

- Mémoire de recherche -

Le papier ciré sec de Gustave Le Gray

Recherche d'une formulation contemporaine

Présenté par : Nicolas Le Guern

Section : Photographie
Option : Traitement des images

Sous la direction de M. Jean-Paul Gandolfo

Membres du jury :
M. Leblanc,
Mme Denoyelle,
M. Gandolfo,
M. Champier

“On prend deux ou trois épreuves de la même vue pour être sûr d'en avoir une bonne. Seulement le soir ou le lendemain ou même plus tard, en rentrant au logis, on développe les images sur l'acide gallique.”

Gustave Le Gray, 1851.

Cette étude n'aurait pu être menée sans la participation des personnes que je tiens ici à remercier.

M. Joël Snyder, professeur à l'université de Chicago, pour les nombreux conseils pratiques qu'il a bien voulu me fournir,

M. Michael Gray, conservateur au musée Fox Talbot de Lacock, pour ses conseils bibliographiques et techniques,

M. Martin Becka, photographe, pratiquant le papier ciré sec, pour notre entretien fort instructif et pour les nombreux détails techniques qu'il a bien voulu me donner,

M. Patrice Schmidt, photographe au musée d'Orsay, pour son expérience technique des procédés historiques qu'il m'a fait partager,

M. Alan Greene, photographe, pratiquant le calotype, et M. Mark Osterman, historien à la George Eastman House, pour l'intérêt qu'il m'ont manifesté,

M. Vincent Rousseau, conservateur-adjoint au musée des beaux-arts de Nantes, pour son aide apportée à la biographie de Le Gray,

Le personnel de la Société française de photographie, pour la grande facilité d'accès aux collections,

M. Sébastien Lemaire, doctorant en chimie organique à l'université Paris 6, pour nos discussions *chimiques*,

MM. Thierry Donnay et Christian Nze, de la liste de discussion Photogramme,

Mme Edith Amar, d'Atlantis France, et l'entreprise Arjomari, pour les quantités impressionnantes d'échantillons de papier fournis,

M. Bertrand Lavédrine, chercheur au CRCDG (matériaux photographiques et cinématographiques), pour m'avoir permis de prélever quelques échantillons sur un livre ancien.

Parmi les personnes travaillant à l'école nationale supérieure Louis Lumière, je tiens à remercier particulièrement :

MM. Bernard Leblanc et Alain Sarlat, professeurs de sensitométrie, pour l'accès au matériel du laboratoire, ainsi que pour les conseils prodigués,

MM. Bernard Lemelle et Roland Menegon, professeurs de prise de vue, pour m'avoir permis l'utilisation d'une chambre photographique et du matériel correspondant,

MM. Pascal Martin, professeur en optique photographique et Xavier Ghera, assistant au laboratoire d'optique, pour l'utilisation de leur matériel,

Mme Marie Guerrier, du service financier, pour sa disponibilité, sa gentillesse et son soutien,

M. Philippe Lermier, professeur en section cinéma, pour son aide apportée au sujet de ma bibliographie,

Mme Catherine Sorton, documentaliste au C. D. I. de l'école, pour son aide de tous les jours.

Je n'oublierai pas d'évoquer les étudiants de l'école qui m'ont aidé le long du mémoire, notamment Delphine Mayeux, Patrick Berthou, Gaëlle Tréhony, Nicolas Bonnier, Hervé Chavasse et Vincent Fillon.

Mais les personnes sans qui cette étude n'aurait jamais été réalisée sont :

mes parents,

Chiara Reali,

M. Olivier Monge, professeur-adjoint au laboratoire Noir&Blanc,

mon directeur de recherche, M. Jean-Paul Gandolfo, professeur au laboratoire Noir&Blanc, pour ses conseils, son enthousiasme et sa disponibilité quotidienne.

Table des matières

INTRODUCTION.....	6
<u>Historique</u>	
LE CALOTYPE ET SES NOMBREUSES FORMULATIONS.....	10
<i>Le procédé original de Henry Fox Talbot :</i>	10
Premières recherches, premiers résultats.....	10
Vers la réalisation du calotype.....	12
Le procédé et son public, une reconnaissance en demi-teinte.....	16
<i>Le procédé de Blanquart-Evrard :</i>	20
<i>Le procédé de Baldus :</i>	26
LE GRAY ET LE PAPIER CIRE SEC.....	28
<i>Biographie sélective de l'inventeur :</i>	28
<i>Le traité de 1850 :</i>	39
<i>Le papier ciré sec :</i>	47
Le traité de 1851.....	47
Les utilisateurs du papier ciré sec.....	51
Résumé des formulations de Gustave le Gray, de 1850 à 1854.....	54
<i>Rencontre avec six papiers cirés secs de la Mission héliographique.....</i>	57
<i>Les modifications apportées au procédé original :</i>	59
<u>Technologie</u>	
LE PAPIER, UN CHOIX CAPITAL.....	63
<i>Les papiers utilisés par les calotypistes du XIXème siècle :</i>	63
Diversité des papiers utilisés.....	63
Les problèmes des papiers du XIXème siècle.....	67
<i>L'offre actuelle :</i>	71
Caractéristiques physico-chimiques suivant les procédés de fabrication.....	71
Problèmes engendrés.....	74
Vers de nouvelles solutions de conservation.....	75
LES PRODUITS DE HUILAGE DU PAPIER.....	77
<i>Les produits testés par les photographes du XIXème siècle :</i>	77
La cire d'abeille, élément de choix.....	77
Corps gras et essences variées.....	79
<i>Les produits contemporains :</i>	80
Les produits de synthèse.....	80
Le silicone et dérivés.....	81
<u>Partie pratique</u>	
REALISATION DU PROCEDE ORIGINAL DE GUSTAVE LE GRAY.....	83
<i>Définition d'une sélection de papiers :</i>	83
Tests préliminaires de cirage et mesures densitométriques.....	83
Présélection des papiers à l'aide de contacts.....	85
Estimation du rendu des détails à travers les papiers présélectionnés.....	85
<i>Protocole de traitement :</i>	88
Commentaires sur le traitement des papiers.....	88
Schéma de lecture des tableaux de données et séquences non modifiées.....	89
Ce que montrent les résultats.....	90
<i>Protocole d'exposition :</i>	94
Exposition par contact.....	94

Exposition à l'aide d'une chambre photographique.....	95
RECHERCHE D'UNE FORMULATION MODERNE EQUIVALENTE.....	96
<i>Ioduration et sensibilisation</i> :.....	96
Essais sur les composantes de la formulation Le Gray.....	96
Introduction d'un sel de potassium supplémentaire.....	98
Modification du rapport iodure bromure, essais sur la sensibilisation.....	99
Modification des dosages, essai avec le chlorure de potassium.....	100
Nouvel essai avec le chlorure de potassium.....	102
<i>Le Développement</i> :.....	103
Essai d'un révélateur acide au pyrogallol.....	103
Essai d'un révélateur basique au pyrogallol.....	104
<i>Conclusion sur notre recherche d'une formulation contemporaine</i> :.....	105
ETUDE DE LA TRANSPARENCE EN FONCTION DU PAPIER ET DU MODE DE HUILAGE.....	107
<i>Mesures spectrophotométriques de papiers huilés avec différents produits</i> :.....	107
<i>Préparation, exposition et traitement de papiers huilés avec différents produits</i> :.....	108
Exposition par contact.....	108
Prises de vue à la chambre.....	110
CONCLUSION.....	112
ANNEXES.....	115

I ntroduction

On assiste depuis la fin du XXème siècle à un renouveau de la pratique des procédés historiques. Cette évolution privilégie les systèmes permettant de produire des épreuves positives, car les négatifs sont pratiquement toujours issus de la filière technique du gélatino-bromure d'argent. Les négatifs primitifs sur papier ont fait l'objet de plusieurs recherches historiques, mais bien peu d'études ont été entreprises sur la technologie de ces procédés. Or, ne plus pratiquer un procédé, c'est souvent l'oublier et par conséquent participer à sa disparition. Certes, le calotype de Henry Fox Talbot est un peu moins délaissé ; il occupe légitimement une place privilégiée dans le processus d'invention de la photographie, puisque il introduit pour la première fois le concept de négatif. Face à son illustre prédécesseur, le papier ciré sec de Gustave Le Gray, qui apparaît en 1851, n'est pratiqué de nos jours que par un nombre restreint d'opérateurs capables d'en maîtriser les difficultés de mise en œuvre et les finesses de restitution.

Ce procédé original à base de cire d'abeille ne peut être considéré comme une simple variante du calotype de Fox Talbot. Car le papier ciré sec se distingue vraiment des autres procédés sur un point particulier : on peut le préparer et le conserver plusieurs jours. C'est le procédé attendu par les photographes voyageurs ; il est désormais possible de s'affranchir momentanément du matériel de laboratoire, et de photographier avec une chambre et un portefeuille de papiers cirés pour seul bagage. Quelques années plus tard, le négatif sur verre au collodion humide, qui succède au négatif papier, a perdu cette particularité remarquable.

Le papier ciré sec est aussi mis en valeur par la personnalité attachante et mystérieuse de son inventeur, dont une partie de la biographie reste à écrire. Quand Le Gray publie son premier traité sur la photographie en 1850, il débute pour ainsi dire dans ce jeune art naissant ; après une formation de peintre et quelques expériences en daguerréotypie, il démontre une dextérité étonnante en chimie photographique. On le croit entièrement dévoué à son activité de photographe et de professeur, mais il fuit en Egypte, pour y mourir de longues années plus

tard. C'est un praticien habile, et un touche-à-tout : outre le négatif papier, il est l'un des premiers à évoquer l'usage du collodion pour la réalisation de couches sensibles, et se rendra maître de ce procédé quelques années plus tard. Mais surtout, Le Gray acquiert une maîtrise du tirage rarement égalée parmi l'ensemble des photographes du XIX^{ème} siècle. La qualité de sa production est directement liée à l'engouement qu'il suscite aujourd'hui sur le marché de la photographie de collection ; c'est ainsi qu'une de ses épreuves (la Grande Vague à Sète) est devenue en octobre 1999 la photographie ayant atteint les enchères les plus élevées, dans une vente publique.

D'autre part, la cire d'abeille est un vecteur non négligeable de la bonne conservation du négatif papier. Les papiers cirés secs de la Mission héliographique sont en très bon état, malgré les quelques 150 années qui nous séparent de leur fabrication. D'ailleurs, un papier ciré et totalement traité est un matériau qui fait moins référence à la cellulose qu'au futur support plastifié. Le fait qu'un négatif papier soit observable non seulement par transmission, mais aussi par réflexion lui assure une légitimité supplémentaire vis-à-vis des négatifs sur verre ou sur supports souples ; cette particularité amène à considérer le négatif papier comme l'égal du tirage, et à le hisser au rang d'épreuve.

On comprendra donc l'utilité et la justification d'une étude sur le procédé Le Gray, dont le cent cinquantième de la publication aura lieu l'année prochaine ; la connaissance de son processus de fabrication peut aider à l'expertise de documents photographiques, à la détection des originaux et à la compréhension de leur structure.

Nous avons axé notre étude sur la recherche d'une formulation contemporaine du papier ciré sec, permettant d'explorer la capacité de restitution du procédé dans une application alternative. Cet objectif nécessite une étude bibliographique approfondie dans laquelle nous privilégierons les sources primaires se rapportant à la filière du négatif papier.

Nous évoquerons ainsi les origines du négatif papier à travers Henry Fox Talbot, sa diffusion en France par Blanquart-Evrard et les premières variantes connues. A la suite d'une biographie détaillée de Gustave Le Gray, qui sera articulée autour de ses découvertes techniques et son activité de photographe, un chapitre analysera les deux importants traités de l'inventeur, puis les variantes du papier ciré sec proposées par les photographes de son époque.

Le support du procédé est un paramètre important ; nous aurons donc besoin, après un rappel historique sur l'industrie papetière au temps de Le Gray, d'étudier les composantes même du papier ainsi que les modes de production actuels ; nous pourrions voir si notre papier contemporain est compatible avec le papier ciré sec. Un chapitre plus condensé sur la cire d'abeille et les autres produits de huilage viendra clore cette partie technologique¹.

Une fraction importante de notre partie expérimentale consistera à obtenir un résultat correct avec les formulations de Le Gray : il faudra trouver un rendu des valeurs acceptable, en fonction d'une sélection de papiers et d'un protocole de traitement approprié. Nous rechercherons ensuite à modifier le traitement de manière à obtenir un rendu similaire tout en évitant l'emploi de certains produits toxiques, et en incluant d'autres produits de ioduration et de développement. La dernière phase de notre étude portera sur les produits de huilage que l'on peut substituer à la cire d'abeille ; nous verrons alors s'il est possible d'améliorer le rendu, ou d'augmenter les hautes densités avec ces modifications.

¹ Le lecteur pourra se référer au cours de cette partie au lexique dédié aux termes techniques, situé en annexe.

Historique

Le calotype et ses nombreuses formulations

Le procédé original de Henry Fox Talbot :

On ne peut étudier le négatif sur papier sans évoquer l'existence de celui qui mit au point, sur une très longue période, le procédé qu'il nomma *calotype* en 1841. L'anglais Henry Fox Talbot commence ses recherches sur la photosensibilité en 1833. Une longue période de recherches débute, ponctuée de moments de désintéressements et de motivations nouvelles, notamment sous l'impulsion de Daguerre lorsque celui-ci rend public son procédé sur métal. Le survol de cette période nous permet de mieux appréhender les modifications dans le traitement chimique du négatif papier, au cours de son utilisation historique, qui s'étend en Europe du brevet de Fox Talbot en 1841 jusqu'au début des années 1860.

Premières recherches, premiers résultats

Fox Talbot naît en 1800, dans le domaine familial de Lacock Abbey près de Chippenham, dans le Wiltshire. Cet érudit possédera toute sa vie une curiosité liée à un grand désir d'apprendre. A trente-deux ans, c'est un mathématicien doué. Il parle couramment cinq langues, traduit Macbeth en grec, aide à l'interprétation de l'écriture assyrienne². Il est membre du Parlement de 1832 à 1834, et est élu membre de la Royal Society en 1833. Dans *The Pencil of Nature*, il évoque la raison première de son intérêt pour la photographie. En octobre 1833, il utilise pour dessiner une camera lucida de Wollaston, sur les bords du lac de Côme. Ses piètres talents de dessinateur le font renoncer à cet instrument. C'est pourquoi il revient à la méthode de la camera obscura, où l'image formée au foyer peut être dessinée au crayon sur une feuille de papier. "*C'est en pensant à ces choses qu'il me vint l'idée qu'il serait merveilleux de pouvoir rendre durables ces images naturelles et de les fixer, de les "imprimer" en quelque sorte sur le papier.*"³

L'anecdote du lac de Côme est surtout importante pour la question du matériau : elle explique l'emploi du papier comme futur support de l'image photographique. Ainsi,

² André Jammes, *William Henry Fox Talbot inventor of the negative-positive process*, Collier Books, New York, 1973, p. 6.

³ Henry Fox Talbot, *The Pencil of Nature*, 1844-1846, fac-similé, Da Capo Press, New York, 1969, n. p.

l'utilisation du papier découle de l'art du dessin, et non d'un choix arbitraire de la part de Fox Talbot.

Fox Talbot a peut-être commencé ses expériences fin 1833, comme l'attesteraient des lettres de remerciements envoyées par ses amis pour des *dessins photogéniques*⁴. Ces *photogenic drawings*, dans la langue de l'auteur, se réduisent à du papier enduit de nitrate d'argent, sur lequel sont disposés des objets, pour obtenir par noircissement direct à la lumière du soleil une image négative. Pour ces photogrammes primitifs, Fox Talbot n'a pas encore trouvé un moyen de stabilisation de l'image. Il améliore radicalement le procédé en décidant de rajouter au nitrate d'argent une solution saline composée de chlorure de sodium. Pour ce faire, il immerge une feuille de papier dans la solution saline, la fait sécher, et l'enduit ensuite de nitrate d'argent à l'aide d'un pinceau. Le chlorure d'argent⁵ ainsi formé est photosensible sous forme sèche :



Le chlorure d'argent insoluble se dépose à la surface de papier, tandis que le nitrate de sodium qui se forme peut être rincé. Fox Talbot optimise les résultats en faisant varier les concentrations de la solution saline et du nitrate d'argent. Il obtient une sensibilité maximale du chlorure d'argent pour une solution saline très faiblement concentrée. De cette constatation, il déduit la formule d'un stabilisateur de l'image, constitué par une solution de chlorure de sodium très concentrée : les chlorures d'argent non insolés restant sur la feuille ne sont alors que peu sensibles à la lumière. Fox Talbot a donc en mains un procédé relativement fiable et stable, mais celui-ci n'est applicable qu'aux photogrammes, et pas assez sensible pour la *camera obscura*. Cependant, en traitant le papier par des bains successifs de chlorure de sodium et de nitrate d'argent, il réussit à obtenir des négatifs placés dans de minuscules chambres noires, à très courtes focales, que sa femme se plaît à appeler *souricières*. Ainsi, Fox Talbot réalise pendant l'été 1835 le plus ancien négatif connu de sa part, une image de 2,5

⁴ Harold White, *The father of modern Photography. An account of the life of William Fox Talbot*, Kodak Limited, s. l., 1951, p. 4.

⁵ Joseph Maria Eder explique le choix de Talbot pour l'halogène chlore : en 1834, il apprend que Sir H. Davy avait observé vingt ans plus tôt la plus grande sensibilité à la lumière du iodure d'argent par rapport au chlorure d'argent, alors que Talbot avait trouvé l'opposé. (le papier enduit de iodure d'argent noircissait moins en l'exposant chez Talbot que le chlorure d'argent). Il observa même qu'un excès de iodure d'argent annulait la sensibilité des sels d'argent, et utilisa ce produit comme stabilisateur, à l'instar d'une solution saline. *History of Photography*, Dover, New York, 1972, réédition traduite par E. Epstein, p. 318.

centimètres de côté qui représente une des verrières de Lacock Abbey⁶. Le temps de pose serait descendu à une dizaine de minutes.

Après cette avancée dans ses recherches, Fox Talbot ne semble que peu s'intéresser à la photographie, ou du moins ne trouve pas le temps nécessaire pour faire progresser son invention. Quand François Arago révèle le procédé du daguerréotype le 19 août 1839 à l'Académie des Sciences, Fox Talbot a déjà tenté de faire connaître ses recherches, en envoyant des exemplaires de ses *photogenic drawings* à Arago et Biot⁷. Faraday, secrétaire de la Royal Institution les a déjà exposés avec succès à la bibliothèque de la société. Fox Talbot lui-même présente quelques exemplaires devant les membres de la Royal Society, le 31 janvier 1839. Cependant, il ne peut que constater l'échec de ses manœuvres, face à un Daguerre désormais maître de son procédé, et soutenu politiquement et financièrement par l'état français à travers le député Arago⁸.

Vers la réalisation du calotype

Fox Talbot retourne alors vers ses études photographiques. Il abandonne le chlorure d'argent pour le bromure et le iodure d'argent, sels qu'il avait déjà étudiés en 1834. Il met plus d'un an pour découvrir le développement à l'acide gallique. Selon Joseph Maria Eder, Fox Talbot teste le 20 et 21 septembre 1840 différentes formulations de sensibilisation sur des échantillons de papier, et les expose ensuite à la chambre noire⁹. Après la prise de vue, il observe une image sur le papier sensibilisé au nitrate d'argent et à l'acide gallique. Pour l'inventeur, il s'agit initialement d'une substance accélératrice qui ne fait qu'augmenter la sensibilité du système ; l'idée lui viendra plus tard d'utiliser ce même acide gallique comme réducteur, dans un nouveau bain appliqué après l'exposition.

⁶ Le papier porte une inscription de l'auteur : "*Fenêtre à petits carreaux de verre, au nombre d'environ deux cents ils pouvaient être comptés à la loupe*". André Jammes, 1839, *la Photographie révélée*, Centre National de la Photographie et Archives Nationales, Paris, 1989, p. 38.

⁷ Jean-Baptiste Biot (1774-1862), physicien français, professeur au collège de France et membre de l'Académie des Sciences a été un proche de François Arago.

⁸ Au sujet de cette période, lire André Jammes, op. cit., p. 38, 43, 44. Voir aussi Anne McCauley, "Arago, l'invention de la photographie et le politique", *Etudes photographiques*, n°2, mai 1997, p. 6-43.

⁹ Joseph Maria Eder, op. cit., p. 321-322. On trouve en effet l'emploi de l'acide gallique dans les carnets de Talbot pour la première fois le 20 septembre 1840 : "*2Waterloo paper washed with nitrate silver + [gallic acid] is very sensitive, and turns very blacks*". Larry Schaff, *Records of the dawn of photography*, University Press, Cambridge, 1996, référence Q39, n.p. Talbot est même allé jusqu'à découper dans son carnet chaque endroit de la feuille où il avait écrit le mot *gallic acid*, de peur que ses notes ne tombent entre de mauvaises mains.

Un concept essentiel de la chimie photographique vient alors d'être découvert par Fox Talbot : le développement de l'image latente, que l'on utilise encore aujourd'hui dans les procédés argentiques. Au début, Fox Talbot ne maîtrise pas tout à fait le mécanisme chimique de son procédé, mais, guidé par l'expérience, il réussit à obtenir un système fiable. On constate en effet, dans le brevet de Fox Talbot sur le calotype en 1841, la présence de l'acide gallique dans la formulation de sensibilisation. Or, dans toutes les formulations françaises du négatif papier, depuis la communication de Blanquart-Evrard en 1847, l'acide gallique est absent dans l'étape de sensibilisation. Celui-ci est en effet inutile à ce stade, car il n'augmente nullement la sensibilité du papier, et doit être réservé au développement.

