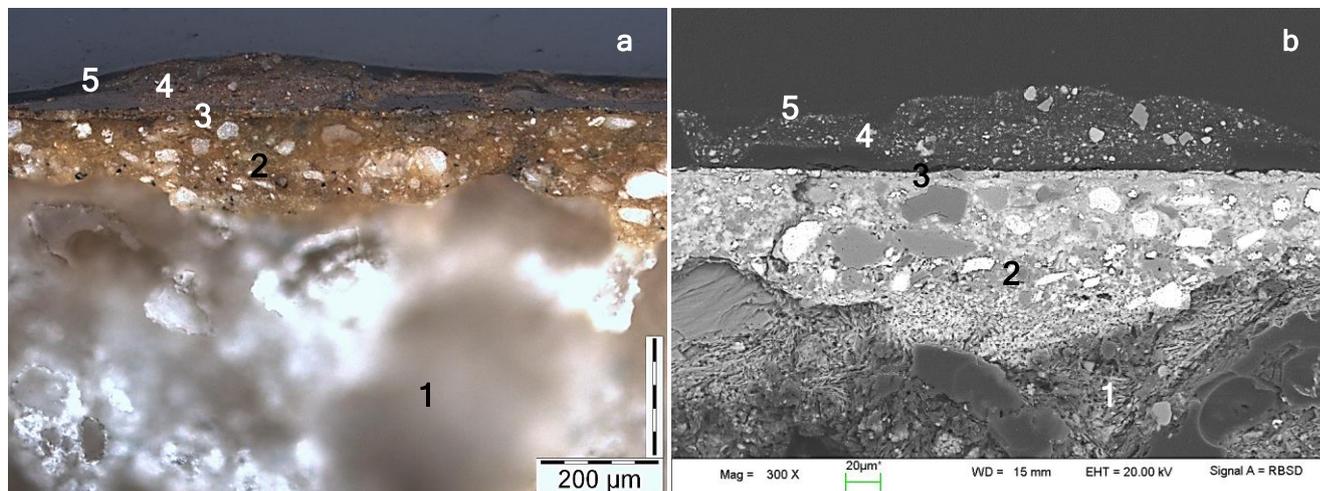
**Le vernis (5) marque la fin de la seconde phase de travail.**

La synthèse des résultats est reprise dans la fiche stratigraphique suivante :

## FICHE STRATIGRAPHIQUE

Plafond du Salon d'Apollon du Château de Versailles (78).

Prélèvement P3 : écoinçon sud ouest



<p>Stratigraphie</p> <p>— : séparation entre deux phases de travail</p>	<p>Résultats des analyses EDX, par ordre d'abondance des constituants ( ) = éléments en traces</p>
<p><b>5 - vernis</b></p> <p><b>4 - couche picturale rouge foncé discontinue</b> : oxydes de fer rouges, blanc de titane ; charges de calcite ; liant abondant</p> <p><i>La présence de pigments synthétiques de blanc de titane indique une mise en œuvre de cette seconde phase de travail au moins à partir du début du 20<sup>ème</sup> siècle.</i></p>	<p>C, Fe, Ca, Si, Ti, (Mg, Al, S, Cl)</p>
<p><b>3 - couche picturale brun-jaune</b> : oxydes de fer (jaunes ?), blanc de plomb, cinabre</p> <p><b>2b - fine couche translucide intermédiaire à base de calcite (enduit ?)</b></p> <p><b>2 - couche de préparation brun-jaune</b> : blanc de plomb, ocre ; charges de calcite et de silice</p> <p><b>1 - plâtre</b> : matrice d'aiguilles de gypse, charges de sulfates de calcium, quelques charges de calcite et calcaire broyé</p>	<p>Pb, Fe, Si, Ca, Al, (S, Hg)</p> <p>Ca, Pb (Mg, Al, Si)</p> <p>Pb, Ca, Si, Al, Fe, (Mg).</p> <p>Ca, S, (Mg, Al, Si, Cl).</p>

## PRÉLÈVEMENT P4 : voussure ouest

### 1. Observations préliminaires

On observe principalement en face interne du prélèvement (Fig. 19a) un matériau beige translucide (Fig. 19a, flèches), des traces de la couche de préparation brun-rouge (1) et la couche de fond blanche (2), précédemment observées sur le prélèvement P3.

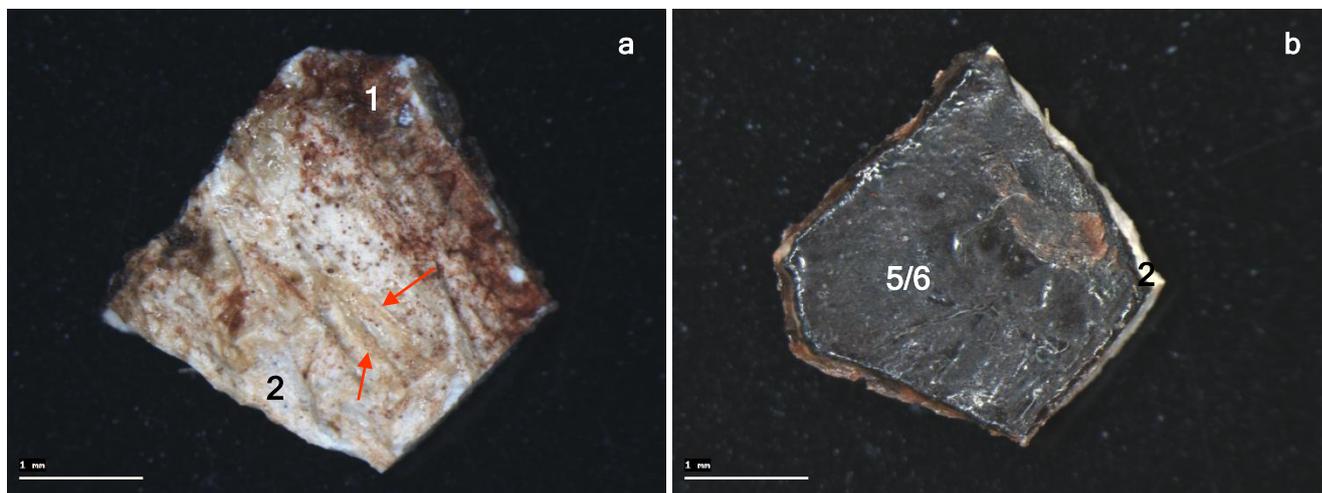


Figure 19 : Vues d'ensemble (stéréomicroscope, x10, a- face interne, b- face externe) du prélèvement P4.

En face externe (Fig. 19b), on identifie surtout la couche de fond blanche (2) et la couche picturale foncée superficielle (5) recouverte d'un vernis (6).

