Université Claude Bernard Lyon 1

Rapport de stage de fin d'études
présenté par

Marine Bayle

Matériaux
Promotion 17
Année 2010-2011

ETUDE DES MECANISMES PHYSICOCHIMIQUES A L'ŒUVRE DANS LA FORMATION DE FRESQUES SUR CIMENT ET SUR CHAUX

C2RMF – LAFARGE Centre de Recherche – CEMEF

Tuteurs de l'entreprise : Marc Aucouturier (C2RMF), Evelyne Darque-Ceretti (CEMEF)

Tuteur de l'école : Jean-François Jal

ISTIL- EPU de l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1
Domaine Scientifique de La Doua – 15, Boulevard Latarjet
69622 VILLEURBANNE CEDEX
Tél. (33) 04.72.43.12.24 - Fax. (33) 04.72.43.12.25
Web : http://www.istil-epu-lyon1.fr/

Août 2011

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord l'ensemble de mon équipe de travail à commencer par M. Marc Aucouturier1, directeur de recherche émérite du CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF) et mon tuteur. Je remercie Mlle Eléonore Gueit2, en thèse au Centre de Mise en Forme des Matériaux Mines ParisTech (CEMEF) et au Centre de Recherche Lafarge sans qui je n'aurais pas pu effectuer le stage ainsi que sa directrice de Thèse Mme Evelyne Darque-Ceretti2, Maitre de Recherche et ma tutrice au sein du CEMEF. Je remercie M. Matthieu Horgnies3, chercheur dans le groupe Microstructuration du Centre de Recherche Lafarge pour son aide et sa collaboration.

Je remercie tout particulièrement Mme Solène Delahousse pour sa collaboration au projet, ses conseils et son aide précieuse pour les reconstitutions de fresques au sein de son atelier.

Je remercie M. Jean-François Jal, professeur à l'Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon et également mon tuteur pour l'école.

Au sein du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, je remercie Mme M.Lavandier, directrice du centre, M. M.Menu, directeur du département Recherche ainsi que Mme A.Bouquillon, responsable de la filière Pierre et Arts du Feu. A présent, je remercie les chercheurs du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France qui m'ont apporté des formations afin que je me familiarise avec le matériel, M. E.Laval et M. P.Lehuede, pour le Microscope Electronique à Balayage, Mme H.Rousselière pour la microdiffraction des rayons X, Mme S. Pagès-Camagna pour l'installation RAMAN et Mme E.Van Eslande pour la formation sur la préparation des échantillons et le microscope optique. Par ailleurs, je remercie Mme C.Bouillon pour sa collaboration et son aide concernant les manipulations sur le MEB/FEG au Centre de Recherche Lafarge.

Je remercie M. F. Delamare, chercheur au CEMEF pour nous avoir fourni les échantillons de fresques romaines.

Merci à M. R.de la Soujeole, prêtre de l'église Saint Hippolyte pour son accord concernant l'étude de la fresque située sur le tympan de l'église, ainsi qu'à M. Torchet pour le temps qu'il nous a consacré lors des prélèvements. Je remercie M. D.Level, maire de Fourqueux, pour son accord sur l'étude du Chemin de Croix de l'église Sainte Croix. Je remercie Mme Cécile Guarguelle ainsi que Mme E.Gautier-Desvaux pour leur accord concernant les prélèvements sur le chemin de Croix de l'église de Fourqueux. Merci également à M. Y.de Parceveaux,

prêtre de Fourqueux ainsi que M. Moinier pour l'ouverture de l'église les jours de prélèvements.

Je remercie les restaurateurs, Mme C.Prevost pour le chemin de croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux et Mme A.Bertrand pour la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent » pour les rapports de restauration.

Je remercie la famille de M. Marret et tout particulièrement son petit-fils, M. J.Faraut pour leur aide et les réponses concernant son œuvre.

[1] C2RMF, UMR 171 CNRS, Palais du Louvre, Porte des Lions, 14 quai François Mitterrand, 75001 Paris

[2] Mines Paris Tech CEMEF UMR 7635, 1 rue Claude Daunesse, 06904 Sophia Antipolis

[3] Groupe Microstructuration, Lafarge Centre de Recherche, 95 Rue du Montmurier, 38291 Saint Quentin Fallavier

Sommaire

Présentation : C2RMF – Lafarge Centre de Recherche (LCR)- CEMEF 2
Glossaire 4
Introduction 5
I- La peinture murale à fresque – Contexte de l'étude 7
I.1- La technique de peinture murale à fresque 7
I.2- La fresque sur chaux, le phénomène de carbonatation 9
I.3- La fresque sur ciment, un renouveau artistique 10
II- Etude des œuvres de Henri Marret (1878-1964) 11
II.1- Présentation des œuvres étudiées et observations générales 12
II.1.a- « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent » 12
II.1.b- Chemin de croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux 13
II.1.c- Echantillons de référence : fresques romaines et Botticelli 14
II.2- Etude des œuvres : relevés et prélèvements 15
II.2.a- Données des restaurations 15
II.2.b- Relevés colorimétriques 15
II.2.c- Prélèvements 18
II.3- Analyses en laboratoire 19
II.3.a- Méthodologie 19
II.3.b- Observations 21
II.4- Résultats 26
II.4.a- La palette de Marret 26
II.4.b- Caractéristiques techniques de Marret et hypothèses 26
II.5- Bilan : Importance de la technique 29
III- Phase de reconstitution en atelier et analyses 33
III.1- Matériaux 33
III.2- Préparation des supports 34
III.3- Essais de fresques – observations 34
III.4- Analyses et résultats 35
Conclusion 41
Table des illustrations 43
Bibliographie 44
Annexes 46

Présentation : C2RMF – Lafarge Centre de Recherche (LCR)- CEMEF

L'étude des mécanismes de formation des fresques sur ciment et sur chaux a pu voir le jour grâce à la collaboration de trois entités, le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, le Centre de Recherche Lafarge ainsi que le Centre de Mise en Forme des Matériaux Mines-ParisTech.

Le Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France a été créé en 1998 suite au rassemblement du laboratoire de recherche et du service restauration des musées de France. Au sein du Centre de Recherche, unité mixte de recherche UMR 171 se répartissent les employés du ministère de la culture et ceux du CNRS. Au total ce sont environ 160 personnes de toute qualification, (directeurs de recherches, ingénieurs et techniciens, conservateurs, restaurateurs, personnel de l'administration…) qui travaillent aujourd'hui pour répondre aux besoins du patrimoine culturel. Le centre, dont le laboratoire est situé sous les bâtiments du Musée du Louvre, se répartit en quatre départements : Recherche, Restauration, Conservation préventive, Archives et nouvelles technologies de l'information. L'objectif du laboratoire est d'étudier les matériaux du patrimoine et de développer des techniques d'analyses appropriées afin de répondre aux exigences de la restauration et de la conservation des objets de musées ou issus de fouilles archéologiques. Le C2RMF travaille en collaboration avec d'autres laboratoires nationaux comme le Centre Interrégional de Conservation et de Restauration du Patrimoine (CICRP) à Marseille mais également avec des partenaires internationaux au Royaume-Uni, aux Etats-Unis, en Amérique du Sud entre autres. D'ailleurs, de nombreuses rencontres sont organisées au niveau du Laboratoire afin de travailler sur des projets de recherche communs.

Le groupe Lafarge est le leader mondial des matériaux de construction et plus particulièrement le n°1 mondial du ciment, le n°2 et n°3 des granulats et du béton et enfin le n°3 mondial du plâtre. Possédant son siège social à Paris mais implanté dans 78 pays, le groupe réalise 16,2 milliards d'euros de chiffre d'affaires au 31 Décembre 2010. Le centre de Recherche Lafarge est localisé à Saint Quentin Fallavier et développe de nouveaux matériaux encore plus performants et avec une empreinte environnementale réduite. De plus, Lafarge travaille sur des problématiques concernant entre autres, l'esthétique des bétons, l'isolation thermique et les bétons à Ultra Haute Performance. L'étude concernant les fresques sur ciment s'inscrit dans les questionnements actuels sur la durabilité de l'aspect esthétique des surfaces, il est intéressant de pouvoir observer un ciment Lafarge du début du XXème siècle

détourné pour une application artistique afin de développer des techniques de coloration durables et précises de la surface des bétons.

Le Centre de Mise en Forme des Matériaux Mines Paris Tech (UMR 7635) est localisé à Sophia Antipolis. Il regroupe 164 personnes au 1er Janvier 2010, enseignant chercheurs, post-docs, ingénieurs et techniciens, administratifs, doctorants et étudiants. Le Centre est soutenu par l'Ecole des Mines de Paris ainsi que par le CNRS mais également par la recherche contractuelle. Les compétences du CEMEF se partagent entre la physique des matériaux, la caractérisation des surfaces, la mécanique et la thermodynamique mais également l'analyse numérique et le développement de logiciels.

Glossaire

- **Béton** : Matériau obtenu après séchage du mélange mortier et granulats.
- **Calcaires** : Roches sédimentaires composées essentiellement de calcite.
- **Calcite** : Carbonate de Calcium $CaCO_3$.
- **Ciment** : En toute rigueur le ciment désigne la poudre obtenue après cuisson et broyage du mélange calcaires et argiles. Par abus de langage, on l'assimile souvent au mortier.
- **Chaux** : Produit obtenu par calcination et hydratation de calcaires et composé essentiellement d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ et d'oxyde de calcium CaO.
- **Chaux aérienne** : Chaux comportant moins de 5% d'impuretés (SiO2, Fe2O3, AL2O3…). Ce type de chaux durcit à l'air, contrairement à la chaux hydraulique qui durcit sous l'eau.
- **Chaux éteinte** : Nom donné donné au $Ca(OH)_2$. La chaux éteinte s'obtient par hydratation de la chaux vive.
- **Chaux Hydraulique** : Chaux riche en impuretés dont la prise se fait sous l'eau.
- **Chaux vive** : Autre nom donné au CaO. La chaux vive s'obtient par calcination de calcaire.
- **Enduit** : C'est le terme proposé par Coupry pour désigner la couche de préparation du support dans la technique de peinture murale. [COU, 1997]
- **Mortier** : Le mortier est la pâte obtenue en mélangeant eau, ciment et sable. L'emploi du terme mortier dans les publications pour désigner l'enduit préparatoire n'est donc pas toujours abusif. Dans de nombreux cas, il s'agit d'un mélange eau, sable et calcaires chauffés et broyés.
- **Plâtre** : Pâte obtenue par mélange d'eau et de gypse ($CaSO_4$, $2(H_20)$) ayant subi un certain nombre de traitements.

Glossaire tiré du *Mémoire Bibliographique, Techniques de Peintures murales sur substrats calcaires*, Eléonore GUEIT, [GUE, 2009]

Introduction

Les décorations murales se réalisent avec de nombreuses techniques mais la plus ancienne et surtout la plus solide reste la technique de peinture à fresque.

La peinture à fresque consiste à appliquer des pigments d'origine minérale simplement dilués dans l'eau, sur un mortier frais. Ceci demande donc un travail organisé, rapide et précis de l'artiste afin que les pigments ne soient appliqués ni trop tôt ni trop tard. Mais, la tenue des pigments sur les premières centaines de micromètres de l'enduit nécessite un mécanisme particulier pour fixer la microstructure. Traditionnellement, l'enduit utilisé par les artistes est la chaux. Ce matériau réagit avec le dioxyde de carbone atmosphérique pour fixer les pigments via le phénomène de carbonatation. Mais, au début du XXème siècle, certains artistes utilisent un enduit à base de ciment Portland, relativement nouveau pour l'époque. Mais, alors que la chaux se carbonate au contact de l'air, la prise du ciment est toute autre et s'effectue via des réactions d'hydratation. Se pose alors la question de la tenue des pigments à la surface des enduits à la chaux et au ciment.

Pour cela, nous nous intéressons à deux œuvres réalisées à fresque par Henri Marret, peintre muraliste du début du XXème siècle. Il utilise le ciment Portland en 1936 et peint la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent ». La seconde œuvre que nous étudions est le chemin de croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux réalisé sur enduit de chaux par Henri Marret en 1922.

L'objectif principal est de comparer les deux œuvres de Henri Marret entre elles afin de comprendre les mécanismes de fixation des pigments en surface. Mais, nous souhaitons aussi comprendre l'influence des caractéristiques du procédé sur la tenue des pigments et la morphologie des fresques, avec des échantillons de référence pour l'évolution de la technique, à savoir des échantillons de fresques romaines du Ier siècle après JC et des coupes stratigraphiques de fresques de Botticelli (XVème).

Cette problématique est très intéressante pour la science des matériaux. En effet, la technique de peinture à fresque permettant d'obtenir des matériaux visuels et durables s'inclue dans les conceptions modernes de bétons esthétiques. Au-delà de la problématique de fresque sur ciment, jamais étudiée, ce stage apporte un complément au travail d'Eléonore Gueit au LCR (Saint Quentin Fallavier) et au CEMEF Mines ParisTech (Sophia Antipolis) sur la coloration en surface des bétons modernes.

Dans un premier temps, des prélèvements sont effectués sur les œuvres de Henri Marret et leur étude est réalisée au C2RMF. Les pigments utilisés, les morphologies structurales et les caractéristiques particulières des échantillons sont ensuite déterminés. Puis, une seconde étape de travail avec Mme Delahousse, artiste fresquiste *www.solenedelahousse.com*, permet de modéliser des essais afin de retrouver les choix techniques de l'artiste et de maitriser les matériaux, les granulométries, les liants éventuels et les pigments employés.

Dans ce rapport, nous présentons tout d'abord l'art de la fresque et le contexte d'étude avec son renouveau au XXème siècle. Dans un deuxième temps, la méthodologie d'étude des fresques et des échantillons, est reportée. Puis, suite aux résultats obtenus, de nombreux questionnements surviennent et doivent être éclaircis. Pour cela, une dernière partie est consacrée à la reconstitution en atelier avec Mme Solène Delahousse [01]. Des analyses viennent enfin compléter le travail effectué sur les œuvres de Henri Marret.

I- La peinture murale à fresque – Contexte de l'étude

La fresque est une peinture murale qui a la particularité de traverser les époques parfois sans connaitre d'altération. La technique consiste à appliquer des pigments en suspension dans l'eau sur un enduit frais. Ce procédé permet aux pigments de se fixer et de former un tout avec le support lors de la prise de l'enduit.

I.1- La technique de peinture murale à fresque

On retrouve des peintures murales à de nombreuses époques et dans diverses situations. Mais, il est important de classer ces œuvres selon la technique employée. La fresque ne peut pas être comparée à une peinture à sec, en effet, pour cela trois points sont étudiés : le support, la nature des pigments et le liant. Une peinture à fresque sera traditionnellement réalisée sur un enduit de chaux avec des pigments d'origine minérale et l'emploi d'eau comme unique liant. Les pigments organiques ne résistent pas au milieu basique de la chaux et se détériorent dans le temps. [DEL, 2009] [COU, 1997]

Les premières fresques retrouvées datent de l'époque minoenne comme l'atteste le Palais de Cnossos (1900-1400 av. JC). Puis, on retrouve ensuite cet art dans la Grèce antique. Les grecs ont développé l'emploi de la chaux pour la décoration murale mais également dans la fabrication de stucs et de mortiers de construction. Mais, à cette époque, plusieurs techniques ont évolué simultanément et parfois la fresque est complétée par des techniques dites à la détrempe consistant à ajouter un liant organique pour l'application des pigments. Entre l'époque de la fresque grecque et l'art romain très abondant se trouve la période étrusque (VIIIème av. JC) qui permet une jonction des techniques. Le fondement reste le même avec une application à frais de pigments mais le travail du support, celui de l'enduit ainsi que la préparation des fresques se rapprochent de l'art romain. L'époque romaine (VIIème av. JC – IVème ap. JC) est d'une grande richesse artistique. De plus, des textes anciens comme ceux de Vitruve, *De Architectura*, ou de Pline l'Ancien, *Histoire Naturelle*, sont de véritables témoignages des techniques employées. L'art romain a évolué de façon considérable et il se partage en quatre styles dans lesquels la technique de la fresque a subi des modifications. La fresque romaine présente la particularité du lissage des enduits essentiellement dans le premier style. A l'apogée de la technique, l'artiste devait très certainement appliquer l'enduit sur son support puis faire remonter l'humidité chargée en hydroxyde de calcium à la surface en lissant l'enduit. Puis, les pigments sont appliqués parfois même sous la forme d'un badigeon, c'est-à-dire liés à une quantité importante de chaux, lorsque l'enduit présente une porosité d'accroche trop faible. Un polissage de la surface favorisant l'insertion des pigments

ou du badigeon permet d'obtenir un aspect parfaitement lisse et plus ou moins brillant. [DEL, 2009] L'art de la fresque traverse ensuite les siècles mais elle cède souvent sa place aux techniques mixtes mêlant couches réalisées *a fresco* et couches présentant des liants organiques et appliquées à sec. L'art roman garde quelques lois de la fresque romaine mais l'aire gothique préfère valoriser les autres techniques. C'est à la Renaissance que les fondements de la fresque sont retrouvés avec l'ouvrage de Cennini, Traité des Arts, [CEN, 2009], qui reste encore aujourd'hui une référence pour les artistes. Enfin, jusqu'à nos jours les artistes n'ont cessé de conserver cet art, l'évolution des matériaux support et des pigments artificiels rendent parfois la réalisation difficile. Mais, cela n'empêche pas la fresque de perdurer et de se développer encore grâce à l'essor des problématiques sur l'esthétique et le naturel des matériaux.

La fresque est une technique qui nécessite un travail précis de chacun des éléments entrant dans la composition de l'œuvre. Tout d'abord, le support permet le maintien de l'œuvre tout au long de sa vie. S'il est endommagé, salpêtré ou trop sec, la fresque ne sera pas maintenue dans le temps. De plus, il doit apporter une bonne humidification. En effet, le degré d'hygrométrie ainsi que le taux d'humidité des enduits appliqués sur le support de la fresque sont des paramètres à maitriser. Un des plus grands problèmes rencontrés est un décollement de fresque. Pour éviter de telles difficultés, il est conseillé d'effectuer la pose des enduits sur un support minéral permettant une accroche mécanique et chimique par la carbonatation de la chaux. Plusieurs couches successives d'enduits (au nombre de sept) en diminuant progressivement le grain sont conseillées par Vitruve mais généralement, le schéma de préparation d'une fresque est réduit à deux ou trois couches, un gobetis, sous-couche de préparation du support lorsque cela est nécessaire puis un Arricio, première couche permettant d'assurer l'accroche mécanique au support et un Intonaco couche d'enduit plus fine sur laquelle sont généralement appliqués les pigments. Parfois une dernière couche encore plus fine est ajoutée, l'Intonachino. La granulométrie des charges employées ainsi que les proportions varient selon les couches. D'ailleurs, l'épaisseur de chacun des enduits doit être d'une fois et demie la taille maximale de la charge employée. (**Fig.1**) [DEL, 2009]

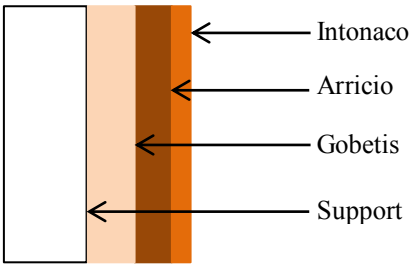


Figure 1 : Structure des enduits pour la réalisation d'une fresque

I.2- La fresque sur chaux, le phénomène de carbonatation

L'art de la fresque se réalise sur un enduit de chaux. Ce matériau est un liant déjà utilisé sous l'époque romaine dans la construction et la réalisation d'enduits de façades. Mais, la technique de la peinture murale à fresque réside dans l'aspect microporeux de la chaux ainsi que sur ses propriétés chimiques au contact de l'atmosphère.

La chaux utilisée pour la fresque est obtenue après cuisson et extinction de la pierre calcaire extraite dans des carrières. Lors de la cuisson, la réaction suivante a lieu :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

L'oxyde de calcium ou chaux vive ainsi formé est un composée instable, sa réaction au contact de l'eau permet d'obtenir la chaux éteinte, l'hydroxyde de calcium, $Ca(OH)_2$.