Il convient de rappeler que Fox Talbot n'a pas découvert le premier le pouvoir réducteur de l'acide gallique. Au début du XIX^{ème} siècle, Thomas Wedgwood a réalisé des essais reprenant le principe des photogrammes par noircissement direct sur une feuille enduite de nitrate d'argent. J. B. Reade reprend ses travaux en améliorant les résultats par ajout d'acide gallique avant la pose. Son choix pour cet acide proviendrait du fait qu'il était utilisé à l'époque pour le tannage du cuir¹⁰. Reade confond cependant l'usage de l'acide gallique : il l'utilise comme "accélérateur", et non comme développeur. Talbot est mis au courant des travaux de Reade par un ami commun, Andrew Ross, opticien fournissant les deux hommes en matériel, en avril 1839. Ses premiers essais ne sont cependant pas concluants¹¹.

Le mot *calotype* est utilisé par Fox Talbot, pour la première fois dans la presse, le 19 février 1841 dans la *Literary Gazette*. L'inventeur brevète son procédé en Angleterre le 8 février 1841, sous le numéro 8842 ; en France, le 20 août 1841. On retrouve le texte du brevet six ans plus tard dans le bulletin de la Société française de photographie¹². La préparation du papier est la suivante :

Étapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Ioduration	Eau distillée 187 cm ³ Iodure de potassium 6g	Etendage au pinceau doux
Sensibilisation	A : Nitrate d'argent 6g Eau distillée 62 cm ³	Mélange des parties A et B à

¹⁰ Helmut Gernsheim, *A concise history of photography*, Thames and Hudson, London, 1965, p. 26.

¹¹ David B. Thomas, *The first negatives, an account of the discovery and early use of the negative-positive photographic process*, H. M.'s stationery office, London, 1964, p. 9. Harold White cite sans le nommer un historien de la photographie critiquant les recherches de Talbot : « *The balls thus passed from Wedgwood to Reade, who tossed it to Fox Talbot, who threw it into the Patent Office...* » op. cit., p. 5.

¹² Juillet, p. 222. Ce texte est par ailleurs repris dans la réédition de l'ouvrage du capitaine Colson (*Mémoires originaux des créateurs de la photographie*, Georges Carré et C. Naud éditeurs, Paris, 1898) par l'éditeur Jean-Michel Place, Paris, 1989, p. 94.

	Acide acétique concentré (un sixième du volume) B : solution saturée d'acide gallique	volume égal, et étendage sur la feuille au pinceau doux
Développement	Idem	Immersion et chauffage
fixage ¹³	Bromure de potassium 6g Eau 280 cm ³	Immersion
Lavage	Eau	-

Formulation du procédé de Fox Talbot (brevet du 8 février 1841).

Ainsi, dans cette version du calotype, le papier n'est pas encore fixé, mais simplement stabilisé de manière temporaire. Ceci engendre une dégradation naturelle de l'image par réhalogénéation partielle de l'argent obtenu par développement¹⁴. Fox Talbot donne un moyen pour y remédier, en conseillant un second développement au gallo-nitrate d'argent, ainsi qu'une stabilisation¹⁵. Il est étrange à ce stade que Fox Talbot ne propose pas un véritable fixage utilisant l'hyposulfite de soude, d'autant plus qu'il est au courant de son utilité en photographie depuis 1839. En effet, le premier février 1839, il rencontre le chimiste et astronome sir John Herschel¹⁶ qui lui annonce la capacité de l'hyposulfite de soude à dissoudre les halogénures d'argent, et Fox Talbot communique cette information dans une lettre à Biot du 4 mars 1839¹⁷.

Cependant, l'utilisation de l'hyposulfite de soude¹⁸ au début de l'histoire de la photographie est mal maîtrisée, et l'inventeur du calotype n'a pas encore conscience de l'importance du rinçage final de l'épreuve, qui permet d'éliminer les composés soufrés sur

¹³ Ce terme est celui utilisé dans la traduction originale. Le terme exact qui s'applique à ce traitement est la stabilisation.

¹⁴ Le problème est aussi présent pour les tirages sur papier salé du *Pencil of Nature* ; outre la réhalogénéation, la stabilisation au chlorure de sodium convertit les chlorures d'argent non insolés en sels plus ou moins solubles, et en complexes insolubles moins sensibles à la lumière que sous leur forme originale. Lire Anne Cartier-Bresson, *Les épreuves photographiques sur papier salé*, thèse de doctorat, Université de Paris I, 1984, p. 27.

¹⁵ "Quand une épreuve calotype a fourni un certain nombre de bonnes copies, elle s'affaiblit quelquefois, et les autres copies deviennent inférieures. On peut y remédier au moyen d'un procédé qui rend de la vigueur aux épreuves calotypes. Pour cela, il suffit de les laver à la lumière d'une bougie avec du gallo-nitrate, et de les chauffer ; cette opération force les ombres à noircir sans altérer en rien les blancs. L'épreuve doit ensuite être fixée une seconde fois." Fox Talbot cité par C. Colson, op. cit., p. 98.

¹⁶ D'après Helmut Gernsheim, Herschel met au point un procédé de négatif papier dès le 29 janvier 1839, sur papier sensibilisé au carbonate d'argent, fixé à l'hyposulfite de soude. Le 14 mars, il montre trente-trois photographies positives et négatives sur papier à la Royal Society. (op. cit., p. 27).

¹⁷ Fox Talbot cité par C. Colson, op. cit., p. 88.

¹⁸ Herschel découvre en 1819 la capacité de l'hyposulfite de soude à dissoudre plusieurs sels. Le terme chimique est incorrect et représente en fait le thiosulfate de sodium. On a corrigé ce terme dans la littérature dès 1869,

l'image et d'éviter ainsi la formation ultérieure de sulfure d'argent. De plus, le bain de fixage est très énergétique et génère des pertes visibles de densité, surtout dans le cas de papiers négatifs ou positifs à noircissement direct qui nécessitent un long temps d'exposition. Pour ces systèmes, l'argent photolytique qui est formé sous l'effet de la lumière possède une morphologie très dispersive ; il est ainsi plus fragile . On peut encore invoquer le coût élevé de l'hyposulfite de soude au milieu du XIXème siècle. Malgré tout, Fox Talbot rectifie son procédé et prend un second brevet le premier juin 1843, pour le fixage à l'hyposulfite de soude et pour le tirage du calotype négatif après traitement¹⁹. Ce brevet évoque aussi la possibilité d'agrandir les négatifs au tirage.

On note dans le brevet du 8 février 1841 que l'ioduration est la première étape de traitement du papier. Or, quatre mois plus tard, Fox Talbot envoie une communication à la Royal Society au sujet de son procédé, dans laquelle une étape a été ajoutée²⁰. Il s'agit d'un bain de nitruration qui se place avant l'ioduration. La composition en nitrate d'argent est la même que pour la sensibilisation ; de plus, Fox Talbot modifie quelques concentrations :

Etapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Nitruration	Nitrate d'argent 6g Eau distillée 62 cm ³	Etendage au pinceau doux
Ioduration	Eau distillée 570 cm ³ Iodure de potassium 30g	Etendage au pinceau doux
Sensibilisation	A : Nitrate d'argent 6g Eau distillée 62 cm ³ Acide acétique concentré (un sixième du volume) B : solution saturée d'acide gallique	Mélange des parties A et B à volume égal, et étendage sur la feuille au pinceau doux
Développement	Idem (solution de gallo-nitrate d'argent)	Immersion et chauffage
Fixage	Bromure de potassium 6g Eau 280 cm ³	Immersion
Lavage	Eau	-

Formulations du procédé de Fox Talbot (version corrigée après le brevet de 1841).

mais l'expression est restée. Voir Crawford William, *The keepers of light*, Morgan and Morgan, New York, 1979, p. 21.

¹⁹ "Waxing of papers", n°9753, repert. of pat. Invent., janvier 1844, p. 47.

²⁰ Arthur Booth, *William Henry Fox Talbot Father of modern photography*, Arthur Barker, Londres, 1965, p. 68.

C'est cette formulation du calotype qui est retenue en général, dans la littérature historique²¹. La nouvelle étape de nitratisation complique le processus chimique du procédé, car l'argent formé en fin de traitement a deux origines possibles : le nitrate d'argent préalablement enduit et séché sur la feuille, ou le nitrate d'argent présent dans la solution de sensibilisation. Cette complication engendre une fragilité relative de l'image.

Le procédé et son public, une reconnaissance en demi-teinte

L'épisode du *Pencil of Nature* qui suit l'optimisation du procédé de négatif sur papier représente la première tentative "d'imprimerie photographique"²². En 1843, Fox Talbot place Nicolas Henneman, son aide au laboratoire, à la tête d'un établissement à Reading, dans le but d'éditer le premier livre en série illustré avec des photographies. Sur un plan purement commercial, c'est un échec, si l'on considère la quantité de livres diffusés, principalement à cause du mode de tirage utilisé : le noircissement direct des positifs, outre le temps pris dans le châssis-presse, n'est pas possible en hiver, période pendant laquelle la lumière du soleil est peu riche en radiations ultraviolettes. Sur un plan historique, c'est un bouleversement²³. *Pencil of Nature* paraît de juin 1844 à avril 1846 en six livraisons ; 286 exemplaires de la première livraison sont vendus, mais le nombre de cotisations diminue jusqu'en 1846 en raison de la mauvaise conservation des images ainsi que du prix élevé du livre²⁴. A raison de quatre ou cinq images par livraison, c'est finalement un livre contenant vingt-quatre photographies qui est constitué. Dans la longue introduction précédant les images, Fox Talbot évoque le déroulement de ses recherches ; cependant, la description technique du calotype reste très anecdotique, et il n'est pas même question du développement de l'image par l'acide gallique²⁵.

A cause des brevets, la diffusion du calotype en Angleterre ne connaît pas un grand essor. Il n'en est heureusement pas de même en Ecosse, où les célèbres *patents* de Fox Talbot ne s'appliquent pas. Ce particularisme écossais permet à deux hommes de développer le

²¹ Comme on peut le lire chez Joseph Maria Eder, op. cit., p. 323, ou chez Helmut Gernsheim dans *The origins of photography*, Thames and Hudson, London, 1982, p. 238.

²² Il faut entendre par ce terme ambigu l'action de reproduire des images par une méthode chimique, et non de les imprimer à l'aide d'un procédé photomécanique.

²³ "Its importance [the *Pencil of Nature*] in the history of photography is comparable to that of the Gutenberg Bible in printing." Beaumont Newhall, introduction du *Pencil of Nature*, fac-similé par Da Capo Press, New York, 1969, n. p.

²⁴ Harold White, op. cit., p. 47.

calotype d'un point de vue artistique et technique, Robert Adamson et le peintre David Octavius Hill. Initialement, David Brewster, en contact avec Fox Talbot, converse au sujet du calotype avec son collègue John Adamson en 1842. Ce dernier initie son frère Robert, et les deux hommes optimisent petit à petit le procédé, jusqu'en 1843. Robert ouvre un studio photographique à Edimbourg. Le peintre et lithographe Hill, mis au courant par Brewster, s'associe à Adamson et les deux hommes entreprennent en 1843 un projet d'envergure consistant à réaliser les portraits de 500 personnalités de l'Eglise écossaise réunie en conclave, pendant quelques jours seulement ²⁶.

La situation en France n'est pas comparable car le daguerréotype, principal concurrent du calotype, n'est pas contraint par la loi sur les brevets. En 1842, Fox Talbot envoie quelques calotypes à l'opticien Charles Chevalier, chez qui il se fournit en matériel. Malgré l'enthousiasme de Chevalier, l'échange n'amène pas de suites²⁷. En mai 1843, Fox Talbot et Nicolas Henneman effectuent une démonstration du procédé à l'Institut de France, à Paris²⁸. L'inventeur anglais n'enregistre qu'une seule licence, celle du marquis de Bassano en 1844. La méconnaissance du procédé est telle que les calotypes aperçus en France sont parfois appelés *daguerréotypes sur papier*.

Par ailleurs, l'élaboration d'un calotype étant encore trop artisanale, les premiers photographes à l'utiliser ont beaucoup de difficultés à obtenir des résultats satisfaisants²⁹. Le procédé tombe alors peu à peu dans l'oubli, et met trois ans avant d'être redécouvert par Blanquart-Evrard.

²⁵ Fox Talbot, *The Pencil of Nature*, op. cit., n. p.

²⁶ Stevenson Sara, *Hill and Adamson's. The fishermen and women of the firth of forth*, Scottish national portrait gallery, sans lieu, 1991, p. 9.

²⁷ David B. Thomas, op. cit., p. 38.

²⁸ Helmut Gernsheim, op. cit., p. 237.

²⁹ "Malgré tout, le procédé Talbot n'eut point de succès. Les rares photographes qui l'employèrent eurent des mécomptes ; les manipulations étaient difficiles, la réussite incertaine, l'image insuffisante. On y renonça." Georges Potonniée, *Histoire de la découverte de la photographie*, Paul Montel, Paris, 1925, p.204.

La mise au point du calotype par Henry Fox Talbot, de 1833 à 1843

EPOQUE D'UTILISATION	1833	ENTRE 1833 ET 1835	ETE 1835	FIN SEPTEMBRE 1840	BREVET DU 8 FEVRIER 1841 ³⁰	RECTIFICATIF DE L'ETE 1841	AMELIO-RATIONS VERS 1843
Nom	Photogenic drawings (primitifs)	Photogenic drawings	Photogenic drawings (améliorés)	- (utilisation primitive de l'acide gallique)	Calotype	Calotype	Calotype
Nitratation	-	-	Nitrate d'argent enduit au pinceau	-	-	Nitrate d'argent enduit au pinceau	Nitrate d'argent enduit au pinceau
Salage	-	Solution peu concentrée de chlorure de sodium	Solution peu concentrée de chlorure de sodium	-	-	-	-
Ioduration	-	-	-	Iodure ou bromure de potassium	Iodure de potassium	Iodure de potassium	Iodure de potassium
Sensibilisation	Nitrate d'argent enduit au pinceau	Nitrate d'argent enduit au pinceau	Nitrate d'argent enduit au pinceau ³¹	Nitrate d'argent et acide gallique	Nitrate d'argent, acide acétique et acide gallique	Nitrate d'argent, acide acétique et acide gallique	acide acétique et acide gallique, puis Nitrate d'argent
Exposition	Noircissement direct, au soleil	Noircissement direct, au soleil	Noircissement direct, dans de petites chambres	Noircissement direct, dans de petites chambres	A la chambre photographique (D. O. P.)	A la chambre photographique (D. O. P.)	A la chambre, en chauffant le papier au préalable ³² (D. O. P.)
Développement	-	-	-	-	Nitrate d'argent, acide acétique et acide gallique	Nitrate d'argent, acide acétique et acide gallique	Nitrate d'argent, acide acétique et acide gallique
Stabilisation	-	Solution concentrée de chlorure de sodium	Solution concentrée de chlorure de sodium	Bromure de potassium ³³	Bromure de potassium	Bromure de potassium	-
Fixage	-	-	-	-	-	-	Hyposulfite de soude
lavage	?	?	?	Eau	Eau	Eau	Eau ³⁴

³⁰ Pour les dosages précis, consulter le chapitre : *Le procédé original de Henry Fox Talbot*.

³¹ Utilisation par bains successifs de nitrate d'argent et de chlorure de sodium.

³² Ceci pour augmenter la sensibilité du procédé. Il faut aussi noter le brevet n°9753 pris par Talbot du 1 juin 1843 pour, entre autres, le cirage du négatif après traitement. Lire à ce sujet H. J. P. Arnold, *William Henry Fox Talbot Pioneer of photography and man of science*, Hutchinson Benham, London, 1977, p. 136.

³³ A cette époque, Fox Talbot teste aussi l'iode de potassium pour la stabilisation, l'hyposulfite de soude pour le fixage.

³⁴ On peut penser que Fox Talbot maîtrise mal le lavage, étant donné les problèmes de conservation qu'il a rencontrés avec les exemplaires du *Pencil of Nature*.

Le procédé de Blanquart-Evrard :

On ne sait comment Louis-Désiré Blanquart-Evrard a commencé à s'intéresser à la photographie. Son habileté au laboratoire lui vient de l'enseignement du chimiste Kuhlmann qu'il a suivi à Lille en 1826. Il pratique la peinture sur toile, sur ivoire et sur porcelaine. En 1831, Blanquart-Evrard épouse la fille d'un négociant en draps et s'associe avec son beau-père³⁵. S'intéressant à la photographie, il prend connaissance du procédé de Fox Talbot par l'intermédiaire de Tanner, élève et collaborateur de ce dernier, en 1844. Trois ans plus tard, les praticiens de la daguerréotypie et tous les curieux ont l'étonnement de se voir proposer un procédé de négatif sur papier par un négociant en drap lillois ; Blanquart-Evrard transmet en effet une première communication à l'Académie des Sciences, *Procédés employés pour obtenir les épreuves de photographie sur papier*³⁶, qui est lue par Arago le 27 janvier 1847. Quelques mois plus tard, il publie *Procédés employés pour obtenir les épreuves de photographie sur papier*, à Paris chez l'éditeur Charles Chevalier ; l'ouvrage représente le premier traité français significatif de photographie sur papier.

Le procédé du lillois n'est en fait que le fruit des améliorations qu'il a apportées au calotype de Fox Talbot. Cependant, peu nombreuses sont les personnes qui reconnaissent le procédé de l'inventeur anglais, la filière du négatif positif étant à l'époque quasi inexistante en France³⁷. De plus, Blanquart-Evrard ne fait pas mention dans son traité de Fox Talbot et de son procédé. Ce dernier est d'ailleurs outré de l'attitude du français³⁸. Quelques-uns des historiens de la photographie du XIX^e siècle rectifient cet oubli la décennie suivante, tel Auguste Belloc :

³⁵ Pour de plus amples détails sur la biographie de Blanquart-Evrard, consulter la monographie d'Isabelle Jammes, *Blanquart-Evrard et les origines de l'édition photographique française*, Librairie Droz, Genève, 1981, p. 22.

³⁶ Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, 1847, tome XXIV, p. 117-123. La première communication de Blanquart-Evrard à l'Académie des Sciences date du 28 septembre 1846 où le lillois envoie deux images photographiques sur papier, sans explications techniques. (lire Jean-Claude Gautrand, *Blanquart-Evrard*, Centre Régional de la Photographie Nord Pas-de-Calais, Lille, 1999, p. 18-19). Il est étonnant de constater que dès lors, le terme *calotypie* ne sera plus utilisé en France, et qu'il est constamment remplacé par le terme générique *photographie sur papier*, en opposition à photographie sur métal ou sur verre.

³⁷ "Et ce qui montre combien celle-ci [la photographie sur papier] était peu utilisée alors, c'est que personne ne reconnut le procédé de Talbot que Blanquart avait à peine modifié." Georges Potonniée, op. cit., p. 250.

³⁸ Dans le traité de Blanquart-Evrard, seule une note de l'éditeur Charles Chevalier évoque Fox Talbot : "Cependant les admirables épreuves obtenues en Angleterre par M. Talbot faisaient vivement regretter aux amateurs l'absence d'une méthode certaine, qui pût les conduire au même résultat." (non paginé). Au sujet de l'omission de Blanquart-Evrard, lire Jean-Claude Gautrand, op. cit., p. 22.

"En 1847, M. Blanquart-Evrard s'annonça à l'Académie des Sciences comme possesseur d'une méthode de photographie sur papier, qu'il offrait de révéler, à la condition qu'elle serait publiée sous son nom dans les Comptes rendus de ses séances. On crut à un nouvel enfantement, ce n'était qu'une résurrection d'enfant mort-né.³⁹"

Toutefois, dans son rappel historique, Belloc nuance la sombre image du nourrisson en reconnaissant à Blanquart-Evrard le progrès engendré par son imprimerie photographique.

Dans son traité, le lillois évoque les problèmes liés au calotype - sans le nommer -, notamment la méthode d'enduction des réactifs sur une seule face de la feuille, au pinceau⁴⁰. Il lui substitue le système de flottaison ou d'immersion de la feuille. Les dosages utilisés sont les suivants :

Etapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction⁴¹
Nitration	Nitrate d'argent 1 partie Eau distillée 30 parties	1 minute par flottaison de la feuille
Ioduration	Eau distillée 560 parties Iodure de potassium 25 p. Bromure de potassium 1 p.	1 à 2 minutes par immersion
Sensibilisation	Nitrate d'argent 6 parties Eau distillée 64 parties Acide acétique cristallisable 11 parties	Par application sur une plaque de verre enduite avec la solution, du côté ioduré
Développement	Solution saturée d'acide gallique	Par immersion
Fixage	Bromure de potassium 1 p. Eau distillée 40 parties	Immersion
Lavage	Eau	A grande eau

Formulations de Blanquart-Evrard (traité de 1847).

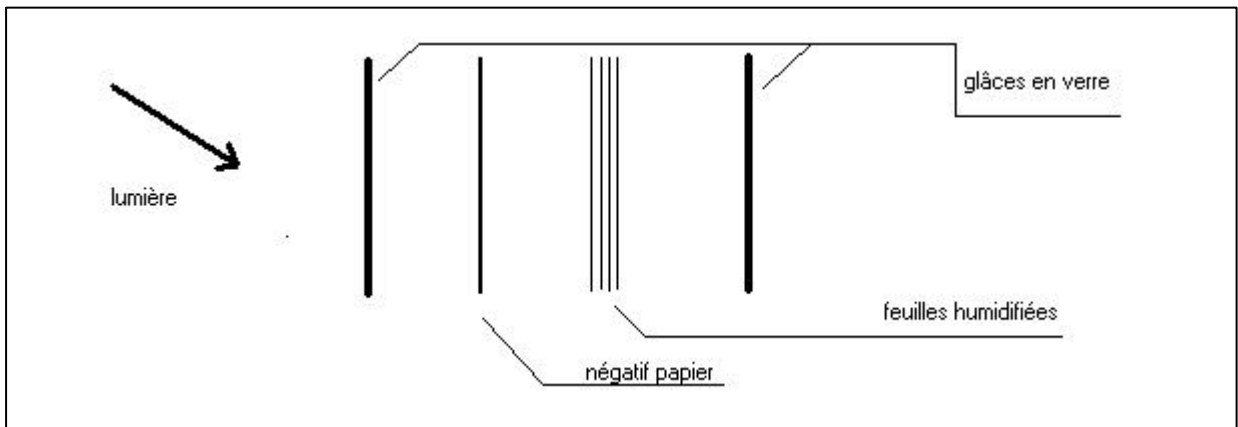
³⁹ Auguste Belloc, *Les quatre branches de la photographie, Traité complet théorique et pratique des procédés de Daguerre, Talbot, Niepce de Saint-Victor et Archer*, L'auteur, Paris, 1855, p. XXXII.