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

L'étude stratigraphique montre une superposition de cinq couches principales (Fig. 20) par-dessus les traces de la couche de préparation brun-rouge (1) :

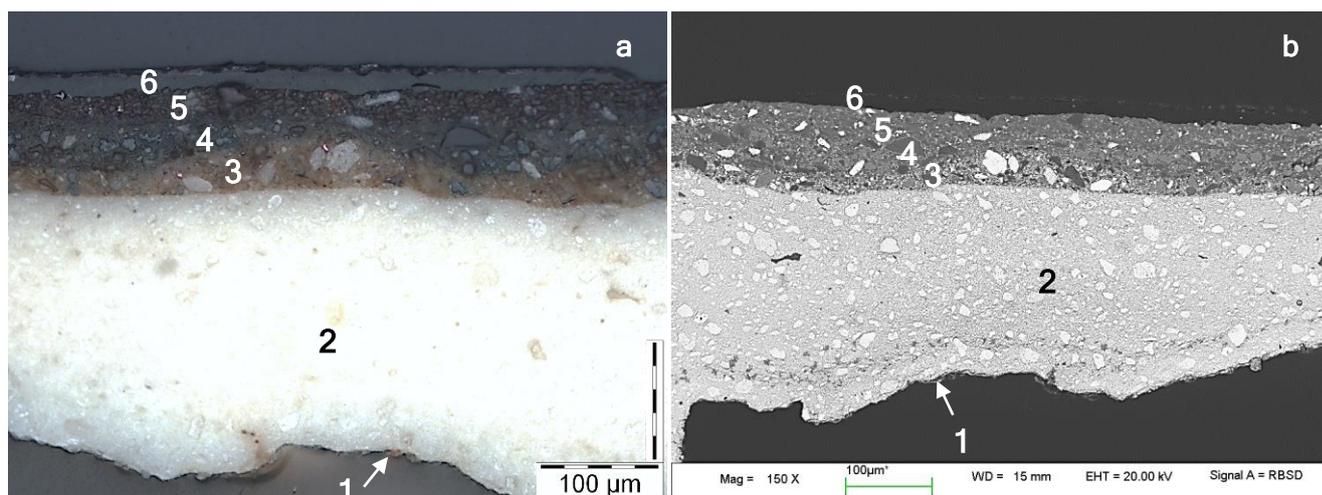


Figure 20 : Vues de détail (même champ, a-, microscope optique inversé, lumière polarisée, x200, b-, MEB, ERD, x150) de la microsection du prélèvement P4.

- couche de fond blanche (2)
- une couche brun-clair (3)
- une couche picturale bleu-foncé (4)
- une couche picturale foncée (5)
- un vernis (6)

Les traces de la couche de préparation brun-rouge (1) ont pu être étudiées par MEB-EDX. La préparation semble imprégnée dans un matériau fibreux (Fig. 21b, flèches) peut-être des restes d'une toile support d'origine (toile de chanvre ?).

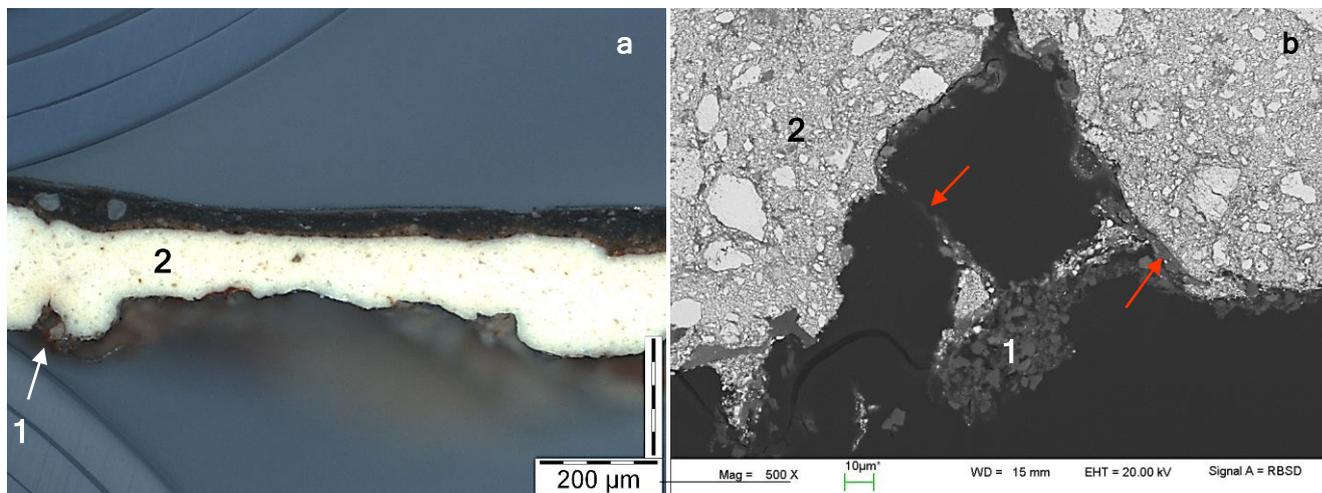


Figure 21 : Vue de détail (a-, microscope optique inversé, lumière polarisée, x100) de la microsection du prélèvement P4, vue de détail (b-, MEB, ERD, x500) et spectre d'analyse X globale (c-) de la couche de préparation brun-rouge.

Les très faibles quantités de matériaux disponibles ne permettent pas d'identifier précisément les différents constituants de cette première couche de préparation.

L'analyse chimique globale (Fig. 21c) permet cependant d'affirmer l'utilisation d'un matériau argileux riche en fer, probablement de l'ocre (+ oxydes de fer et terres d'ombres ?) avec une charge importante de calcite.

Les proportions en carbone et en plomb détectées ont pour origine la résine d'enrobage et la couche de fond blanche sus-jacente à base de blanc de plomb.

La couche de fond blanche (2), comme précédemment observé sur le prélèvement P3, est exclusivement composée de blanc de plomb (Fig. 22b) avec quelques charges minérales de calcite et de silice.

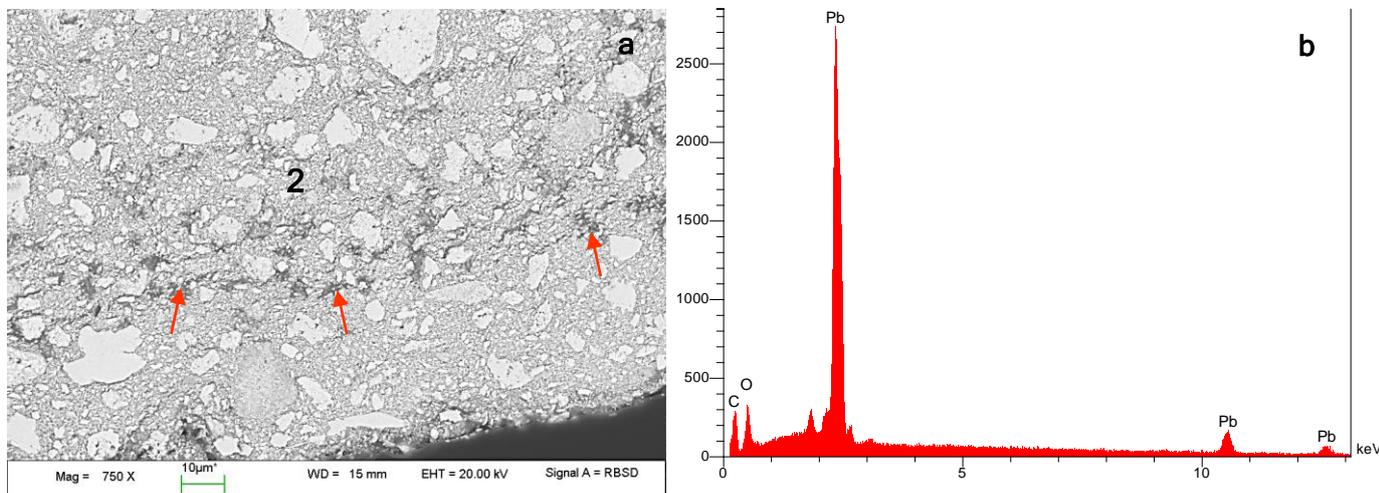


Figure 22 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x750) et spectre d'analyse X globale (b-) de la couche de fond blanche.