On distingue les chaux aériennes, en pâte ou en poudre, des chaux hydrauliques. La différence se fait sur le taux d'argiles contenues et sur la réaction de carbonatation. La chaux aérienne ne réagit qu'au contact de l'air alors que la chaux hydraulique réagit d'abord à l'eau puis ensuite à l'air. Cette réaction est le fondement de la fresque qui rend alors la présence de liants inutile voire néfaste pour la pérennité de l'œuvre. Elle permet la formation de calcite ou $CaCO_3$ qui donne toute la dureté et la solidité à la fresque. [GUE, 2009] [DEL, 2009]

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Nous savons que les pigments sont appliqués sur la chaux encore fraiche au moyen d'eau comme unique liant. La carbonatation a effectivement lieu mais, comment s'explique la tenue des pigments en surface ?

Plusieurs études proposent le phénomène de migration de l'eau vers la surface permettant un emprisonnement des grains de pigments dans les cristaux de calcite formés. [STE, 1997] [02] Mais, la plupart des écrits portent sur des fresques romaines. Pourtant, même si le fondement est respecté au cours des siècles, la technique évolue laissant des fresques plus ou moins pérennes. Le lissage des enduits propre aux romains semble être la clé de la tenue des pigments mais, pourtant, il disparaît peu à peu à travers les siècles. Les exemples de fresques romanes montrent l'apparition de techniques mixtes avec l'utilisation de liants permettant une accroche des pigments plus efficace mais beaucoup moins durable que pour de véritables exécutions à fresque. Quel rôle joue alors le lissage de la technique romaine et les pigments tiennent-ils de la même façon et aussi fortement en fonction des époques de réalisation ?

D'ailleurs, cette problématique est soulevée par Georges Lecaron dans son *Essai sur la fresque*, il explique la tenue des pigments par la formation d'une couche transparente en surface sous l'effet de la carbonatation. Mais, il insiste sur l'importance de la maitrise de la technique avec un travail précis et au bon moment sans quoi, les fresques ne pourraient pas avoir leur durée de vie idéale. Il précise un point intéressant pour notre étude, la réalisation éventuelle de fresques sur matériaux modernes comme le ciment qui, trop faiblement chargé en hydroxyde de calcium, ne peut pas selon lui, maintenir correctement le pigment en surface. [LEC, 1956]

I.3- La fresque sur ciment, un renouveau artistique

La fresque présente des siècles d'histoire. Parfois délaissée, elle revient sur le devant de la scène grâce à des artistes passionnés. Au début du XXème siècle, de nombreuses techniques de peinture murale sont exercées. Mais, la fresque ne reste pas oubliée, elle est expérimentée sur des matériaux plus modernes.

Au XIXème siècle, les scientifiques et les industriels tentent de retrouver la structure du ciment romain composé d'un mélange de gypse (sulfate de calcium hydraté), de silice, de pouzzolane et de carbonate de calcium et de l'améliorer afin d'obtenir un liant hydraulique solide et industrialisable. [HAL, 1976] Le ciment Portland prend naissance à la fin du XIXème siècle. Il provient d'un mélange de chaux, de silice, d'alumine et d'oxydes de fer. Ce mélange calcaire-argiles est cuit à haute température (1400°C) afin d'obtenir le clinker, petites billes solides dont le broyage fournit une poudre appelée ciment. Mélangé à de l'eau, le ciment réagit pour former une pâte solide, particulièrement résistante, qui peut servir à agglomérer des granulats et des cailloux – on parle alors de béton. Il est nécessaire d'ajouter au ciment une certaine quantité de gypse afin d'éviter une prise trop rapide. Le ciment Portland ainsi obtenu est humidifié afin de provoquer la réaction d'hydratation lui conférant sa solidité et sa résistance. C'est en cela essentiellement que réside la différence avec la prise de la chaux. La chaux carbonate au contact du dioxyde de carbone alors que le clinker s'hydrate au contact de l'eau. Lors de l'hydratation du ciment Portland, les silicates tricalciques et bicalciques permettent la formation de silicates de calcium hydratés (CSH) et de portlandite ($Ca(OH)_2$). L'hydratation des aluminates forme du monosulfate de calcium hydraté, grâce au gypse ajouté en petite quantité pour limiter la prise. [RAF, 2008] [03]

Malgré tout, la prise du ciment reste difficile à expliquer car elle dépend des paramètres extérieurs ainsi que des proportions du mélange réalisé. Mais, contrairement à la chaux qui réagit au contact du dioxyde de carbone, le ciment apparaît comme un matériau conférant plus

de solidité à l'ensemble du mortier par une prise de l'intérieur et non pas de la surface jusqu'au cœur. Si le ciment présente cet avantage, la tenue des pigments appliqués à fresque sur l'enduit semble plus difficile que sur la chaux en raison de la rapidité de prise du ciment et surtout en raison de la trop faible réaction de carbonatation. Le temps va permettre à un enduit de ciment de se carbonater progressivement mais, si des pigments sont appliqués à fresque, ceux-ci ne seront pas maintenus par la carbonatation mais par un mécanisme antérieur. [WEL, 1985]

Pourtant, des artistes ont su réaliser des fresques sur ciment au début du XXème siècle. Marcel Magne développe la technique suite aux observations d'incuits détériorant l'œuvre faites sur chaux. Il utilise le ciment comme un enduit de chaux en respectant les caractéristiques des pigments et des outils de la fresque et réalise la frise extérieure de l'église Saint-Christophe de Javel à Paris. [MAR, 1937], [GUE, 2009] D'autres artistes comme Henri Marret, initialement fresquiste sur chaux, se laissent tenter par la fresque sur ciment et réalisent des œuvres essentiellement à vocation religieuse en région parisienne.

Peu d'artistes se sont adonnés à ce type de fresque mais, on retrouve D. A. Siqueiros au Mexique qui a travaillé sur enduit de ciment et qui a été étudié par le Getty Conservation Institute. Il semble que Siqueiros ait travaillé la fresque de façon conventionnelle sur enduit de ciment mais il développe rapidement une nouvelle technique permettant de travailler plus vite et ainsi de maitriser la prise du ciment par la projection des pigments au moyen d'un propulseur à air. Mais, si la technique est rapide, les pigments semblent avoir été liés par des molécules organiques et les œuvres n'ont pas résisté au temps et se sont détériorées. [PIQ, 1995]

Contrairement aux œuvres de Siqueiros, les œuvres de fresquistes sur ciment du début du XXème siècle sont pérennes et offrent un rendu esthétique tout aussi impressionnant que celui des fresques sur enduit de chaux. Pourtant, l'accroche des pigments reste méconnue, c'est pourquoi il est intéressant de pouvoir étudier un artiste, Henri Marret, à travers une de ses œuvres réalisée sur le tympan de l'église Saint Hippolyte à Paris.

II- Etude des œuvres de Henri Marret (1878-1964)

Henri Marret (1878-1964) est un artiste du début du XXème siècle. Il réalise de nombreuses œuvres comme des aquarelles, peintures, gravures mais, il s'illustre particulièrement dans la technique de peinture à fresque. Initié par Paul Baudouin en 1912, il maitrise cette technique à la perfection et la développe. Il travaille un nouveau type d'enduit pour l'époque, le ciment

Portland. [04] La communication qu'il rédige dans le bulletin technique de Lafarge (« Société anonyme des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil ») nous laisse penser que son choix s'est orienté sur un ciment Lafarge type Portland du début du XXème siècle. [MAR, 1937]

II.1- Présentation des œuvres étudiées et observations générales

Au cours de cette étude, nous travaillons sur deux œuvres réalisées à fresque par Henri Marret. La fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent », datée de 1936 est placée sur le tympan de l'église Saint Hippolyte à Paris (XIIIe). Elle est réalisée à fresque sur enduit de ciment. Nous étudions également le chemin de croix de l'Eglise Sainte Croix de Fourqueux (Yvelines, 78), réalisé en 1922 à fresque sur enduit de chaux.

A titre de comparaison sur la technique de fresque, nous travaillons sur des prélèvements de fresques romaines et des coupes stratigraphiques du C2RMF réalisées à partir de prélèvements sur des fresques de Botticelli. Ils nous permettent de mieux comprendre la technique de peinture à fresque.

II.1.a- « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent »

La fresque de « Saint Hippolyte » est une fresque sur enduit de ciment réalisée par Marret en 1936. Elle est placée au-dessus de l'entrée principale de l'église Saint Hippolyte (Paris XIIIe). La fresque représente Saint Hippolyte en Martyr, attaché bras et jambes à deux chevaux. En arrière-plan, nous avons le martyr Saint Laurent, attaché à une grille dans un brasier. Cette œuvre, relativement grande, présente une forme triangulaire, de base 2,16 m et de hauteur 1,60 m. (**Fig.2**) L'aspect de surface est granuleux, un affleurement des charges est très marqué. Malgré la rapidité d'exécution connue de l'artiste, il paraît impossible que celui-ci ait pu réaliser l'œuvre en une seule fois, la fresque étant relativement grande. En effet, le travail de cette technique de peinture murale se répartit en « giornate » ou journées permettant ainsi de maîtriser les réactions irréversibles (carbonatation, prise du ciment). [DEL, 2009]

Figure 2 : Fresque de Saint Hippolyte, lignes de démarcation

Lors de l'observation générale de l'œuvre, nous avons pu remarquer une limite visible dans l'enduit qui peut montrer un partage du travail lors de la réalisation. Celle-ci suit le corps de Saint Hippolyte mais traverse également le cheval de droite ce qui ne semble pas logique. (Tracé épais, **Fig.2**) La situation de la fresque en hauteur et contre un mur entouré de pierres de décoration n'a pas pu permettre à l'auteur de travailler sans difficulté. On peut alors supposer que d'autres limites beaucoup moins visibles sont présentes (tracé plus fin, **Fig.2**). De plus, on retrouve dans l'enduit une empreinte de doigts de Marret ou de son maçon qui lui faisaient les préparations. (**Fig.2**)

II.1.b- Chemin de croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux

Le chemin de Croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux se présente sous la forme de panneaux. Marret a effectué 14 stations à fresque sur enduit de chaux, sur des supports en béton armé. On peut d'ores et déjà se poser la question de la tenue de la chaux sur les supports en béton, connue pour être très limitée. D'ailleurs, nous pouvons noter la présence de décollement de l'enduit sur plusieurs panneaux précisé dans le rapport de restauration de Mme Prévost de 2007. [PRE, 2007] Le chemin de croix se compose de deux types de panneaux. Douze sont carrés de 54,5 cm de côté (**Fig.3**) et deux sont de forme rectangulaire de 55,5x187 cm hors cadres en bois. La surface de ces fresques présente de gros grains mais on note la présence par endroits de zones plus lisses. Contrairement à la fresque de Saint Hippolyte, le chemin de croix de Fourqueux présente un plus grand nombre de couleurs dont du vert et du bleu.

Figure 3 : Station 4 du chemin de croix de Fourqueux

***Annexe 1** : Ensemble des panneaux du chemin de Croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux.*

Il est important de noter que ce chemin de croix a été réalisé plusieurs fois par Marret sur le même modèle, entre autres pour les églises de Saint – Sulpice de Fresnoy-lès-Roye (80700), Irles (80300). [04] Ceci montre alors que Marret devait préparer des cartons, dessins de la fresque à taille réelle reportés sur une feuille relativement rigide. Les limites du dessin sont percées de petits trous réguliers et lors de l'application du carton ou poncif sur l'enduit frais, l'artiste tamponne avec un petit sachet de tissu fin rempli de pigments. Le dessin apparaît sur l'enduit. [DEL, 2009] (**Fig.4**)

Figure 4 : Marque du poncif sur le chemin de croix de Fourqueux

De plus nous pouvons remarquer que les fresques de Marret (sur ciment et sur chaux) présentent des zones épidermées. (**Fig.5**) Ces zones peuvent provenir de l'utilisation d'un liant supplémentaire à l'application des pigments comme du lait de chaux par exemple.

Figure 5 : Zone épidermée sur la fresque de Saint Hippolyte

II.1.c- Echantillons de référence : fresques romaines et Botticelli

A titre de comparaison, nous observons des échantillons de fresques romaines et de Botticelli. Les échantillons romains à notre disposition datent du Ier siècle de notre ère et proviennent de l'île Sainte Marguerite (baie de Cannes). Ceux-ci se présentent sous la forme de fragments à l'aspect lissé, parfois même brillant caractéristique des fresques de type Pompéien. [STE, 1997]

Figure 6 : Détail " Un jeune homme présenté par Vénus aux sept arts libéraux" Botticelli

Des échantillons de Botticelli archivés au C2RMF ont été prélevés lors d'études plus anciennes sur les fresques exposées au Musée du Louvre représentant « Vénus et les trois grâces offrant des présents à une jeune fille » et « Un jeune homme présenté par Venus aux sept arts libéraux ». (**Fig.6**) Ces échantillons inclus dans de la résine sont sous la forme de coupes stratigraphiques. On peut alors les

utiliser en référence afin de visualiser les différences au sein de la stratigraphie. L'aspect de surface reste relativement lissé et fin en comparaison avec les fresques de Marret. Mais, il faut tout de même noter que les fresques placées au Louvre ont été déposées c'est-à-dire qu'elles ont été retirées du mur et ensuite replacées sur un nouveau support. Ces fresques ont subi de nombreuses restaurations qui s'ajoutent au travail de Botticelli qui a pu superposer de nombreuses couches à sec sur les parties réalisées à fresque. Au-delà de la fresque, la présence de feuilles d'or au sein des stratigraphies montre le travail de précision de l'artiste.

II.2- Etude des œuvres : relevés et prélèvements

II.2.a- Données des restaurations

La fresque sur ciment « Saint Hippolyte » a été nettoyée et certaines retouches ont été apportées à l'aquarelle. Le rapport de restauration ne mentionne pas de date mais il évoque une fresque peu sale car protégée par le porche de l'église. [BER]

A contrario, le chemin de croix de « Fourqueux » a subi une plus forte campagne de restauration fin 2007. L'œuvre étant relativement endommagée, il était nécessaire d'intervenir afin de solidifier les fresques. La première étape de restauration a consisté à dépoussiérer chacun des panneaux à la gomme douce puis à appliquer une solution de tri-ammonium citrate 1 % dans de l'eau. [PRE, 2007]

***Annexe 2** : Les différents types d'altérations observées sur le chemin de croix et mode d'intervention de la restauratrice.*

Une fresque ne doit normalement pas comporter de liants organiques. La présence de couches en surface des échantillons prélevés peut témoigner soit de l'application d'une couche supplémentaire sur les fresques de la part de l'artiste soit d'une restauration. Il s'agit donc de bien déterminer les éléments sur lesquels nous travaillons afin d'isoler les parties *a fresco* originales. Ces rapports de restauration sont importants afin d'éliminer dans les analyses, les traces des produits appliqués sur les œuvres pour leur préservation et leur nettoyage.

II.2.b- Relevés colorimétriques

Comme l'explique F. Delamare dans *Vision et mesure de la Couleur*, l'objet doit être éclairé par une source lumineuse afin que sa surface réémette une lumière qui est détectée par l'œil et analysée par le système cérébral. Lors des journées de travail sur les fresques de Henri Marret, nous avons effectué des relevés colorimétriques. Le matériel employé est un spectro – photo – colorimètre Dr Lange en configuration D/8° avec illuminant D65 étalonné par pointage sur un blanc et sur un noir. La fenêtre permet un pointé de 2 cm de diamètre. Il est nécessaire de

pointer sur une surface de couleur homogène. Les données obtenues sont les coordonnées colorimétriques dans le système CIELAB adopté en 1976 qui représente la couleur à l'aide de trois coordonnées : L*, la clarté, elle permet de placer la couleur sur un axe allant du noir au blanc ; a* et b*, les composantes chromatiques représentent respectivement les axes vert-rouge et bleu-jaune. [ELI, 2006] La Chroma C, donnant la saturation est calculée à partir de a* et b* : $C = \sqrt{a^2 + b^2}$ et l'angle de teinte h est obtenu de la façon suivante : $\tan(h) = \frac{b*}{a*}$. (**Fig.7**)

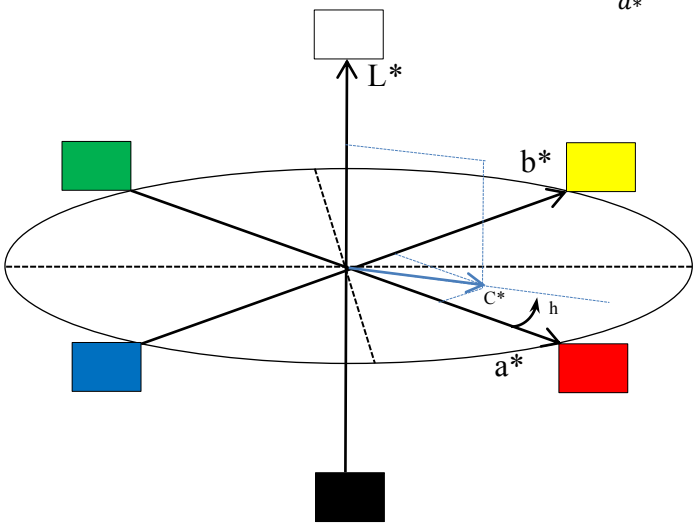


Figure 7 : Espace colorimétrique CIE LAB

La comparaison des œuvres en terme de relation entre chroma et clarté montre que la fresque de Saint Hippolyte est dans son ensemble beaucoup plus sombre que les panneaux de « Fourqueux ». Ceci s'explique par le type d'enduit utilisé, le ciment gris pour « Saint Hippolyte » et la chaux blanche donc plus claire pour « Fourqueux ». (**Fig.8**)

***Annexe 3** : Carte des relevés colorimétriques effectués sur la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent » d'Henri Marret.*

***Annexe 4** : Carte des relevés colorimétriques effectués sur l'ensemble des panneaux du chemin de croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux.*

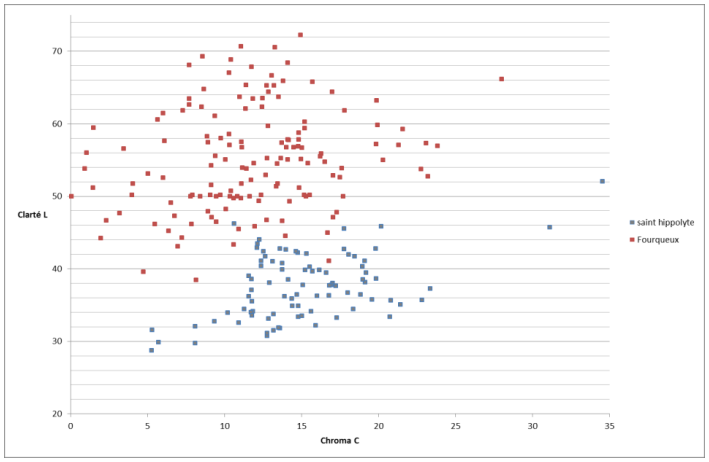


Figure 8 : Clarté en fonction de la chroma: comparaison des œuvres d'Henri Marret

« Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent »

La fresque de « Saint Hippolyte » présente une répartition des couleurs dans le quart Rouge-Jaune. (**Fig.9**) Même si celle-ci présente des teintes rouges, les données colorimétriques correspondant aux gris des chevaux restent très étendues dans les rouges.