⁴⁰ "...cette opération chargeant inégalement la surface du papier, celle-ci étant inégalement impressionnée à la lumière lors de l'exposition à la chambre noire, les réactions chimiques qui suivaient cette exposition accusaient toutes ces inégalités..." Blanquart-Evrard, op. cit., p. 4.

⁴¹ Si des temps pour les différentes opérations sont notés, c'est qu'ils proviennent de l'ouvrage concerné. Cependant, s'il n'y a pas d'indication de temps, c'est que l'auteur ne l'a pas mentionné.

Si on remplace le terme *partie* utilisé par Blanquart-Evrard par *gramme*, on retrouve de nombreux dosages similaires au procédé Talbot. Mais il est plus intéressant de noter les nouveautés introduites par le lillois. Toutes les étapes ont été conservées, mais la principale différence dans la formulation est l'abandon de l'acide gallique dans la solution de sensibilisation. Selon William Crawford, on gagne ainsi en sensibilité générale et en netteté⁴². Quant à l'immersion de la feuille dans le bain de ioduration, Helmut Gernsheim note que l'image obtenue est moins contrastée et possède une plus grande modulation de gris. Il ajoute que l'obligation de sensibiliser la feuille au noir juste avant l'exposition est un inconvénient non négligeable⁴³.

Dans le traité, Blanquart-Evrard insiste sur sa nouvelle méthode pour placer la feuille sensibilisée à l'intérieur de la chambre noire. Le système qu'il introduit dans le châssis est composé de deux glaces en verre, de plusieurs feuilles de papier imbibées d'eau distillée et du négatif papier. Les feuilles humidifiées adhèrent automatiquement sur la glace arrière, et permettent la fixation naturelle du négatif papier, utilisé lui aussi humide.



Méthode Blanquart-Evrard pour placer le négatif dans le châssis de la chambre.

Dans son traité de 1850, Gustave Le Gray évoque cette méthode mais conseille de veiller à l'extrême propreté des glaces, et d'employer pour les essuyer du papier Joseph, plus absorbant pour les liquides et les poussières que les chiffons classiques⁴⁴. Il préfère utiliser une ardoise dans le châssis, sur laquelle il applique une feuille imbibée d'eau et le négatif

⁴² William Crawford, op. cit., p. 38. Le temps de pose est diminué par quatre par rapport au calotype.

⁴³ Helmut Gernsheim, op. cit., p. 238.

⁴⁴ Gustave Le Gray, *Traité pratique de photographie sur papier et sur verre*, Baillière, Paris, 1850, p. 9.

papier. Dans une publication de Chevalier, Edmond de Valicourt note que la méthode pratique utilisée par Blanquart-Evrard est déjà utilisée par Fox Talbot, et s'étonne de cette similitude⁴⁵.

Blanquart-Evrard conclut son traité sur un commentaire visionnaire du rôle futur de la photographie sur papier, dans une optique plus technique et commerciale qu'artistique⁴⁶. Naef Weston J. s'interroge sur la fiabilité du procédé de 1847, étant donné le faible nombre d'épreuves négatives et de leurs tirages respectifs que l'on possède de cette époque⁴⁷. Il est vrai que le traité de Blanquart-Evrard de 1847 réussit surtout à évoquer une alternative au daguerréotype, mais certainement pas une démocratisation du négatif papier. Seules quelques personnes, dont Le Gray, testent le procédé de Blanquart-Evrard, étant donné le faible développement de la filière négatif positif en 1847, notamment pour l'élaboration du positif.

Cependant, un autre ouvrage traitant de la photographie sur papier est publié en 1847, par un docteur en médecine de la faculté de Paris, Guillot-Saguez⁴⁸. Celui-ci reprend une grande partie des travaux de Fox Talbot et Blanquart-Evrard, mais apporte un changement important, qui consiste en l'élimination du premier bain de nitration. Son papier reprend alors dans sa préparation la configuration de tous les futurs procédés de photographie sur papier de la décennie à venir. Les formulations sont les suivantes :

Étapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Ioduration	Eau distillée 120g Iodure de potassium 5g	Immersion pendant 1 minute
Sensibilisation	Nitrate d'argent 5g Eau distillée 60g Acide acétique cristallisable 10g	Par application sur une plaque de verre enduite avec la solution
Développement	Solution saturée d'acide gallique	Par application sur une plaque de verre enduite avec la solution, 4 à 5 minutes

⁴⁵ Charles Chevalier, *Recueil de mémoires et de procédés nouveaux concernant la photographie sur plaques métalliques et sur papier*, Baillière, Paris, 1847, p. 92.

⁴⁶ "Ainsi, la facilité d'exécution, la certitude de l'opération, l'abondante reproduction des épreuves, voilà trois éléments qui doivent dans un temps prochain faire prendre à cette branche de Photographie une place importante dans l'industrie ; car, si elle est appelée à donner à l'homme du monde des souvenirs vivans de ses affections, elle procurera aux savans des dessins exacts de mécanique, d'anatomie, d'histoire naturelle ; aux historiens, aux archéologues, aux artistes enfin, des vues pittoresques, des études d'ensemble et de détail des grandes œuvres d'art antique et du moyen-âge, dont les rares dessins ne sont le partage que du petit nombre." Blanquart-Evrard, op. cit., p.11 (orthographe non corrigée).

⁴⁷ Naef Weston J., *Regards sur la photographie en France au XIXe siècle. 180 chef-d'œuvres de la Bibliothèque Nationale*, Berger-Levrault, Paris, 1980, p. 17.

⁴⁸ Guillot-Saguez, *Méthode théorique et pratique de photographie sur papier*, Masson, Paris, 1847.

Stabilisation	Bromure de potassium 5g Eau 270g	Immersion pendant 3 à 4 minutes
Lavage	Eau	-

Formulations du procédé de Guillot-Saguez (1847).

Nous n'avons pas trouvé de traces écrites des sources techniques utilisées par Le Gray pour la photographie sur papier, mais l'année 1847 est fondamentale pour l'inventeur du papier ciré, car c'est à ce moment qu'il commence à s'intéresser à la photographie. Il n'est donc pas improbable que Le Gray ait parcouru les traités de Blanquart-Evrard et de Guillot-Saguez. Dire qu'il était au courant des travaux de Fox Talbot est moins évident.

Le traité de Blanquart-Evrard de 1847 est certes important, mais les photographes de l'époque ont surtout retenu les formulations qu'il publie en 1851, dans un second traité⁴⁹. Nous avons consulté cet ouvrage ; celui-ci a le tort d'être trop fourni, car l'auteur y inclut de nombreux procédés aux dénominations diverses, mais dont les différences sont très limitées. Blanquart-Evrard établit une distinction entre les procédés secs et les procédés humides, mais les premiers reprennent les mêmes formulations chimiques que les derniers. Ainsi, la différence entre la méthode sèche et la méthode humide se borne à essuyer le papier sensibilisé au buvard et à le placer entre les deux glaces du châssis. Avec cette pseudo-méthode *sèche*, le papier doit être utilisé dans la journée, ce qui indique qu'en fait il est humide pendant l'exposition...

Les procédés humides sont au nombre de quatre : papier négatif à l'iodure de potassium, papier négatif au sérum, papier négatif à l'albumine et papier négatif au *bromure d'iode*. Les différences entre ces papiers se limitent à l'étape de ioduration. Le premier négatif papier est peu intéressant, car l'ioduration ne comporte que de l'iodure de potassium et de l'eau distillée. Le dernier n'a pas eu beaucoup de retentissements dans la littérature ; son ioduration est constituée d'iode en grain et de bromure en solution. Les deux autres procédés qui combinent un collage à l'ioduration ont été plus utilisés et méritent d'être décrits :

⁴⁹ Blanquart-Evrard, *Traité de photographie sur papier*, librairie encyclopédique Roret, Paris, 1851.

Etapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Ioduration 1 (sérum) ⁵⁰	Sérum de lait 0,5 L 1 blanc d'œuf iodure de potassium 5% en poids	Immersion pendant 2 minutes
Ioduration 2 (albumine) ⁵¹	Par blanc d'œuf : Iodure de potassium 30 goutt. Bromure de potassium 2 goutt.	Imprégnation du papier sur une surface ; coup de fer chaud sur la feuille sèche
Sensibilisation	Nitrate d'argent 1 parties Eau distillée 8 parties Acide acétique cristallisable 2 parties	Par application sur une plaque de verre enduite avec la solution, du côté ioduré, ou bien par flottaison
Développement	Solution saturée d'acide gallique	Par immersion
Fixage	Bromure de potassium 30g Eau distillée 100g	Immersion pendant 2 minutes
Lavage	Eau	A grande eau

Formulations de deux procédés humides de Blanquart-Evrard (1851).

Il est important de constater que Blanquart-Evrard s'est rangé aux procédés de Guillot-Saguez et de Le Gray, en éliminant le premier bain de nitratisation. Le premier traité de Le Gray datant de 1850, Blanquart-Evrard a très probablement lu celui-ci. D'ailleurs, l'idée d'encoller le papier en même temps que l'ioduration est utilisée par Le Gray dans le traité de juillet 1851. Mais, dans le jeu des antériorités, il faut prendre en compte le fait que Blanquart-Evrard fait part de ses nouvelles formulations dans une communication adressée à l'Académie des Sciences le 27 mai 1850⁵². Il est donc difficile d'établir les rapports entre les deux hommes, et encore plus de déterminer lequel s'est appuyé sur l'autre.

Le procédé de Blanquart-Evrard connaît un succès certain, comme l'attestent les photographies que Maxime du Camp ramène de son voyage en Egypte avec Flaubert, de 1850 à 1852. Nous développerons cet exemple dans le chapitre du papier ciré sec, Maxime du Camp, élève de Le Gray, ayant testé son procédé en Egypte.

⁵⁰ Méthode pratique : filtrer 0,5 L de sérum de lait à travers un linge fin. Batre un blanc d'œuf dans le filtrat. Faire bouillir. Filtrer dans un papier. Dissoudre à froid le iodure de potassium.

⁵¹ Méthode pratique : Verser les gouttes de iodure et de bromure de potassium dans le(s) blanc(s) d'œuf. Monter en neige. (Blanquart-Evrard note que ce papier est très peu sensible).

⁵² Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, tome XXX, p. 663, 27 mai 1850.

Le procédé de Baldus :

Baldus est resté durant sa vie un homme discret, plus connu à travers ses œuvres que par ses communications d'ordre technique. Si nous l'incluons dans le chapitre des procédés précurseurs du papier ciré sec, c'est qu'il publie en 1852 un mémoire décrivant un procédé de négatif papier non ciré avant traitement. Ce mémoire se situe donc chronologiquement un an après la publication de Le Gray sur le papier ciré sec, mais le procédé de Baldus n'appartient pas à la constellation des procédés consistant à modifier le huilage du papier, suite à la nouvelle méthode de cirage de Le Gray.

Edouard-Denis Baldus naît à Grunebach, en Prusse, en 1813. Il émigre en France, vit un moment à New York entre 1840 et 1850. En 1849, il est déjà photographe professionnel⁵³. En 1851, il est parmi les cinq photographes choisis par la Commission des monuments historiques pour la Mission héliographique. Le 27 mai 1852, il dépose un mémoire à la Société d'encouragement pour l'industrie nationale relatif au procédé de négatif sur papier qu'il a utilisé pendant la Mission héliographique⁵⁴.

Étapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Encollage	Gélatine blanche 10g Eau distillée 500g Iodure de potassium 5g Acéto-nitrate d'argent 25g	6 à 10 minutes par flottaison de la feuille sur la solution
Ioduration	Eau distillée 100g Iodure de potassium 1g	6 à 10 minutes par immersion
Sensibilisation	Nitrate d'argent 6g Eau distillée 100g Acide acétique cristallisable 12g	Par application sur une plaque de verre enduite avec la solution, du côté ioduré, 5 à 6 minutes
Développement	Solution saturée d'acide gallique	Par immersion
Stabilisation	Bromure de potassium 3g Eau distillée 100g	Par immersion, 30 minutes au moins
Lavage	Eau	A grande eau

Formulations du procédé humide de Baldus pour paysages et monuments (1852).

⁵³ Naef Weston J., op. cit., p. 55.

⁵⁴ Baldus, *Mémoire déposé au secrétariat de la société d'encouragement pour l'industrie nationale contenant les procédés à l'aide desquels les principaux monuments historiques du Midi de la France ont été reproduits par ordre du Ministre de l'Intérieur, par Edouard Baldus, peintre*, Masson, Paris, 1852.

Le principe fondamental de sa méthode est, on le voit, l'utilisation d'un encollage à la gélatine couplé avec une première ioduration et une première nitruration. Cette préparation atypique où le papier reçoit dans une première étape l'ensemble des réactifs est unique dans toute l'histoire du négatif papier. *"Cette première préparation laisse dans le papier une couche de gélatine complètement insoluble ; elle en resserre les pores, et forme en même temps à la surface une autre couche mince de gélatine, chargée d'iodure d'argent non précipité, et déjà un peu sensible à la lumière."*⁵⁵

Nous ne savons pas si cet encollage augmente réellement la transparence du papier, comme il est généralement admis dans la littérature historique, mais il procure surtout une grande finesse de l'image. Les critiques de l'époque vont même jusqu'à comparer le tirage d'un négatif de Baldus au tirage d'un négatif sur verre⁵⁶. Malheureusement, le procédé est peu diffusé, le traité n'étant pas réimprimé ni traduit, et Baldus ne l'enseignant qu'à de rares étudiants.

Dans son mémoire, Baldus évoque aussi une préparation pour un négatif papier destiné au portrait. La méthode nécessite un papier encollé à l'amidon. L'ioduration est constituée de produits chimiques peu usités : hydriodate et hydrobromate d'ammoniaque en solution. La terminologie de celles-ci n'est sans aucun doute plus actuelle. On retrouve cependant les composés de l'iode et du brome. On obtient avec ce papier une plus grande sensibilité, et donc un temps de pose moins long. Pour le fixage des deux méthodes, Baldus note aussi l'emploi possible d'une dissolution de chlorure de sodium saturé, ou bien d'une solution d'hyposulfite de soude acidifiée :

Eau.....	100g
Hyposulfite de soude.....	7g
Acide acétique pur.....	1g

Nous parlerons, dans le chapitre traitant des papiers anciens, du paragraphe important que Baldus développe dans son mémoire sur le problème des papiers du commerce, ainsi que sur le choix des papiers en fonction de leur utilisation.

⁵⁵ Ibid., p. 12-13.

⁵⁶ Tel Stéphane Geoffray, dans La Lumière, 16 juin 1855, p. 95.

Le Gray et le papier ciré sec

Biographie sélective de l'inventeur :

Bien peu d'ouvrages possèdent une biographie détaillée et complète de Gustave Le Gray. Le document le plus abouti à ce sujet est sans nul doute l'unique monographie existante à ce jour sur l'artiste, réalisée par Eugénia Parry Janis en 1987⁵⁷. Catalogue de l'exposition qui s'est tenue du 18 septembre au 6 décembre 1987 à Chicago, et du 4 juin au 16 août 1987 à New York, il fournit un grand nombre de détails historiques sur la vie du photographe. Cependant, nous nous sommes plus attaché dans cette biographie à faire ressortir la chronologie des recherches photographiques de Le Gray qu'à détailler sa vie le plus précisément possible.

1820 : Naissance de Jean Baptiste Gustave Le Gray le 30 août à Villiers-le-Bel, en Seine et Oise. Son père Jean Martin Le Gray, propriétaire foncier, a alors 51 ans, et sa mère Catherine Eulalie Gay, 35 ans. Le couple possède un second logement au 10, rue de la Grande Truanderie à Paris.

1839 : *Durant l'année*. Le peintre Paul Delaroche rédige, à la demande de François Arago, un rapport sur le daguerréotype⁵⁸. Le Gray ainsi que Le Secq, Nègre, Fenton et Bacot commencent à suivre des cours de peinture dans l'atelier de Delaroche à l'Institut de France. Le Gray aurait étudié dans l'atelier de Picot avant celui de Delaroche⁵⁹.

⁵⁷ Eugénia Parry Janis, *The photography of Gustave Le Gray*, The Art of Institute of Chicago and the University of Chicago Press, Chicago, 1987. On se référera à la biographie de Le Gray fournie dans cet ouvrage (pp. 168-174) pour les détails de la vie de l'artiste.

⁵⁸ "La relation de Delaroche à la photographie était compliquée, non dénuée d'antagonisme ; bien au-delà de ce que reflète le rapport officiel dont il fut chargé, elle s'exprime dans sa célèbre remarque : "la peinture est morte à dater de ce jour"." Stephen Bann, *Paul Delaroche. Un peintre dans l'Histoire*, Réunion des musées nationaux, Paris, 1999, p. 27.

⁵⁹ Weston J. Naef, *Regards sur la photographie en France au XIXe siècle. 180 chef-d'œuvres de la Bibliothèque Nationale*, Berger-Levrault, Paris, 1980, n. p.

1841 : *Février*. En Angleterre, Fox Talbot rend public son procédé *calotype*, le 5. Il dépose un brevet le 8 : *'Patent No 8842 : Improvements in Obtaining Pictures, or representations of objects'*. En France, le brevet est déposé le 20 août 1841.

1843 : *Juin*. Le Gray quitte la France pour un voyage de plus de un an en Italie et en Suisse. Delaroche cesse son activité de professeur de peinture, suite à la mort accidentelle d'un élève lors d'un bizutage. Il part lui aussi en Italie, étudier la peinture religieuse.

1844 : *Mai*. Le 11, Le Gray se marie en Italie avec une romaine, Palmira Leonardi.
Juillet. Le couple regagne la France le 16.

1845 : *Mai*. Naissance de la première fille de Le Gray, Elvira, le 29.

1846 : *Août*. Naissance de la seconde fille de Le Gray, Elvira, le 2. La similitude des prénoms indiquerait une mort possible du premier enfant avant cette date.

1847 : *Octobre*. La famille Le Gray emménage à Paris au 27, quai des Grands Augustins.
Durant l'année. Le Gray et François Arago, alors directeur de l'observatoire de Paris, tentent de photographier des tâches solaires sur une plaque daguerrienne. Cette expérience peut représenter les premiers signes d'intérêt pour la photographie de la part de Le Gray⁶⁰.
Blanquart-Evrard reprend les travaux de Fox Talbot sur le calotype et introduit le négatif papier en France.

1848 : *Mai*. Selon Charles Baucal, Le Gray utilise déjà le collodion sur verre.
Juin. Il semblerait que Le Gray mette au point pour la première fois son papier ciré sec avec ses amis Henri Le Secq, Mestral et quelques autres, en se photographiant⁶¹. Ces tentatives nous ont fourni les rares portraits connus de l'artiste pendant sa jeunesse.
Durant l'année. Le Gray commence à enseigner la photographie.

⁶⁰ Eugénia Parry Janis, *The art of french calotype, with a critical dictionary of photographers, 1845-1870*, Princeton University Press, Princeton, 1983, p. 203.

⁶¹ "A dated photograph depicting Le Secq, in an album in which several portraits of Le Gray figure, suggests that Le Gray, Mestral, and others were photographing each other around this time using paper negatives in a trial-and-error method that would lead to Le Gray first treatise." Eugénia Parry Janis, *The photography of Gustave Le Gray*, The Art of Institute of Chicago and the University of Chicago Press, Chicago, 1987, p.169.

1849 : *Septembre*. Le Gray perd sa seconde fille le 10, suite à une épidémie de choléra.

Durant l'année. Le Gray emménage au 110, boulevard Richelieu.

Le Gray pourrait déjà avoir ouvert un laboratoire important situé au 7, chemin de Ronde de la Barrière de Clichy à Paris, et y dispenser ses cours de photographie. Cependant, l'année n'est pas certaine ; on pourrait avancer 1850. Selon l'historien Joseph Maria Eder, Poitevin aurait persuadé Le Gray d'ouvrir ce laboratoire⁶².

Le Gray commence à photographier en forêt de Fontainebleau. Ses prises de vues sont réalisées entre 1849 et 1856⁶³.

1850 : *Juin*. Le Gray publie son premier traité de photographie, *Traité pratique de photographie sur papier et sur verre*, chez Baillièrre, à Paris. Celui-ci contient le mode de préparation du négatif papier tel que Blanquart-Evrard l'avait détaillé dans son traité de 1847, avec quelques modifications de formules, Le Gray déconseillant entre autre l'emploi du bromure de potassium au profit de l'hyposulfite de soude, pour l'opération de fixage. Le traité contient aussi la méthode de fabrication de l'épreuve positive, et un bref appendice sur les recherches de Le Gray sur la photographie sur verre. Ce paragraphe est l'une des rares traces écrites de l'antériorité des recherches de Le Gray, en regard de celles de Scott Archer, au sujet de la photographie au collodion humide.

Le Gray conseille par ailleurs dans ce traité de rajouter du chlorure d'or dans le fixateur des épreuves positives, pour donner une coloration à l'image : "*J'obtiens aussi de fort jolis tons veloutés en mettant, au sortir de l'hyposulfite, l'épreuve sur un bain de sel d'or, un gramme de sel d'or dans un litre d'eau*" (p.22). Selon Weston J. Naef, les formules de Le Gray sont trop acides et échouent en pratique, alors que les solutions alcalines de Blanquart-Evrard donnent des résultats corrects⁶⁴. Ces recherches sur le fixage seront poursuivies par Davanne et Girard en 1864, par de Valicourt etc.