En partie inférieure de la couche, on observe une zone à concentration en matière organique (liant ?) alignée parallèlement à la surface interne du prélèvement (Fig. 22a, flèches). L'origine de ce phénomène ne peut être expliquée à notre niveau d'analyse (évolution du liant de la couche au contact avec la préparation brun-rouge ?).

La couche brun-clair (3) montre une très forte teneur en plomb et en silicium (Fig. 23b) due à l'emploi majoritaire d'un pigment de **blanc de plomb** (Fig. 24a, Pb) et de charges minérales de **silice** (Fig. 24a, Si). Quelques charges de calcite ont également été identifiées.

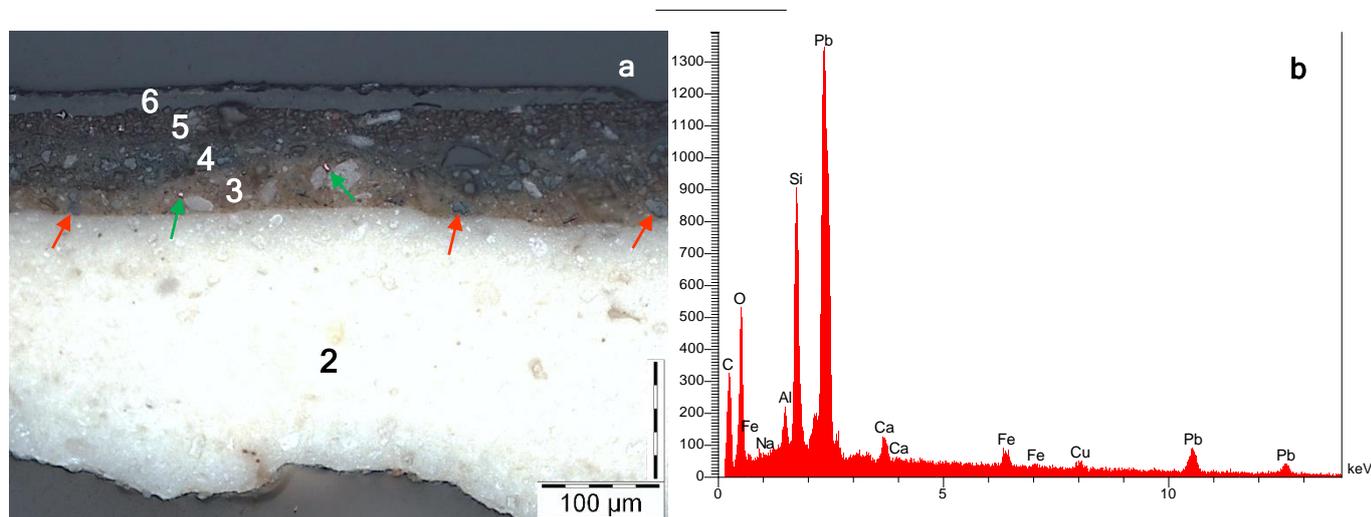


Figure 23 : Vue de détail (a-, microscope optique inversé, lumière polarisée, x200) de la microsection du prélèvement P4 et spectre d'analyse X globale (b-) de la couche brun-claire.

La coloration brune de la couche a pour origine un matériau présent de façon diffuse dans la couche (Fig. 24a, flèches) et riche en fer, probablement de l'**ocre**. Quelques particules rouges de **cinabre** sont également détectées (Fig. 23a, flèches vertes).

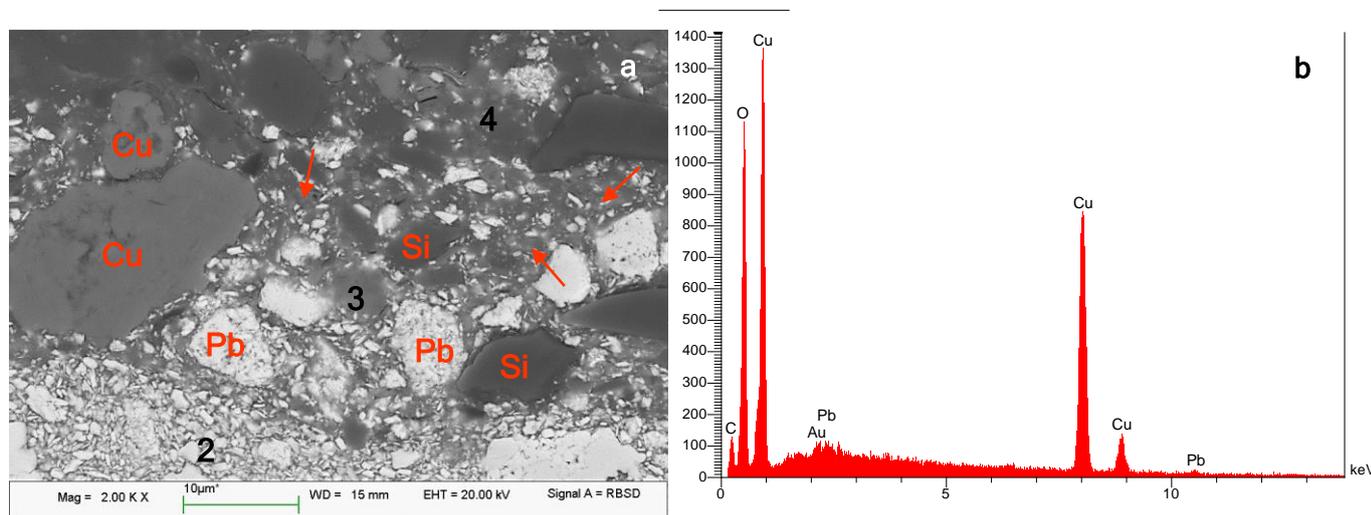


Figure 24 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x2000) de la couche brun-claire et spectre d'analyse X (b-) d'une particule de verditer bleu.

Les traces de cuivre détectées à l'analyse chimique globale de la couche (Fig. 23b) correspondent en fait à la présence de quelques particules bleutées (Fig. 23a, flèches orange) exclusivement composées de cuivre.

La morphologie sphérolithique caractéristique de ces particules (Fig. 24a, Cu) permet d'identifier un **pigment bleu de carbonate de cuivre synthétique dit « verditer bleu »** ou « cendres bleues » (Watin, J. F., 1776).