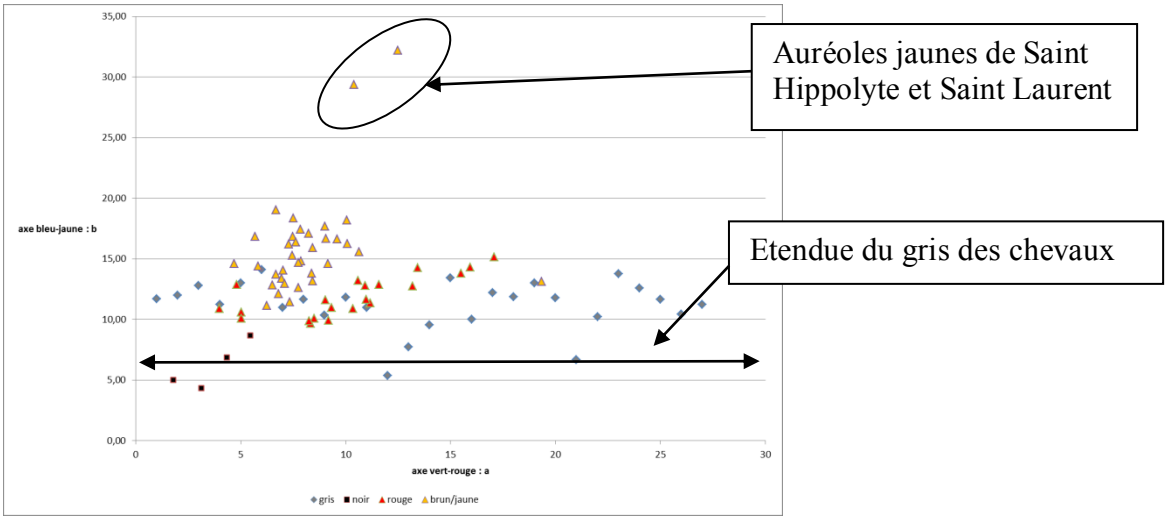


Figure 9 : Répartition des couleurs pour la fresque de Saint Hippolyte b* =f(a*)

Le ciment joue ici un rôle primordial. La fresque présente de nombreuses charges (sable) qui affleurent en surface influençant les données de colorimétrie. On peut également émettre l'hypothèse d'une coloration volontaire de l'enduit. Marret a pu vouloir donner une teinte à sa fresque afin de faciliter le dépôt des pigments ou de limiter la coloration due au ciment gris.

Chemin de croix de Fourqueux

Pour le chemin de croix de Fourqueux, Marret a utilisé un nombre supérieur de couleurs avec notamment du bleu et du vert. (**Fig.10**)

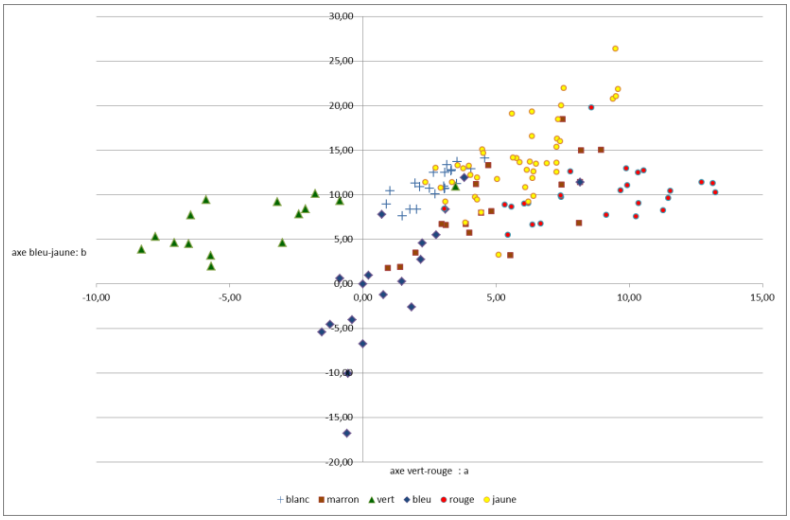


Figure 10 : Répartition des couleurs pour le chemin de croix de Fourqueux b* =f(a*)

Les données colorimétriques sont correctement distribuées sur les axes a et b. On note que les « verts » et « bleus » se situent bien dans les espaces négatifs respectifs mais, certains points essentiellement dans les bleus se placent au niveau des rouges. Une explication fondée sur la technique est proposée en partie II-4-b.

***Annexes 5 et 6** : Répartition des couleurs en fonction de leur utilisation respectivement pour les fresques de saint Hippolyte et du chemin de croix de Fourqueux.*

Ces éléments colorimétriques sont à relier à la technique de l'artiste mais également au type de pigment utilisé et aux stratigraphies obtenues à partir des prélèvements. Les données colorimétriques peuvent apporter des informations essentielles pour l'interprétation. Si elles étaient complétées par les spectres photométriques, cela permettrait d'approfondir l'emploi des divers pigments.

II.2.c- Prélèvements

Des prélèvements sur les deux œuvres de Marret étudiées ont été effectués en utilisant un scalpel de taille 11 et en plaçant un papier en forme d'entonnoir en dessous afin de récupérer le grain.

Figure 11 : Echafaudage devant la fresque de Saint Hippolyte

Une journée de travail a été nécessaire pour la fresque de « Saint Hippolyte ». La fresque se trouvant au-dessus de la porte principale de l'église, nous avons dû utiliser un échafaudage afin de travailler convenablement. (**Fig.11**)

Pour le chemin de croix de Fourqueux, deux jours ont été nécessaires à l'étude générale et aux prélèvements. Les stations étant à hauteur d'homme, les prélèvements ont été facilités.

***Annexe 7 et 8** : Carte des prélèvements respectivement sur la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent » et le Chemin de Croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux*

24 prélèvements ont été effectués sur la fresque de « Saint Hippolyte » et 42 sur « Fourqueux ».

II.3- Analyses en laboratoire

II.3.a- Méthodologie

Le schéma suivant regroupe le cheminement de l'étude et le type de matériel utilisé. (**Fig.12**)

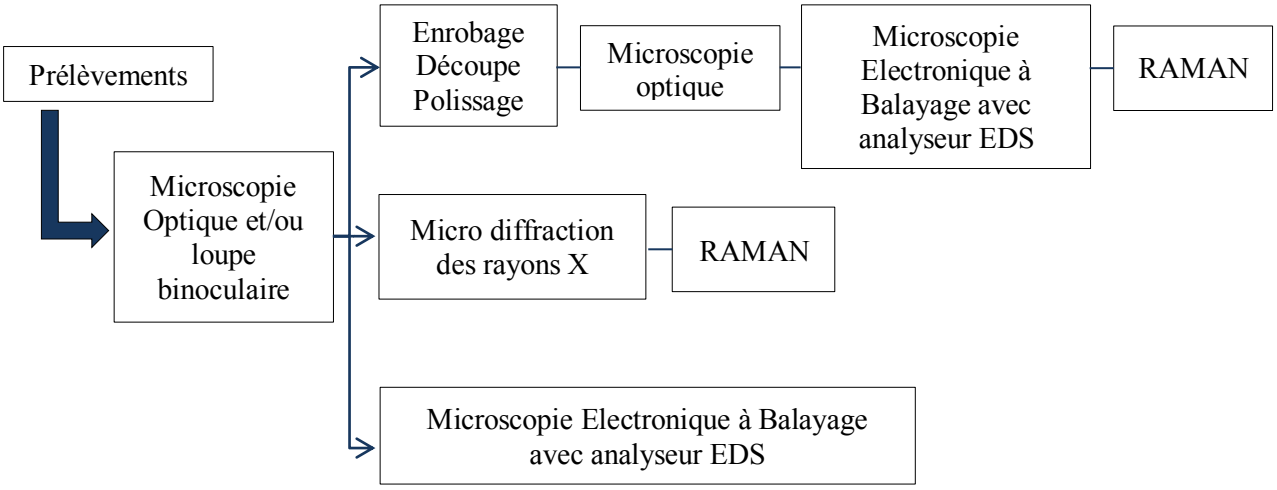


Figure 12 : Méthodologie d'étude des échantillons

Annexe 9 *: Fonctionnement du MEB, RAMAN ainsi que de la µDRX.*

Microscopie optique

Tous les échantillons sont observés au microscope optique ou à la loupe binoculaire. Le microscope optique optimisé pour travailler sous lumière blanche (lampe à vapeur de xénon) ou sous lumière UV est un Nikon type 115. (Objectifs x5, x10, x20) Equipé d'une caméra DS-Fi1 Nikon, il est relié au logiciel NIS-Elements F 2.30 pour la prise des photographies et le traitement d'image.

La loupe binoculaire utilisée est une Nikon SMZ-10A équipée d'objectifs x0,5 et x1,5 qui est reliée au logiciel Picture Project.

A ce stade, certains échantillons sont sélectionnés pour l'enrobage afin de réaliser des coupes stratigraphiques. 11 coupes sont obtenues pour chacun des sites étudiés.

Enrobage – Découpe – Polissage

L'enrobage des échantillons sélectionnés se fait avec la résine à froid Polyester transparente Sody 33 et le durcisseur Sody 33C dosé de 2 à 4 % en volume. Des moules en silicone calibrés permettent de réaliser des enrobages de la même taille ce qui favorise ensuite l'archivage des coupes stratigraphiques. Un polissage au carbure de silicium est effectué jusqu'au grade 1200 puis au diamant jusqu'au ¼ de micromètre.

Microscopie Electronique à Balayage – MEB / FEG – EDS

La microcopie Electronique à balayage permet de réaliser de l'imagerie en contraste topographique en détectant les électrons secondaires ou en contraste chimique en détectant les électrons rétrodiffusés.

Le C2RMF est équipé de deux microscopes électroniques à balayage :

- JEOL JSM-840, filament de tungstène, couplé au système d'acquisition informatique Link ISIS
- PHILLIPS XL 30 CP, filament de tungstène, relié au logiciel d'acquisition et de traitement INCA.

Le MEB Jeol a essentiellement été utilisé afin de réaliser des images. Des pointés ont permis de détecter qualitativement les éléments présents grâce à l'analyseur EDS couplé au dispositif. Le MEB Phillips couplé au dispositif EDS a été employé afin de réaliser des cartographies X et des analyses quantitatives. Les échantillons observés n'étant pas conducteurs, il a été nécessaire de les métalliser par dépôt de carbone. Lors des analyses, le logiciel INCA effectue une correction en prenant en compte le polissage et surtout le type et l'épaisseur de métallisation.

Le MEB utilisé en BSE (électrons rétrodiffusés) permet de donner le contraste chimique. Ceci permet de préciser la localisation des pigments, souvent composés d'éléments plus lourds comme le fer et donc plus clairs en BSE. Au MEB, les pigments apparaissent ponctuellement et en faible quantité alors qu'une observation en microscopie optique laisse penser à une couche picturale épaisse à cause du fort pouvoir colorant. (**Fig.13**)

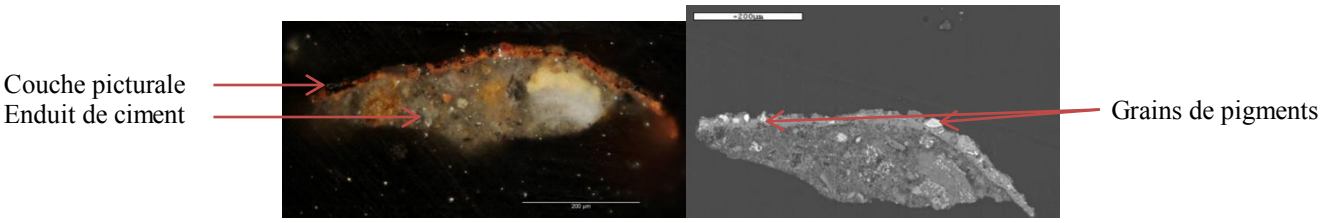


Figure 13 : Coupe 17152 - MO (gauche) MEB/BSE (droite)

L'analyseur EDS permet d'obtenir les éléments présents dans les pigments au sein de la matrice mais aussi dans les différentes phases de l'enduit. La réalisation de cartographie X avec le MEB-EDS Phillips donne la répartition des éléments sur la coupe stratigraphique.

Il a été possible au cours de l'étude d'utiliser un microscope équipé d'un canon à effet de champ (FEG) au centre de recherche Lafarge (Saint Quentin Fallavier). Le dispositif est un

FEI QUANTA 400. Ce microscope a permis d'obtenir des images de qualité permettant une bonne vision de la microstructure. Les échantillons étant non conducteurs, les coupes stratigraphiques observées au FEG ainsi que certains prélèvements non enrobés, ont été initialement métallisés au platine-palladium. D'autres, plus fragiles, n'ont pas été métallisés et ont donc été observés en pression partielle.

Micro diffraction des rayons X (*µ*DRX)

Le dispositif de micro diffraction X du C2RMF est un montage réalisé par le centre équipé d'un faisceau, collimaté par un système de fentes, qui présente un diamètre de 250 µm. Le tube à rayons X est au cuivre et présente un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 1.54186$ Å. La détection se fait par un système 2D Imaging Plate Rigaku R-Axis IV. Les données sont acquises grâce au logiciel Fit2D avant d'être traitées à l'aide du logiciel difract-plus EVA qui présente une base de données. L'échantillon est sous la forme d'un grain pouvant aller jusqu'à un millimètre de large ce qui correspond à l'impact du faisceau de rayons X sur celui-ci. Il a été choisi de travailler en réflexion en incidence rasante. La micro diffraction des rayons X permet de connaître les composés cristallisés composant l'enduit (chaux, phases du ciment, charges minérales) mais également les pigments minéraux employés par l'artiste.

RAMAN

La technique de peinture à fresque est traditionnellement réalisée avec des pigments d'origine minérale en raison d'une mauvaise pérennité des éléments organiques ainsi qu'une mauvaise accroche. Le dispositif RAMAN Jobin Yvon Horiba relié au logiciel d'acquisition LabSpec peut nous apporter des informations sur la nature de certains pigments difficilement observables sur les diffractogrammes de µDRX ainsi que les composés non cristallisés. Le laser utilisé est le laser vert de longueur d'onde 532 nm.

II.3.b- Observations

L'analyse des échantillons se fait à plusieurs échelles. En couplant les observations aux données élémentaires et structurales, on peut conclure sur les éléments employés par l'artiste mais aussi sur les réactions se produisant au cours de la prise des enduits et de l'emprisonnement des pigments.

Analyse élémentaire

La figure 14 donne les éléments majeurs présents sur les coupes stratigraphiques obtenues sur les œuvres de Marret observées et analysées en MEB (BSE) et analyses EDS.

Site	Eléments présents dans l'enduit	Elément présents dans la couche picturale
Saint Hippolyte	Ca Si Al K Mg S Fe O	Ca S Fe Co Si O
Fourqueux	Ca Si O	Cr S Ba Fe Ti Ca Si Al Mn K O

Figure 14 : Eléments présents sur les stratigraphies des échantillons de Henri Marret

La technique de fresque ne nécessite pas de liant autre que l'eau. On envisage alors d'observer les grains de pigments ponctuellement emprisonnés dans l'enduit. Mais, les couches picturales des coupes sur ciment (Saint Hippolyte) sont nettement distinctes de l'enduit. Même si Marret connaissait parfaitement la technique de la fresque, un enduit de ciment doit présenter des difficultés d'utilisation conduisant à des caractéristiques particulières de la stratigraphie.

En étudiant la stratigraphie des échantillons du chemin de croix de Fourqueux, on note une séparation entre la couche picturale et l'enduit beaucoup moins marquée. Par ailleurs, le chemin de croix de Fourqueux comporte parfois des superpositions de couches picturales, les limites sont alors beaucoup plus visibles. (**Fig.15**)

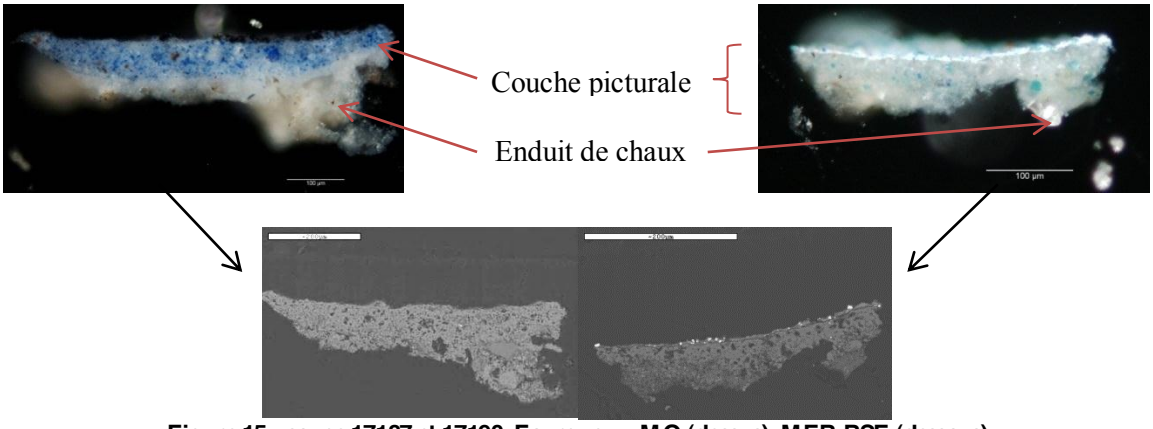


Figure 15 : coupe 17187 et 17190, Fourqueux, MO (dessus), MEB-BSE (dessous)

La couche picturale de la fresque sur ciment : particularité microstructurale

La figure 16, coupe stratigraphique de Saint Hippolyte (ciment) observée au MEB (BSE), montre une couche picturale fine mais qui semble surtout chargée en soufre. En observant les autres coupes préparées à partir de la fresque de « Saint Hippolyte », ceci est vrai pour tous les échantillons observés.

La présence de soufre concentré en surface peut provenir de la présence d'un pigment chargé en soufre ou alors, on peut supposer que le ciment lors de sa prise et de son vieillissement a permis une migration en surface du soufre qu'il contient. Mais, ces deux hypothèses semblent inexactes. En effet, Henri Marret n'a utilisé que très peu de pigments pour réaliser sa fresque

de « Saint Hippolyte ». Une seule couche picturale est visible sur l'ensemble des échantillons et suite à la détermination de la palette de Marret par les techniques de microdiffraction ou Raman, nous pouvons dire que ce soufre ne provient pas du pigment. De plus, une migration au cours de la prise ou du vieillissement ne pourrait pas provoquer une couche de soufre homogène et continue en surface et piégeant l'ensemble des grains de pigments.