⁶² Joseph Maria Eder, *History of Photography*, Dover, New York, 1972, réédition traduite par E. Epstean, p. 345.

⁶³ Les tirages de Fontainebleau ne sont pas datés généralement par l'auteur. On possède un rare indice pour une vue, grâce à un article de Paul Périer dans *La Lumière* en 1855, p. 228 : "*C'est un coin de la Futaie du Bas-Bréau, fait également en 1852, sur papier ciré. Encore un des premiers essais tentés en forêt et réussis dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire entièrement sous bois et dans l'ombre.*"

⁶⁴ Weston J. Naef, op. cit., p. 19. L'auteur justifie son hypothèse : "*On arrive à cette conclusion par une déduction logique. Il est admis que c'est à cause du chlorure d'or mélangé à une solution acide que les*

1851 : *Janvier*. Le Gray est membre fondateur de la Société Héliographique.

Février. Le Gray dépose un pli à l'Académie des Sciences relatif au nouveau procédé du papier ciré sec le 25. Le compte-rendu et la publication ne sont réalisés que le 8 décembre⁶⁵.

Dans un article du premier numéro de *La Lumière*, Francis Wey débute sa carrière de critique photographique en évoquant le refus des neuf "dessins sur papier" de Le Gray au dernier Salon de la peinture de décembre 1850⁶⁶.

Mars. Scott Archer publie son procédé de photographie au collodion humide dans *The Chimist*. L'historien Joseph Maria Eder fait part d'une querelle entre Le Gray et Archer, pour obtenir la reconnaissance de la paternité du procédé. En effet, Le Gray évoque ce problème dans son traité de 1851, Archer faisant de même dans de nombreux articles, notamment dans *The Liverpool and Manchester photographic Journal*⁶⁷.

Un article de *La Lumière* rapporte une discussion au sujet des papiers, lors de la séance du 21 mars 1851 à la Société Héliographique. Le Gray y insiste sur "l'effet désastreux des acides dans la préparation du papier", et donne sa préférence aux papiers anciens, plus consistants que les papiers actuels⁶⁸. On voit donc que les membres de la Société Héliographique prennent conscience de l'inadaptation des papiers français du commerce aux différents procédés de photographie.

Romain, le fils de Le Gray, naît à Paris le 9 mars.

Avril. Durieu évoque dans un article de *La Lumière* l'encollage préalable de Le Gray qui permet de compenser les défauts des papiers actuels⁶⁹.

Dans le même numéro, page 43, Le Gray publie un grand article, *De l'état actuel de la photographie, et des perfectionnements restant à y apporter*, dans lequel il dévoile la formule de l'ioduration du papier ciré sec, avant la publication de son deuxième traité.

photographies se décolorent et, puisqu'aucune épreuve richement colorée réalisée par Le Gray avant 1852 n'a été parfaitement identifiée, c'est sans doute parce que Le Gray utilisait la mauvaise formule à base d'acide."

⁶⁵ Note sur un nouveau mode de préparation du papier photographique négatif, Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, vol. XXXIII, Paris, 8 décembre 1851, p. 643-644.

⁶⁶ Francis Wey, "De L'influence de l'héliographie sur les beaux-arts", *La Lumière*, 9 février 1851, p. 2.

⁶⁷ Joseph Maria Eder, *Die Photographie mit dem Kollodiumverfahren*, W. Knapp, Halle, 1927, p. 5. Eder évoque part ailleurs une anecdote étonnante, qui joua en défaveur de Le Gray : dans le traité de 1852, le photographe a voulu écrire qu'il a découvert le procédé *avant M. Archer*. Hors l'ouvrier de l'imprimerie a lu *avant de marcher*, et l'a transcrit tel quel, page 90 du traité. La nouvelle signification était fort éloignée de l'intention originale... Nous avons d'ailleurs bien observé cette erreur dans une édition originale du traité de 1852, p. 90 : "On a fait de cela une arme contre moi, pour dire que les premiers essais, avant de marcher, avaient été sûrement infructueux, puisqu'ils n'avaient eu aucun retentissement."

⁶⁸ "Question des papiers", *La Lumière*, 30 mars 1851, p. 29.

⁶⁹ "Question des papiers", *La Lumière*, 20 avril 1851, p. 42.

Dans le numéro suivant de *La Lumière*, un mystérieux Fabre, de Romans, fait part d'un procédé de papier ciré, à l'albumine. L'idée est de substituer au verre un papier préalablement ciré, pour obtenir des performances identiques à celles du procédé de négatif sur verre albuminé de Niépce de Saint-Victor⁷⁰.

Juillet. Le Gray publie son deuxième traité, *Nouveau traité théorique et pratique de photographie sur papier et sur verre*, chez Lerebours et Secretan. Celui-ci inclut la méthode de fabrication du papier ciré sec, ainsi que la préparation de l'épreuve positive. Il ne contient pas encore de chapitre sur la photographie au collodion.

Daguerre meurt le 10 juillet à Bry-sur-Marne.

Décembre. Le Gray, dans un article de *La Lumière*, communique ses formulations pour le papier ciré sec, avec des dosages différents que ceux présents dans son dernier traité. Ces dosages seront repris dans le traité de 1852⁷¹.

Durant l'année. Le Gray est nommé par la commission des monuments historiques pour participer à la Mission Héliographique. Il part d'Orléans avec un de ses élèves, Olivier Mestral, photographiant de la vallée de la Loire jusqu'au Poitou. Il couvrira huit départements. Durant le voyage, il teste le papier ciré sec⁷². Cent vingt épreuves et cent seize négatifs des deux hommes sont recensés dans les registres des Archives de la commission des monuments historiques⁷³.

Des notes de Le Gray attestent que le photographe commence à utiliser son procédé de papier ciré sec entre les années 1848 et 1849⁷⁴.

1852 : Février. Dans une lettre à *La Lumière*, Fabre revendique la paternité du papier ciré, et attaque ouvertement Le Gray⁷⁵. Dans le même numéro se trouve le compte-rendu de la séance du 18 avril 1851 à la Société Héliographique, page 28, au cours de laquelle Le Gray a exposé sa méthode du papier ciré sec.

⁷⁰ Fabre, "Héliographie sur papier ciré", *La Lumière*, 27 avril 1851, p. 47.

⁷¹ Le Gray, *La Lumière*, 15 décembre 1851, p. 10.

⁷² "Au cours de son voyage en Touraine et en Aquitaine, il n'est pas rare que Le Gray fasse dans la journée vingt-cinq à trente épreuves avec ce procédé [papier ciré sec]." Bernard Marbot, *A l'origine de la photographie. Le calotype au passé et au présent*, Bibliothèque Nationale, Paris, 1979, p. 11.

⁷³ Cogeval Guy, Mondenard Anne (de), Walusinski Gilles, *Photographier l'architecture 1851-1920. Collection du Musée des Monuments Français*, Réunion des musées nationaux, Paris, 1994, p. 34.

⁷⁴ Eugénia Parry Janis, op. cit., p. 30.

⁷⁵ Fabre, "Correspondances", *La Lumière*, 7 février 1852, p. 27.

Dans le numéro suivant de *La Lumière*, une lettre de Le Gray est publiée dans laquelle il explique que lui, le premier, a fait part du procédé de papier ciré sec, et que par conséquent Fabre n'en est pas l'inventeur⁷⁶.

Juin. Le Gray revendique, dans un article de *La Lumière*, la paternité du négatif sur verre au collodion⁷⁷.

Juillet. De Brébisson répond à cet article, en minimisant les recherches de Le Gray sur le collodion et en reconnaissant la paternité du procédé à Scott Archer, dans *La Lumière* du 10 juillet, page 116.

Septembre. La troisième édition du traité est publiée, *Traité nouveau théorique et pratique des procédés et manipulations sur papier sec – humide sur verre au collodion – à l'albumine*. La partie traitant de la photographie sur verre est plus développée que dans les traités antérieurs. Le Gray communique dans ce traité une liste des noms les plus remarquables de ses élèves : Vicomte Vigier, Comte Olympe Aguado, Mestral, Le Secq, Sauveur, Girard, Benjamin Delessert, Comte d'Haussonville, Avril, Piot, Peccarère et Du Camp⁷⁸. Le Gray affiche aussi, au fil du texte son opposition à Blanquart-Evrard, qui a ouvert depuis septembre 1851 une imprimerie photographique et inventé une méthode de tirage, lui permettant une grande rapidité d'exécution⁷⁹.

Durant l'année. Le Gray photographie les galeries du Salon de Paris.

Le Gray réalise un portrait de Napoléon III, alors que celui-ci n'est pas encore empereur (l'année de la prise de vue n'est pas certifiée mais estimée). Le tirage de cette photographie, intitulée "le Prince-Président songe à l'Empire", est réalisée sur papier salé au format 20,3x14,4 à partir d'un négatif papier. Cette image va préfigurer l'usage des portraits photographiques dans la France du second Empire⁸⁰. La production de portraits de Gustave Le Gray est cependant très en deçà de ses thèmes favoris que sont le paysage et l'urbanisme.

⁷⁶ Le Gray, "Correspondances", *La Lumière*, 14 février 1852, p. 32.

⁷⁷ Le Gray, *La Lumière*, 5 juin 1852, p. 95.

⁷⁸ Eugénia Parry Janis, *The art of french calotype, with a critical dictionary of photographers, 1845-1870*, Princeton University Press, Princeton, 1983, p. 203. Il faut y rajouter les noms de La Blanchère, Laborde, Adrien Tournachon, Nègre, Latreille, Bilordeaux et Colliau.

⁷⁹ Jammes Isabelle, *Blanquart-Evrard et les origines de l'édition photographique française*, Librairie Droz, Genève, 1981, p. 118. "Le Gray affichait d'ailleurs quelque dédain pour l'éditeur lillois qu'il traitait d'honorable amateur". Il désirait se démarquer de son rival du Nord, notamment dans sa conception du tirage. Au principe du tirage industriel, c'est-à-dire rapide, en grand nombre et à bon marché des épreuves, ce que Blanquart-Evrard pouvait exprimer par ces mots "amener la photographie à l'industrie", Le Gray oppose la qualité et la perfection d'une épreuve...".

⁸⁰ Bernard Marbot, *Le corps et son image. Photographies du XIXème siècle*, Contrejour, Paris, 1986, p. 133.

L'auteur ajoute au sujet du portrait : "En outre, la technique un peu vaporeuse du calotype s'accorde bien avec la personnalité assez brumeuse du futur souverain et avec l'étrangeté de son regard...".

Certains critiques s'accordent d'ailleurs à trouver ses portraits trop rigides, d'une composition trop statique⁸¹. Il faut noter que cette activité lui a surtout servi à vivre.

1853 : *Décembre*. Naissance d'une fille, Berthe, le 17.

Marc Antoine Gaudin, dans un article de *La Lumière*, raconte sa visite dans l'atelier de Le Gray, barrière de Clichy⁸².

Durant l'année. Le Gray fait partie avec Edouard Baldus, Victor Laisné, Henri Le Secq, les frères Bisson et Louis Georges des photographes portraitistes choisis pour illustrer, à partir de 1853, les textes biographiques regroupés de "*Histoire des artistes vivants*", de Théophile Sylvestre. Ce projet trop ambitieux ne rencontra que peu de succès⁸³.

1854 : *Mai*. Publication de la quatrième et dernière édition du traité de Le Gray, dans lequel le photographe reprend en grande partie ses anciens textes.

Novembre. Le Gray est membre fondateur de la Société française de photographie, qui est fondée le 15. Il fait partie du comité d'administration.

Durant l'année. Le Gray se lie d'amitié avec Nadar. Le célèbre portraitiste consacre un large paragraphe dans son livre *Quand j'étais photographe* à la vie de Le Gray et prouve à travers ces lignes son attachement et son estime à un photographe qui n'eut pas autant d'esprit d'initiative que lui⁸⁴.

Pendant l'été, Le Gray et Stéphane Geoffroy (auteur d'un ouvrage sur le problème des papiers en photographie) établissent une correspondance dans les pages de *La Lumière*, au sujet du procédé de négatif papier de Geoffroy⁸⁵.

⁸¹ "En tant que portraitiste, Le Gray était vraiment téméraire, même novateur dans l'usage de dégradés et d'un style de tirage extrêmement doux, qui faisait ressembler les images à des lithographies, caractéristique que Lacan mit en évidence quand il souligna la monotonie de ces portraits." Weston J. Naef, op. cit., p. 54.

⁸² Marc Antoine Gaudin, "Visite à l'atelier de M. Le Gray", *La Lumière*, 10 décembre 1853, p. 198.

⁸³ Mondenard Anne (de), *Edouard Baldus, photographe : le guide de l'exposition, 17 janvier -15 avril 1996*, Caisse nationale des monuments historiques et des sites, Paris, 1996, p.3.

⁸⁴ Françoise Heilbrun évoque cette amitié : "En effet Nadar était très lié à Le Gray (le ton de leur rare correspondance en fait foi), et si lui qui n'aborde la photographie qu'en 1854, donc après la commande de la Mission héliographique, connaît Le Gray, ce n'est pas comme paysagiste - domaine qui constitue un des sommets de l'art de ce dernier - mais comme remarquable technicien et aussi comme portraitiste - l'aspect le plus médiocre de sa production, qui lui valut cependant une grande réputation autour de 1855, alors qu'il dirigeait un atelier mondain, boulevard des Capucines, endroit alors très à la mode." Dans *Edouard Baldus, photographe*, Réunion des musées nationaux, Paris, 1994, p.15.

⁸⁵ *La Lumière*, 24 juin (p. 99), 22 juillet (p. 115), 5 août (p. 123), 19 août (p. 132).

1855. *Février.* Le 16 a lieu l'élection des membres du Comité d'administration à la Société Française de Photographie. Le Gray est élu ainsi que quatorze autres personnes, dont Durieu, Périer, de Molard et Bayard⁸⁶.

Septembre. Naissance d'un second fils à Paris.

Décembre. Le Gray à Toulon photographie le retour de la flotte de l'amiral Bruat.

Durant l'année. M. Marion, dans une lettre envoyée à la Société Française de Photographie, explique le mode de préparation du papier ciré et encollé qu'il commercialise. Il utilise pour le préparer une grande partie des indications de Le Gray⁸⁷.

1856 : *Avril.* Le Gray transfère son laboratoire et studio au 35, boulevard des Capucines à Paris.

Juin. Le Gray peint des paysages et photographie au collodion humide des marines en Normandie.

Novembre. Le photographe obtient une médaille de première classe à l'Exposition Universelle, à Bruxelles.

La deuxième exposition de la Société française de photographie a lieu 35 boulevard des Capucines, dans l'immeuble abritant le studio de Le Gray (du 15 novembre 1856 au 16 janvier 1857). Selon Eugénia Parry Janis, Le Gray y présente un tirage réalisé en 1848 à partir d'un négatif sur verre au collodion, représentant le studio de Jean Léon Gérôme⁸⁸.

Décembre. Le Gray expose pour la première fois ses marines, à Londres. Il y rencontre un franc succès.

Durant l'année. On trouve cette dénomination professionnelle⁸⁹ de Le Gray : "*Gustave Le Gray, peintre d'histoire et photographe, portraits sur papier, reproduction de tableaux, vues de France et objets d'art, imprimerie photographique et leçons de photographie, Chemin de ronde de la barrière de Clichy, 7.*"

Des photographes commencent à appliquer la technique du collodion sec ou humide au papier. L'avantage de cette méthode est de contourner les inconvénients du négatif sur verre,

⁸⁶ Bulletins de la Société française de photographie, année 1855, p. 4.

⁸⁷ Bulletin de la Société française de photographie, année 1855, p. 184.

⁸⁸ Eugénia Parry Janis, *The photography of Gustave Le Gray*, The Art of Institute of Chicago and the University of Chicago Press, Chicago, 1987, p. 172.

⁸⁹ Dans *Annuaire général du commerce, de l'industrie, de la magistrature et de l'administration, Almanach des 500 000 adresses*, Firmin Didot, Paris, 1856, rubrique Le Gray.

et d'éliminer le grenu du papier ciré sec. On décolle même la couche image de la plaque de verre pour la fixer sur du papier⁹⁰.

1857 : Avril. Le Gray commence ses prises de vue de marines au collodion humide, sur la côte méditerranéenne. Tous les auteurs ne sont pas unanimes pour certifier que Le Gray a utilisé pour ses tirages photographiques deux négatifs. Cependant, il paraît peu probable que *la Grande Vague à Sète* ait été réalisée avec un seul négatif, étant donné la forte différence de luminances entre le ciel et la mer, et la grande sensibilité du collodion dans le bleu, donc dans le ciel⁹¹. La confusion vient aussi du fait que Le Gray utilise la méthode du double négatif⁹² au cas par cas, et que parfois il préfère sous-exposer la mer (ou la plage) pour obtenir des formations nuageuses bien visibles.

Août. Grâce au double mécénat du comte de Briges et du marquis de Briges, Le Gray peut créer une enseigne professionnelle *Le Gray et Cie*⁹³.

Septembre/Octobre. Le Gray réalise un reportage sur l'entraînement de la Garde impériale au camp militaire de Châlons-sur-Marne. Suite à celui-ci, il crée une série limitée d'albums photographiques, dont certains seront offerts à l'Empereur et à quelques généraux.

Durant l'année. Dans un article du bulletin de la Société Française de Photographie, Shaw Smith explique que pour son procédé de négatif papier par voie humide, il sélectionne le papier et la formulation de l'ioduration en fonction de la température ambiante⁹⁴.

1858 : Mars. Le 11, Le Gray photographie une éclipse de soleil à Paris.

Durant l'année. Le Gray est nommé secrétaire à la Société Française de Photographie.

⁹⁰ Pour exemple, voir G. M. Campbell, "Collodion on Paper", Journal of the Photographic Society of London, vol. II, Arthur Henfrey, London, 1856.

⁹¹ Comme le rappelle Pierre-Jean Amar dans *La photographie histoire d'un art*, Edisud, Aix-en-Provence, 1993, p. 54.

⁹² Pour Helmut Gernsheim, cette méthode a été inventée par Hippolyte Bayard en 1852 (*Creative Photography. Aesthetic Trends 1839-1960*, Faber and Faber Limited, London, 1962, p. 42). Cependant, c'est bien Le Gray qui démocratise cette méthode à partir de 1857 à travers l'exposition de ses marines, parmi les photographes de l'époque. André Rouillé note que Le Gray et Maxwell Lyte utilisent déjà cette méthode en 1853 (*La photographie en France. Textes et controverses : une anthologie 1816-1871*, Macula, Paris, 1979, p. 492).

⁹³ Cependant Le Gray ne possédera jamais un esprit commercial, du fait de ses opinions sur la photographie. "*L'attitude de Disdéri contraste avec celle de quelques autres portraitistes parisiens de l'époque : celle de Gustave Le Gray, attaché au passé et à une mythologie de l'artiste mais obligé d'abandonner ses activités en 1860...*" André Rouillé, *Histoire de la photographie*, Larousse-Bordas, Paris, 1998.

⁹⁴ Bulletins de la Société française de photographie, année 1857, p. 320.

1859 : *D'avril à juillet*. Pour la première fois, la photographie est acceptée au Salon de la peinture. La troisième exposition de la Société Française de Photographie occupe donc les mêmes locaux du Salon, au Grand Palais à Paris. Le Gray expose une quarantaine de photographies, dont treize provenant de son reportage au camp de Châlons.

1860 : *Février*. Le 8, l'enseigne *Le Gray et Cie* est dissoute.

Mai. Le 9, Le Gray quitte Marseille à bord de l'*Emma*, pour une longue croisière en Méditerranée organisée par Alexandre Dumas.

Juin. L'équipage arrive à Palerme, après le soulèvement des siciliens contre le roi François II. Le Gray y photographie les destructions de la guerre et réalise les portraits de quelques généraux. Dumas se lie d'amitiés avec le chef sicilien Garibaldi. Le Gray continue son périple jusqu'à la fin de l'année, en visitant Alexandrie, le Liban, la Syrie. En novembre à Damas, il chute de cheval et se casse la jambe.

Juillet. L'atelier de Le Gray au 35, boulevard des Capucines est repris par le photographe Alophe.

1861 : *Durant l'année*. Le Gray vit probablement en Egypte, à Alexandrie depuis avril. Du fait de ses absences à la Société française de photographie, il est remplacé par P. Gaillard.

Le Gray envoie d'Egypte des documents et des photographies pour *Le Monde Illustré*, notamment la photographie du prince Saïd Pacha de retour de la Mecque.

1864 : *Durant l'année*. Le Gray quitte Alexandrie pour le Caire.

1865 : *Durant l'année*. Le Gray travaille à la cour de Ismaël Pacha, vice-roi d'Egypte. Il donne des cours de dessin à l'école du Caire, et des leçons aux princes Tewfik, Hussein et Ibrahim, au minimum jusqu'à l'année 1869⁹⁵.

1867 : *Durant l'année*. Le Gray envoie des photographies d'Egypte, pour l'Exposition Universelle de Paris. Entre 1867 et 1868, il réalise un album photographique composé à l'origine d'une cinquantaine de photographies, qu'il intitule *Voyages dans la Haute-Egypte de*

⁹⁵ Eugénia Parry Janis, *The art of french calotype, with a critical dictionnary of photographers, 1845-1870*, Princeton University Press, Princeton, 1983, p. 204.

*L. L. Altesses les princes héréditaires fils de S. A. Ismaël Pacha, vice-roi d'Égypte exécutés dans les années 1867-1868 et photographiés par Gustave Le Gray.*⁹⁶ Grâce à la forte lumière d'Égypte, Le Gray réussit à obtenir des contrastes très élevés sur ses négatifs papier.

1882 : Le Gray meurt au Caire, relativement pauvre. Les vingt dernières années de sa vie sont peu connues, et on trouve souvent dans la littérature plusieurs dates relatives à son décès⁹⁷.