*Le verditer bleu est utilisé à partir du XV<sup>ème</sup> siècle. Cette couche correspond à l'application d'une sous-couche (impression ?) avant mise en place de la couche picturale bleu-foncé.*

La couche picturale bleu-foncé (4) est composée de nombreuses particules bleues de **verditer bleu** (Fig. 25b, **Cu**) en mélange avec du **blanc de plomb** (Fig. 25b, **Pb**) et de **nombreuses charges de silice** (Fig. 25b, **Si**) et de **calcite** (Fig. 25b, **Ca**). Quelques particules de **smalt** ont également été identifiées (Fig. 25a, flèches bleues).

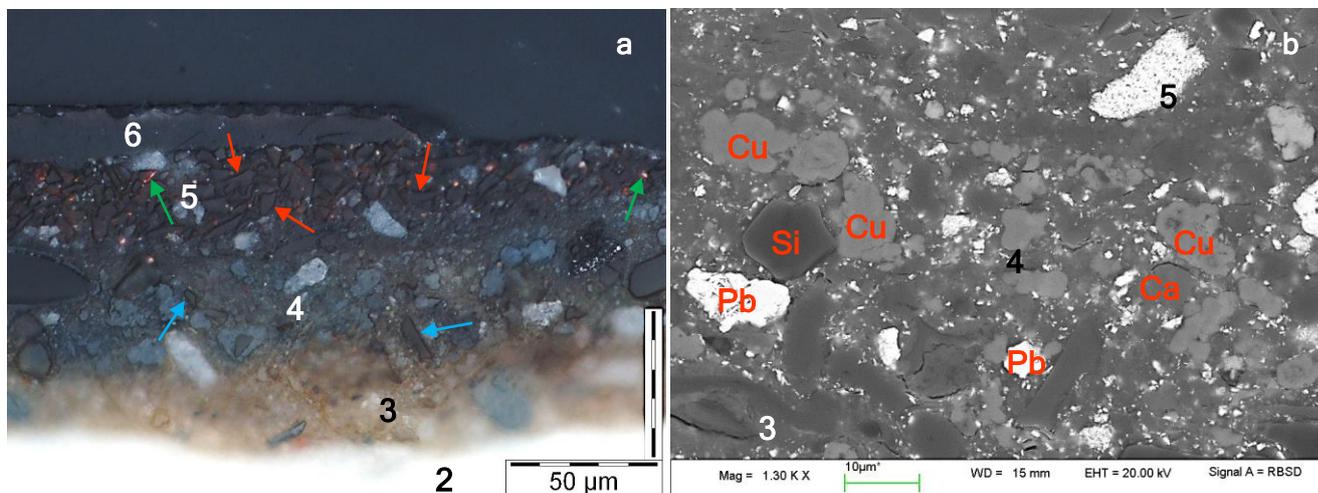


Figure 25 : Vues de détail (a-, microscope optique inversé, lumière polarisée, x500) de la microsection du prélèvement 4 et (b-, MEB, ERD, x1300) de la couche picturale bleu-foncé.

Des traces de fer détectées à l'analyse chimique ont probablement pour origine la présence diffuse d'ocre.

On note l'absence d'une délimitation marquée entre la couche picturale bleu-foncé (4) et la couche picturale foncée superficielle (5), indiquant qu'elles appartiennent à la même phase de peinture originelle.

La couche picturale foncée (5) est exclusivement composée de particules de **smalt** (Fig. 25a et 26a, flèches orange, 26b), en mélange avec du **blanc de plomb** (Fig. 26a, **Pb**) et du **cinabre** (Fig. 25a et 26a, flèches vertes).

On note, comme pour les couches 3 et 4 du prélèvement P2, un phénomène d'altération par décoloration des particules de smalt. Cette couche picturale superficielle présentait probablement à l'origine une couleur violacée (bleu + rouge).

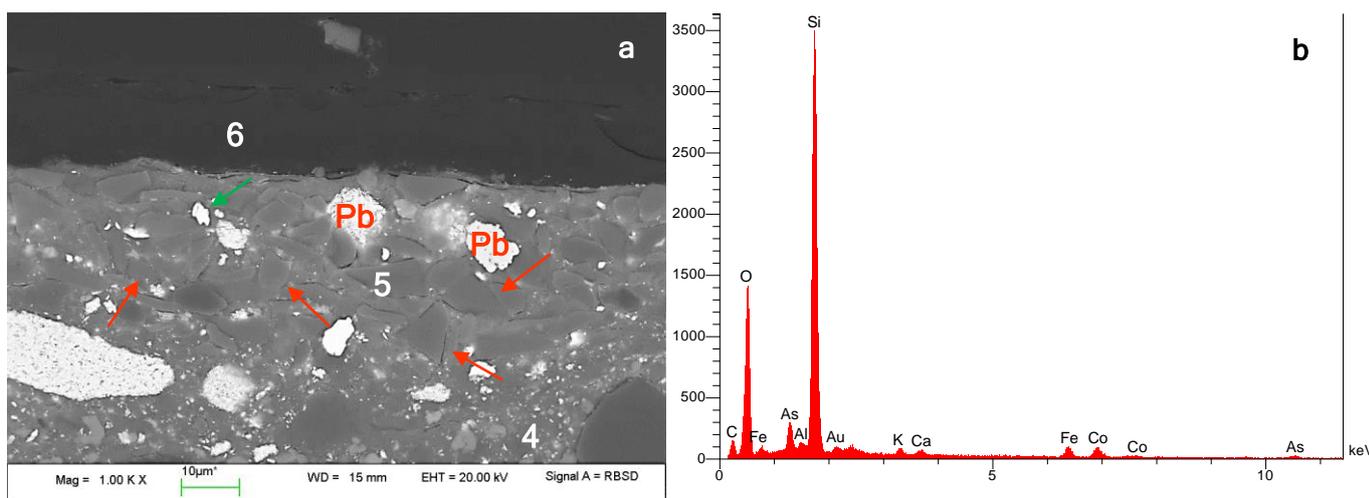


Figure 26 : Vue de détail (a-, MEB, ERD, x1000) de la couche picturale foncée et spectre d'analyse X (b-) d'une particule de smalt.