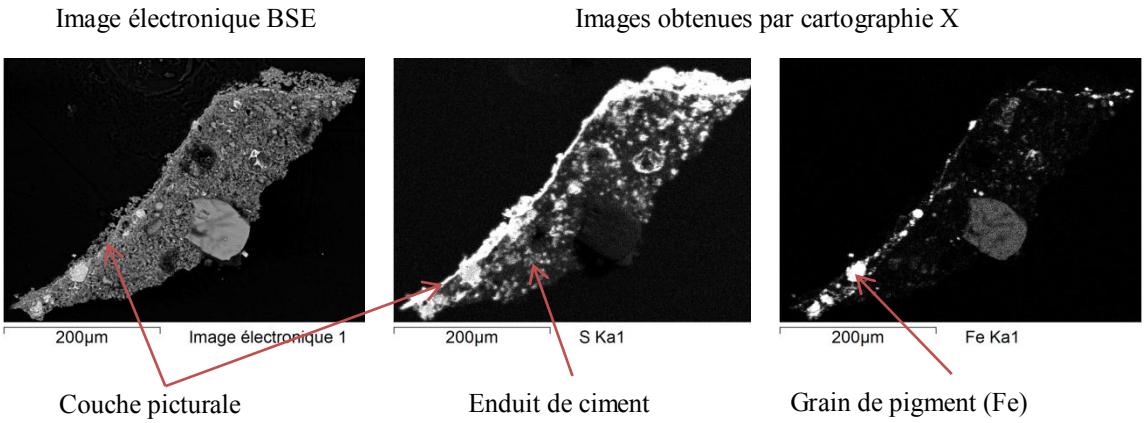


Figure 16 : Coupe 17146 MEB BSE présence du soufre localisé en surface

Par ailleurs, la couche picturale qui contient une quantité importante de soufre présente une microstructure en formes allongées et caractéristiques du plâtre (ou gypse, $CaSO_4$, $2H_2O$). (**Fig.17**)

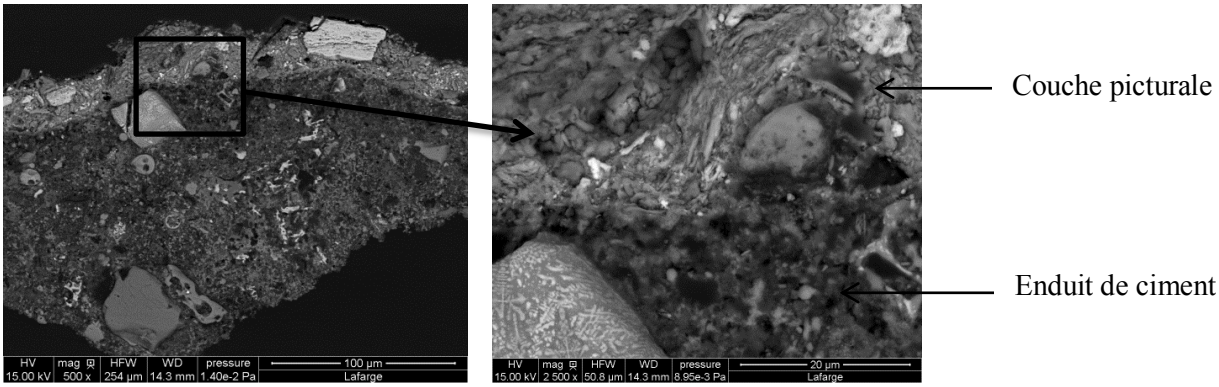


Figure 17 : Images MEB/FEG en BSE microstructure de la couche picturale (Coupe 17152)

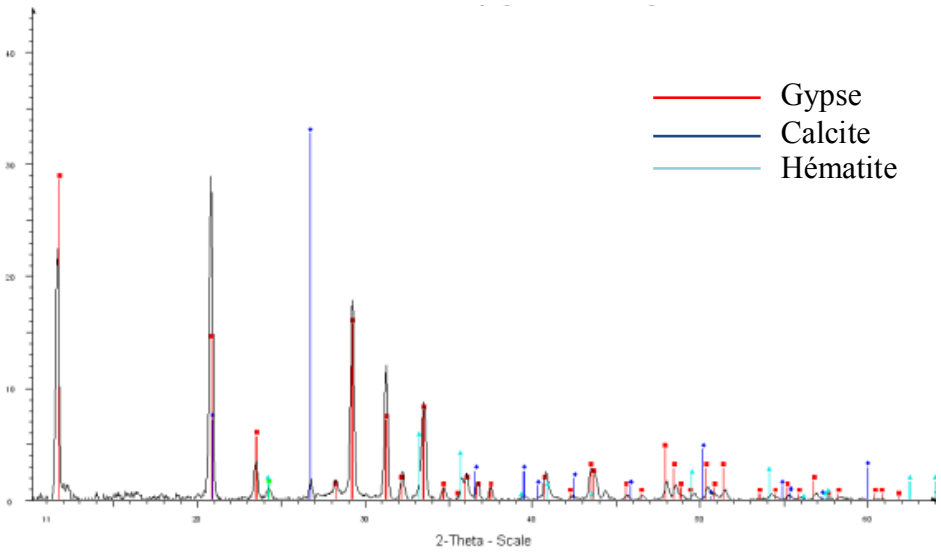


Figure 18 : Diffractogramme en µDRX, ech1 Saint Hippolyte

Ceci est à relier aux informations obtenues en micro diffraction des rayons X qui montrent la présence systématique de gypse sur l'ensemble des échantillons de Saint Hippolyte. (**Fig.18**) Lors de ces analyses, tout le prélèvement est soumis aux rayons X, il est impossible de distinguer la zone exacte où est situé chacun des composés. Ces informations reliées à celles de la microstructure et de la répartition des éléments sur la stratigraphie, on peut affirmer la présence de gypse au niveau de la couche picturale.

Caractéristiques des enduits

La nature de l'enduit et la granulométrie des charges sont primordiaux dans la technique de peinture à fresque. Associés à la technique de l'artiste, ils conditionnent la tenue de l'œuvre et le rendu esthétique. [DEL, 2009] Marret semble utiliser une granulométrie importante (0-5mm) pour ses charges. Mais, le matériau utilisé comme enduit va influencer le mécanisme de tenue des pigments. Dans notre étude, nous confrontons un ciment Portland très certainement Lafarge du début du XXème siècle avec une chaux, plus classique pour la technique.

Le ciment est bien plus complexe que la chaux, des charges de différentes natures sont observées (quartz, charbons, cendres). (**Fig.19**)

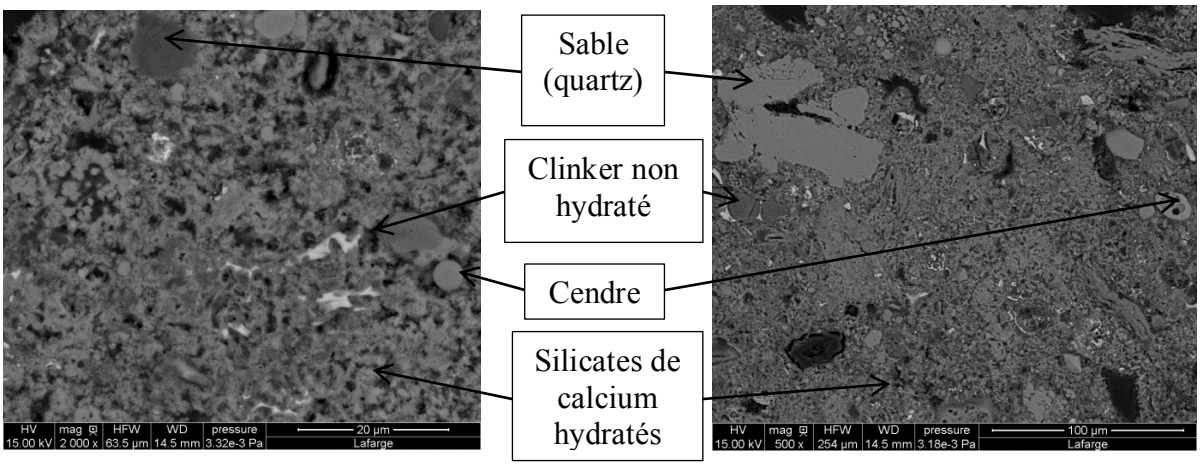


Figure 19 : Image FEG-BSE matrice cimentaire en coupe

Il est difficile de définir l'ensemble des éléments du ciment utilisé par Marret car nous sommes limités par la taille des prélèvements. Mais, des mesures de micro diffraction nous ont permis de vérifier la présence de quartz, de calcite, de portlandite, de gypse et de plusieurs argiles de type aluminosilicate.

Par ailleurs, la chaux utilisée par Marret pour le chemin de croix de Fourqueux est composée de grosses charges correspondant à une granulométrie 0-5mm. Il est également difficile de déterminer le type de chaux utilisée car celui-ci varie en fonction de la quantité d'argiles présentes au sein de l'enduit. [DEL, 2009]

Comparaison avec les références romaines et Botticelli

Grâce à cet ensemble d'analyses, nous avons pu établir des liens entre les coupes stratigraphiques de différentes époques. Les épaisseurs de couches picturales mesurées sur les images microscope optique sont variées. Les couches sur ciment sont beaucoup plus fines que celles observées sur chaux. Le tableau suivant donne un ordre de grandeur moyen des dimensions en réalisant une mesure par coupe. (**Fig.20**)

St Hippolyte (Ciment) 1936	Fourqueux 1922	Botticelli XVe s.	Romaines Ier s.
14µm	43µm	54µm	64µm

Figure 20 : Ordre de grandeur des épaisseurs de couches picturales

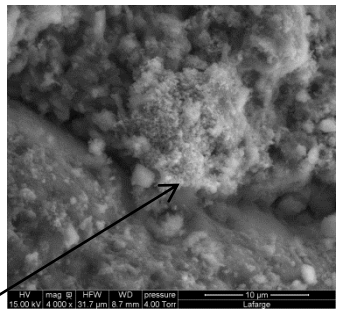
Malgré la présence de nombreuses couches à sec sur celle réalisée à fresque pour les œuvres de Botticelli, la mesure d'épaisseur a été effectuée sur l'ensemble de la couche picturale.

***Annexe 10** : Tableau comparatif des différents types de fresques.*

II.4- Résultats

II.4.a- La palette de Marret

Lors de l'observation MEB-BSE en surface des échantillons, on peut remarquer l'aspect mousseux du pigment rouge employé par Marret. (**Fig.21**) D'après F. Delamare, l'hématite se présente sous la forme de globules mousseux de très petite taille (0,1µm).



Agglomérat de grains de pigment rouge

Figure 21 : Surface du prélèvement 2 - Saint Hippolyte – FEG-BSE

En reliant chacune des analyses effectuées, nous pouvons établir la liste des pigments employés par Marret dans ses œuvres. (**Fig.22**)

couleur	pigment	formule	œuvres
Rouge	Ocre rouge (hématite)	α-Fe_2O_3 + argiles	« Saint Hippolyte» « Fourqueux »
Jaune	Ocre jaune (goethite)	α-FeOOH + argiles	« Saint Hippolyte» « Fourqueux »
Noir	Oxyde de manganèse (Pyrolusite)	MnO_2	« Saint Hippolyte»
Bleu	Bleu outremer (Lazurite)	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S$	« Fourqueux »
vert	Vert de chrome	Cr_2O_3	« Fourqueux »
blanc	Anatase (blanc de titane)	TiO_2	« Fourqueux »

Figure 22 : La palette de Marret

Peu de couleurs composent la palette de Marret, mais, certains pigments ont un fort pouvoir colorant. Les nuances sont obtenues en variant la proportion pigment-eau.

Les pigments naturels ou artificiels employés par Marret sont soit d'origine minérale (ocre rouge, jaune), soit sont des pigments de synthèse métalliques, (oxydes de manganèse, anatase, vert de chrome, bleu Outremer). Ces types de pigments contrairement aux pigments organiques ne subissent pas de vieillissement ou de détérioration et présentent un pouvoir colorant relativement important. [DEL, 2009] [CHA, 2001] [CLA, 2001] [COU, 1997]

II.4.b- Caractéristiques techniques de Marret et hypothèses

Marret possède sa propre technique de fresque. La surface est très chargée en grains et le sable employé semble correspondre à un sable 0-5mm. D'après la forme très polyédrique des

grains et la localisation géographique des réalisations, on peut supposer que l'artiste se fournissait aux carrières de Fontainebleau.

Chemin de Croix de Fourqueux

Suite aux remarques de Mme Delahousse et aux analyses, nous pouvons effectuer des suppositions sur la technique de peinture à fresque de Marret. La fresque de Fourqueux sur chaux présente un aspect de surface assez lisse mais où de nombreuses charges affleurent en surface. De plus on rappelle que les panneaux sont peu épais (environ 4-5cm) et que le support est en béton armé. On peut supposer que Marret n'a réalisé qu'une couche d'enduit à la chaux talochée puis lavée à l'éponge afin de retirer la première pellicule de chaux laissant ainsi les grains visibles. Puis, les pigments ont été appliqués certainement sur un enduit très frais au vu des traces de pinceaux normalement non visibles sur une peinture à fresque. Enfin, d'après la coloration pastel du chemin de croix et l'existence de limites visibles au sein de la couche picturale sans changement de matériau ni de microstructure, on peut supposer l'utilisation d'un liant au lait de chaux.

Les vêtements bleus

La couleur bleue est très présente sur « Fourqueux » (sur chaux). L'outremer, pigment minéral très certainement synthétique, a été utilisé. On rappelle que sur les mesures de colorimétrie certains bleus sont localisés dans le quart rouge. Lorsque l'on relie ces pointés aux décors, on se rend compte que ceux-ci correspondent aux vêtements peu intenses en couleurs. (**Fig.23**)

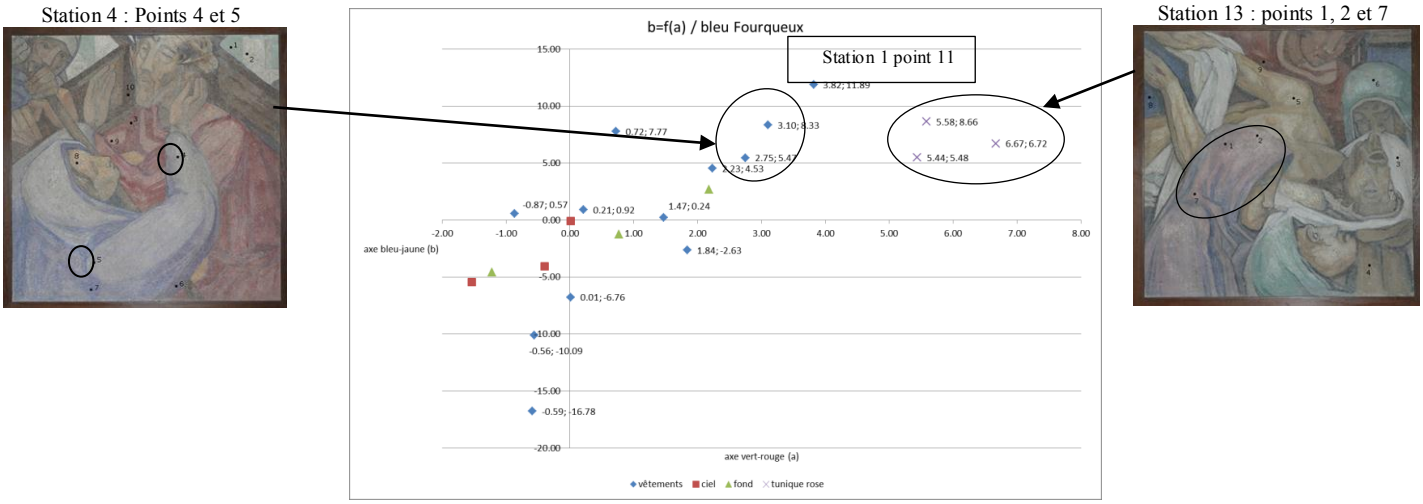


Figure 23 : Répartition du bleu en fonction du type de décor

On ajoute au graphe précédent les points de colorimétrie correspondant à une tunique à la station 13 qui est particulière par sa couleur rosée. Marret semble avoir réalisé une assiette ou

teinte appliquée dans un premier temps et complémentaire à celle souhaitée. Ceci permet de réaliser des ombres sur les drapés. On peut donc ainsi expliquer la coloration rouge obtenue au colorimètre sur les tuniques. Concernant la station 13, on peut supposer que la quantité déposée a été trop faible pour marquer le contraste ou que le bleu n'a pas résisté au temps, déposé tardivement sur la chaux déjà trop carbonatée. Il reste tout de même difficile de visualiser de véritables couches de couleurs car Marret a très certainement travaillé sur un enduit très frais et les pigments sous l'application du pinceau ont pu se mélanger rendant difficile la visualisation de couches picturales nettes.

« Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent »

Suite aux observations et aux analyses réalisées sur la fresque de « Saint Hippolyte », se posent différentes questions :

Comment se fait-il que l'ensemble de la couche picturale de la fresque sur ciment de « Saint Hippolyte » soit composée de gypse ? L'emploi de gypse est-il un élément caractéristique de la technique de la fresque ? Il semblerait que non, selon Solène Delahousse, l'utilisation de plâtre dans la technique n'a pas de sens. Mais, il semble ici indispensable de relier cette observation à la nature de l'enduit de la fresque ainsi qu'à l'aspect de surface macroscopique de l'œuvre. L'oeuvre est réalisée sur enduit de ciment portland. Le ciment présente une prise rapide et le gypse, ajouté en quantité contrôlée dans les ciments actuels, se comporte en retardateur de prise. [RAF, 2008] Henri Marret aurait-il pu appliquer du plâtre à la surface de son enduit frais avant qu'il n'applique les pigments afin d'éviter une prise trop rapide ? De plus, lors des observations générales, on rappelle la présence de zones épidermées. Aucune trace de lait de chaux n'a été retrouvée lors des analyses. On peut alors imaginer que Marret a pu utiliser de la même façon de l'eau de plâtre comme liant. Cennino Cennini enseigne l'utilisation du plâtre pour la peinture sur panneaux ou pour rehausser les tons comme on peut le faire à la chaux. Mais, il ne le relie pas à la technique de la fresque pure. Peut-être alors qu'au vue des propriétés adhésives du plâtre très humidifié, Marret a mêlé les conseils du *Traité des Arts* de Cennini à la technique de fresque sur enduit de ciment. [CEN, 2009]

De plus, l'épaisseur de la couche picturale est beaucoup plus fine que celle observée sur « Fourqueux » pourtant exécutée avec une granulométrie de charges équivalente et une technique similaire. Ceci peut-il s'expliquer par la prise rapide du ciment opposée à un travail sur enduit de chaux très frais pour « Fourqueux ». De plus, en fresque sur chaux, le phénomène de carbonatation est dépendant de la présence d'eau et on peut supposer une croissance des cristaux en surface englobant ainsi les pigments dans la première centaine de

micromètres. Pour la fresque sur ciment, le phénomène est tout autre, la tenue du pigment est liée à la prise du ciment ou celle du plâtre dans le cas de Marret.

Ces questions nous emmènent donc à différentes suppositions sur lesquelles il est difficile de conclure par les analyses. Pour cela, la phase de reconstitution avec Mme Delahousse [01] devrait nous permettre de vérifier certaines de ces hypothèses. (Voir partie III)

II.5- Bilan : Importance de la technique

Les comparaisons des fresques de Marret entre elles permettent de comprendre les modifications liées à l'emploi du ciment comme enduit. Mais, la technique de l'artiste influence le rendu et surtout l'accroche des pigments. Pour cela, il est intéressant de revenir sur les fresques romaines et celles de Botticelli et de comprendre comment le choix de mise en œuvre influence les caractéristiques de formation de la couche picturale.

Le ciment

Le ciment de la fresque de « Saint Hippolyte » est un ciment de type portland très certainement Lafarge du début du XXème siècle. La fresque sur ce type de matériau est possible comme le montre Henri Marret mais le mécanisme d'emprisonnement des pigments est lié à la prise du ciment et à l'utilisation de gypse dans le cas de Marret. On a pu noter que les grains de pigments épars sont réellement emprisonnés dans la première centaine de microns. On obtient donc un système granulaire solide qui retient les pigments lorsque les cristaux de silicates de calcium se forment. En effet, on peut noter que la granulométrie des pigments utilisés est très faible devant la taille moyenne des cristaux de la pâte de ciment hydratée. (**Fig.24**)

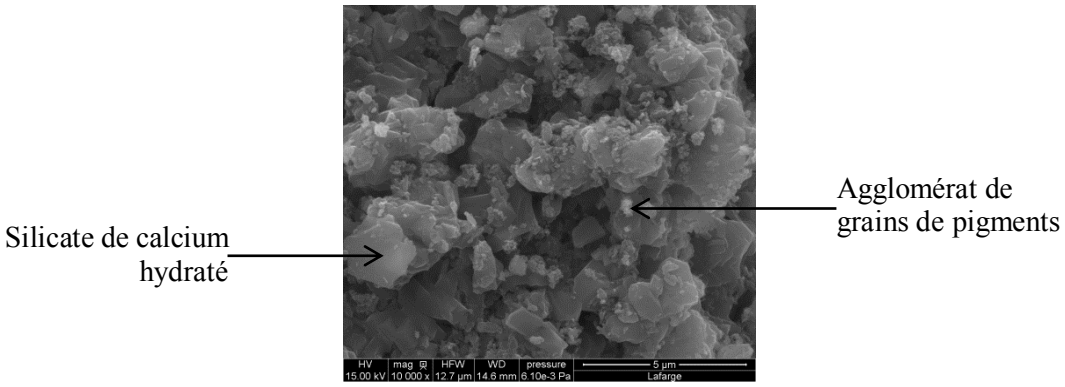


Figure 24 : surface de l'échantillon 2, Saint Hippolyte, FEG-BSE

Marret a travaillé la fresque sur ciment de « Saint Hippolyte » avec des ocres (oxydes de fer et argiles) exclusivement. La granulométrie et la forme de ces pigments (cristaux de forme « mousseuse », d'environ 0,1µm) permettent certainement une bonne tenue car ceux-ci sont

de taille largement inférieure aux grains de la pâte de ciment. On peut se demander si un pigment vert (vert de chrome par exemple utilisé sur Fourqueux) présentant des grains plus gros (~5µm) de taille similaire aux cristaux de silicates de calcium de la fresque sur ciment pourrait rester piégé dans la matrice de ciment.