Expositions⁹⁸

- 1849 Produits de l'industrie, Paris.
- 1851 Exposition Universelle, Londres.
- 1852 Crystal Palace, Londres.
- 1854 Salon, Paris.
- 1855 Société Française de Photographie, Exposition Universelle, Paris.
- 1856 Exposition universelle, Bruxelles, Londres.
- 1857 Société Française de Photographie.
- 1858 Photographic Society of Scotland, Edimburgh, Londres.
- 1859 Société Française de Photographie.
- 1861 Expositions à Londres, Marseille.
- 1862 Exposition à Amsterdam.
- 1867 Exposition Universelle, Paris.

⁹⁶ Apraxine Pierre, Mondenard Anne de, Therond Roger, *Une passion française. Photographies de la collection Roger Therond*, Filipacchi, Paris, 1999, p. 312 et 319.

⁹⁷ Dans *150 ans de Photographie française*, Photo Revue publications, Paris, 1979, Yvan Christ parle de 1882 (p. 33), alors que Marcel Bovis évoque l'année 1862 (p. 132). Helmut Gernsheim statue aussi sur cette année 1862 en notant la mort de Le Gray suite à l'épisode de la chute de cheval (op. cit., p. 240). Or l'année 1862 ne peut être assimilée à l'année de la mort de Le Gray, ne serait-ce que parce que Le Gray figure sur le catalogue de l'Exposition Universelle à Paris de 1867, dans la section égyptienne. Eugénia Parry Janis donne donc l'année la plus probable du décès de Le Gray, d'après l'œuvre de Nadar, et son long chapitre sur Le Gray : "*Mais la malchance semblait s'acharner sur Le Gray. Il eut une jambe brisée par un accident de cheval et finalement il mourut vers 1882 dans une détresse assurément imméritée.*" (Nadar, *Quand j'étais photographe*, réédition, Actes Sud, Paris, 1998, p. 96). Dans le catalogue de l'exposition *Photographier l'architecture 1851-1920. Collection du Musée des Monuments Français* (Réunion des musées nationaux, Paris, 1994), on trouve dans la biographie de Le Gray l'année 1884 comme étant celle de son décès, p. 238.

⁹⁸ Liste obtenue dans Auer Michèle et Michel, *Encyclopédie internationale des photographes de 1839 à nos jours*, Camera Obscura, Hermance, 1985, n. p., rubrique Le Gray.

Le traité de 1850 :

Lorsque Le Gray publie son *Traité pratique de photographie sur papier et sur verre* chez l'éditeur Baillière en juin 1850, cela ne fait que trois ans environ qu'il expérimente la photographie sur papier. Cette date de publication peut passer pour prématurée ; cependant Le Gray fait part dans son traité d'une expérience réelle, et d'une grande science de l'expérimentation dans laquelle on peut déceler les années d'apprentissage de la peinture chez Paul Delaroche⁹⁹.

Le premier traité de Le Gray contient en grande partie le mode de préparation du négatif papier ainsi que du positif. Il ne contient donc pas de nouveautés par rapport au traité de Blanquart-Evrard de 1847. Comme on l'a vu dans sa biographie, Le Gray travaille déjà sur le papier ciré sec en 1850 ; on peut se demander alors pourquoi il publie un premier traité si tôt, alors qu'il aurait pu créer un impact plus retentissant en introduisant le papier ciré sec dans une première publication. Certes, Le Gray inaugure la mode du traité de photographie qui a cours entre les années 1850 et 1870 ; pour de nombreux amateurs, un traité personnel est source de valorisation et de reconnaissance, même si dans le contenu il n'y a point de nouveautés, mais seulement quelques modifications personnelles.

Outre la préparation du papier négatif et positif, Le Gray dresse un réquisitoire contre l'usage du support verre, dans son introduction :

"L'avenir de la photographie est tout entier dans le papier. Je ne saurais trop engager l'amateur à y diriger toute son attention et ses études. L'épreuve négative sur verre est plus fine, il est vrai ; mais je crois que c'est là une fausse route, et que le but est d'arriver au même résultat avec le négatif sur papier. Le verre est difficile à préparer, fragile, embarrassant en voyage, et moins rapide à recevoir l'image lumineuse.

Aussi, quoique ses résultats soient d'une finesse extrême, j'exprime le vœu que l'on s'efforce de perfectionner la fabrication du papier, de manière à arriver à la même finesse ; ce qui n'est pas impossible, puisque j'en ai de certaines qualités qui me donnent des résultats parfaits. D'ailleurs, avec l'application

⁹⁹ Au fil des pages des différents traités de Le Gray, on parvient à imaginer l'auteur utilisant les solutions chimiques à la manière des peintres, additionnant des pigments pour obtenir de nouvelles couleurs.

d'une couche d'albumine sur le papier, on obtient des résultats qui peuvent rivaliser en netteté avec ceux que donne le verre.¹⁰⁰

Le Gray parle ici du procédé de négatif sur verre à l'albumine, inventé en 1846 par Niépce de Saint-Victor. Ce procédé se rapproche du négatif papier dans les formulations ; il comporte une ioduration couplée à un collage à l'albumine, une sensibilisation classique au nitrate d'argent et à l'acide acétique, et un développement à l'acide gallique¹⁰¹. Comme Le Gray le note, le procédé de Niépce de Saint-Victor est moins sensible que le négatif papier, caractéristique qui le rendra obsolète par la substitution de l'albumine avec le collodion par Scott Archer en 1851.

En proposant d'enduire le papier d'albumine, Le Gray évoque déjà le problème de l'encollage du papier, procédé qu'il développera dans le traité de 1851 pour contrer les défauts physiques et chimiques du papier. Le papier qu'il privilégie est le Whatman anglais, *"légèrement glacé, dans les poids intermédiaires entre 6 et 12 kilogrammes la rame, format coquille. Pour le portrait le mince vaut mieux et l'épais pour le paysage et les monuments. Son collage à la gélatine plus corsé le rend un peu moins rapide que nos papiers français ; mais par cela même il supporte bien plus longtemps sans se piquer l'action de l'acide gallique, et regagne ainsi ce retard apparent¹⁰²"*. Les papiers français utilisés par Le Gray proviennent des frères Canson d'Annonay, et de Mr Lacroix d'Angoulême. L'auteur explique que leur plus grande *rapidité* est due à la présence d'amidon dans le collage. Le Gray sélectionne ses papiers par transparence, en éliminant chaque feuille ne serait-elle que légèrement piquée ou tâchée. De même, il élimine des papiers dont la trame est visible. Toutes ces caractéristiques que donne l'auteur dans le choix du papier montre bien l'importance capitale de cette étape, qui conditionne la qualité future du négatif et du positif obtenu ensuite par contact. Après le paragraphe sur le papier, Le Gray explicite en détails chaque opération chimique rentrant dans l'élaboration du négatif papier.

¹⁰⁰ Gustave Le Gray, *Traité pratique de photographie sur papier et sur verre*, Baillière, Paris, 1850, p. 1-2.

¹⁰¹ Georges Potonniée, op. cit., p. 252.

¹⁰² Gustave Le Gray, op. cit., p.3.

Etapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Encollage	Eau distillée 1L Colle de poisson 20g	Faire fondre au bain-marie
Ioduration	encollage 365g Iodure de potassium 13g Bromure de potassium 4g Chlorure de sodium 2g	Par immersion d'une vingtaine de feuilles dans le bain ¹⁰³
Sensibilisation	Eau distillée 140g Nitrate d'argent cristallisé 16g Acide acétique cristallisable 35g	Par application sur une plaque de verre enduite avec la solution, du côté ioduré, jusqu'à la perte de la coloration violacée ¹⁰⁴
Développement	Solution saturée et décantée d'acide gallique	Par flottaison sur une fine pellicule de solution ¹⁰⁵
Fixage	Eau filtrée 800g Hyposulfite de soude 100g (Déconseillé : eau 1 L Bromure de potassium 24g)	Par immersion, 1/2 heure à 3/4 d'heure
Lavage	Eau	Utiliser plusieurs eaux pendant une demi-heure
Cirage (en fonction du négatif)	Cire vierge	Par chauffage de la cire, puis compression dans des buvards

Formulations du procédé humide de Le Gray (traité de juin 1850).

¹⁰³ "Prenez de cet encollage encore chaud 365g ajoutez-y : iodure de potassium 13g bromure id. 4g chlorure de sodium 2g. Laissez bien fondre le mélange, puis filtrez dans un linge fin. Mettez cette dissolution encore chaude dans un grand plat et plongez-y complètement votre papier feuille à feuille, l'une sur l'autre, ayant bien soin de chasser les bulles d'air qui pourraient se former. Mettez ainsi environ 20 feuilles à la fois. Retournez ensuite toute la masse, de manière à commencer par la première feuille immergée, et penchez-les pour les sécher en les piquant par un angle avec une épingle recourbée en S que vous accrochez à un fil tendu en l'air." Ibid., p. 4-5.

¹⁰⁴ "Au moment de faire une épreuve, versez de cet acéto-nitrate d'argent sur un plateau en porcelaine ou une glace rebordée bien horizontale, environ un millimètre d'épaisseur. Je me sers à cet effet d'une pipette ou tube effilé pour puiser le liquide, afin d'éviter la pellicule qui se forme à sa surface et tache l'épreuve sans qu'on puisse y remédier ensuite. Saisissez une feuille de papier ioduré par deux angles diagonaux, et la déposez, d'un côté seulement, sur le plateau en tenant les deux angles rapprochés l'un de l'autre, et étendant le milieu d'abord sur l'acéto-nitrate d'argent ; abaissez les deux angles perpendiculairement et répétez ce mouvement deux ou trois fois, de manière à exercer une pression qui chasse les bulles d'air qui pourraient se former. (...) Evitez avec le plus grand soin que l'acéto-nitrate d'argent ne passe sur le dos du papier, ça produirait des inégalités de sensibilité et par conséquent des taches." Ibid., p. 7-8.

¹⁰⁵ "Versez-en sur un plateau bien horizontal environ 1 millimètre d'épaisseur. Vous étendez le liquide à l'aide d'une bandelette de papier blanc. Appliquez alors l'image dessus comme sur l'acéto-nitrate d'argent, évitant toujours que le liquide ne passe au dos de l'épreuve. Suivez son développement, qui s'aperçoit facilement à travers l'épaisseur du papier. Il faut la laisser ainsi tant que le dos de l'image ne commence pas à se tacher. Quand elle est bien vigoureuse, retirez-la promptement et mettez-la sur un autre plateau pour la laver à plusieurs eaux, en frottant légèrement le dos avec un doigt pour enlever les dépôts cristallins qui peuvent le tacher." Ibid., p. 11-12.

Le Gray donne au fil de son récit de précieux renseignements sur le choix de sa chimie. Ainsi il explicite l'ajout de bromure de potassium car celui-ci préserve au développement les blancs du papier, fragilisés par l'acide gallique. La quantité assez importante de bromure de potassium "*permet de laisser l'image se développer sur l'acide gallique un temps beaucoup plus considérable sans se tâcher, et d'acquérir ainsi une épreuve très puissante de modelé.*"¹⁰⁶ " Le chlorure de sodium quant à lui donne plus d'intensité à l'image.

Pour l'étape de sensibilisation, Le Gray conseille de laisser la feuille s'imprégner d'acéto-nitrate d'argent jusqu'à ce que la teinte violacée du papier iodurée disparaisse ; l'opération dure de une à cinq minutes. On le verra plus tard, cette méthode est conservée pour le papier ciré sec. Cette perte de coloration signifierait que tout l'iodure et le bromure de potassium se sont combinés avec le nitrate d'argent pour former du iodure et du bromure d'argent. Mais la manipulation de Le Gray manque encore de rigueur, car il ne procède pas au rinçage de la feuille, ce qui éliminerait le nitrate d'argent en excès.

Pour fixer l'épreuve dans le châssis, Le Gray se sert d'une ardoise et d'une feuille de papier humidifiée, sur lesquelles il place la feuille sensibilisée encore humide. Le temps de pose à la chambre dépend de nombreux paramètres :

*"Je ne puis préciser le temps de l'exposition à la lumière, l'expérience seule pouvant bien le démontrer. De ce temps d'exposition dépend toute la beauté de l'image : je ne saurais donc trop engager à bien s'y attacher. Pour un portrait à l'ombre, avec un objectif de plaque entière, double, verres de 8 centimètres de diamètre, je fais poser entre 20 secondes et 2 minutes ; et au soleil, de 2 à 12 secondes. Pour le paysage, avec un objectif normal simple et un diaphragme de 15 à 20 millimètres de diamètre, l'exposition devra être de 40 secondes à 5 minutes au soleil suivant son intensité."*¹⁰⁷

Le développement à l'acide gallique est l'étape la plus aléatoire, dans le sens où le temps nécessaire varie beaucoup en fonction du sujet, du temps d'exposition choisi qui ne

¹⁰⁶ Ibid., p. 6.

¹⁰⁷ Ibid., p. 10.

peut être estimé que par expérimentations successives. Le Gray donne des conseils selon le ton de l'épreuve :

"Si elle devient immédiatement noir-gris partout, elle a été exposée trop longtemps à la lumière. Si les grandes lumières, qui doivent être les plus grands noirs du négatif, ne deviennent pas plus foncées que les demi-teintes, l'exposition a encore été trop longue. Si le temps d'exposition a été trop court au contraire, les lumières seules se marquent faiblement en noir et l'image finit par ne plus se modifier et s'égalise partout. Si ce temps a été convenable, on obtient une épreuve superbe, qui doit présenter des contrastes du noir au blanc bien arrêtés et bien transparents.¹⁰⁸"

Pour accélérer le développement, Le Gray utilise une méthode déjà utilisée par Fox Talbot : le chauffage de l'acide gallique. Cette façon d'opérer paraît assez hardie, étant donné son caractère manuel ; Le Gray se sert d'un bain-marie qu'il place sous le plateau de développement, ce qui permet, dit-il, de fournir une température homogène sur toute la surface.

Comme nous l'avons déjà évoqué dans la biographie de Le Gray, ce dernier déconseille l'usage du bromure de potassium pour l'opération de fixage, au profit de l'hyposulfite de soude. Il a connaissance du processus chimique qui se passe pendant le fixage à l'hyposulfite : *"le fixage au bromure n'a pas au contraire cette permanence, parce qu'il n'enlève aucunement les préparations du papier¹⁰⁹"*, à l'inverse d'un fixage à l'hyposulfite.

Le cirage de l'épreuve est réalisée en fonction de son état. Si le négatif est peu dense et contrasté, Le Gray déconseille de le cirer, et préfère intercaler au tirage une feuille de papier transparent cirée entre le négatif et la feuille positive sensibilisée. Sinon, rien ne l'empêche, et l'auteur explique que le cirage donne plus de transparence et aussi protège le papier du nitrate d'argent de l'épreuve positive. L'opération est réalisée à l'aide d'une plaque en argent chauffée (car l'argent est un fort convecteur de chaleur) et d'un fer à repasser :

¹⁰⁸ Ibid., p. 12.

¹⁰⁹ Ibid., p. 14.

"(...) ayez une grande plaque de doublé d'argent comme pour une épreuve daguerrienne, placez-la sur un trépied horizontalement ; puis chauffez-la en promenant dessous une lampe à esprit-de-vin et en même temps avec l'autre main frottez dessus un morceau de cire vierge qui se fond. Quand vous avez une belle couche de cire fondue, déposez l'envers de votre cliché dessus et facilitez-en l'adhérence parfaite à l'aide d'une carte. Lorsqu'il est bien également imbibé, retirez-le et le placez entre plusieurs feuilles de papier blanc ordinaire sur lesquelles vous passez un fer modérément chaud pour enlever l'excès de cire. Le degré de chaleur du fer est suffisant lorsqu'une bulle de salive envoyée dessus frémit sans s'en détacher."¹¹⁰

La seconde partie de l'opération permet d'obtenir un cirage homogène et élimine les sur-épaisseurs de cire qui créeraient des zones sur l'image. Ainsi, seul le papier est graissé par ce traitement. Page dix-sept à vingt-trois de son traité, Le Gray donne la méthode d'obtention de l'image positive. Ensuite, il retranscrit la méthode de négatif sur verre à l'albumine de Niépce de Saint-Victor, et poursuit sur une préparation de négatif sur papier à l'albumine et son pendant positif : *"un des meilleurs services que rende l'albumine à la photographie est sans contredit son application à la préparation du papier positif, auquel elle donne un éclat et une vigueur que l'on peut difficilement obtenir autrement."¹¹¹* Ainsi, on peut se demander si c'est bien Blanquart-Evrard qui a découvert le premier une méthode de tirage à l'albumine, comme il est communément admis chez les historiens.

La fin du traité est réservée à des détails techniques de prise de vue, d'organisation du matériel et de besoins en produits chimiques¹¹². En conclusion, Le Gray fait part de ses recherches actuelles, des pistes qu'il expérimente, et surtout évoque - l'un des premiers - l'usage du collodion :

"Appendice. Je travaille dans ce moment un procédé sur verre par l'éther méthylfluorhydrique, le fluorure de potassium et de soude, dissous dans

¹¹⁰ Ibid., p. 16.

¹¹¹ Ibid., p. 30.

¹¹² Le Gray évoque l'utilisation du cyanure de potassium comme détachant, mais met le lecteur en garde : *"Nota. Le cyanure est un poison très-actif, il faut l'employer avec la plus grande précaution ; il sert à enlever les taches formées sur les mains par le nitrate d'argent - on en met environ 1 gramme sur 10 d'eau - si on avait des*

*l'alcool à 40 degrés, mêlé à l'éther sulfurique et saturé ensuite de collodion. Je fais ensuite réagir l'acéto-nitrate d'argent, et j'obtiens une épreuve à la chambre noire en vingt secondes à l'ombre. Je développe l'image par une dissolution très-étendue de sulfate de fer et fixe par l'hyposulfite. J'espère arriver par ce procédé à une très-grande rapidité. L'ammoniaque, le bromure de potassium me donnent de grandes variations de promptitude. Aussitôt que mes expériences seront complétées j'en publierai le résultat par un appendice. L'application sur le verre en est très-facile. Les mêmes réactifs employés avec l'albumine et la dextrine donnent aussi un excellent résultat très-prompt. J'expérimente aussi sur un mucilage produit par un fucus, sorte de varech, qui me paraît devoir être d'un grand avenir. J'ai l'espoir d'arriver à faire ainsi un portrait en 3 ou 4 secondes.*¹¹³"

Selon Joseph-Maria Eder, la formule de Le Gray au collodion n'est pas réalisable parce que le fluorure de potassium ne donne pas d'image photographique et que l'éther fluorhydrique n'est en ce temps là que très peu connu¹¹⁴. Mais on peut se demander pourquoi Le Gray choisit ce fluorure, qu'il ne cite même pas dans sa liste de produits chimiques nécessaires. C'est une hypothèse, mais l'auteur s'est peut-être trompé de produit, et a voulu parler du bromure ou de l'iodure de potassium. La formule deviendrait alors fiable. Quoiqu'il en soit, ce texte a permis à Le Gray d'obtenir une reconnaissance quasi équivalente à celle du sculpteur anglais Scott Archer dans la paternité du collodion, pour une majeure partie des historiens de la photographie, avec une forte dominante française, il est vrai. On reconnaît quand même à Archer le fait d'avoir le premier publié un procédé au collodion clair et fiable dans sa globalité¹¹⁵.

Il faut finir ce paragraphe sur le premier traité de Le Gray en comparant ses formules avec celles de *l'amateur lillois*, Blanquart-Evrard. Si l'on se fonde sur le traité de 1847 de ce dernier, Le Gray a tout comme Guillet-Saguez éliminé le premier bain de nitratisation. Les

coupures ou gerçures, il faudrait bien se garder de s'en servir. Je prends tous mes produits chimiques chez Mrs Véron et Fontaine, chimistes, rue des Francs-Bourgeois-Saint-Michel, N°8." Ibid., p.36.

¹¹³ Ibid., p. 42.

¹¹⁴ Eder Joseph Maria, *Die Photographie mit dem Kollodiumverfahren*, W. Knapp, Halle, 1927, p. 5.

chimies de l'ioduration sont quant à elles semblables, - la proportion de bromure de potassium étant plus élevée - tout comme les étapes suivantes ; seul le fixage est différent, Le Gray déconseillant la stabilisation au bromure de potassium, sauf comme solution première lors d'une expédition photographique.

¹¹⁵ Helmut Gernsheim rappelle qu'un troisième homme a revendiqué la paternité du collodion, Robert J. Bingham, sans toutefois publier un véritable traité. (*A concise history of photography*, Thames and Hudson, London, 1965, p. 32.

Le papier ciré sec :

Le traité de 1851

C'est en 1851 que Le Gray rend public à travers son nouveau traité ce qui ne s'apparente à première vue qu'à une simple modification du calotype : au lieu de cirer le négatif après sa sensibilisation, son exposition et son traitement, le cirage s'effectue désormais avant toutes ces opérations. Cette idée étant simple, on peut se demander pourquoi Fox Talbot, qui a breveté en 1843 le cirage du calotype après traitement, ne l'a pas utilisé. Or, quand on feuillette les carnets de notes du photographe anglais, on s'aperçoit qu'il a déjà pratiqué cette méthode. Le 13 septembre 1842, il écrit : *"The paper (A) may be waxed and still remains excitable by nitrate silver for the liquid adheres to the waxed surface. (...) A picture of Patroclus was thus made, in the shade, c. a. 45 seconds evening but the unwaxed paper is more sensitive."*¹¹⁶ Le 16 septembre 1842, il se pose la question des problèmes du papier : *"Would not very thin paper be advantageous, waxed etc etc to avoid the coarse grain that writing paper assumes when used in photography ?"*¹¹⁷ Cette idée est un des fondements de l'utilité de la cire, mais on ne sait pas si Fox Talbot pense au cirage avant ou après traitement. Le 17 septembre 1842, il décrit encore un procédé qui possède une ioduration couplée à un encollage à l'albumine : *"White of eggs mixed with strong iodide potassium spread on waxed paper, then washed with nitrate silver (ten grains to one ounce) the iodide silver does not all fall off but enough remains. When washed with gallo nitrate of silver it is sensitive"*¹¹⁸. Ce procédé est d'ailleurs sensible dès la nitration, et l'ajout d'acéto-nitrate d'argent ne le rend pas plus sensible, mais combine la solution de développement aux produits de sensibilisation. Larry Schaff note que Fox Talbot a donc bien utilisé le cirage avant traitement, mais qu'il n'a pas su apprécier le rôle tant chimique que physique joué par la cire dans la production de l'image.