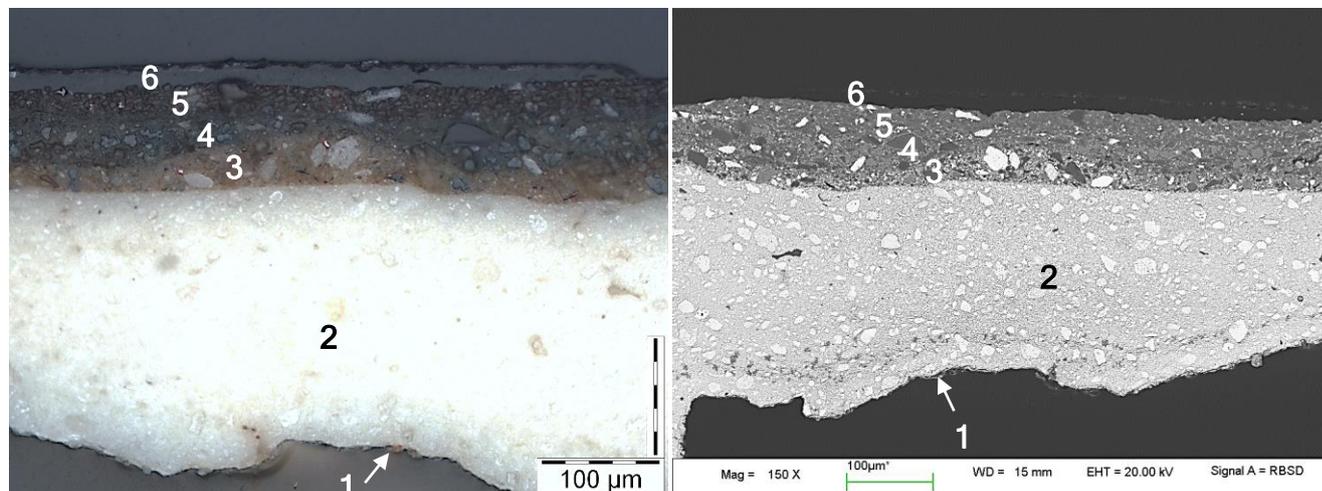
Le vernis (6) marque la fin de cette première et unique phase de peinture originelle.

La synthèse des résultats est reprise dans la fiche stratigraphique suivante :

## FICHE STRATIGRAPHIQUE

Plafond du Salon d'Apollon du Château de Versailles (78).

Prélèvement P4 : voussure ouest



## Stratigraphie

— : séparation entre deux phases de travail

Résultats des analyses EDX, par ordre d'abondance des constituants  
( ) = éléments en traces

**6 - vernis**

**5 - couche picturale foncée (violacée d'origine)** : smalt, blanc de plomb, cinabre

Si, Pb, As, Al, K, Ca, Fe, Co

**4 - couche picturale bleu foncé** : blanc de plomb, verditer bleu, smalt, ocre ; charges de silice et de calcite

Si, Pb, Ca, Cu, Al, Fe, K

**3 - couche d'impression brun-clair** : blanc de plomb, ocre, verditer bleu, cinabre ; charge de silice

Pb, Si, Al, Ca, Fe, (Na, Cu)

**2 - fond blanc** : blanc de plomb ; charges minérales de calcite et de silice

Pb

**1 - première couche de préparation brun-rouge** : ocre rouge, oxydes de fer et terres brunes ? ; charge de calcite

Si, Ca, Fe, Al, Mg, (K)

## PRÉLÈVEMENT P5 : voussure nord

### 1. Observations préliminaires

La face interne du prélèvement (Fig. 27a) montre principalement un matériau amorphe translucide dont l'aspect évoque une colle (colle de restauration?).

On observe en face externe (Fig. 27b) le décor bleu actuellement visible.

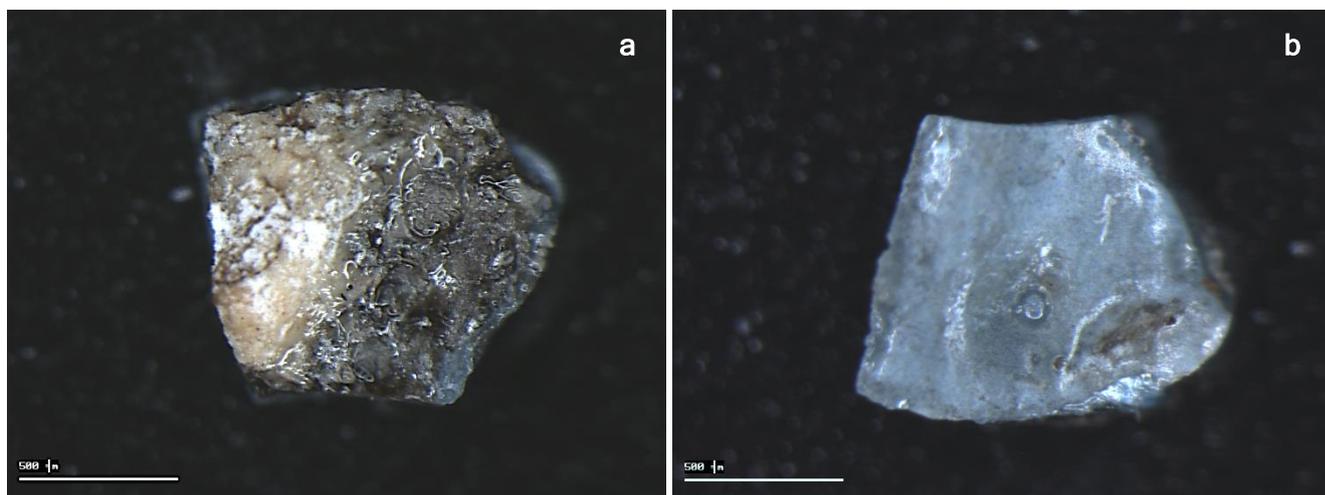


Figure 27 : Vues d'ensemble (stéréomicroscope, x10, a- face interne, b- face externe) du prélèvement P5.

### 2. Étude stratigraphique par microscopie optique

L'étude stratigraphique montre une superposition de treize couches principales (Fig. 28) :

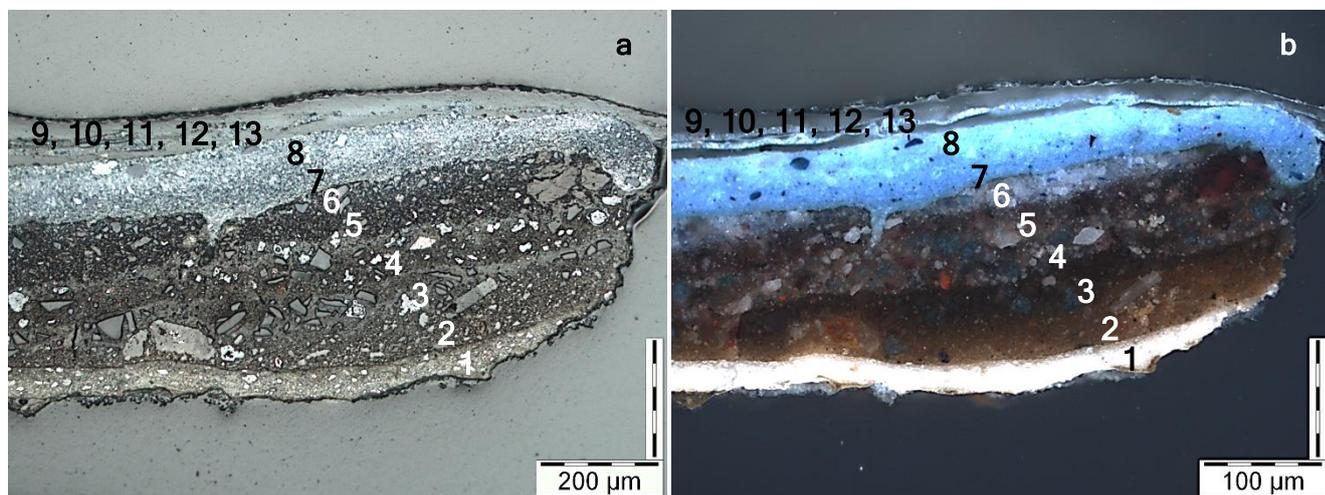


Figure 28 : Vues de détail (microscope optique inversé, x200, même champ, a- lumière réfléchie, b- lumière polarisée) de la microsection du prélèvement P5.