Au vue de la caractéristique particulière de la couche picturale (présence de gypse) de la fresque de Marret, se pose réellement la question de la tenue à fresque des pigments. L'emploi d'un liant semblerait donc logique si on suppose que c'est le mélange déjà réalisé lors de la préparation de la suspension aqueuse de pigments qui permet l'emprisonnement des grains de couleurs dans la première centaine de micromètres. Malgré ces caractéristiques la peinture murale de Saint Hippolyte reste une fresque. L'utilisation identique des pigments sur un enduit sec de ciment n'aurait vraisemblablement pas pu maintenir le décor jusqu'à aujourd'hui.

La chaux

Les fresques sur chaux étudiées présentent des épaisseurs de couches picturales supérieures à celles de la fresque sur ciment pour un même type de pigment. Il est évident que de nombreux éléments interviennent sur ce résultat comme la porosité de surface, le degré d'hygrométrie, l'outil utilisé pour le dépôt des pigments ainsi que la présence ou non d'un liant au lait de chaux. Mais, la réaction de la chaux fraiche au contact du dioxyde de carbone va pouvoir former des cristaux de calcite qui solidifient la surface et permet le maintien des pigments. La question qui se pose clairement est la croissance ou non de la calcite par l'intermédiaire de l'eau contenue dans l'enduit frais ou appliquée en surface avec les pigments. Afin d'apporter des éléments de réponse, on compare les stratigraphies sur chaux de différentes époques et donc de différentes techniques. La fresque sur chaux est largement développée sous l'aire romaine. Mais, lors de l'observation des stratigraphies, on remarque que ces fresques présentent des caractéristiques particulières propres à la technique employée et différentes de celles retrouvées sur les fresques de Marret.

Marret a travaillé ses fresques d'une façon relativement simplifiée par rapport à la technique enseignée dans les ouvrages de référence comme celui de Cennini, *Traité des Arts*. Lors de l'observation générale, on rappelle que la surface présente un affleurement de gros grains de charges de granulométrie d'environ 0-5mm. Les couleurs employées sont des pigments d'origine minérale caractéristiques de l'époque. La coloration claire des fresques laissent penser à l'utilisation d'un liant au lait de chaux. L'utilisation du lait de chaux permet avec certitude d'amplifier la carbonatation de la couche picturale et donc le maintien des pigments.

L'observation des stratigraphies permet une comparaison avec les fresques de Botticelli. Les échantillons du C2RMF ont été étudiés en 1972 en vue d'un bilan de conservation des œuvres de Botticelli. A cette occasion, des coupes stratigraphiques ont été préparées. Ces échantillons montrent la présence de nombreuses couches à fresque mais également effectuées à sec avec la présence de liants organiques. La problématique de notre étude concerne les couches effectuées à fresque afin de comparer l'accroche des pigments. Le rapport rédigé par S.Delbourgo en 1972 compare les observations effectuées avec la technique décrite dans le *Traité des Arts* de Cennini. Concernant l'accroche des pigments, une couche translucide pouvant aller jusqu'à 15µm d'épaisseur est observée sur l'enduit. Selon S.Delbourgo celle-ci peut provenir du travail de polissage de l'enduit avant application des pigments. Dans son *Traité des Arts*, Cennini explique la technique qui permet d'obtenir un enduit poli et unifié laissant en surface la chaux en carbonatation. [DEL, 1972] [CEN, 2009] L'artiste doit aplanir son enduit et en réalisant ceci à l'aide d'une truelle et d'une taloche, il fait remonter l'humidité et les fines particules de chaux en surface. Suite à cette étape, l'application des pigments liés à l'eau va se faire directement sur la couche de lait de chaux formée en surface de l'enduit. Les pigments mêlés à la chaux en carbonatation sont fixés à l'enduit pouvant former une couche distincte. La comparaison entre les fresques sur chaux de Botticelli et celles de Marret prend ici tout son sens. En effet, la réaction de carbonatation reste le fondement de la tenue des pigments mais, il ne semble pas maitrisé de la même façon. Pour Botticelli, on a un lissage de l'enduit puis une application des pigments dans la couche formée par la chaux au cours du polissage. Marret ne semble pas avoir réalisé un polissage aussi poussé comme l'attestent les nombreux grains qui affleurent. Il a très certainement bien aplani son enduit à la taloche mais aucune couche translucide n'est observée. La bonne carbonatation peut alors venir de l'utilisation d'un liant au lait de chaux lors de l'application des pigments ce qui a pu également créer une couche picturale distincte de l'enduit. (**Fig.25**)

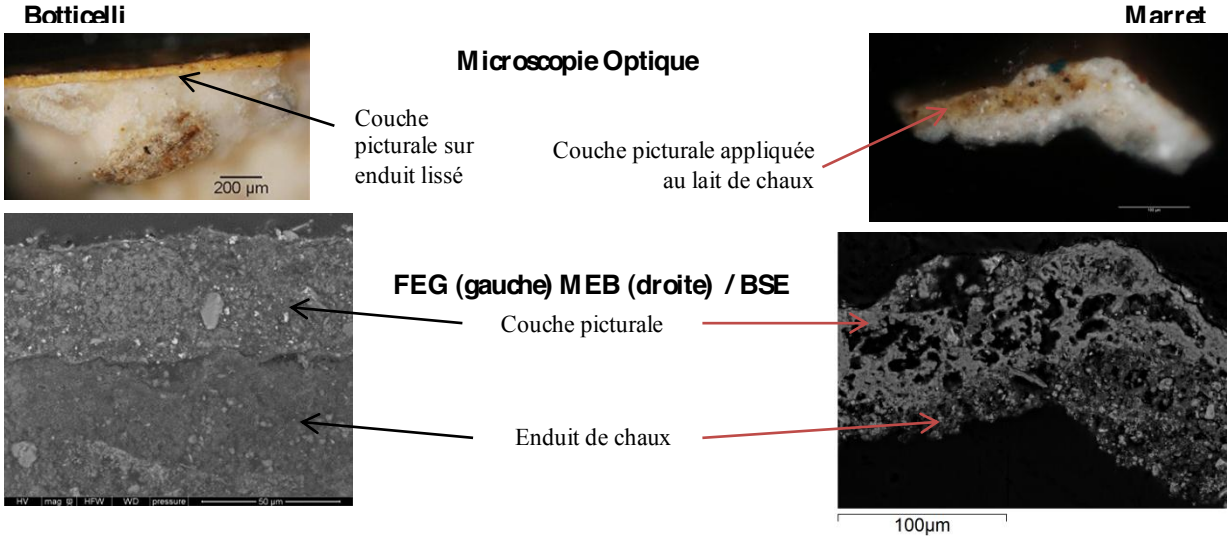


Figure 25 : Comparaison des couches picturales sur chaux de Botticelli (g) et de Marret (d)

La couche picturale de Marret semble plus intégrée dans l'enduit que celle de Botticelli. L'enduit n'étant pas ou très peu lissé, la porosité est beaucoup plus ouverte lors de l'application des pigments. Le lissage de l'enduit chez Botticelli semble avoir refermé la porosité formant ainsi une couche de pigments linéaire en surface. De plus, on rappelle que Botticelli a très certainement utilisé un grain moins grossier que Marret dans le choix de sa charge.

Particularité de la technique romaine

La technique consistant à travailler l'enduit en réalisant un polissage a été extrêmement développée à l'époque romaine. En effet, les fresques romaines ont une surface lisse et même parfois brillante. (**Fig.26**) Ceci est caractéristique de l'ère romaine et plus particulièrement des fresques pompéiennes. Mais, en quoi ce polissage modifie-t-il la stratigraphie ?

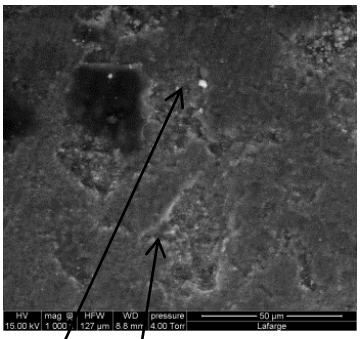


Figure 26 : Surface d'une fresque romaine, image FEG-BSE

Les coupes romaines présentent la couche picturale la plus épaisse de l'ensemble des couches étudiées. De plus on note une réelle insertion des pigments lors de l'observation MEB en électrons rétrodiffusés. Contrairement aux œuvres de Botticelli et de Marret, il n'y a pas de couche picturale distincte. (**Fig.27**)

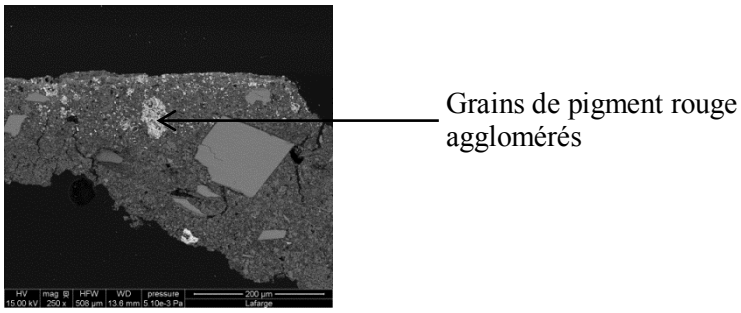


Figure 27 : Coupe stratigraphique de fresque romaine, FEG-BSE

Le schéma classique de fresque est conservé avec la préparation et la superposition d'enduits de plus en plus fin et de granulométrie décroissante. Mais, le lissage effectué sur l'enduit avant l'application des pigments et le polissage dans un second temps apporte un renforcement mécanique à l'insertion des pigments. Ceux-ci font corps avec l'enduit et on retrouve une couche de calcite translucide en surface sur certaines coupes de type pompéien.

[02] [STE, 1997] Mais, cette couche de calcite ne s'observe pas sur les échantillons romains étudiés, l'insertion des pigments est présente mais la surface présentent des irrégularités. Les échantillons romains de l'île Sainte Marguerite ont été étudiés par M. Delamare. Il évoque le polissage de la surface de la couche picturale avant la prise de l'enduit comme le conseille Vitruve dans ses écrits. Par cela, il insiste sur la présence d'une véritable déformation plastique de la surface et non pas d'une abrasion à sec. [DEL, 1984] [DEL, 1984(2)] Mais, l'absence de couche translucide visible en surface peut provenir d'un polissage peu intense ou tardif qui n'a pas suffi à faire remonter assez d'humidité chargée en ions.

Ces différentes comparaisons nous conduisent à travailler sur des reconstitutions afin de déterminer dans un premier temps la technique de fresque sur ciment de Marret et de tester les hypothèses formulées au cours des analyses.

Mais, il est important d'éclaircir les connaissances sur les transformations de stratigraphies en fonction du mode d'application des pigments et du travail du fresquiste sur chaux. Que se passe-t-il réellement lorsque l'on travaille la fresque avec la technique du lissage ? Peut-on parler de modifications d'orientations de cristaux de calcite ou alors de tailles de cristaux différentes en surface induites par le travail mécanique de l'artiste ?

III- Phase de reconstitution en atelier et analyses

La dernière phase de notre étude consiste à effectuer des reconstitutions de fresques en collaboration avec une artiste fresquiste, Mme Delahousse [01]. Pour cela, il s'agit de travailler au plus proche de Marret tout en effectuant les choix techniques nous permettant de répondre à certaines interrogations survenues durant les analyses de la première partie.

III.1- Matériaux

Dans un premier temps, il est intéressant de pouvoir comprendre les gestes effectués par l'artiste lors de la réalisation de fresques.

Les fresques de type pompéien présentent un aspect de surface très lisse et même parfois brillant. Dans notre étude, ce rendu est observé sur les fresques romaines. Mais, ce type de travail n'est pas réalisable sur enduit de ciment d'après Georges Lecaron dans son *Essai sur des techniques de peinture : La fresque*. Les fresques de Marret, très granuleuses en surface, semble montrer une technique de fresque plus « simple » peut-être en raison des vitesses de prise du ciment plus rapides que celles de la chaux. [LEC, 1956]

L'art de la fresque et surtout les mécanismes permettant la tenue des pigments en surface de l'enduit dépendent de l'ensemble des matériaux utilisés et de leur agencement. Le tableau ci-dessous donne les constituants rassemblés pour les essais de fresques. (**Fig.28**)

Enduits	Charges	Liants	Pigments
Ciment gris CEM1 Lafarge Chaux aérienne en pâte	Sable (provenance inconnue) 0-2mm Gravier (provenance inconnue) 2-3cm Billes de céramiques 1-2cm	Eau Lait de chaux Eau de plâtre	Ocre rouge (rouge Ercolano) Solaplex orange PCI-01138 Rockwood Pigments

Figure 28 : Matériaux utilisés lors des reconstitutions

III.2- Préparation des supports

Henri Marret n'a pas seulement travaillé sur mur, il a préparé des panneaux de béton armé en ciment gris pour Fourqueux réalisé sur enduit de chaux. [PRE, 2007] Mais, la tenue de la chaux n'est pas efficace sur le béton. N'ayant pu étudier la limite enduit-support, Mme Delahousse nous a proposé différentes solutions de maintien : soit le support ciment est recouvert d'une chaux hydraulique (proche d'un Arricio) et ensuite la chaux aérienne est placée par-dessus, soit le lien entre le support ciment et la chaux aérienne se fait par l'intermédiaire d'un mélange chaux/ciment, enfin, il est possible que la chaux soit « collée » sur le support au moyen d'une colle (organique). On ne pourra pas vérifier cet élément car les panneaux n'ont pas pu être détachés du mur et les prélèvements effectués ne sont que très superficiels. Afin de se rapprocher au maximum des conditions de travail de Marret, nous avons choisi de préparer 6 panneaux carrés de 30 cm de côté et d'environ 4 cm d'épaisseur à base de ciment gris Lafarge CEM1 en proportion [1/5 : ciment – 3/5 : sable (0-2m) – 1/5 : gravier/billes de céramiques. (1-3cm)]. Environ 2 volumes d'eau ont été ajoutés afin d'humidifier le mélange.

Annexe 11 : *Illustrations de la préparation des supports de reconstitution et des essais réalisés*

III.3- Essais de fresques – observations

Essais sur ciment

On cherche essentiellement à expliquer la présence de gypse au niveau de la couche picturale. Pour cela, on utilise du plâtre que l'on va travailler sous différentes façons:

- dépôt d'une couche fine de plâtre en surface de l'enduit de ciment frais avant le dépôt à fresque des pigments dans une volonté de ralentir la prise de l'enduit.
- dépôt à fresque des pigments dilués dans un mélange eau-plâtre

Ces essais devront alors être comparés à un dépôt à fresque de pigments sur enduit de ciment frais.

De plus, concernant la présence de zones épidermées, l'utilisation de badigeon de plâtre en parallèle à un badigeon de chaux est réalisée.

***Annexe 12** : Fiche des différents essais réalisés sur enduit de ciment, préparation des mélanges, modes d'applications et remarques*

Essais sur chaux

Avec les essais sur chaux nous cherchons essentiellement à comprendre les variations de stratigraphies mises au jour grâce aux comparaisons avec les fresques romaines et les prélèvements sur les œuvres de Botticelli. De plus, il est intéressant de comprendre les modifications apportées par le polissage des enduits et des couches picturales propre à la technique romaine.

***Annexe 13** : Fiche des différents essais réalisés sur enduit de chaux, préparation des mélanges modes d'applications et remarques*

III.4- Analyses et résultats

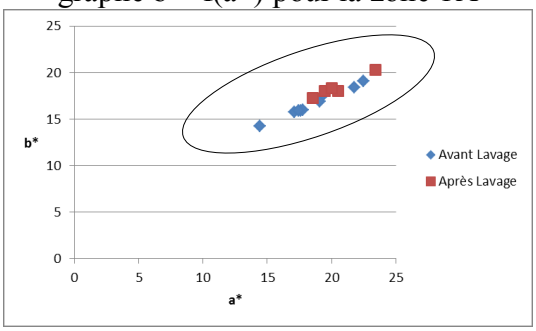
Chaque partie des panneaux de reconstitutions a été soumise à des mesures de colorimétrie avec le même dispositif que celui utilisé pour les œuvres de Marret.

Des prélèvements ont été effectués sur les panneaux réalisés lors des reconstitutions. Tous ont été enrobés puis observés en microscopie optique et MEB EDS. Enfin, une cartographie X de chacun des enrobages permet d'observer la répartition des éléments sur la stratigraphie.

Colorimétrie

Les mesures de colorimétrie ont été effectuées deux fois, avant et après lavage à l'eau claire de la surface. Ce procédé permet de vérifier l'accroche des pigments grâce aux variations de saturation des mesures. Par cela, le tableau suivant classe les essais sur ciment selon leur tenue au test du lavage à l'eau. (**Fig.29**)

Bonne tenue	Saturation moins importante suite au lavage à l'eau
1A, 1B, 1C1, 1C2, 2B, 2C, 4A1, 4B, 4C1	2A, 2B+, 4A2, 4C2
graphe b*=f(a*) pour la zone 1A	graphe b*=f(a*) pour la zone 2B+



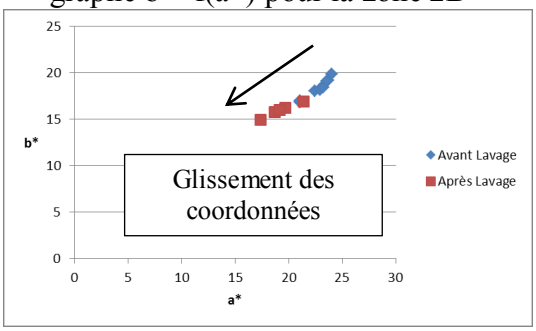


Figure 29 : Mesures de colorimétrie avant et après lavage à l'eau des panneaux

Grâce à ces résultats nous pouvons d'ores et déjà montrer que plusieurs phénomènes sont primordiaux à la tenue des pigments. Comme pour l'étude générale d'une fresque, on s'intéresse aux trois facteurs : support, pigment et liant. L'accroche sur un support lisse (4B) est difficile, un support microporeux favorise l'insertion mécanique des pigments. De plus, l'utilisation d'aucun liant mais une application sur un enduit très frais (4A1 par rapport à 4A2) favorise la tenue. Le test à l'eau de plâtre semble fonctionner (2B) (pour une couche de pigments appliquée) alors que la poudre de plâtre conduit à une perte de pigments (2A).

Par ailleurs, ces essais ont permis de vérifier l'exactitude des choix de reconstitutions et de matériaux en comparant avec les résultats de la fresque sur ciment de « Saint Hippolyte ». (**Fig.30**)

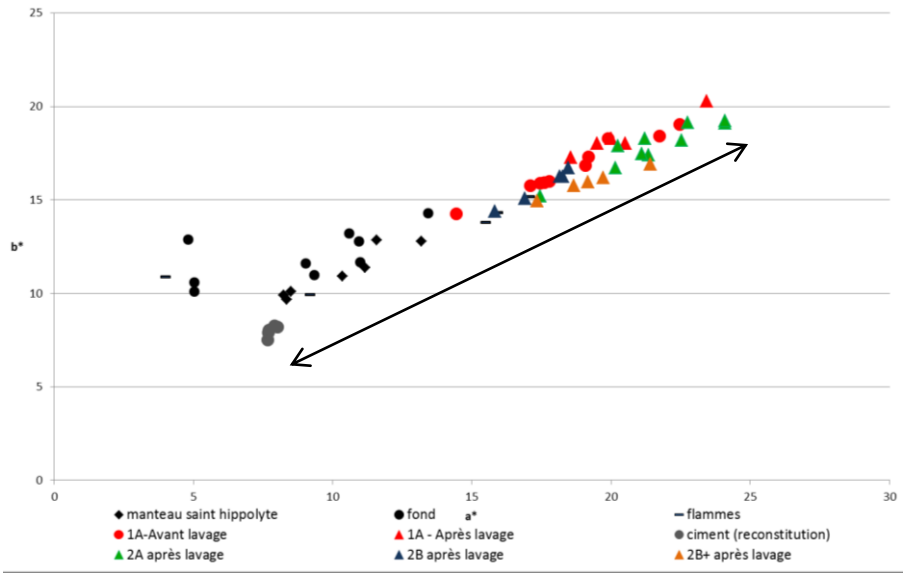


Figure 30 : données colorimétriques de Saint Hippolyte et de 1A, 2A, 2B et 2B+, b=f(a)

Les coordonnées colorimétriques des rouges de la fresque de Saint Hippolyte sont placés entre les valeurs du ciment de reconstitution et les essais à fresque de pigments rouges, avec ou sans

utilisation de plâtre. Les coordonnées de reconstitutions les plus proches de l'œuvre Marret sont celles correspondant à l'essai de fresque simple (pigment dans l'eau et application à fresque). Enfin, le rouge des flammes plus intense donc certainement plus chargé en pigments présente des coordonnées totalement similaires aux essais.