¹¹⁶ "Le papier peut être ciré et reste sensibilisable avec le nitrate d'argent car le liquide adhère à la surface cirée. Une image de Patroclus a été faite ainsi, à l'ombre, posée 45 secondes le soir mais le papier non ciré est plus sensible." Larry Schaaf, op. cit., référence Q97, n.p.

¹¹⁷ "Les papiers très fins ne seraient-ils pas améliorés, cirés etc pour éviter le grain grossier que le papier à lettres prend lorsqu'il est utilisé en photographie ?" Ibid., référence Q99, n.p.

¹¹⁸ "Des blancs d'œufs avec de l'iodure de potassium saturé étendus sur du papier ciré, puis lavé au nitrate d'argent (10 grains pour une once) tout le iodure d'argent n'est pas formé mais suffisamment reste. Lavé au gallo-nitrate d'argent, le système est sensible." Ibid., référence Q101, n.p.

Le Gray l'a-t-il forcément mieux compris ? Quoi qu'il en soit, Fox Talbot abandonne cette utilisation de la cire vraisemblablement parce que, comme il l'écrit, son usage diminue la sensibilité du système photographique. En France, de nombreux historiens *primitifs* de la photographie tel Auguste Belloc rappellent que Humbert de Molard présente le 27 février 1850 à la Société d'encouragement des tirages obtenus avec des négatifs papier, purifiés par les acides et rendus translucides par une solution alcoolique de diverses résines, élémi, copahu, camphre et autre matière. Belloc note que ceci est le point de départ des procédés à la cire, à la céroléine, à la térébenthine¹¹⁹... Sans enlever son mérite à Humbert de Molard, il faut rajouter que son procédé n'est pas réellement diffusé, mais qu'il a bien pu donner des idées aux Geoffroy et Tillard qui apporteront des modifications au papier ciré sec.

Nouveau traité théorique et pratique de photographie sur papier et sur verre est publié en juillet 1851 ; le rayonnement de cet ouvrage doit être considéré comme important, car Le Gray le réédite en 1852 et 1854. D'autre part, des traductions paraissent en Angleterre. Dans le traité, Le Gray évoque d'ailleurs le succès de sa première publication : *"l'épuisement rapide du livre m'a donné l'extrême satisfaction de voir que j'ai atteint le but que je me proposais d'être utile aux artistes et aux amateurs..."*¹²⁰. Les parties les plus significatives pour nous du deuxième traité sont respectivement la préparation du négatif papier, le développement, le fixage ainsi que quelques considérations techniques sur différents matériaux d'encollage.

Nous allons décrire le deuxième traité de Le Gray en le comparant au premier, pour mettre en évidence les différences et pour éviter les redondances.

Le choix du papier est identique ; Le Gray conserve le texte de 1850. Le cirage du papier, que l'auteur introduit sous le nom de *préparation préliminaire* est bien entendu une nouvelle étape : *"cette préparation a pour but de boucher complètement, par l'intervention de la cire vierge, tous les pores du papier, et de le rendre plus apte à recevoir une réaction égale sous l'influence des différentes opérations."*¹²¹ Le papier prend alors l'aspect du parchemin.

¹¹⁹ Auguste Belloc, *Les quatre branches de la photographie, Traité complet théorique et pratique des procédés de Daguerre, Talbot, Niepce de Saint-Victor et Archer*, L'auteur, Paris, 1855.

¹²⁰ Gustave Le Gray, *Nouveau traité théorique et pratique de photographie sur papier et sur verre, contenant les publications antérieures et une nouvelle méthode pour opérer sur un papier sec restant sensible huit à dix jours*, Lerebours et Secretan, Paris, 1851, p. 1.

¹²¹ Gustave Le Gray, op. cit., p. 18.

Pour le cirage, Le Gray procède en deux étapes : tout d'abord, il plonge la feuille dans de la cire maintenue liquide à l'aide d'un bain-marie. Ensuite, il enlève l'excès de cire en repassant la feuille entre plusieurs feuilles de papier buvard. L'excès est transféré dans ces feuilles, ce qui procure un cirage homogène du futur négatif.

L'auteur décrit les avantages du cirage : le papier étant transparent, les bulles d'air qui se glissent sous ce dernier sont visibles dans les différents bains, et donc facilement éliminées. On peut développer très longtemps dans l'acide gallique sans que le papier ne soit attaqué. *"J'ai laissé ainsi des épreuves trois journées entières sans que rien ne fût gâté."*¹²² Mais le principal avantage, pour Le Gray, consiste en une préparation du négatif réalisable à l'avance, de même qu'une exposition possible encore plusieurs jours après. Il note par ailleurs que le cirage permet à des papiers très fins d'obtenir des *noirs très-intenses* impossible à atteindre d'une autre manière.

Le cirage du papier nécessite un temps plus long dans le bain d'ioduration, pour que la cire se décompose. L'opérateur ne doit pas donner un coup de fer sur le papier ioduré séché, car cela pourrait créer des zones moins sensibles que d'autres. Le papier ioduré sec prend une teinte violacée, très utile car *"elle donne le temps qu'il convient de laisser le papier sur l'acéto-azotate d'argent, ce temps étant juste celui nécessaire pour que cette teinte violacée disparaisse"*¹²³. Pour les autres opérations, les formulations sont les suivantes :

Étapes ¹²⁴	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Encollage	Sucre de lait Albumine	Opération facultative
Cirage	Cire vierge	Par chauffage de la cire, puis compression du papier dans des buvards
Ioduration	Eau de riz 1L Sucre de lait 45g Iodure de potassium 15g Cyanure de potassium 0,8g Fluorure de potassium 0,5g	Par immersion d'une vingtaine de feuilles dans le bain, 30 minutes
Sensibilisation	Eau distillée 150g Nitrate d'argent cristallisé 5g Acide acétique cristallisable 12g	Par immersion 4 à 5 minutes, puis lavage dans l'eau distillée, séchage dans buvard ainsi que stockage

¹²² Ibid., p. 20.

¹²³ Ibid., p. 21. Azotate est un ancien terme pour nitrate.

¹²⁴ Ceci concerne le papier ciré par voie *sèche*, Le Gray donnant une méthode par voie *humide*, ainsi qu'une méthode de papier spécial pour le portrait, non ciré (ibid., p. 26).

Développement	Eau distillée 1L Acide gallique 4g	Par immersion, de 10 minutes à plus de 2 heures ; laver ensuite à plusieurs eaux
Fixage	Eau filtrée 800g Hyposulfite de soude 100g	Par immersion, 10 à 15 minutes
Lavage	Eau	Utiliser plusieurs eaux pendant une demi-heure
Finition du cirage	-	Approcher le papier du feu pour homogénéiser le cirage

Formulations du papier ciré sec de Le Gray (traité de juillet 1851).

Le bain d'ioduration est donc fortement modifié. Le Gray élimine le bromure de potassium et le chlorure de sodium, et les remplace par le fluorure et cyanure de potassium. Il a réalisé plusieurs combinaisons entre ces sels et l'iodure de potassium, et a conclu sur la supériorité de sa formule, *'tant sous le rapport de la rapidité que de la beauté des noirs et de la vigueur de l'épreuve.*¹²⁵ L'abandon du bromure de potassium est cependant préjudiciable, car, comme on le verra plus loin, cet élément augmente la sensibilité du système, étant plus sensible dans le vert que les autres sels de potassium. L'imprégnation de la feuille se fait toujours par immersion, mais le temps de trempage est allongé.

La sensibilisation conserve les mêmes éléments, mais les doses sont diminuées. L'imprégnation de la feuille se fait désormais par immersion. Les deux faces du papier étant sensibilisées, l'image se forme donc des deux côtés. Le négatif est donc théoriquement plus contrasté. Le rinçage est primordial, car il élimine l'excès de nitrate d'argent qui, s'il restait sur la feuille, voilerait entièrement la surface du papier. De même, la feuille est immergée pendant le développement. Le Gray teste son procédé en sous-exposant à la prise de vue ; en développant plus de 24 heures, il réussit à obtenir une image. Il conseille par ailleurs d'ajouter quelques gouttes d'acéto-nitrate d'argent dans le bain, comme en 1850, pour accélérer le processus, tout en mettant en garde sur les possibilités de sur-développement.

Le temps de fixage est diminué de moitié pour les papiers cirés ; si on utilise des papiers non cirés, Le Gray conseille de surveiller le fixage car les noirs peuvent être affaiblis.

¹²⁵ Ibid., p. 7.

En poursuivant sur la méthode de préparation du tirage, une technique classique de papier salé, Le Gray fournit un procédé complet et fiable que ses lecteurs n'ont plus qu'à utiliser. Il ajoute aussi dans son traité une méthode de négatif papier à l'albumine (p. 66), à la gélatine (p. 88) ou encore un papier ioduré dans une solution alcoolique au collodion ou au camphre (p. 90). Il prouve ainsi une grande maîtrise de manipulation ainsi qu'un sens développé de l'expérimentation.

Les utilisateurs du papier ciré sec

Le premier traité de Le Gray est diffusé Outre-Manche dès 1850¹²⁶ ; en octobre 1851, on trouve dans un livre de Willats un résumé du deuxième traité. De plus, James How pérennise la diffusion du papier ciré sec par des publications en 1853 et 1855¹²⁷. Ce succès dans le pays d'invention du négatif papier, ajouté aux deux rééditions françaises de 1852 et 1854 achèvent de porter à la connaissance d'un grand nombre de photographes le procédé de l'ancien étudiant peintre.

L'un des premiers photographes français à utiliser le papier ciré sec est sans doute le littéraire Maxime Du Camp, tour à tour romancier, poète, journaliste ... et photographe. Il effectue déjà un premier voyage en Orient en 1844-1845, et publie *Souvenir et paysage d'Orient* en 1848. Il parcourt la Bretagne et la Touraine avec Gustave Flaubert en 1847. Il est l'élève de Le Gray très probablement en 1848 ; celui-ci lui enseigne son nouveau procédé. Un an après, il est chargé d'une mission archéologique par le ministère de l'Instruction, et retourne en Orient toujours aux côtés de Flaubert. Cependant, il rencontre des déboires avec le papier ciré sec. Dans La Lumière du 28 août 1852, page 144, il détaille ses manipulations photographiques :

"Ce papier, qui donnait de fort beaux résultats entre les mains de M. Gustave Le Gray, n'en obtint aucun entre mes mains. - Etait-ce inhabilité de ma part ? - Etait-ce que les préparations chimiques s'étaient affaiblies à la

¹²⁶ Gustave Le Gray, *A practical treatise on Photography upon Paper and Glass by Gustave Le Gray, painter and photographer*, T. & R. Willats, London, 1850 (résumé en 24 pages du premier traité par Thomas Cousins).

¹²⁷ Gustave Le Gray, *Photographic manipulation : the Waxed paper process of Gustave Le Gray, Translated from the second French Edition, with a Supplement by James How*, George Knight & Sons, London, 1853 et 1855.

température élevée de l'Egypte ? - Je ne sais. - Mes premières épreuves furent mauvaises, et je désespérais d'en obtenir de bonnes, lorsque le hasard me fit rencontrer au Caire M. de Lagrange, qui se rendait aux Indes, muni d'appareils photographiques. Il employait le procédé tout nouveau alors de M. Blanquart-Evrard ; il voulut bien me le communiquer, et je me résolus à l'employer. Je soumis donc tout le papier déjà préparé par M. Le Gray à un bain composé de :

Albumine 250 grammes

Iodure de potassium 12 grammes

De ce moment, mes épreuves sont devenues ce que vous les connaissez. (...) Le papier que j'employais de préférence était du vieux canson ou du petit wathman."

Du Camp ajoute aussi qu'il utilise le procédé humide, et qu'il fixe à l'hyposulfite de soude. Le rédacteur de La Lumière, tout en rappelant la réussite de Le Gray avec son procédé, valide la thèse de Du Camp comme quoi la forte température d'Orient aurait altéré les solutions. On voit que la méthode de Du Camp est composée de plusieurs procédés ; son texte laisse entendre qu'il est parti en emportant avec lui des feuilles déjà cirées. Avec celles-ci, il modifie l'ioduration et rajoute un produit d'encollage, l'albumine. Si on compare cette ioduration à celle déjà étudiée de Blanquart-Evrard (formulations de 1851), on s'aperçoit qu'elle est simplifiée par rapport à l'originale, car Du Camp n'ajoute pas de bromure de potassium.

Quelles peuvent être alors les causes d'insuccès de Du Camp ? On peut évoquer tout d'abord l'incompatibilité à la chaleur des cyanures et fluorures de potassium, deux produits présents dans l'ioduration de Le Gray. Mais il est tout aussi possible que le problème provienne du bain sensibilisateur ; comme l'explique Davanne, un temps trop long dans ce bain génère une attaque du papier ciré par le nitrate d'argent en excès dans la solution. Il observe un noircissement du papier si on le laisse trop longtemps en solution ; il conseille alors de bien surveiller cette préparation, et de rajouter si possible un encollage serré, qui protégerait le papier ciré¹²⁸. Serait-ce alors l'albumine du procédé utilisé par Du Camp qui

¹²⁸ Davanne, Bulletin de la Société française de photographie, octobre 1857, tome III, p. 330.

aurait protégé son papier ? Pour conclure, il faudrait observer une épreuve *mauvaise* de Du Camp par la méthode Le Gray, chose malheureusement impossible.

Le photographe littéraire n'est pas le seul à évoquer l'utilisation du papier ciré sec dans les pays chauds. Un élève de Le Gray, F. A. Oppenheim, décrit ses manipulations en Espagne, en été¹²⁹. Outre la difficulté de se procurer de l'eau distillée, il rencontre des problèmes avec la solution de sensibilisation, qui se trouble rapidement, et qui crée des veines noires ondulantes sur le papier. Il résout ce défaut en enduisant le papier par flottaison, et non à l'aide d'un pinceau comme il opérait avant. Cependant Oppenheim préfère tout comme Du Camp utiliser le procédé à l'albumine ou au sérum de Blanquart-Evrard car, comme il l'observe, il est moins délicat à l'emploi, si on maîtrise bien le bain sensibilisateur ; pour cela, le photographe ajoute un rinçage à l'eau qui élimine le nitrate d'argent en excès.

Tous ne sont pas unanimes pour critiquer le papier ciré sec utilisé sous des températures élevées. Dans le bulletin de la Société photographique de Londres, le docteur Percy fait part de son expérience du négatif papier pendant l'été 1852, particulièrement chaud cette année-là¹³⁰. Il échoue dans l'emploi du calotype, mais n'a aucun problème en utilisant le procédé Le Gray, tout en photographiant dès le matin et développant le soir. Malheureusement, il ne donne pas les formules exactes qu'il suit, les variantes étant, comme nous le verrons, très nombreuses.

On utilise aussi le papier ciré sec sous basses températures. Aimé Civiale photographie les Pyrénées entre 1857 et 1858, dans une optique topographique. Aux alentours de 1865, il effectue des prises de vue dans les Alpes à l'aide du papier ciré sec ; il apporte des modifications dans le cirage, en utilisant quatre parties de paraffine pour une partie de cire d'abeille. Il observe un gain en finesse et en rapidité. Avant son départ, il a fait construire une chambre et un objectif spécial afin de réaliser des panoramiques de 360 degrés en quatorze épreuves de 38 par 27 centimètres¹³¹.

Sans vouloir comparer la renommée du papier ciré sec à celle du collodion, force est de constater un grand engouement pour ce procédé entre sa publication et le début des années 1860, réussite amplifiée par les efforts de la maison Marion. En effet, ce fournisseur est un

¹²⁹ F. A. Oppenheim, *La Lumière*, 9 avril 1853, p. 59.

¹³⁰ Dr. Percy, "On the Waxed-paper process as applicable to hot Climates", *The Journal of the Photographic Society of London*, volume I 1853-1854, Arthur Henfrey, Londres, 1854, p. 10.

¹³¹ Charles Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXII, 16 avril 1866, p. 873-881.

des très rares à vendre un papier préalablement ciré, ou même ciré et ioduré, un an ou deux après 1851. Il utilise à peu de différences près les formulations de Le Gray¹³².

En Angleterre, le papier ciré sec est bien accueilli, et son usage est amplifié suite à une expédition photographique de Roger Fenton¹³³ en Russie. En 1847, un Calotype club est formé en Angleterre ; en font partie Scott Archer, Robert Hunt, William Newton, Joseph Cundall et peut-être Fenton¹³⁴. Ce dernier apprend le procédé du papier ciré sec lors d'un voyage en France en octobre 1851. Il rencontre Le Gray et le vicomte Viguière. En 1852, il a assez d'expérience avec le procédé pour publier un ouvrage à ce sujet. De septembre à novembre 1852, il part alors en Russie, aux côtés de C. B. Vignoles et J. C. Bourne. A son retour, de nombreux débats et discussions se forment au sein des cercles photographiques de l'époque, qui vont assurer la promotion et le développement du procédé de Le Gray¹³⁵. On retrouve trace de ces commentaires dans le Journal of the Photographic Society, dès sa première parution en 1854.

¹³² "*Depuis l'envoi à la Société française de photographie de papiers négatifs, j'ai modifié la préparation pour l'iodure ; je suis exactement la formule indiquée par M. Legray, sauf l'eau de riz, que je remplace par le sérum en supprimant le sucre de lait, et je fais ensuite subir un glaçage au papier : c'est un moyen qui donne de la finesse et conserve les blancs. Mais la qualité principale est dans l'encollage.*" Auguste Marion, Bulletin de la Société française de photographie, juillet 1855, tome I, p. 184.

¹³³ "*The most successful operators with waxed paper have been M. Le Gray on the Continent, and M. Fenton in England.*" Robert Hunt, *A manual of photography*, Griffin & Co., London, 1857, p. 85.

¹³⁴ John Hannary, "Roger Fenton and the Waxed Paper Process", *History of Photography*, vol. 17, n°3, 1993, p. 233.

¹³⁵ *Ibid.*, p. 241.

Formulations du négatif papier (papier ciré sec à partir de 1851) par Gustave Le Gray

DATES	1850	1851	1852	1854
Préparation du papier	-	Sucre de lait Albumine (facultatif)	-	-
Cirage	-	Cire vierge	Cire vierge	Cire vierge
Produits de ioduration	Eau distillée 1 L Colle de poisson 20g Iodure de potassium 35,5g Bromure de potassium 11g Chlorure de sodium 5,5g	Eau de riz ¹³⁶ 1 L Sucre de lait 40g Iodure de potassium 45g Cyanure de potassium 0,8g Fluorure de potassium 0,5g	Eau de riz 1 L Sucre de lait 45g Iodure de potassium 15g Cyanure de potassium 0,8g Fluorure de potassium 0,5g	Eau de riz 1 L Sucre de lait 45g Iodure de potassium 15g Cyanure de potassium 0,8g Fluorure de potassium 0,5g
Produits de sensibilisation	Eau distillée 140g Nitrate d'argent cristallisé 16g Acide acétique cristallisable 35g	Eau distillée 150g Nitrate d'argent cristallisé 5g Acide acétique cristallisable 12g	Eau distillée 150g Nitrate d'argent cristallisé 10g Acide acétique cristallisable 12g Noir animal 4g	Eau distillée 150g Nitrate d'argent cristallisé 5g Acide acétique cristallisable 12g Noir animal 8g
Développement	Solution saturée et décantée d'acide gallique	Eau distillée 1 L Acide gallique 4g + quelques gouttes d'acéto- nitrate d'argent usagé	Eau distillée 1 L 1 à 2g d'acide gallique + quelques gouttes d'acéto- nitrate d'argent usagé	Eau distillée 1 L Acide gallique 4g + quelques gouttes d'acéto- nitrate d'argent usagé
Fixage	Eau filtrée 800g Hyposulfite de soude 100g (Déconseillé : eau 1 L Bromure de potassium 24g)	Eau filtrée 800g Hyposulfite de soude 100g	Eau filtrée 800g Hyposulfite de soude 100g	Eau filtrée 800g Hyposulfite de soude 100g
Lavage	Lavage à plusieurs eaux pendant 1/2 heure	1/2 heure dans un courant d'eau	1/2 heure dans un courant d'eau	1/2 heure dans un courant d'eau
Cirage	Cire vierge (cire blanche)	-	-	-

¹³⁶ Cuire 3 L d'eau distillée avec 200g de riz et 20g de colle de poisson en feuilles jusqu'à ce que les grains de riz crèvent ; filtrer avec un linge fin.

Rencontre avec six papiers cirés secs de la Mission héliographique

La Société française de photographie possède dans ses collections six papiers cirés secs originaux datant de l'épisode de la Mission héliographique de 1851. Ces six négatifs sont rangés dans une pochette qui porte l'indication *Mestral Le Gray*. En effet, comme nous l'avons vu, Le Gray durant l'été 1851 est accompagné de son élève Mestral¹³⁷, et ceci engendre un problème quant à l'attribution exacte du créateur des négatifs. Cependant, si pour certaines œuvres l'opérateur n'est pas Le Gray, les formules sont de lui et les manipulations ont été réalisées sous son contrôle. Ces six négatifs sont classés comme suit :

Référence	Sujet photographié	signature
SFP 243.24	Un calvaire breton, peut-être Pleyben	-
SFP 243.25	Idem	-
SFP 243.26	Une cathédrale, peut-être Caen	-
SFP 243.27	Idem	Legray
SFP 243.28	Une maison ancienne	-
SFP 243.29	L'escalier du château de Blois ¹³⁸	Mestral

On ne sait pas si ces signatures sont celles des auteurs, ou seulement des attributions postérieures ; en effet, le mot *Legray* ne ressemble pas à la signature rouge caractéristique du photographe que l'on peut voir par exemple sur ses marines de Méditerranée.