- une couche de fond blanche (1)
- une couche brun-clair (2)
- une première couche brun bleuté (3)
- une couche gris bleuté (4)
- une seconde couche brun bleuté (5)
- une couche picturale bleu clair (6)
- une première couche picturale bleue (7)
- une seconde couche picturale bleue plus claire (8)
- un premier vernis (9)
- une troisième couche picturale bleue très fine (10)
- un second vernis (11)
- une quatrième couche picturale bleue très fine (12)
- un troisième vernis (13)

La couche de fond blanche (1) est identique à celle des prélèvements P2 et P4 : **blanc de plomb** avec quelques particules minérales de calcite et de silice.

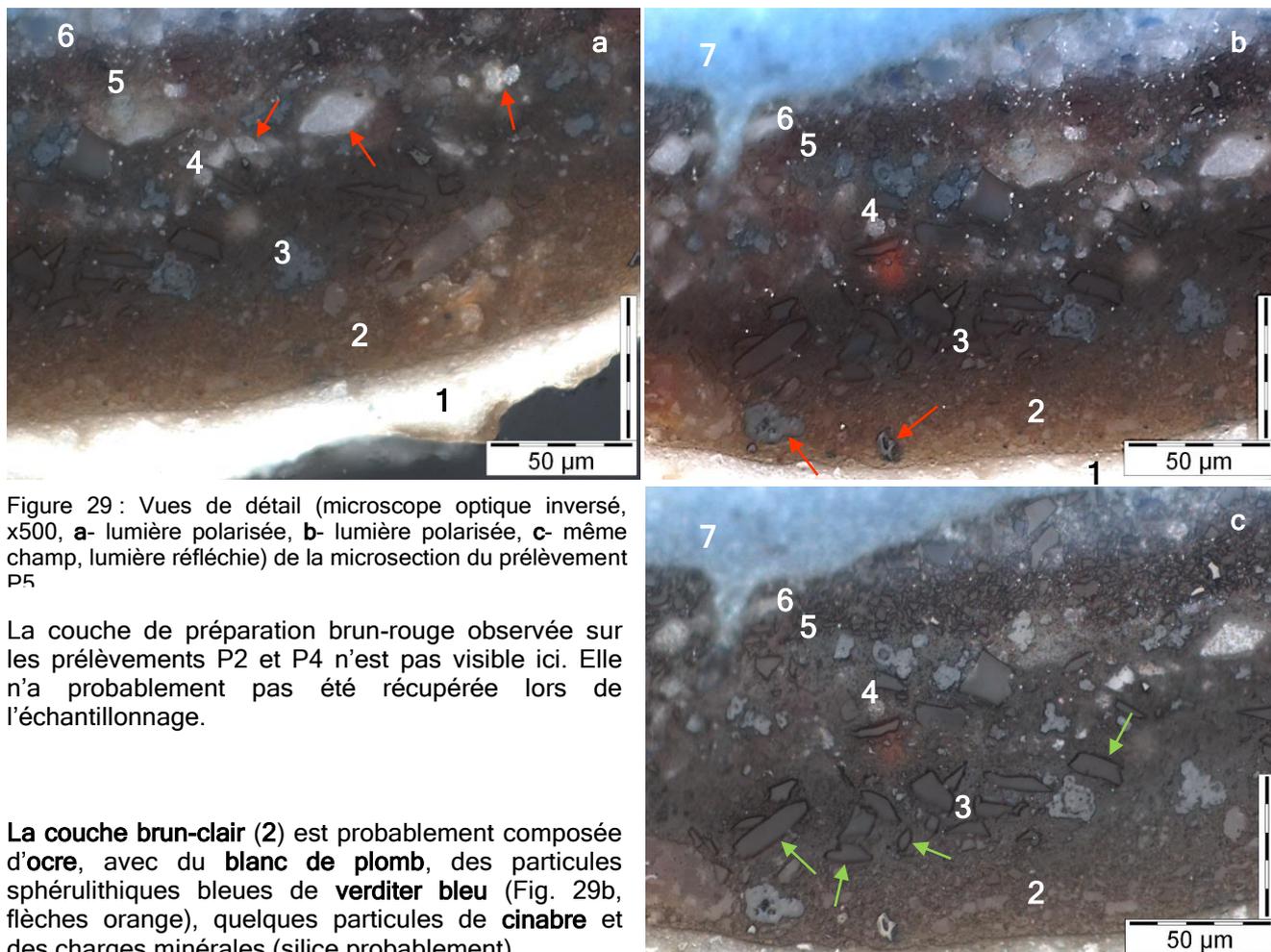


Figure 29 : Vues de détail (microscope optique inversé, x500, a- lumière polarisée, b- lumière polarisée, c- même champ, lumière réfléchie) de la microsection du prélèvement P5

La couche de préparation brun-rouge observée sur les prélèvements P2 et P4 n'est pas visible ici. Elle n'a probablement pas été récupérée lors de l'échantillonnage.

La couche brun-clair (2) est probablement composée d'ocre, avec du **blanc de plomb**, des particules sphérolithiques bleues de **verditer bleu** (Fig. 29b, flèches orange), quelques particules de **cinabre** et des charges minérales (silice probablement).

*Elle correspond à la couche d'impression brun-clair précédemment observée sur le prélèvement P4 (c.3).*

La première couche brun bleuté (3) est majoritairement composée d'un pigment bleu de **verditer bleu** avec des particules anguleuses incolores (Fig. 29c, flèches vertes) probablement du **smalt** décoloré. Du **blanc de plomb** a également été identifié.

*Cette couche est de nature similaire à la couche picturale bleu-foncé du prélèvement P4 (c.4).*

La couche gris bleuté (4) est de nature similaire à la couche brun bleuté sous-jacente. Elle se différencie néanmoins par des teneurs plus importantes en **blanc de plomb** (Fig. 29a, flèches orange) et en **verditer bleu**, et une proportion plus faible en **smalt**.

La seconde couche brun bleuté (5) semble exclusivement composée d'un pigment de **smalt** altéré. On note une granulométrie des particules de verre broyé beaucoup plus fine par rapport aux pigments de **smalt** des autres couches.

La couche picturale bleu clair (6) est principalement composée de **blanc de plomb** (Fig. 30b, flèches orange) et de **smalt** (Fig. 30b, flèches vertes) altéré. Quelques particules bleues anguleuses peuvent correspondre à du smalt non altéré (Fig. 30a, flèches).