Analyse des stratigraphies

Dans un premier temps, nous étudions les différentes hypothèses soulevées lors des analyses des œuvres de Marret et essentiellement l'utilisation d'un liant à l'eau de plâtre dans la réalisation de « Saint Hippolyte ».

Pour cela, le graphique suivant permet de visualiser les épaisseurs moyennes de couches picturales de fresques sur ciment et de les comparer avec les valeurs de la fresque de Marret. (**Fig.31**)

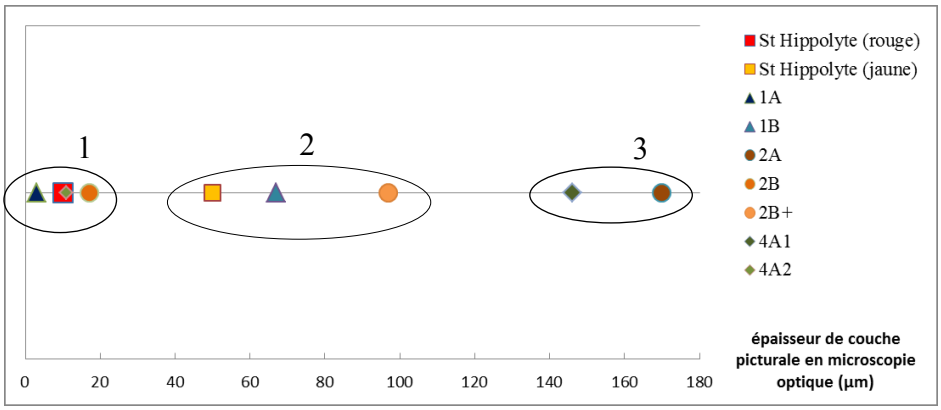


Figure 31 : Epaisseurs de couches picturales comparées (St Hippolyte - essais sur ciment)

L'observation générale des panneaux ainsi que la figure 31 permet de réaliser un premier classement des possibilités techniques de Marret. Les échantillons de la zone 1 sont ceux qui restent proches des coupes stratigraphiques rouges de Saint Hippolyte. On retrouve l'échantillon 1A obtenu par application à fresque de pigments rouges, l'échantillon 4A-2, dépôt à fresque d'une plus forte quantité de pigments que pour 1A mais avec un délai de trois heures et l'échantillon 2B réalisé en utilisant un liant à l'eau de plâtre. Le second groupe présente une épaisseur de couche picturale plus importante que le premier. On retrouve l'épaisseur du jaune pour Saint Hippolyte, l'échantillon 1B obtenu comme 1A mais lissé ensuite dans le frais, mécanisme qui a très certainement forcé mécaniquement l'insertion des pigments. Enfin l'échantillon 2B+ correspond à l'échantillon 2B amplifié en nombre de couches. Le dernier groupe mêle l'échantillon 2A obtenu par dépôt de poudre de plâtre avant application des pigments à fresque et l'échantillon 4A-1 où une quantité importante de pigments a été appliquée à fresque.

De ces observations, qui restent en accord avec les analyses des prélèvements sur l'œuvre de Saint Hippolyte, on peut déjà supposer que Marret a utilisé une quantité limitée de pigments et qu'il a très certainement travaillé avec un enduit en cours de prise et éventuellement avec un liant à l'eau de plâtre. Il est important de signaler que certaines coupes de Saint Hippolyte ont présenté des épaisseurs importantes (150 µm). On peut alors envisager qu'étant donné la surface de travail sur la fresque de Saint Hippolyte, certaines zones ont pu être exécutées sur un enduit moins pris que d'autres et les flammes du décor, beaucoup plus intenses en couleurs ont sans doute reçu plusieurs couches donc plus de pigments.

***Annexe 14** : Images MEB des échantillons de reconstitutions rassemblés selon les groupes d'épaisseur de couche picturale*

Marret semble avoir utilisé volontairement du plâtre dans la réalisation de la fresque de « Saint Hippolyte », en effet, les reconstitutions à fresque de façon classique (pigments et eau sur enduit frais) montrent que la fresque sur ciment est réalisable et que les pigments tiennent en surface des enduits sans obligatoirement formation d'une couche de gypse. Mais, contrairement aux reconstitutions, les coupes stratigraphiques provenant de l'œuvre de Marret apparaissent beaucoup plus compactes que les reconstitutions. Ceci peut provenir de l'utilisation d'une quantité d'eau différente, l'eau laissant une forte porosité au sein de la couche. Ce phénomène peut être également lié à une application appuyée de Marret ou un lissage de l'enduit refermant mécaniquement la porosité.

Etude de l'effet du polissage sur un enduit de chaux

En comparant les échantillons de fresques prélevés sur les œuvres de Marret avec les coupes stratigraphiques de Botticelli présentes au laboratoire ainsi que les coupes romaines du Ier siècle ap. JC, nous avons pu mettre en évidence l'importance de la technique et son influence sur la stratigraphie. Le lissage des enduits ne semble pas avoir été employé par Marret mais, étant donné les modifications qu'il engendre au sein de la stratigraphie, certains essais ont pu être comparés afin de mieux comprendre l'impact sur la microstructure des fresques et la répartition des pigments.

Un *stuc*, mélange de chaux en pâte et de poudre de marbre teinté par des pigments rouges Ercolano a été préparé lors des reconstitutions. L'objectif était d'obtenir une surface lisse à l'aspect brillant. Pour cela, S.Delahousse a travaillé la surface avec une spatule lorsque la chaux commençait à se carbonater. La teinte du stuc a permis de mettre en évidence la formation d'une couche de calcite en surface. (**Fig.32**)

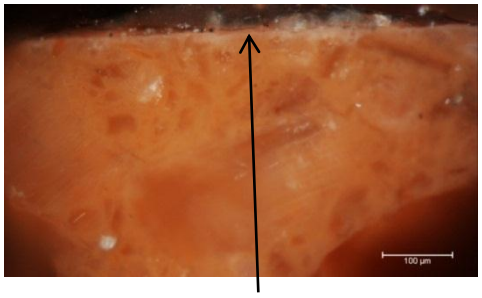


Figure 32 : Coupe stratigraphique du stuc de reconstitution

Couche de calcite en surface d'épaisseur environ 5 µm

Par ailleurs, on peut comparer l'état de surface de deux échantillons d'un mélange 1/1 de chaux en pâte et poudre de marbre, l'un obtenu par lissage et l'autre simplement taloché. (**Fig.33**)

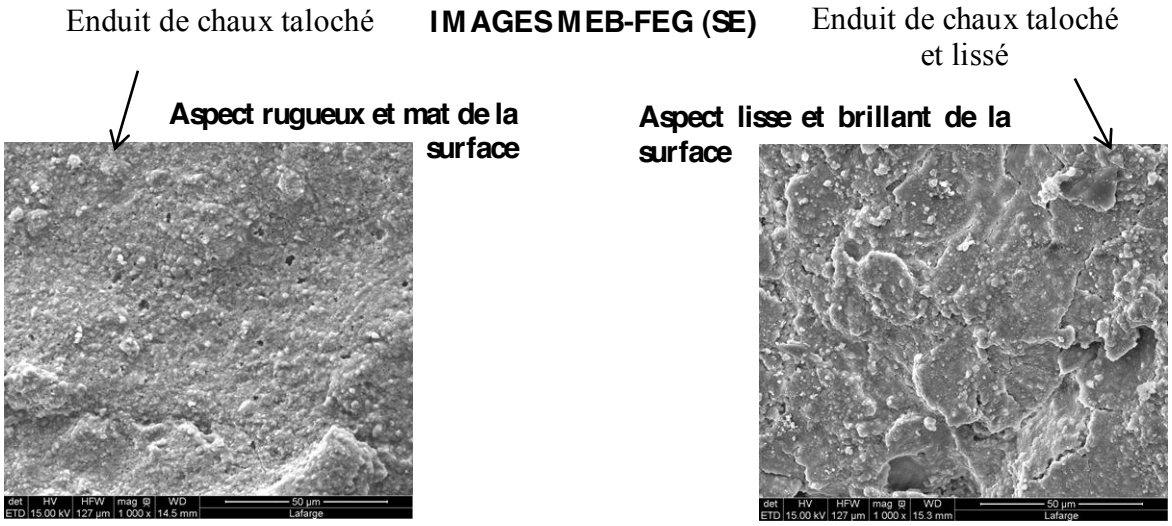


Figure 33 : comparaison : aspect de surface obtenu avec et sans lissage de l'enduit de chaux

Nous pouvons penser que le travail mécanique de lissage provoque une remontée d'eau en surface favorisant la formation de calcite directement au contact de l'air. Mais, l'aspect visuel de la surface est modifié. Au cours du mécanisme, la porosité se referme et la surface apparait de plus en plus brillante. C'est d'ailleurs sur ce principe que sont fabriqués les *stucs* et il est possible d'obtenir une presque imperméabilité de surface.

La comparaison des surfaces des enduits de chaux observées au MEB-FEG en électrons secondaires permet de mettre en évidence une modification de structure de surface.

L'échantillon prélevé sur l'enduit de chaux taloché présente une porosité ouverte plus marquée et la cristallisation s'est réalisée de façon « mousseuse ». Celui qui a été prélevé sur l'enduit *stuqué* montre la présence d'une cristallisation sous forme de plaques refermant ainsi la porosité. La question qui se pose est de savoir si l'action mécanique provoque un écrasement de la structure « mousseuse » permettant ainsi d'obtenir une surface plane ou si le

polissage permet de modifier la microstructure cristalline de la calcite en formant des cristaux de taille plus importante.

Ce procédé soulève ici d'autres problématiques toujours liées à la technique de fresque et au travail de la chaux. Avec une maitrise parfaite des temps de carbonatation, le terme du travail *a fresco* de l'artiste prend ici tout son sens apportant un rendu esthétique remarquable.

Conclusion

La fresque sur ciment a vu le jour dès les premières années d'industrialisation de cet enduit hydraulique aux propriétés de dureté et de résistance remarquables. Traditionnellement sur chaux, la technique de peinture à fresque a été étudiée à de nombreuses reprises et l'accroche durable des pigments a été attribuée au phénomène de carbonatation. Mais, peu de renseignements nous sont donnés sur le mécanisme exact de formation des fresques et aucune étude scientifique n'avait à ce jour été menée sur les fresques du début du XXème siècle réalisées sur enduit de ciment. L'exemple de la fresque sur ciment des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent » permet dans un premier temps de vérifier et de comprendre l'accroche à fresque des pigments mais également de proposer une analyse de l'œuvre de Marret grâce à l'étude conjointe du chemin de croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux.

La fresque sur enduit de chaux est vraisemblablement maitrisée par la carbonatation mais, la nature des pigments, la granulométrie, le moment d'application et la nature de l'enduit notamment, influencent l'accroche des pigments sur la première centaine de micromètres.

La fresque sur ciment est régie par le mécanisme d'hydratation. Celui-ci fige la structure et emprisonne les grains de pigments. Mais, la granulométrie des pigments de la fresque de Marret de « Saint Hippolyte » est très faible (<1 µm), l'utilisation de pigments de taille plus importante permettrait-elle d'obtenir une solidité similaire ? De plus, la carbonatation de la fresque sur chaux peut être amplifiée par lissage de l'enduit pour ainsi former une couche de calcite au-dessus de la couche de pigments. La prise hydraulique du ciment empêche ce phénomène. Paul Baudouin n'a donc pas tort lorsqu'il affirme que la technique du lissage ne peut pas être appliquée sur un enduit de ciment. Pourtant, l'exemple de « Saint Hippolyte » nous prouve que les pigments s'insèrent bien à fresque à la surface des enduits. La couche picturale est en moyenne plus fine que celles des fresques sur enduit de chaux mais les pigments sont mêlés à l'enduit. L'étude des œuvres de Marret et les essais de reconstitutions montrent des différences de technique selon l'enduit utilisé. L'enduit de chaux est taloché, lissé puis lavé à l'éponge humide alors que l'enduit de ciment semble aplani à la taloche en bois. Ceci laisse une forte porosité ouverte en surface du ciment aidant l'insertion mécanique des pigments. Le cas de Marret est cependant particulier. En effet, l'hypothèse que l'artiste ait utilisé de l'eau de plâtre comme liant, laissant une couche picturale formée de gypse et de grains très fins d'ocre rouge (hématite), est envisageable. Pourtant, les essais de fresques avec Solène Delahousse [01] ont permis de mettre en évidence que l'application « classique » des

pigments sur enduit frais permet d'obtenir une surface solide et une stratigraphie caractéristique de la technique.

Enfin, l'étude comparative menée sur les fresques sur chaux de Marret, les échantillons de Botticelli du C2RMF ainsi que les fresques romaines (Ier s.) met en évidence l'importance des choix techniques sur l'accroche des pigments. Par cela, les mécanismes de lissage et polissage de l'enduit avant et après le dépôt des pigments apportent un renforcement à la structure. Mais, que se passe-il réellement au niveau de la microstructure proche de la surface ? Il serait alors intéressant de pouvoir effectuer des analyses de croissance des cristaux de calcite en milieu confiné afin de comprendre l'évolution de la microstructure au cours du travail mécanique de l'artiste et l'influence de la remontée d'eau.

« A l'extérieur, dans nos climats, le mortier fait de chaux hydraulique et même de ciment, donne une garantie plus grande de solidité par sa prise plus rapide : il se prête bien à la peinture à fresque »
Henri Marret, artiste-peintre

Table des illustrations

Figure 1 : Structure des enduits pour la réalisation d'une fresque 8
Figure 2 : Fresque de Saint Hippolyte, lignes de démarcation..... 13
Figure 3 : Station 4 du chemin de croix de Fourqueux..... 13
Figure 4 : Marque du poncif sur le chemin de croix de Fourqueux..... 14
Figure 5 : Zone épidermée sur la fresque de Saint Hippolyte..... 14
Figure 6 : Détail "Un jeune homme présenté par Vénus aux sept arts libéraux" Botticelli 14
Figure 7 : Espace colorimétrique CIE LAB 16
Figure 8 : Clarté en fonction de la chroma: comparaison des œuvres d'Henri Marret 16
Figure 9 : Répartition des couleurs pour la fresque de Saint Hippolyte b*=f(a*) 17
Figure 10 : Répartition des couleurs pour le chemin de croix de Fourqueux b*=f(a*) 17
Figure 11 : Echafaudage devant la fresque de Saint Hippolyte 18
Figure 12 : Méthodologie d'étude des échantillons..... 19
Figure 13 : Coupe 17152 - MO (gauche) MEB/BSE (droite) 20
Figure 14 : Eléments présents sur les stratigraphies des échantillons de Henri Marret..... 22
Figure 15 : coupe 17187 et 17190, Fourqueux, MO (dessus), MEB-BSE (dessous) 22
Figure 16 : Coupe 17146 MEB BSE présence du soufre localisé en surface 23
Figure 17 : Images MEB/FEG en BSE microstructure de la couche picturale (Coupe 17152)23
Figure 18 : Diffractogramme en µDRX, ech1 Saint Hippolyte 24
Figure 19 : Image FEG-BSE matrice cimentaire en coupe 25
Figure 20 : Ordre de grandeur des épaisseurs de couches picturales..... 25
Figure 21 : Surface du prélèvement 2 - Saint Hippolyte – FEG-BSE 26
Figure 22 : La palette de Marret..... 26
Figure 23 : Répartition du bleu en fonction du type de décor 27
Figure 24 : surface de l'échantillon 2, Saint Hippolyte, FEG-BSE..... 29
Figure 25 : Comparaison des couches picturales sur chaux de Botticelli (g) et de Marret (d) 31
Figure 26 : Surface d'une fresque romaine, image FEG-BSE..... 32
Figure 27 : Coupe stratigraphique de fresque romaine, FEG-BSE..... 32
Figure 28 : Matériaux utilisés lors des reconstitutions 34
Figure 29 : Mesures de colorimétrie avant et après lavage à l'eau des panneaux 36
Figure 30 : données colorimétriques de Saint Hippolyte et de 1A, 2A, 2B et 2B+, b=f(a) 36
Figure 31 : Epaisseurs de couches picturales comparées (St Hippolyte - essais sur ciment)... 37
Figure 32 : Coupe stratigraphique du stuc de reconstitution..... 39
Figure 33 : comparaison : aspect de surface obtenu avec et sans lissage de l'enduit de chaux 39

Bibliographie

[BER] BERTRAND Ariel, *Rapport de restauration de la peinture « Martyr de Saint Laurent et de Saint Hippolyte » Eglise Saint Hippolyte, avenue de Choisy Paris*

[CEN, 2009] CENNINI Cennino, *Il libro del Arte, Traité des Arts*, traduit par Victor Mottez, traduction de 1911, Ed. L'œil d'Or, (2009)

[CHA, 2001] CHAUVEL Annick, *Petit dictionnaire des couleurs et des matières colorantes*, Ed. Erec, (2001), 164-165

[CLA, 2001] CLARK Robin J.H. *Pigment identification by spectroscopic means : an arts/science interface*, 2001, Robin J.H. Clark / C. R., Chimie, 5, (2002), 7-20

[COU, 1997] COUPRY Claude, Les Matériaux : supports, enduits, pigments, liants, (1997) *La Matière Picturale : Fresque et peinture murale*, Ed. Centro Universitario europeo per i beni culturali, (2001)

[DEL, 1972] DELBOURGO Suzy, *La technique de la fresque de Cennino Cennini à Botticelli Etude Physico-chimique*, Annales, Laboratoire de Recherche des Musées de France, (1972)

[DEL, 1984] DELAMARE François, Analyses des couches picturales, *Les Dossiers « Histoire et Archéologie »*, n°89, (Décembre 1984), p90

[DEL, 1984(2)] DELAMARE François, La chimie des fresques romaines, *La recherche*, 15/158, (1984), p1158

[DEL, 2009] DELAHOUSSE Solène, *La fresque un décor à la chaux*, Ed. Massin, (2009)

[ELI, 2006] ELIAS Mady, LAFAIT Jacques, La couleur, lumière vision et matériaux, *Métrique de la Couleur*, Chap. 14, Ed. Daniel Dupont, Daniel Steen, Jean-Francis Bloch, (2006)

[GUE, 2009] GUEIT Eléonore, *Mémoire Bibliographique, Techniques de Peintures murales sur substrats calcaires*, (2009)

[HAL, 1976] HALL Christopher, *On the History of Portland Cement after 150 years*, Journal of Chemical Education, 53/4, (1976), 222-223

[LEC, 1956] LECARON Georges, *Essai sur des techniques de peinture : La fresque*, L'information Culturelle Artistique, n°5, (nov-dec 1956)

[MAR, 1937] MARRET Henri, *Peinture à fresque sur chaux ou ciment*, Bulletin technique de la Société Anonyme des Chaux et Ciments de Lafarge et du Teil, (avril 1937)

[MAG, 1923] MAGNE Marcel, résumé de sa communication à la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, *LA NATURE* Supplément, N°2561, (5 Mai 1923), p137

[PIQ, 1995] PIQUE F. et al., *Original technique of the mural america tropical by David Alfaro Siqueiros*, Materials research Society Symposium Proceedings Vol 352, (1995)

[PRE, 2007] PREVOST Corinne, *Rapport d'intervention, chemin de croix peint par Henri Marret 1922, Fourqueux Eglise Sainte Croix,* (Nov. 2007)

[RAF, 2008] RAFAI Noureddine, Les composants de la matrice cimentaire (rappels et interactions), *Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux*, N°890, (Avril Mai 2008)

[STE, 1997] STEFANAGGI Marcel, *Les techniques de la peinture murale*, article en ligne sur le site internet du Laboratoire de Recherches sur les Monuments Historiques : [02]

[WEL, 1985] WELTE Kurt, 2. Freskotechniken, *Werkstoffe und Techniken der Wandmalerei*, Otto Maier Verlag, Ravensburg, (1985) p480

Documentations internet :

[01] www.solenedelahousse.com

[02] www.lrmh.fr

[03] www.lerm.fr

[04] www.henrimarret-peintre.fr

Annexes

Sommaire des annexes

Annexe 1 : Ensemble des panneaux du chemin de Croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux.