¹³⁷ On trouve dans la littérature bien peu de traces sur la biographie d'Olivier Mestral. L'un des ouvrages donnant le plus de renseignements est certainement *Photographier l'architecture 1851-1920. Collection du Musée des Monuments Français*, Réunion des musées nationaux, Paris, 1994. On peut y lire page 240 que Mestral est membre de la Société héliographique en 1851 et de la Société française de photographie en 1854. Il débute en tant que daguerréotypiste. Après la Mission héliographique, il se rend en Normandie et en Bretagne. Il expose des photographies en 1855. On ne possède ensuite plus de renseignements sur sa vie ; ses dates de naissance et de décès ne sont pas connues.

¹³⁸ Le musée d'Orsay possède aussi un négatif papier ciré au sujet identique, sous la côte MH. 7493. Pour la liste des négatifs et tirages existants de la Mission héliographique de Le Gray et Mestral, consulter Anne de Mondenard, *Le fonds de photographies du Musée des monuments français : les épreuves révélées de la Mission héliographique*, mémoire de recherche de l'Ecole du Louvre, sous la direction de Françoise Heilbrun, Paris, 1996.

Les négatifs originaux nous donnent de nombreux renseignements techniques :

- . les feuilles sont dans un format de l'ordre de 25 par 35 centimètres
- . nous estimons le grammage du papier supérieure à 50 et inférieure à 80, soit de l'ordre de 65 grammes par mètre carré
- . La texture du papier est très peu visible, compacte et en croisillons ; on peut penser à du papier anglais
- . la teinte du papier est d'un jaune-gris uniforme, légèrement luisant et il ne fait aucun doute que le papier soit ciré¹³⁹
- . les ciels sont repiqués, ou même parfois entièrement bouchés à l'aide d'un empois noir pâteux

Il faut noter par ailleurs la grande qualité de ces négatifs ; tous sont bien exposés, aucun ne possède de zones ou coulures suite à de mauvaises manipulations dans le traitement. Le contraste est élevé, si l'on observe le négatif à la table lumineuse. Un négatif représentant le calvaire breton est notamment fort contrasté. Ainsi, la qualité est optimale, si l'on compare les négatifs avec ceux par exemple de Louis-Rémy Robert, que nous avons observés à la fin de l'année dernière à la galerie parisienne Baudoin Lebon¹⁴⁰. Près de cent cinquante ans après, ces négatifs sur papier sont donc tout à fait réutilisables ; cette grande stabilité est à mettre en parallèle avec celle très faible de nombreux procédés humides de négatif papier non ciré, dont les praticiens du XIX^{ème} siècle notaient déjà la mauvaise conservation au bout de quelques mois.

¹³⁹ On voit que la cire a un effet conservateur, car le papier est bien conservé, autant que l'image photographique. Il n'y a pas de traces de contamination chimique ou microbienne.

¹⁴⁰ Voir à ce sujet le catalogue de l'exposition, *Louis Robert. L'alchimie des images*, NBC, Paris, 1999.

Les modifications apportées au procédé original :

Suite au traité de Blanquart-Evrard en 1847, le négatif papier connaît des modifications dont les plus habiles sont portées à la connaissance des photographes à travers de petites publications, certaines ne comportant que quelques pages. Ainsi, Chevalier, de Molard, Baldus, Aubrée¹⁴¹, Guillot-Saguez, Guillemain et d'autres se plaisent à diffuser leurs méthodes, chacune d'entre elles se devant d'être la plus aboutie et la plus juste. Il va sans dire que la publication est indispensable pour obtenir la reconnaissance dans une école française de la photographie sur papier encore naissante.

Après la publication du nouveau traité de Le Gray en 1851, les réactions des amateurs sont encore plus nombreuses que pendant la période primitive du négatif papier en France, de 1847 à 1851. Le papier ciré sec déclenche des discussions, des controverses sur les formulations, amplifiées par les articles de La Lumière ou du Cosmos, ainsi que par les multiples publications qui s'étendent jusqu'au début des années 1860.

Deux grands pôles se distinguent alors ; l'école française tente tout d'abord de modifier le ou les produits de graissage ; Outre-Manche, l'école anglaise étudie la composition de l'ioduration, et observe l'effet des nombreux sels envisagés sur le rendu des valeurs et des détails. Les procédés les plus significatifs sont reproduits en annexe¹⁴², sous forme de tableaux en ordre chronologique pour faciliter la comparaison entre les différentes formules. Les commentaires liés aux étapes de préparation proviennent tous des ouvrages référencés dans la rubrique *source bibliographique*. Si certaines étapes sont similaires au procédé original de Le Gray, elles sont notées *Méthode Le Gray*.

En France, Stéphane Geoffroy, avocat à Roanne, est le premier à proposer une alternative fiable au cirage du papier. Il n'utilise qu'une partie de la cire, la céroléine, qu'il extrait à l'aide d'une solution alcoolique. Il combine alors la solution de graissage obtenue aux produits de ioduration. Le problème de la méthode est sa relative complexité ; elle nécessite une distillation, ce qui complique fortement la manipulation en comparaison d'un simple cirage au fer chaud. De plus, Geoffroy ne diffuse sa méthode qu'à travers un article très confus publié dans Cosmos et repris dans La Lumière¹⁴³. Enfin, cette méthode apparaît très

¹⁴¹ Aubrée, *Traité pratique de photographie sur papier et sur verre et sur plaques métalliques*, Wulff et Compagnie, Paris, 1851.

¹⁴² Annexes, p. XII à XXIII.

¹⁴³ Stéphane Geoffroy, La Lumière, 8 avril 1854, p. 54.

délicate à de nombreux amateurs et beaucoup d'entre eux ne réussissent pas à la mettre en œuvre. Pendant l'été 1854, on assiste à un débat fort houleux dans les colonnes de La Lumière entre Le Gray, Lespiault et Geoffroy, chacun défendant sa méthode, Geoffroy avec le plus de virulence pour sa nouvelle idée de dissolution de la cire dans la benzine¹⁴⁴. En 1855, Geoffroy acquiert cependant une certaine respectabilité en publiant un ouvrage évoquant les problèmes du papier industriel dans une utilisation photographique, en donnant quelques remèdes pour y suppléer¹⁴⁵. Auguste Belloc cite une grande partie de cet ouvrage dans son traité de 1855, et Van Monckhoven l'évoque dans une publication sur le négatif papier¹⁴⁶.

Hardy est un photographe peu connu, mais son traité au style lapidaire de 1854 a le mérite de montrer la diversité des recherches menées pour optimiser la transparence du papier. Hardy utilise ainsi du mucus gommeux et de l'acide succinique. Humbert de Molard propose quant à lui de ne pas cirer le papier, mais de l'enduire après traitement avec une dissolution de résine de copahu dans de la térébenthine de Venise¹⁴⁷.

Mais l'alternative au cirage qui marque un réel progrès est le procédé de Tillard, d'après une première idée de Lespiault. Ce dernier a l'idée de mélanger la cire à une solution d'essence de térébenthine ; Tillard choisit alors de réunir le cirage et l'ioduration, en se servant d'iode pur auquel il ajoute un peu d'huile de ricin. Ce procédé serait plus rapide et plus fin que le papier ciré sec ; Van Monckhoven note que sans l'arrivée du collodion dès 1852, Tillard aurait connu un plus grand succès¹⁴⁸. La réussite de ce procédé tient aussi au fait que lui-même est modifié ; on peut citer comme exemple Auguste Marion en 1858¹⁴⁹.

Le procédé Bacot est cité pour montrer jusqu'à quel degré de complexité les photographes pouvaient se hisser ; bien que l'auteur ait certainement rencontré de la réussite en pratique, on comprendra facilement qu'un procédé possédant un cirage-ioduration si long et compliqué n'a pas pu se diffuser parmi les photographes de l'époque¹⁵⁰.

¹⁴⁴ Comme exemple, on pourra lire l'article de Geoffroy, "Correspondance", La Lumière, 19 août 1854, p. 132.

¹⁴⁵ Stéphane Geoffroy, *Traité pratique pour l'emploi des papiers du commerce en photographie*, Cosmos, Paris, 1855.

¹⁴⁶ Auguste Belloc, *Les quatre branches de la photographie, Traité complet théorique et pratique des procédés de Daguerre, Talbot, Niepce de Saint-Victor et Archer*, L'auteur, Paris, 1855, p. 101-115.

Désiré Charles Emmanuel Van Monckhoven, *Méthodes simplifiées de photographie sur papier*, Marion, Paris, 1857, p.17.

¹⁴⁷ De Molard, Bulletin de la Société française de photographie, juin 1855, tome I, p. 157.

¹⁴⁸ Désiré Charles Emmanuel Van Monckhoven, *Traité général de photographie*, A. Gaudin et frère, quatrième édition, 1863, introduction, n. p.

¹⁴⁹ Auguste Marion, *Procédé négatif sur papier térébenthino-ciré-albuminé-ioduré pour vues, groupes, portraits*, A. Marion, Paris, 1858.

¹⁵⁰ De plus, le texte des formulations est tout aussi peu clair que celui de Geoffroy.

Pour les auteurs français cités ensuite, l'influence anglaise se fait sentir car les recherches ne portent plus sur le mode de graissage, mais sur l'ioduration. Cette étape est d'ailleurs la plus importante, car elle conditionne le rendu des valeurs : le contraste, la sensibilité, la sensibilité spectrale du système sont notamment dépendants de la formule d'ioduration. Ainsi, Belloc et Latreille ne conservent que le iodure de potassium, Van Monckhoven, Davanne et Valicourt le iodure et le bromure.

En Angleterre, Ramsden élimine déjà en 1853 les cyanures et fluorures de potassium pour ne conserver que l'iode pur et le iodure de potassium. Charles A. Long utilise aussi l'iode pur, mais couplé avec de l'iodure et bromure de cadmium. L'utilisation des sels de cadmium paraît découler de l'envie de réaliser des expériences, chère aux photographes pendant cette période primitive de découvertes. Tout comme on enlevait les tâches de nitrate d'argent sur les doigts avec du cyanure de potassium, on observait le comportement photographique de nouvelles chimies. Ainsi, Long n'est pas le seul à utiliser des sels de cadmium ; il justifie leur emploi car l'image est plus vigoureuse et les hautes lumières moins granuleuses. Ces sels n'ont par la suite que peu d'importance dans les processus photographiques.

D'autres photographes anglais réalisent des expériences sur les différents composants possibles du bain d'ioduration, tel Townshend qui conclut sur un couple iode, iodure et bromure de potassium. Selon lui, le iodure seul est trop peu sensible, le bromure augmente la sensibilité, tandis que l'iode augmente le contraste et la densité maximale. Il observe que le cyanure de potassium produit du grain et des tâches, de même que le fluorure tâche le négatif lors du développement. Enfin, l'eau de riz, le sucre de lait, le chlorure de sodium n'ont pour lui aucun effet¹⁵¹.

A la fin de la décennie qui a vu apparaître le papier ciré sec, on tend alors vers un mélange entre l'iodure et le bromure de potassium. L'apparition du bromure n'est pas étonnant puisque la photographie sur papier, qui exige des temps de pose long - s'orientant donc souvent vers des sujets photographiques où la verdure prédomine - nécessite une sensibilité spectrale plus importante dans le vert. Les premiers à tester le bromure de potassium observent des densités plus importantes sur le négatif pour les feuillages. Bien qu'on ne puisse pas encore parler d'émulsion *orthochromatique*, on assiste ici à une tentative d'élargissement de la sensibilité spectrale du procédé vers des longueurs d'onde plus grandes.

¹⁵¹ Frederic Townshend, "On the Waxed-paper Process", Journal of the Photographic Society of London, volume I 1853-1854, Arthur Henfrey, London, 21 juin 1854, p. 218.

Technologie

Le papier, un choix capital

Les papiers utilisés par les calotypistes du XIXème siècle :

Diversité des papiers utilisés

La période historique du calotype est une époque de transition majeure pour l'industrie papetière, qui voit l'introduction du bois dans la pâte à papier à partir du milieu du XIXème siècle, avec tous les problèmes de qualité et de conservation que cela engendre. Face à ces nouveautés, les photographes utilisant les techniques sur papier vont surtout opter pour une production traditionnelle rejetant le bois et ne traitant que des chiffons récupérés. Il est ici utile de décrire cette fabrication du papier qui est restée globalement inchangée pendant un demi millénaire.

Les chiffons récupérés sont tout d'abord triés. Après une fermentation en cave pendant un à deux mois, ils sont découpés en lanière à la main. On les passent ensuite dans des *piles*, des bacs ovoïdes en bois avec un maillet où ils sont broyés avec une grande quantité d'eau pendant 18 à 36 heures. On obtient ainsi de la pâte. On effectue une mise en feuille à l'aide d'une *forme*, un cadre en bois parcouru par un tamis, sur lequel on dépose une couverture amovible. La feuille ainsi créée est stockée entre du feutre et mise sous presse pour évacuer le surplus d'eau ; elle est ensuite séchée à l'étendoir. Avec ce mode traditionnel, douze personnes pouvaient fabriquer deux mille à trois mille feuilles 45x65 centimètres par jour¹⁵².

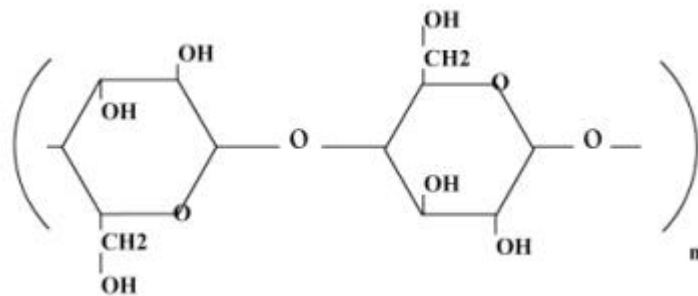
Un papier réalisé de cette manière ne peut être blanc ; il faut ajouter une étape chimique de blanchiment, qui consiste à ajouter dans la pâte liquide du chlore à l'état gazeux, ou du chlorure de chaux. Il reste donc malgré le lavage de la pâte des résidus de ces corps dans le papier préparé¹⁵³. Stéphane Geoffroy note qu'un premier blanchiment peut avoir lieu avant la découpe des chiffons, par un lavage dans de l'eau, de la potasse et de la soude¹⁵⁴.

¹⁵² Gérard Martin, Michel Petit-Conil, *Le papier*, Presses universitaires de France, 6^{ème} édition corrigée, Paris, 1997, p. 7.

¹⁵³ William Stones, "Papier photographique", *La Lumière*, 22 avril 1854, p. 63.

¹⁵⁴ Stéphane Geoffroy, *Traité pratique pour l'emploi des papiers du commerce en photographie*, Cosmos, Paris, 1855, p. 15.

Au XVIIIème siècle, les *piles* sont remplacées par la *pile* hollandaise, une broyeuse plus efficace et au XIXème, on invente une machine automatique de mise en *forme* de la feuille. La qualité du papier est donc constante et relativement bonne, le coton des chiffons étant constitué principalement de cellulose pure, une substance peu sensible aux agents chimiques. La cellulose est un polymère naturel organisé en longues chaînes linéaires, les filaments micellaires par groupe de 200 à 250 molécules :



Ces filaments en quantité importante forment des fibrilles qui, regroupées à nouveau donnent les fibres du papier. Dans le règne végétal, on retrouve la cellulose comme constituant le plus abondant des membranes des cellules formant les tissus des plantes supérieures, cellules appelées *phanérogames*¹⁵⁵. Les fibres de lin, chanvre, ramie etc... contiennent autant de cellulose que les poils de coton, environ 90 %.

L'inventeur du calotype, Fox Talbot, utilise vers 1840 le papier des moulins de J. Whatman Turkey en Angleterre pour la mise au point de son procédé. Ce papier est produit au moulin de Hollingsworth's, à Maidstone dans le Kent¹⁵⁶. C'est un vélin fabriqué à base de chiffons de lin et de chanvre, il est grené, ferme et solide¹⁵⁷. Si l'on se penche sur l'époque des brevets, on s'aperçoit que dans la même localité les moulins de Chafford produisent un papier au filigrane spécifique *R TURNER PATENT TALBOTYPE*¹⁵⁸, entre 1842 et 1845. Fox Talbot

¹⁵⁵ Marcel Chêne, Nicolas Drisch, *La cellulose*, Presses universitaires de France, Paris, 1967, p. 7.

¹⁵⁶ "It had good wet strength, a smooth surface and generally uniform texture although variations were encountered when used for such a critically demanding process as photography." H. P. J. Arnold, *William Henry Fox Talbot Pioneer of photography and man of science*, Hutchinson Benham, London, 1977, p. 126.

¹⁵⁷ Marie-Ange Doizy, Pascal Fulacher, *Papiers et moulins. Des origines à nos jours*, Arts & Métiers du Livre, Paris, 1997, p. 116.

¹⁵⁸ Colin Osman, « Calotype papers and Richard Turner of Chafford Mills », *The Quarterly*, n°22, avril 1997, p. 1.

aurait donc optimisé son procédé pour un papier donné, mais on peut aussi penser qu'il a fait réaliser un nouveau papier en collaboration avec le papetier. Selon Michael Gray, la production de ce papier Turner est plus tardive, vers 1852, et suit la collaboration entre la papeterie et une personne mandatée par Fox Talbot, Thomas Augustus Malone¹⁵⁹. Quoiqu'il en soit, ce papier fait main subit après formation de la feuille un encollage à la gélatine¹⁶⁰ et facultativement à la résine, comme la majorité de la production papetière anglaise de l'époque.

Lorsque Le Gray publie son premier traité en 1850, il conseille l'emploi du papier anglais Whatman et note que son encollage à la gélatine le rend moins sensible, mais plus résistant au bain d'acide gallique. Du côté français, il préconise les papiers Canson d'Annonay¹⁶¹ ou Lacroix d'Angoulême. Il note que l'encollage à l'amidon¹⁶² des papiers français en général les rend plus sensibles, mais aussi moins robustes que les papiers anglais mieux protégés. Selon Colin Osman, les papiers français possèdent aussi un tissage moins serré et des fibres plus longues¹⁶³. Vers la fin des années 1840, on incorpore aux produits d'encollage de la résine ; il est cependant difficile d'obtenir les formules d'encollage, gardées secrètes par les papetiers. Anne Cartier-Bresson note cependant que Canson d'Annonay utilise à l'époque un encollage à base de résine, de fécule et d'alun sous la forme de sulfate de potassium et d'aluminium employé comme durcissant et siccatif¹⁶⁴.

Le Gray conseille par ailleurs une sélection drastique des feuilles : "*Je choisis les feuilles par transparence, rejetant toutes les feuilles qui sont piquées d'à-jours, d'impuretés et surtout de tâches de fer*¹⁶⁵". Il conserve les mêmes prérogatives dans son deuxième traité.

Cependant, ce que Le Gray n'évoque jamais autrement que dans le brevet d'invention déposé le 8 décembre 1851, c'est un mystérieux laminage de la feuille cirée, qui procure une

¹⁵⁹ Michael Gray, *The photography of John Muir Wood. An accomplished amateur 1805-1892*, Nishen, London, 1988, p. 25.

¹⁶⁰ "La gélatine est une protéine naturelle fabriquée à partir du collagène. Elle est composée de groupes amino-acides reliés entre eux par des chaînes polypeptidiques. Insoluble dans l'alcool, elle gonfle dans l'eau froide sans s'y dissoudre et forme dans l'eau chaude une pseudo-solution qui se refroidit en donnant un liquide visqueux ou une gelée." Anne Cartier-Bresson, *Les épreuves photographiques sur papier salé*, thèse de doctorat, Université de Paris I, 1984, p. 14.

¹⁶¹ Canson aurait fabriqué et commercialisé du papier photographique depuis 1846. Carole Darnault, *Papiers sensibles. L'image révélée. Exposition Rives 16 nov - 4 déc 97*, Aramhis, Rives, 1997, p. 6.

¹⁶² "Les amidons sont des hydrates de carbone, d'origine végétale, provenant des céréales (riz, blé,...) ou des pommes de terre (fécule). Il s'agit de polysaccharides, dont la formule chimique est $(C_6H_{10}O_5)_n$. C'est un polymère naturel de même composition que la cellulose, mais possédant d'importantes ramifications latérales leur conférant une certaine solubilité." Anne Cartier-Bresson, op. cit., p. 14. Cette solubilité entraîne donc des problèmes de conservation dans les bains.

¹⁶³ Colin Osman, op. cit., p. 2. Voir à ce sujet "Question des papiers", *La Lumière*, 18 juin 1855, p. 95.

¹⁶⁴ Anne Cartier-Bresson, op. cit., p. 10.

¹⁶⁵ Gustave Le Gray, *Traité pratique de photographie sur papier et sur verre*, Baillière, Paris, 1850, p. 3.

uniformité et une transparence inégalée au papier. Si l'on étudie le texte manuscrit du photographe, on réussit à déchiffrer les termes suivants : *"le procédé que j'emploie pour la préparation du papier ciré consiste : à plonger le papier dans un bain de cire vierge maintenue à une température de 100 degrés centigrades, puis à l'engager entre deux cylindres chauffés et unis par la vapeur ; ces cylindres compriment l'excédent de cire qui s'écoule dans un récipient placé sous les cylindres. Cette opération enlève l'excédent de la cire et redresse le papier pour lui donner un aspect qui approche de la transparence de la glace. A la sortie du premier laminage, l'extraction de la cire ne serait pas complète ; le papier doit de nouveau passer entre les autres cylindres plus chauds et plus forts qui lui donnent une homogénéité parfaite.¹⁶⁶"* Ce traitement expliquerait ainsi l'extrême finesse et la grande transparence que nous avons observées sur les papiers cirés secs de la Mission héliographique.