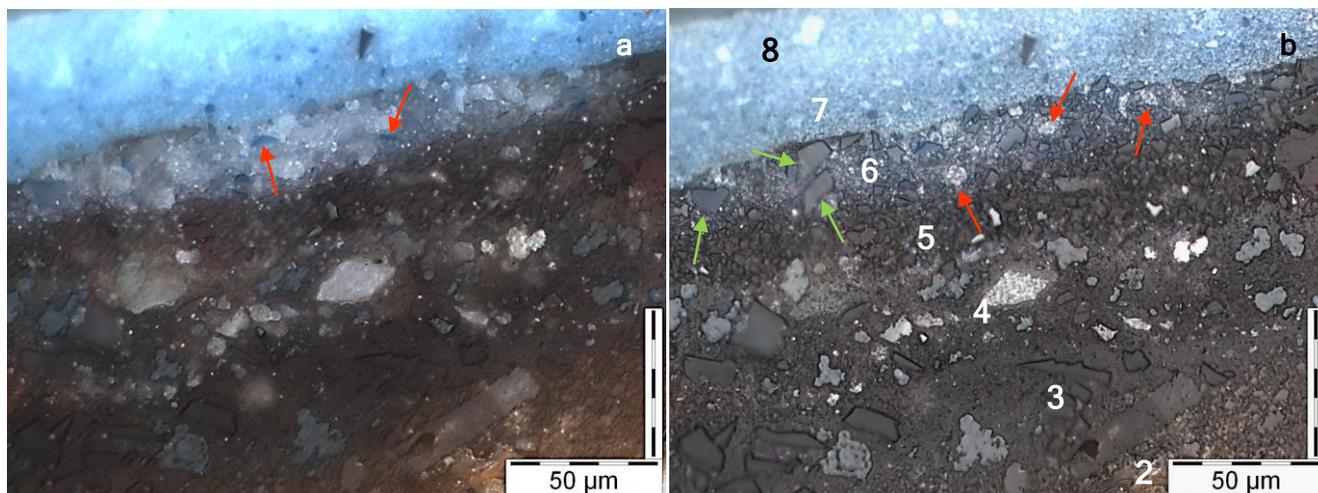


Figure 30 : Vues de détail (microscope optique inversé, x500, même champ, a- lumière polarisée, b- lumière réfléchie) de la microsection du prélèvement P5.

Ces six premières couches semblent appartenir à la **même phase de peinture originale**.

Les couches picturales bleues sus-jacentes (7, 8, 10, 12) correspondent à **trois phases successives de polychromies modernes**.

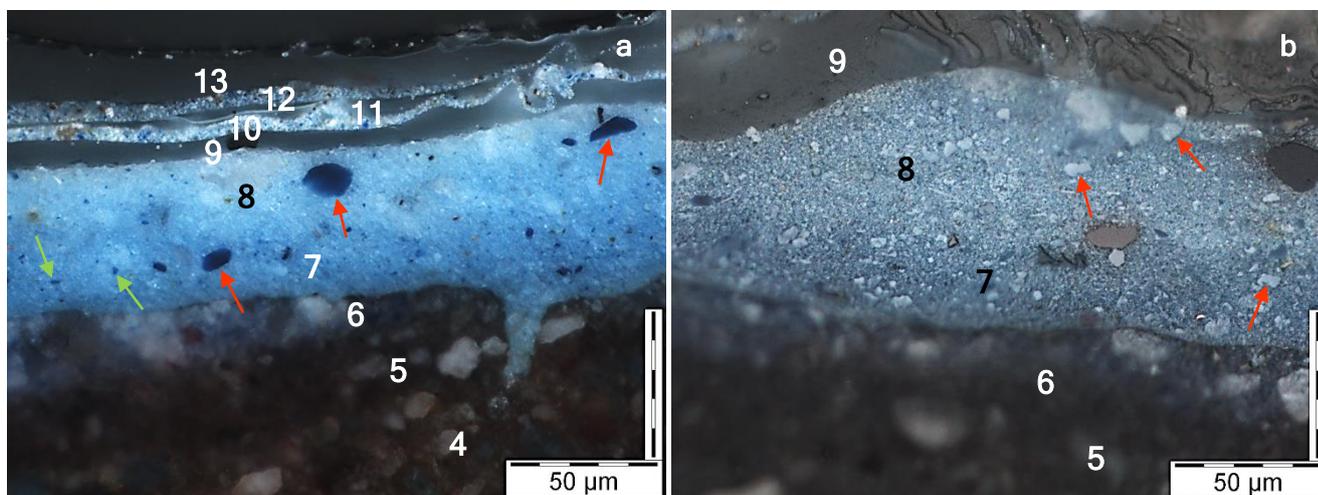


Figure 31 : Vues de détail (microscope optique inversé, a- x500, lumière polarisée, b- x1000, lumière réfléchie) de la microsection du prélèvement P5.

Les couches 7 et 8 semblent être de nature similaire: mélange d'un pigment bleu foncé (Fig. 31a, flèches orange) probablement du **bleu de Prusse** et d'un pigment bleu plus clair à morphologie anguleuse (Fig. 31a, flèches vertes) peut-être du **smalt**. Les pigments blancs semblent de deux types : un pigment de **blanc de plomb** (Fig. 31b, flèches) en mélange avec un pigment blanc à très fine granulométrie de forme plus ou moins aciculaire, probablement du **blanc de zinc**.

*Le blanc de zinc est utilisé surtout à partir du milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle.*

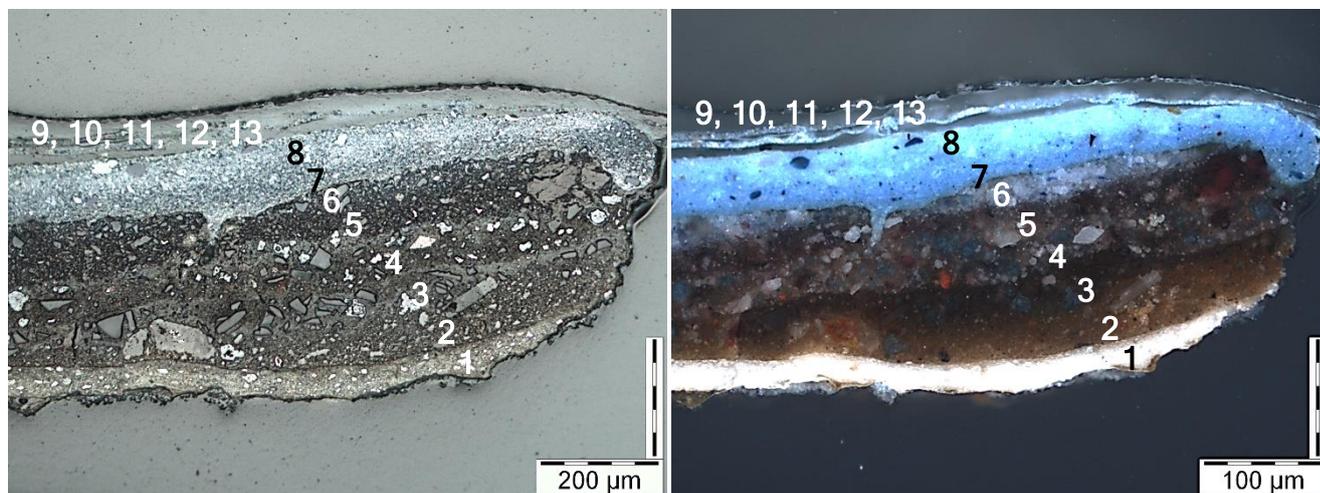
La finesse des couches picturales 10 et 12 ne permet pas d'identifier les types de pigments employés par simple observation en microscopie optique.