Annexe 2 : Types d'altérations observées sur le chemin de croix et mode d'intervention de la restauratrice.

Annexe 3 : Carte des relevés colorimétriques effectués sur la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent » d'Henri Marret

Annexe 4 : Carte des relevés colorimétriques effectués sur l'ensemble des panneaux du chemin de croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux

Annexes 5 : Répartition des couleurs en fonction de leur utilisation pour la fresque de saint Hippolyte

Annexes 6 : Répartition des couleurs en fonction de leur utilisation pour la fresque de Fourqueux

Annexe 7 : Carte des prélèvements sur la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent ».

Annexe 8 : Carte des prélèvements effectués sur le Chemin de Croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux

Annexe 9 : Fonctionnement du MEB, RAMAN ainsi que de la µDRX.

Annexe 10 : Tableau comparatif des différents types de fresques.

Annexe 11 : Illustrations de la préparation des supports de reconstitution et des essais réalisés

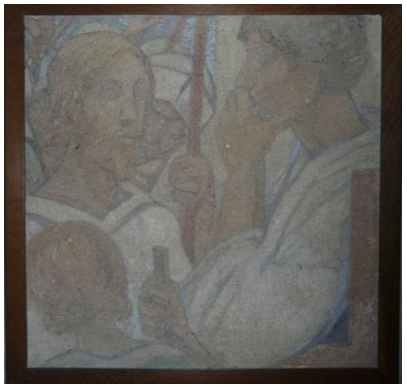
Annexe 12 : Essais réalisés sur enduit de ciment, préparation des mélanges, modes d'applications et remarques

Annexe 13 : Essais réalisés sur enduit de chaux, préparation des mélanges, modes d'applications et remarques

Annexe 14 : Images MEB des échantillons de reconstitutions rassemblés selon les groupes d'épaisseur de couche picturale

Annexe 1 : Ensemble des panneaux du chemin de Croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux

Station 1



Station 2

Station 3

Station 4

Station 5

Station 6

Station 7

Station 8

Station 9

Station 10

Station 11

Station 12

Station 13

Station 14

DIMMENSIONS :
Panneaux carrés :
54,5cm x 54,5cm
Panneaux rectangulaires :
55,5cm x 187cm

Annexe 2 : Types d'altérations observées sur le chemin de croix et mode d'intervention de la restauratrice.

Le tableau suivant expose les types d'altérations observés sur les stations :

Types d'altération	Panneaux
enduits	
Pertes profondes d'enduit (bords)	2, 10, 11
Reprises d'enduit inadaptées au cours d'anciennes restaurations	2, 4, 7, 11
Fissurations	10
Pertes superficielles d'enduits	6, 10, 12
Couche picturale	
Pertes d'adhésion ponctuelles	1, 2, 14, 11, 4
Perte de cohésion	2
Lacunes	Tous
surface	
Empoussièrement	Tous
Dépôts et projections	Tous
Interventions antérieures	
Couche de résine acrylique nettoyée	7, 8

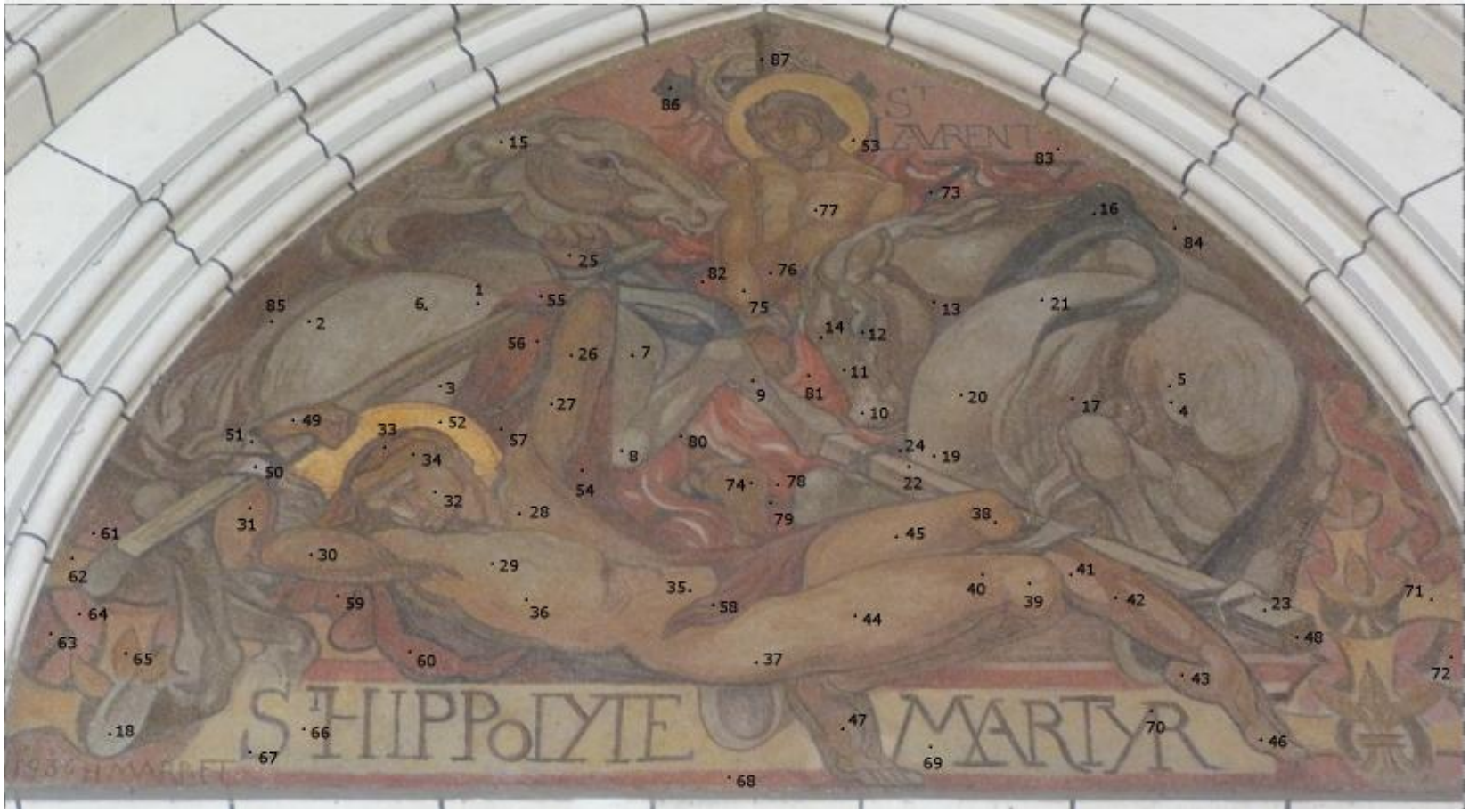
Première étape de nettoyage consistant à dépoussiérer chacun des panneaux à la gomme douce puis application une solution de tri-ammonium citrate 1% dans de l'eau.

Le tableau suivant expose les traitements appliqués sur les stations :

Type de traitements	panneaux
Consolidation par imprégnation de Paraloïd B72 à 2,5% dans du xylène	1 couche : 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10 2 couches : 1, 2, 4, 11, 12
Application d'un agent passivant sur les parties métalliques visibles sur certaines stations.	/
Colmatage des lacunes profondes d'enduits	/
Retouche des lacunes (pigments + résine acrylique en solution → Paraloïd B72 à 7% dans mélange éthanol/diacétone alcool)	/

[PRE, 2007]

Annexe 3 : Carte des relevés colorimétriques effectués sur la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent » d'Henri Marret.



Dimensions : 216cmx160cm

Annexe 4 : ***Carte des relevés colorimétriques effectués sur l'ensemble des panneaux du chemin de croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux***

Station 1

Station 2

Station 3 :

Station 4 :

Station 5 :

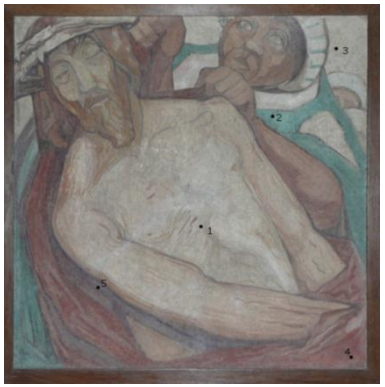
Station 6 :

Station 7 :

Station 8 :

Station 9 :

Station 10 :



Station 11

Station 12 :

Station 13 :

Station 14 :

DIMMENSIONS :
Panneaux carrés :
54,5cm x 54,5cm
Panneaux rectangulaires :
55,5cm x 187cm

Annexe 5 : Répartition des couleurs en fonction de leur utilisation pour la fresque de saint Hippolyte

Tympan de l'église saint Hippolyte	
couleur	**Types de décor**
Rouge	Tissu (manteau de saint Hippolyte), flammes, fond (général + bannière)
Marron	Cheveux, chairs, contours (chevaux), bois (croix), lettres de la bannière
Jaune	Auréoles, décor sur le fond
Gris	Chevaux
Noir	Sangles, contours des formes

Les couleurs dominantes de la fresque de saint Hippolyte d'Henri Marret sont le rouge, le marron et le jaune. Au-delà de l'utilisation chimique des pigments, la représentation de Saint Hippolyte en martyr ainsi que de saint Laurent dégage la souffrance et la chaleur des flammes. Saint Hippolyte occupe une place prédominante au niveau de la fresque. En effet, il se situe dans la partie basse de la fresque et est donc visible directement pas les personnes entrant dans l'église. Les deux chevaux, grisés sont de part et d'autre de Saint Hippolyte. Les têtes des chevaux entourent alors Saint Laurent qui est placé attaché sur une grille au milieu d'un brasier.

L'attention est donc attirée par les couleurs, Saint Hippolyte et saint Laurent portent tous deux une auréole jaune très brillante.

On note que les contours de forme sont effectués en noir. (Contour des chevaux, grilles de Saint Laurent…)

Suite à cette première observation, nous pouvons envisager que peu de pigments différents ont été utilisés pour cette fresque mais que des quantités variables ainsi que l'utilisation réfléchie de la couleur du support ont permis d'obtenir un rendu remarquable.

Annexe 6 : Répartition des couleurs en fonction de leur utilisation pour la fresque de Fourqueux

Chemin de croix Fourqueux		
couleurs	**stations**	**Types de décor**
Rouge	2 à 14	Vêtement Jésus, sang de Jésus, 4 tuniques d'autres personnages, mur, fumée d'une lampe
Marron	1 à 14	Cheveux, chairs, bois (bâtons + croix), mur, cordes
Jaune	7 à 9, 11 et 14	Vêtements et lampe
Vert	1 à 13	Vêtements (entre autres : Simon de Cyrène, Sainte Véronique), feuillages, fond
Bleu	1 à 4, 6 à 9 et 11 à 14	Contours des formes, ciel, vêtements (entre autres : Marie, femmes) fond
Blanc	1 à 14	Vêtements, couronne d'épines, fond (mur), drap
Gris	1 et 4	Casques des soldats romains
rose	13	Tunique de Marie

Le chemin de croix de Fourqueux est réalisé sous la forme de différents panneaux de fresques sur chaux. Les couleurs utilisées sont plus variées que celles de la fresque de Saint Hippolyte. En effet, on note que les contours de formes sont en bleu. De plus l'observation de la surface permet de remarquer la présence de grains bleus dispersés sur l'ensemble des fresques visibles essentiellement dans les zones blanches. Le rouge est également largement utilisé mais il est réservé en grande partie à Jésus. (Vêtement, sang)

Par ailleurs, il faut également tenir compte du support de la fresque. En effet, il s'agit d'une fresque sur chaux blanche ce qui éclaircie l'œuvre.

On note donc que le chemin de croix de Fourqueux est plus riche en types de pigments que la fresque de saint Hippolyte.

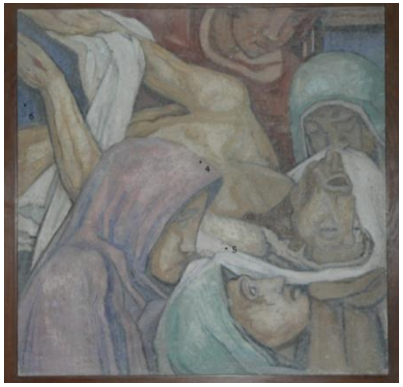
Annexe 7 : Carte des prélèvements sur la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent ».

Dimensions : 216cmx160cm

Annexe 8 : ***Carte des prélèvements effectués sur le Chemin de Croix de l'église Sainte Croix de Fourqueux***

Station 14 :

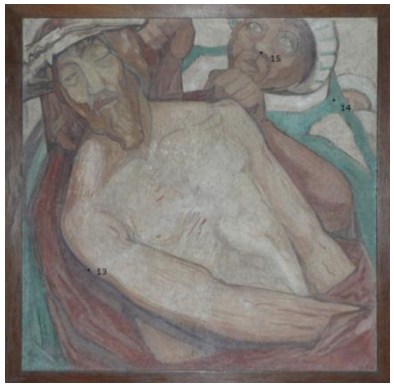
Station 13 :



Station 12 :

Station 11 :

Station 10 :



Station 9 :

Station 8 :

Station 7 :

Station 6 :

Station 5 :

Station 4 :

Station 3 :

Station 2 :

Station 1 :

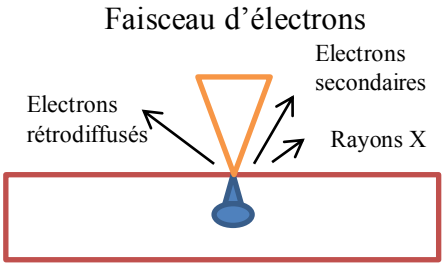
DIMMENSIONS :
Panneaux carrés :
54,5cm x 54,5cm
Panneaux rectangulaires :
55,5cm x 187cm

Annexe 9 : Fonctionnement du MEB, RAMAN ainsi que de la µDRX.

Le microscope Electronique à balayage

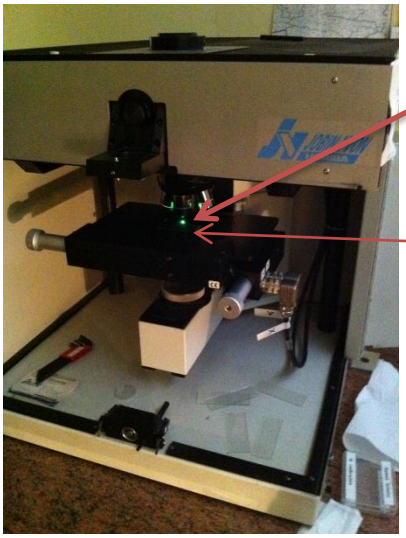
Canon à électrons

Entrée des échantillons dans une chambre sous vide



RAMAN

Identification des fréquences de vibration des liaisons moléculaires par diffusion inélastique d'une excitation lumineuse laser.
Nous avons une information sur les liaisons chimiques d'un composé et son éventuelle orientation cristalline. (Détection de l'ordre à courte, moyenne et grande distance)



Laser de longueur d'onde connue

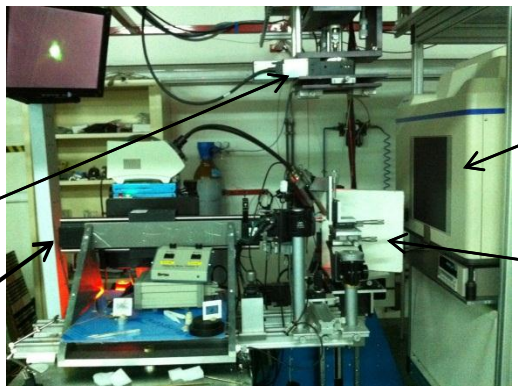
Echantillon placé sous le laser

La micro diffraction des rayons X (µDRX)

Ecran de contrôle de l'échantillon

Emission de lasers de positionnement des échantillons

Tube à rayons X et système de fentes collimatrices



Acquisition par *Imaging Plate* (radio luminescence)

Echantillon

Système mis au point par le laboratoire. Temps d'acquisition réduit grâce à l'utilisation de *l'Imaging plate* (2D).

Annexe 10 : Tableau comparatif des différents types de fresques

Origine des échantillons	**Romaines - Ile Ste Marguerite**	**Botticelli " Venus et les trois grâces offrant des présents à une jeune fille" RF321 " Un jeune homme présenté par Venus aux sept arts libéraux" RF 322**	**St Hippolyte Marret**	**Fourqueux Chemin de Croix Marret**
date de l'œuvre	Ier siècle ap JC	fin XVème, début XVIème	1936	1922
Observation d'ensemble à l'œil nu				
Support	chaux	chaux	ciment	chaux
Aspect de surface	lissé, mat, très légèrement brillant pour certains : technique du polissage ?	mat, lisse : technique du lissage de l'enduit ?	très granuleux, grains de sable (charge) en surface, mat	granuleux, certains grains de la charge ressortent en surface. Certaines zones, (visages, mains) volontairement lissées par application d'un enduit supplémentaire? ou par simple lissage de la chaux initiale.
Couleurs dominantes des échantillons	rouge, jaune, vert, noir, blanc, mauve	rouge, jaune, noir, blanc, bleu, vert	rouge, jaune, marron, gris, noir	bleu, vert, rouge, jaune, blanc, marron, noir, rose
Microscope Optique - lumière naturelle réflexion				
Support	très blanc, peu/pas de charges visibles. Si présentes: blanches	très blanc-crémeux, très peu de grains (charge-blanc/jaune) mais lorsque ceux-ci sont visibles, ils sont de taille importante. Les grains ne modifient pas la planéité de surface.	gris comportant de nombreuses charges (blanches/jaunes). Support inhomogène, présence de nombreux grains de pigments (rouges/jaunes) ainsi que des grains noirs brillants. Les tailles sont très variées ainsi que les concentrations d'un échantillon sur l'autre.	très blanc et homogène, présence de charges de tailles importantes.

couche picturale	couche très homogène, les grains de pigments semblent de granulométrie fine (couleurs : rouge et jaune), gros grains de pigments (bleus, verts). La couche semble épaisse en comparaison avec les autres types de fresques.	2 types de coupes: certaines ne semblent avoir qu'une seule couche picturale, d'autres montrent une superposition d'un ensemble de couleurs.	très hétérogènes, certaines sont fines d'autres sont très épaisses. Présence de grains dans les couches picturales. Sur chacune des coupes effectuées, on ne note qu'une seule couche picturale. Des grains d'autres couleurs sont présents dans la couche. (jaune/rouge/noirs)	couches picturales présentant des grains de pigments inhomogènes (tailles), les couches présentent des mélanges de grains de couleurs. Superposition de couches picturales : utilisation d'un liant lait de chaux?
taille couche picturale (mesure sur l'ensemble des coupes effectuées - 1 mesure par coupe)	de 15µm à 160µm	de 14µm à 113µm	de 2µm à 46µm	de 3µm à 67µm
limite couche picturale/support	limite très marquée, linéarité	limite très marquée, linéarité (les échantillons ne présentant qu'une couche présentent une interface plus irrégulière)	Limite parfois très irrégulière, la couche picturale présente des grains très visibles (pas d'homogénéité de la couche)	limite linéaire mais les grains de pigments sont très visibles dans la couche. On observe comme un mélange évident entre l'enduit et les pigments.
type de charge	/	sable	grains de sable (quartz), cendres, charbons	grains de sable (quartz)

Annexe 11 : Illustrations de la préparation des supports de reconstitution et des essais réalisés

1

2

Préparation des supports : mises en forme des cadres en bois et préparation du mélange sable-ciment-graviers.