La synthèse des résultats est reprise dans la fiche stratigraphique suivante :

## FICHE STRATIGRAPHIQUE

Plafond du Salon d'Apollon du Château de Versailles (78).

Prélèvement P5 : voussure nord



## Stratigraphie

— : séparation entre deux phases de travail

13 - troisième vernis

12 - quatrième couche picturale bleue : ?

11 - second vernis

10 - troisième couche picturale bleue : ?

9 - premier vernis

8 - seconde couche picturale bleue plus claire : bleu de Prusse ? , smalt ? , blanc de plomb, blanc de zinc ?

7 - première couche picturale bleue : bleu de Prusse ? , smalt ? , blanc de plomb, blanc de zinc ?

*La présence probable de blanc de zinc indique une mise en œuvre de cette seconde phases de travail au moins à partir du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle.*

6 - couche picturale bleu clair : blanc de plomb, smalt ? ,

5 - couche brun bleuté : smalt ?

4 - couche gris bleuté : blanc de plomb, verditer bleu, smalt ?

3 - première couche brun bleuté : blanc de plomb, verditer bleu, smalt ?

2 - couche d'impression brun-clair : blanc de plomb, ocre ? , verditer bleu, cinabre ; charges minérales de silice ?

1 - couche de fond blanche : blanc de plomb ; charges minérales de calcite et de silice ?

En l'absence d'analyse par MEB/EDX, les identifications proposées pour les constituants des couches picturales sont basées sur les morphologies des particules et leur aspect en microscopie optique en lumière réfléchiée et en lumière polarisée.

## ÉTUDE DES LIANTS DU PRÉLÈVEMENT P2

Une étude par tests microchimiques de coloration a été réalisée (Fig. 32). Les résultats obtenus permettent de proposer l'identification suivante :

**couche de préparation brun-rouge (1)** : liant mixte lipidique-protéique ; **couche de fond blanche (2)** : liant protéique ; **fine couche brun-rouge (3)** : liant protéique ; **couche incolore (4)** : liant protéique ; **couche picturale foncée (5)** : liant plutôt protéique ; **couche picturale légèrement verdâtre est discontinue (6)** : liant mixte.

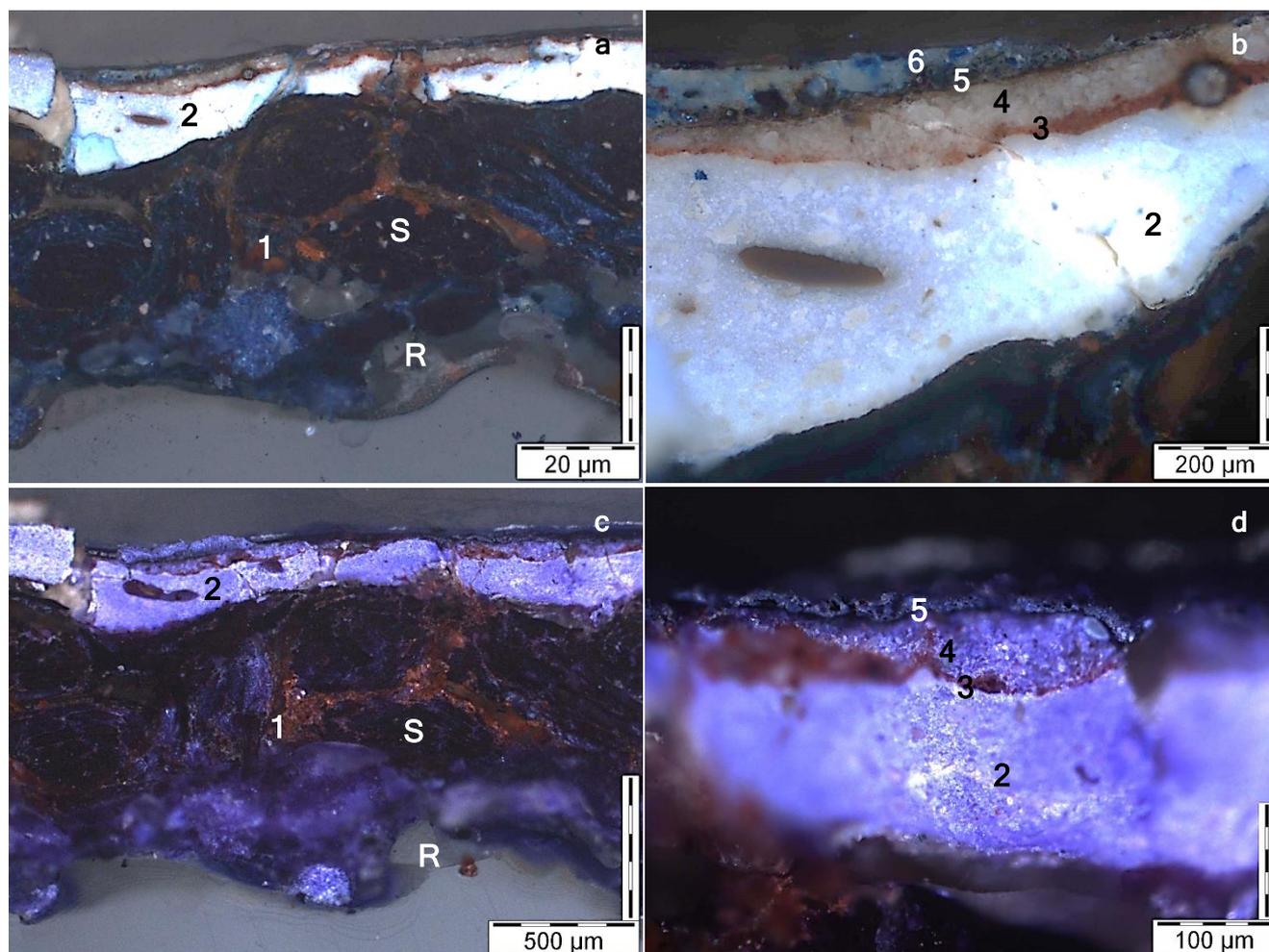


Figure 32 : Vues de détail (microscope optique inversé, lumière polarisée) de la microsection du prélèvement P2 après test de coloration des lipides (a- x100, b- x200) et après test de coloration des protéines (c- x100, d- x200).

### Bibliographie

Chevalier-Menu, A., 2010. Comment concevoir un protocole d'application des technologies laser et nanogels pour le conservation/restauration des peintures sur toiles. Thèse - Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Spécialité « Génie Industriel ».

D'haenens, M., 2013. La pénétration des adhésifs de doublage. CeROArt (online).

Duval, A.R., 1992. Les préparations colorées des tableaux de l'École Française. Studies in Conservation, Vol. 37, n°4, pp. 239-258.

Silva et al., 2009. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 85, pp. 487-491.

Vanderlip Carbonnel, K., 1980. A study of french painting canvases. JAIC, Vol. 20, n°1, Article 1, pp. 3-20.

Watin, J. F., 1776. L'art du peintre, doreur, vernisseur. Troisième édition.