3

Le mélange est placé dans les cadres puis taloché au bois

Enduit appliqué sur le support et taloché

4

Utilisation de la taloche mousse pour aplanir et laisser affleurer les grains en surface

5

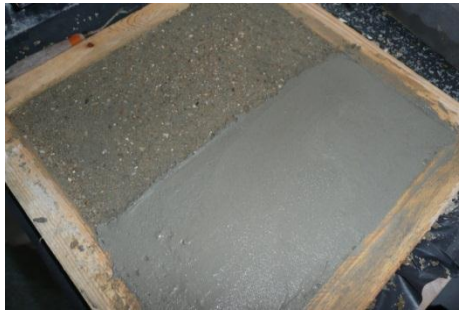
6

7

Panneaux 1 et 2 après applications des pigments

Préparation d'un enduit ciment plus fin et application sur la première couche d'enduit de ciment grossière

8



9

10

Préparation du *stuc* (poudre de marbre, chaux en pâte, pigments) appliqué sur support béton

11

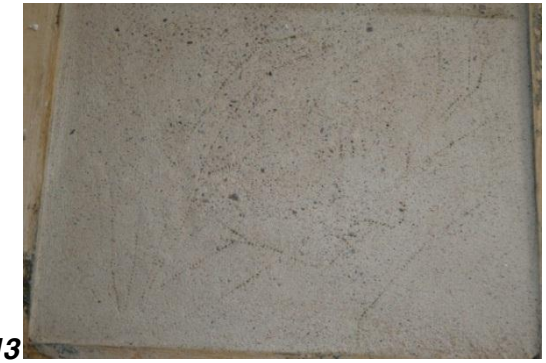
Application de pigments et d'un badigeon sur le *stuc* frais

Reconstitution d'un visage du chemin de croix de Fourqueux de Henri Marret

Application du poncif sur l'enduit de chaux frais, taloché et lavé à l'éponge

12

14

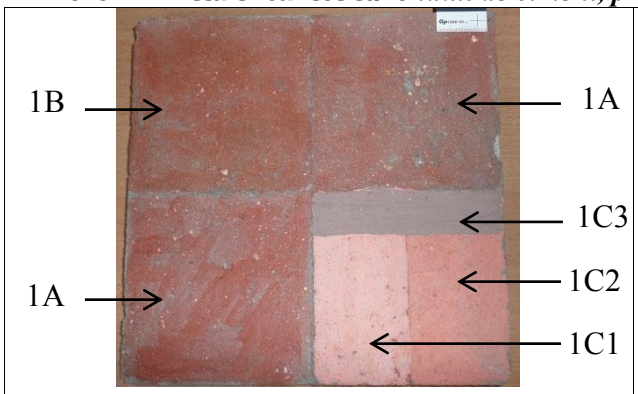
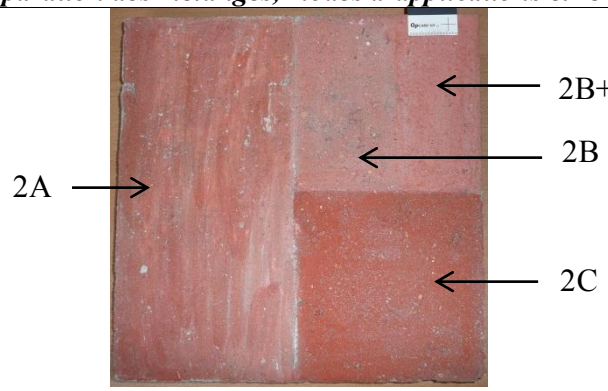
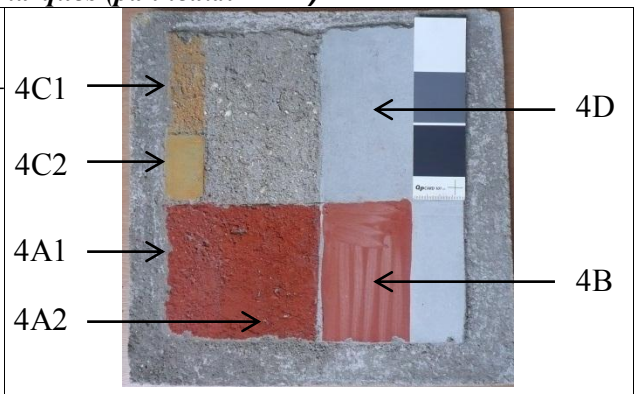


13

Les pigments sont ensuite appliqués au pinceau sur l'enduit frais

15

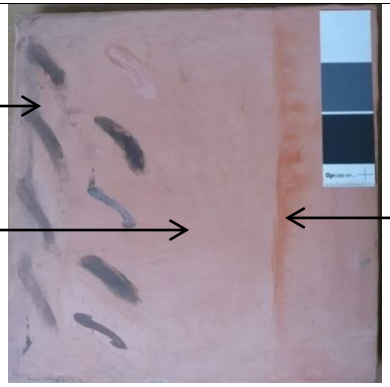
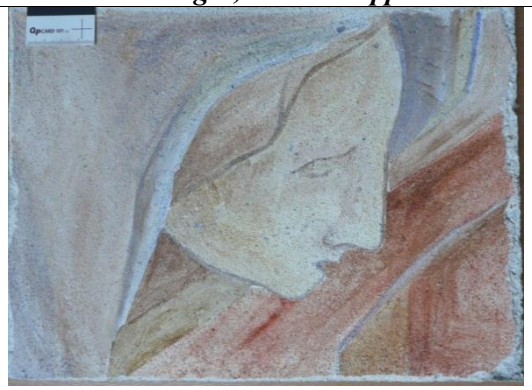
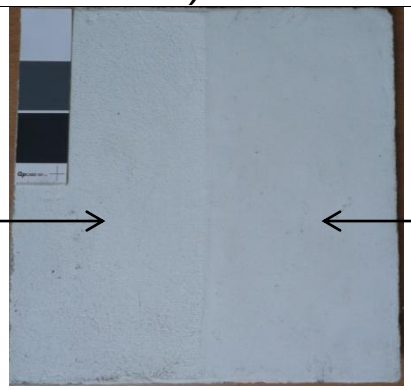
***Annexe 12 : Essais réalisés sur** enduit de ciment, préparation des mélanges, modes d'applications et remarques (panneaux 1-2-4)*

		
[1/5 ciment – 4/5 sable 0-2] taloché au bois	[1/5 ciment – 4/5 sable 0-2] taloché au bois	[1/5 ciment – 4/5 sable 0-2] lissé, lavé à l'éponge
1A : 1/4d'heure après la pause de l'enduit de ciment, pigment 1 à fresque. **1B :** pigment 1 à fresque, lissé dans le frais **1C1 :** pigment 1 à fresque, puis badigeon Pigment 2 à fresque **1C2 :** pigment 1 à fresque, puis badigeon Pigment 3 à fresque **1C3 :** dépôt à sec d'un badigeon pigment 8	**2A :** poudre de plâtre puis pigment 1 à fresque **2B :** pigment 4 à fresque **2B+ :** pigment 4 à fresque **2C :** pigment 5 à fresque	**4A-1 :** brut, Pigment 6 **4A-2 :** brut, Pigment 6 3h après l'application de l'enduit **4B :** enduit fin, Pigment 6 **4C-1 :** brut, Pigment 7 **4C-2 :** enduit fin, Pigment 7 **4D :** enduit fin lissé fin : [1/3 ciment – 2/3 poudre de marbre 0-0.6]
1A : aspect similaire à la fresque de St Hippolyte, coups de pinceau visibles, gris du ciment apparent **1B :** similaires à la fresque de St Hippolyte **1C1-1C2 :** trop clairs vis-à-vis de Marret **1C3 :** Ton plus proche de Marret	**2A :** plâtre visible, ce qui n'est pas le cas chez Marret **2B-2B+:** Couche claire mais pouvant correspondre à Saint Hippolyte **2C :** Aspect trop compacte de la couche picturale par rapport à St Hippolyte	**4A-1 :** rouge intense/flammes de St Hippolyte **4B :** coulures, peu d'accroche **4C-1 :** agglomérat de pigments, difficultés de mélange à l'eau **4C-2 :** bonne accroche **4D :** craquelures apparentes lors du lissage

Pigment 1 : 1Tsp pigment – 6cl eau – Rouge Ercolano ***Pigment 2*** : Pigment 1 – 5 Tsp chaux ***Pigment 3 :*** Pigment 1 – 5 Tsp plâtre ***Pigment 4*** : Pigment 1 – ½ Tsp plâtre ***Pigment 5 :*** Pigment 1 – 1Tsp chaux ***Pigment 6 :*** 3Tsp pigment Ercolano – 6cl d'eau ***Pigment 7 :*** ¼ Tsp pigment orange – 6cl d'eau ***Pigment 8 :*** 6cl de chaux aérienne – 6cl Pigment 1 – ¼ Tsp d'oxyde noir

Pigments appliqués au pinceau

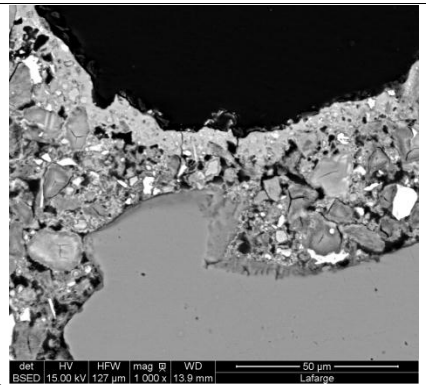
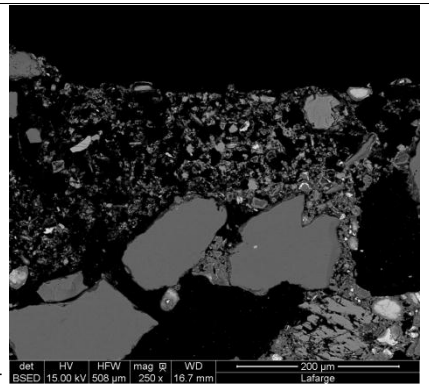
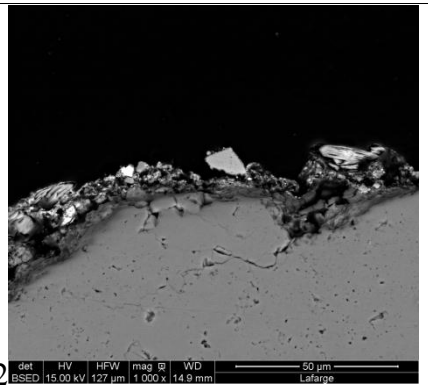
Annexe 13 : Essais réalisés sur enduit de chaux, préparation des mélanges, modes d'applications et remarques (panneaux 3-5-6)

		
[24cl chaux en pâte 0-0.6 – 3Tsp pigment rouge poudre] lissé	Enduit [1/3 chaux en pâte – 2/3 sable 0-2] lissé à la taloche mousse puis lavé à l'éponge	enduit de chaux et poudre de marbre [1/1]
3A : stuqué (technique romaine) **3B :** pigment 1 à fresque → coulures, et après lissage, disparition de la coloration homogène. **3C :** badigeon pigment 8 à fresque	Reproduction d'un visage du chemin de croix de l'église de Fourqueux d'Henri Marret à fresque	**6A :** taloché (taloche mousse) **6B :** stuqué (spatule)
3A : l'aspect brillant apparaît au fur et à mesure du lissage au moyen d'une spatule **3B :** pigment 1 à fresque → coulures, et après lissage, disparition de la coloration homogène. **3C :** badigeon pigment 8 à fresque puis insertion dans le stuc (polissage)	➔ application de la chaux, lissage et lavage à l'éponge ➔ préparation du poncif, application sur l'enduit par l'intermédiaire d'un sac rempli de pigments verts ➔ préparation des couleurs et des nuances de la fresque ➔ application au pinceau des pigments	**6A :** aspect granuleux plat mais forte porosité ouverte **6B :** brillance de l'enduit et porosité très refermée

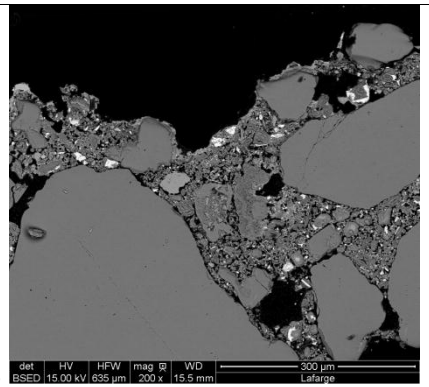
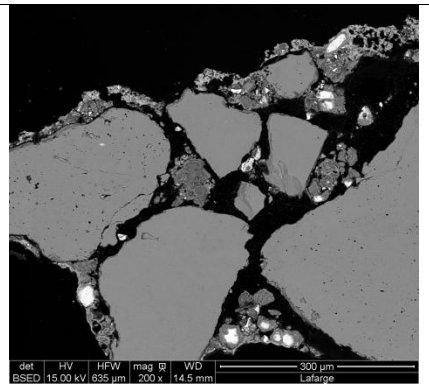
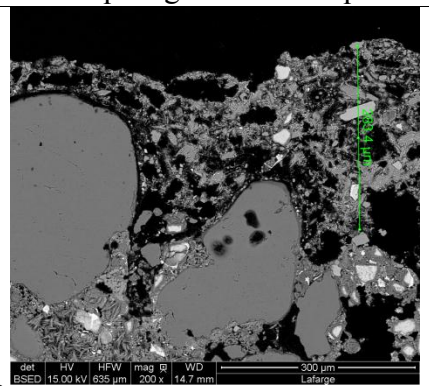
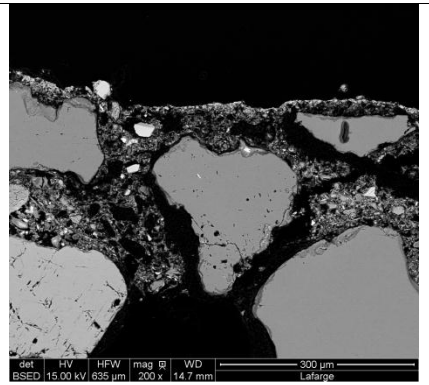
Pigment 1 : 1Tsp pigment – 6cl eau – Rouge Ercolano ***Pigment 8 :*** 6cl de chaux aérienne – 6cl Pigment 1 – ¼ Tsp d'oxyde noir

Pigments appliqués au pinceau

***Annexe 14 : Images MEB des échantillons de reconstitutions rassemblés selon** les groupes d'épaisseur de couche picturale*

Groupe 1	1A 	2B+ 	4A2 
	Formation d'une couche en surface (laitance du ciment) refermant la porosité sur les pigments	Présence d'une couche de plâtre en surface mêlée aux pigments. La porosité est très forte (zones noires au sein de la stratigraphie), due certainement à l'ajout d'une forte quantité d'eau lors de la préparation de l'enduit	L'application tardive des pigments pour l'échantillon 4A2 explique très certainement la taille de couche picturale plus faible que pour la même application 3h auparavant. Présence de soufre incomprise au niveau de la couche picturale : problème lors de la réalisation ?

La présence de soufre en surface de la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent » peut montrer que Henri Marret a utilisé du gypse pour l'application de ses pigments. Avec les observations suivantes, on peut qualifier de faible la porosité des stratigraphies de Henri Marret. Le travail à fresque de façon verticale et avec un enduit de ciment n'a certainement pas favorisé l'application, ce qui peut montrer que malgré la grande maitrise de Marret, l'utilisation d'un liant à base de gypse est possible.

Groupe 2	1B 	2B 
	Contrairement à 1A, la porosité est plus faible, ceci est dû au lissage suivant l'application des pigments. Insertion mécanique renforcée et formation d'une laitance plus épaisse et marquée grâce à l'eau qui remonte en surface.	Porosité importante, la couche picturale est chargée en soufre (provenant du plâtre)
Groupe 3	2A 	4A1 
	La poudre de plâtre est très abondante et épaisse, les pigments sont noyés dans cette couche mais la stratigraphie n'est pas similaire à celles de Marret	La couche picturale est plus grande que pour 4A2 car l'application est sans délai suite à la mise en place de l'enduit. Formation d'une laitance en surface.

ETUDES DES MECANISMES PHYSICOCHIMIQUES A L'OEUVRE DANS LA FORMATION DE FRESQUES SUR CIMENT ET SUR CHAUX

Résumé :
La fresque est la technique de peinture murale la plus ancienne et la plus pérenne car elle consiste à appliquer des pigments minéraux liés à l'eau sur un enduit frais. Délaissée à certaines époques, la technique connait un renouveau au début du XXème siècle grâce à de nombreux artistes tels Paul Baudouin, Marcel Magne et Henri Marret. Ce dernier a réalisé de nombreuses œuvres comme le Chemin de Croix sur chaux de l'église de Fourqueux et la fresque des « Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent », particulière par son exécution sur enduit de ciment Portland. La carbonatation est le mécanisme clé de la fresque sur chaux mais, la prise du ciment se fait par une réaction d'hydratation. Des prélèvements sur les deux œuvres de Marret ont été étudiés au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France afin de comprendre l'accroche des pigments en surface des enduits. Des comparaisons avec des fresques romaines (Ier ap. JC.) et des échantillons de Botticelli (XVème) ont permis de visualiser certains impacts de la technique de l'artiste sur la stratigraphie des fresques.
Des analyses au MEB EDS ainsi qu'en microdiffraction des rayons X permettent de proposer des hypothèses sur la technique de Marret mais aussi sur le maintien des pigments en surface par l'action de l'ancrage mécanique et de la prise du ciment sous l'action de l'eau. Enfin, les hypothèses retenues par les analyses ont pu être testées par des reconstitutions en atelier grâce à la collaboration de Mme Delahousse, artiste fresquiste. Cette étude est une première proposition d'analyse de fresques sur ciment et elle s'inscrit dans des problématiques actuelles concernant l'aspect esthétique des surfaces des ciments et bétons modernes.

Mots-clefs : *fresque, ciment, chaux, pigment, carbonatation, surface*

Abstract :
The oldest and strongest technique of murals paintings is fresco thanks to the application of minerals pigments on a fresh coating. Fresco on lime keeps its foundation in the beginning of the twentieth century but its evolution consists in the use of a cement rendering. Marcel Magne, Baul Baudouin and Henri Marret are artists who spread the fresco technique in France during the twentieth century. Henri Marret realised some frescoes like the "Chemin de Croix de Fourqueux" painted on lime, and the fresco of the "Martyrs de Saint Hippolyte et de Saint Laurent" painted on a cement rendering. The carbonatation mechanism is the basis of lime fresco but cement solidification occurs by a hydratation mechanism. Several samples have been examined at the C2RMF Laboratory (Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France) in order to understand the pigment adhesion. Some comparisons with roman frescoes and samples of Botticelli give the influence of the artist technique on pigment adhesion mechanisms.
Analyses with Scanning Electron Microscopy and X-ray micro diffraction give the possibility to propose hypotheses on the technique of Marret and on the mecanisms of formation of frescoes.
In the end of the study, a large number of experiments done in collaboration with Ms Solène Delahousse, a fresco artist gave the opportunity to study for the first time the formation of fresco on fresh cement, a technique which may be industrially developed on modern cement for aesthetic applications.

Keywords : *fresco, cement, lime, pigment, carbonatation, surface*