En Europe, un autre papier fait référence dans le petit monde des photographes ; il s'agit du papier de *Saxe*, fabriqué en Belgique dans la papeterie Steinbach de Malmédy. Sa production commence en 1846, comme celle du papier Canson¹⁶⁷. De nombreux photographes l'évoquent dans leurs traités, tel Auguste Belloc qui le conseille pour un procédé de négatif papier pour portrait. Insatisfait de la qualité des papiers français du marché, il déclare : *"... malgré notre patriotisme, serons-nous toujours forcés de recommander le papier de Saxe ?* ¹⁶⁸"

Une entreprise rend de grands services aux photographes utilisant le papier ciré sec : il s'agit de la papeterie Marion à Paris, l'une des très rares maisons à proposer à la vente du papier partiellement apprêté : *"M. Marion ayant eu l'heureuse idée de joindre à sa maison, cité Bergère, 14, si connue pour ses papiers de luxe, un atelier spécial pour la préparation des papiers photographiques, chaque amateur aujourd'hui peut se procurer les papiers négatifs cirés, gélatinés, iodurés suivant différentes méthodes¹⁶⁹*. Marion s'approvisionne notamment aux papeteries de Rives et Canson d'Annonay. Vers 1860, Marion se spécialise dans la vente de papier albuminé pour le tirage.

¹⁶⁶ Gustave Le Gray, (...) *Genre de papier préparé pour la photographie, par Mr Jean Baptiste Gustave Le Gray peintre photographe, n°7 chemin de Ronde de la Barrière de Clichy, à Paris, brevet d'invention n°12738, 8 décembre 1851, p. 2.* Pour le texte original, voir les annexes, p. II. Les termes soulignés, très peu lisibles, ne sont qu'une proposition de l'auteur.

¹⁶⁷ Carole Darnaud, « Le papier photographique de Rives, 1850-1914 », Congrès de Lyon, ICOM Committee for Conservation, août 1999, vol. II, p. 546.

¹⁶⁸ Belloc Auguste, *Les quatre branches de la photographie*, L'auteur, Paris, 1855, p. 79 et 118.

¹⁶⁹ La Sorinière, *Traité complet et pratique de photographie*, A. Texier, Paris, 1854, p. 30.

On retrouve dans un de ses traités à caractère publicitaire de 1862 une liste importante de papiers négatifs ; chaque papier se décline dans sa version brute, cirée ou cirée et iodurée. Le numéro 529 est relativement épais ; le numéro 530 est *extra-fin* et très transparent ; le numéro 800 est *térébenthino-ciré-ioduré*, le papier est fin mais le procédé est un peu moins sensible que les autres. On trouve même un papier sensibilisé, le numéro 714 qu'il faut *commander la veille* avec le numéro du papier que l'on désire utiliser¹⁷⁰. En Angleterre, une publicité du papetier John Sanford mentionne entre autre du papier négatif Sanford, Whatman, Turner, Canson Frères, Saxe mais ne fait référence à Marion que pour les papiers positifs¹⁷¹.

Les problèmes des papiers du XIXème siècle

Lorsque le papier devient un enjeu dans le processus photographique, suite à l'invention de Fox Talbot, il ne faut pas oublier qu'il n'est pas adapté particulièrement à son rôle de support de l'image argentique, tant d'un point de vue physique que chimique. Avec les photographes, les papetiers découvrent une nouvelle clientèle ; ils sont peu nombreux mais assez revendicatifs sur la qualité du papier jugée trop insuffisante pour l'utilisation détournée qu'ils en font. Certains industriels en viennent même à regretter l'émergence de ce nouveau marché dont les protagonistes remettent en cause la qualité de leur production¹⁷².

Du point de vue des photographes, il faut bien dire que le papier utilisé pose de nombreux problèmes pratiques qui réduisent les chances d'obtenir au final une image acceptable. Heureusement, dirions-nous, car sans cela peut-être le procédé du papier ciré sec n'aurait pas vu le jour. En effet c'est moins pour modifier le procédé initial du calotype que pour s'affranchir des défauts du papier liés à un usage photographique que Le Gray imagine la technique du papier ciré sec. Les améliorations qu'apporte le papier ciré sec en terme de transparence ou de conservation avant exposition peuvent être interprétées alors comme la conséquence de l'inadaptation des papiers produits à cette époque.

¹⁷⁰ Auguste Marion, *Pratique de la photographie sur papier simplifié par l'emploi de l'appareil conservateur des papiers sensibilisés et des préservateurs-Marion à l'usage de tout le monde*, A. Marion, Paris, 1862, p. 86-88. L'extrait d'un catalogue de la maison Marion datant de 1870 est reproduit en annexe, p. XXV.

¹⁷¹ *Journal of the Photographic Society of London*, volume III 1856-1857, J. R. Major, London, 21 janvier 1857, n. p., n°50. Voir l'annexe, p. XXIV.

¹⁷² "On the whole, papermakers regarded the photographers until the early 1850s as somewhat of a nuisance. The potential market was small and the criteria for the elimination of contaminants were considered to be too stringent." Michael Gray, op. cit., p. 25.

On trouve des traces écrites de discussions autour du papier au tout début de La Lumière. Il s'agit des comptes-rendus de séances de la Société héliographique, qui a désigné une commission chargée d'étudier le problème en entrant en rapport avec les manufactures françaises. Dans la séance du 21 mars 1851¹⁷³, Le Gray déconseille fortement l'emploi des acides pour purifier le papier, et donne sa préférence aux papiers *anciens* pour leur consistance. Il est difficile d'estimer la composition des papiers *modernes* que le photographe sous-entend ; quant aux papiers *anciens*, ils désignent ceux réalisés à base de vieux chiffons récupérés. Dans cette séance, Ziegler anticipe l'avenir en supposant que du papier déjà préparé sera bientôt en vente chez les marchands.

Dans la séance du 20 avril 1851, les membres font part de leur difficulté à obtenir du papier de qualité suffisante, tout en sollicitant l'industrie papetière pour qu'elle améliore sa fabrication. Mais Durieu, parlant de Le Gray, évoque une autre alternative : *'M. Le Gray, m'a montré du papier qui donne des négatifs excellents ; c'est tout simplement du papier ordinaire, qu'au moyen d'une préparation il met en état de produire de bonnes épreuves négatives. Il n'y aurait donc pas à se préoccuper de fabrique spéciale, si la bonté du papier ne dépendait plus que de la préparation à lui faire subir après sa fabrication'*¹⁷⁴. Sans le nommer, le cirage est donc bien le moyen de contourner l'écueil d'un papier encore trop peu adapté.

D'ailleurs, à la séance du 11 mai 1851¹⁷⁵, les membres semblent être au courant du stratagème déployé par Le Gray, car celui-ci est évoqué par le Président. Ce dernier évoque son entretien avec le papetier Firmin Didot, lui confirmant que fabriquer en petite quantité un papier spécial n'est pas viable économiquement, car la production régulière doit être stoppée durant plusieurs jours. Le Gray fait part de la malhonnêteté occasionnelle des marchands sur la vente du papier : *"... et encore, on ne vous en livre que si vous prenez une rame d'un autre papier moins bon et au même prix ; c'est là un genre de spéculation auquel on n'est point disposé à se laisser prendre."*

De rares entreprises répondent tout de même à l'attente des photographes. Dans son unique traité de 1852, Baldus rappelle *'que les fabricants de papier avouent eux-mêmes qu'il leur est difficile de pouvoir garantir que deux rames de papier sont exactement de la même qualité'*, mais il note les progrès apportés par la papeterie de Rives : *'jusqu'à présent aucun*

¹⁷³ "Question des papiers", La Lumière, 30 mars 1851, p. 29.

¹⁷⁴ "Question des papiers", La Lumière, 20 avril 1851, p. 42.

¹⁷⁵ "Question des papiers", La Lumière, 11 mai 1851, p. 54.

de ces fabricants n'avaient fait des essais suivis pour parvenir à produire des papiers spécialement convenable à la photographie, et qu'on en était réduit à demander à l'Angleterre et à l'Allemagne les papiers qu'on ne trouvait pas en France. Enfin, MM. Blanchet frères et Kléber, de Rives, ont bien voulu entreprendre cette fabrication toute spéciale...¹⁷⁶". Il convient de noter que la maison Marion est un client de la papeterie de Rives. On retrouve dans La Lumière en 1855 un texte évoquant les qualités du papier BFK de Rives, formulé par ses producteurs : *pureté parfaite de la pâte, homogénéité complète du tissu, privé d'à jours, qui sont un défaut capital dans les négatifs ; absence presque complète d'étincelles métalliques, souvent fort abondantes dans quelques fabrications.*¹⁷⁷" Robert Hunt fait d'ailleurs référence à ces piqûres métalliques, qu'il attribue à l'utilisation du kaolin, destiné à charger le papier et à lisser sa surface ; cet élément contenant de l'alumine et de la silice serait responsable de ces traces¹⁷⁸.

L'année 1855 est rendue importante au sujet du papier par la publication d'un ouvrage de Stéphane Geoffroy sur *l'emploi des papiers du commerce en photographie*. Ce livre est évoqué par de nombreux auteurs de l'époque¹⁷⁹. Geoffroy y explique les différents inconvénients rencontrés : si l'épaisseur du papier n'est pas constante, l'imprégnation chimique est inégale. Le laminage entre des feuilles de zinc ou de cuivre poli, lors de la finition du papier, aplatit trop les grains et crée des minuscules tâches noires, dues à l'oxydation ; il peut aussi engendrer des extensions aléatoires des fibres dans les bains. Si le papier subit un collage à la cuve (ajouté à la pâte), celui-ci est peu efficace¹⁸⁰.

Pour y remédier, Geoffroy propose tout d'abord de traiter le papier à l'acide pour éliminer les corps gras, traitement que déconseille Le Gray¹⁸¹. Mais il conseille surtout l'usage d'un encollage supplémentaire nommé prosaïquement *enduits améliorateurs*. Ceux-ci sont destinés à renforcer le papier contre les différents bains et à assurer une meilleure adhérence

¹⁷⁶ Baldus, *Mémoire déposé au secrétariat de la société d'encouragement pour l'industrie nationale contenant les procédés à l'aide desquels les principaux monuments historiques du Midi de la France ont été reproduits par ordre du Ministre de l'Intérieur, par Edouard Baldus, peintre*, Masson, Paris, 1852, p. 7-8.

¹⁷⁷ MM. Blanchet frères et Kléber, "Notice sur les papiers photographiques", La Lumière, 10 mars 1855, p. 40.

¹⁷⁸ Robert Hunt, *Photography : a treatise on the chemical changes produced by solar radiation, and the production of pictures from nature, by the daguerreotype, calotype, and other photographic processes*, John Joseph Griffin & CO, London, 1851, p. 18.

¹⁷⁹ Voir Auguste Belloc, op. cit., p. 101 ; Van Monckhoven, *Méthodes simplifiées de photographie sur papier*, Marion, Paris, 1857, p. 17 ; La Lumière, 18 juin 1855, p. 97.

¹⁸⁰ Stéphane Geoffroy, *Traité pratique pour l'emploi des papiers du commerce en photographie*, Cosmos, Paris, 1855, p. 27, 29, 31, 32.

¹⁸¹ Ibid., p. 42. Geoffroy immerge quelques heures le papier dans une solution d'acide citrique puis le passe dans une solution alcaline ammoniacale pour obtenir à nouveau un pH neutre. Le papier est lavé à l'eau.

de la couche image. Trois formules différentes sont données ; elles ne représentent cependant que l'ajout successif de matières déjà utilisées pour encoller les papiers, à savoir l'amidon, le lactose, l'albumine. L'introduction du iodure engendre en quelque sorte une *pré-ioduration*.

Produits utilisés	Méthode de préparation
A : Eau distillée 0,2L Iodure d'amidon 25g Sucre ordinaire 10g	Faire bouillir la solution A, laisser refroidir et filtrer. Bien dissoudre la solution B.
B : eau distillée 200g Sucre de lait modifié 30g	Pour la solution C, battre les œufs, laisser reposer et décanter.
C : eau distillée 200g Blancs d'œufs 4	Mélanger les solutions A, B, C et filtrer. Plonger le papier 4 minutes dans la solution.

Enduits *améliorateurs* de Geoffroy (1855)¹⁸².

Il faut reconnaître à Geoffroy le mérite d'offrir une méthode simple et logique aux photographes, consistant à adapter le papier aux procédés photographiques avec un encollage approprié. Cette méthode est toujours utilisée, notamment pour les procédés de tirage alternatifs. Vers la fin de son ouvrage, Geoffroy, rival tacite de Le Gray, écorne la renommée du papier ciré sec qui, "*passé ensuite dans un bain iodurant à l'eau qui doit le pénétrer mécaniquement, se trouve ramené, au point de vue du grain, à un état bien plus fâcheux qu'avant toute préparation.*"¹⁸³

Helmut Gernsheim évoque un autre problème fréquemment rencontré dans la fabrication des papiers à base de vieux chiffons. Il s'agit des résidus cuivrés des montures de boutons qui, incorporés dans la pâte, engendrent des tâches ou piqûres sur le papier¹⁸⁴. Nous avons d'ailleurs observé ces symptômes sur plusieurs négatifs papiers de Louis Robert, lors d'une exposition précédemment évoquée. Par ailleurs, l'introduction des *piles* hollandaises dans le processus de fabrication diminue la résistance du papier au pliage, car ses fibres ne sont plus malaxées, mais découpées.

Ainsi, en dépit des efforts réalisés, et étant donné la courte vie du négatif papier, les photographes n'ont jamais eu à leur disposition un papier véritablement dédié au procédé, mais seulement optimisé vis-à-vis de la production de l'époque. Charles Aubrée résume bien

¹⁸² Ibid., p. 47.

¹⁸³ Ibid., p. 58.

¹⁸⁴ Helmut Gernsheim, *The History of photography*, Oxford University Press, London, 1955, p. 138.

l'idéal et la réalité du marché : "le jour où nous aurons un très-bon papier, la photographie marchera rapidement et nous atteindrons bien certainement ce fini de détails qu'on obtient aujourd'hui sur la plaque métallique ; mais en attendant ces heureux résultats dans la fabrication du papier, je recommande de choisir un papier à lettre très-blanc, sans azur, d'une texture très-serrée et très-transparent, assez fort pour ne pas se déchirer après avoir séjourné pendant quelques heures dans un bain d'eau."¹⁸⁵

L'offre actuelle :

Caractéristiques physico-chimiques suivant les procédés de fabrication

L'introduction de la pâte à bois dès le milieu du XIX^{ème} siècle modifie les modes de production du papier. En effet, ce matériau n'est pas uniquement constitué de cellulose et nécessite donc de nouveaux traitements. Aujourd'hui, c'est l'élément essentiel de la production papetière, utilisé dans 95 % des cas. Avant le bois, on s'est servi de la paille entre 1850 et 1860, mais le papier généré est de mauvaise qualité.

Le bois contient 30 à 50 % de **cellulose** pure. Nous ne revenons pas sur cet élément déjà étudié dans le précédent chapitre.

Le bois contient par ailleurs des **hémicelluloses**, des polymères se rapprochant de la cellulose mais à la chaîne plus courte et souvent ramifiée, qui enrobent les filaments micellaires. On trouve les hexosanes, qui donnent des sucres en C₆ par hydrolyse, comme la manose ; les pentosanes, qui donnent des sucres en C₅ par hydrolyse, comme le xylose ; pour finir, un mélange de ces deux éléments.

Le composant le plus délicat - pour l'industrie papetière - que contient le bois est la **lignine**. Ce corps cyclique est constitué d'un noyau benzénique en C₆, de groupements méthoxyles OCH₃, hydroxyles OH et carbonyles CO. C'est une matière plastique naturelle, assez instable car insaturée, subissant l'action de la lumière et se dissolvant dans les matières alcalines. La lignine représente 15 à 30 % du bois. Elle colore la pâte en jaune si aucun traitement n'est opéré.

Le bois contient aussi de l'**holocellulose**, un polysaccharide.

¹⁸⁵ Charles Aubrée, *Traité pratique de photographie sur papier et sur verre et sur plaques métalliques*, Wulf et Compagnie, Paris, 1851.

Le bois est enfin constitué de **matières résineuses**, des acides organiques et des esters ; des **matières minérales**, du calcium, potassium, magnésium et sodium ; des **matières pectiques**, des gommés se dissolvant aisément.

La fabrication du papier que nous allons décrire maintenant se rapporte à l'industrielle papetière moderne ; on ne doit pas la comparer aux productions manuelles ou mécaniques traditionnelles, dont les méthodes suivent en général les usages du XIX^{ème} siècle¹⁸⁶.

Initialement, les pâtes mécaniques¹⁸⁷ provenant du bois ont générées un papier qui se conservait mal, la lignine présente créant un jaunissement anticipé de la feuille. Deux procédés différents ont alors été mis au point.

Les **pâtes chimiques au bisulfite** ont permis au XIX^{ème} siècle le remplacement rapide des chiffons par le bois. De nos jours, elles ne sont que peu employées (10%). Ce procédé dégrade la lignine en acides ligno-sulfoniques solubles, par contact avec des gaz sulfurés (dioxyde de soufre et anhydride sulfureux). Les acides sont donc éliminés de la pâte ; on élimine aussi une partie des hémicelluloses. Le papier n'est pas encore blanc.

Le second procédé est aussi ancien que le premier. Cependant, **les pâtes au sulfate ou pâtes Kraft** ont été peu employées au XIX^{ème} siècle car le papier créé était brun¹⁸⁸ ; c'est depuis la seconde guerre mondiale que son utilisation s'est développée, des procédés de blanchiment ayant été mis au point. Pour obtenir une pâte au sulfate, on fait réagir à chaud le bois avec de la soude, en catalysant avec du sulfure de sodium, et on récupère une pâte liquide et une liqueur alcaline ; cette liqueur contient la lignine du bois, ainsi qu'une partie des hémicelluloses et quelques résines. Elle est soustraite à la pâte et recyclée¹⁸⁹.

Que le papier provienne de l'un ou l'autre des procédés, il doit subir ensuite un blanchiment, si on le destine à l'imprimerie. Les pâtes au bisulfite sont simples à blanchir ; on réalise en général l'opération en un seul stade, en traitant avec une solution d'hypochlorite de calcium (eau de Javel). On peut aussi utiliser les peroxydes, ou le bioxyde de chlore. Pour obtenir un blanchiment maximal, on fait subir à la pâte une chloration au chlore gazeux, une alcalinisation à la soude et un passage à l'hypochlorite.

¹⁸⁶ La fabrication traditionnelle du papier est décrite au début du chapitre.

¹⁸⁷ N'ayant subies qu'un broyage physique.

¹⁸⁸ D'où le nom de papier Kraft, utilisé notamment pour l'emballage.

¹⁸⁹ Cette réaction génère une famille de gaz parmi les moins supportés par l'odorat humain : les mercaptans, qui résultent de la réaction de la lignine sur le sulfure de sodium.

Les pâtes au sulfate sont beaucoup plus complexes à blanchir. Elles nécessitent au minimum cinq stades. Si le blanchiment comporte sept stades, le sixième est un traitement à l'anhydride sulfureux et le septième au bioxyde de chlore. Les normes actuelles visent à éliminer le chlore dans le processus de blanchiment ; on trouve des procédés sans chlore ECF (*elementary chlorine free*), ou sans aucun composé chloré, TCF (*totally chlorine free*). Le dioxygène, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont alors utilisés.

Le papier subit encore plusieurs traitements, susceptibles d'introduire de nouveaux éléments chimiques à l'intérieur des fibres.

Ainsi, le papier est chargé, c'est-à-dire enduit avec une poudre fine, pour améliorer l'imprimabilité, accroître l'opacité et augmenter la stabilité dimensionnelle. La charge la plus commune est le kaolin, qui augmente l'imprimabilité. On trouve aussi du talc, du gypse...

Des adjuvants peuvent être ajoutés au papier : l'amidon assure une cohésion interne de la feuille, les azurants optiques augmentent artificiellement la blancheur¹⁹⁰ tandis que les résines synthétiques pourvoient à la rétention des charges.

Le collage du papier s'effectue soit *dans la masse*, c'est-à-dire que les composants sont ajoutés dans la pâte, soit en surface, après formation de la feuille. Ce dernier mode de collage est plus efficace. Le collage sert à diminuer la porosité du papier, provenant du caractère hydrophile naturel de la cellulose. On a vu qu'à l'époque de Le Gray, les principaux agents de collage étaient l'amidon et la gélatine animale. C'est à cette époque que l'on commence aussi à utiliser de la colophane.

Les papiers collés sont ensuite laminés et lissés à sec ou encore humides, par des rouleaux en fonte ou en acier. Le satinage s'effectue en calandre, une machine composée de rouleaux en métal recouverts de cellulose comprimée ; le traitement agit alors par compression et friction.

Enfin, la dernière opération que le papier peut subir est le couchage, qui va préparer la surface à l'impression en masquant ses défauts. Le principe est une application d'un composant en couche mince, inférieure au micron. On utilise pour ce faire du kaolin, du carbonate de calcium précipité, du blanc satin ou du sulfate de baryum pour les papiers photographiques. L'adhésif entre le papier et le produit de couchage est soit de l'amidon, soit de la caséine, soit un mélange des deux additionné d'un latex synthétique.

¹⁹⁰ Ils transforment une partie de l'ultraviolet en radiations bleues visibles.

Problèmes engendrés

La production papetière moderne introduisant de nombreux éléments chimiques dans les processus de fabrication, des problèmes nouveaux apparaissent pour assurer une bonne conservation du papier. Ces problèmes sont intimement liés à l'instabilité chimique relative de la cellulose.

En effet, la cellulose possède une réactivité chimique importante, accentuée surtout par les groupements hydroxyles OH qu'elle comporte. La cellulose peut alors subir une hydrolyse, en milieu acide : l'attaque se porte sur les groupements hydroxyles, et il y a formation d'esters et d'éthers ¹⁹¹. Ce phénomène se rencontre surtout pour les pâtes mécaniques. L'encollage à la colophane augmente l'hydrolyse car le sulfate d'aluminium qu'elle contient est un sel acide.

La cellulose peut s'oxyder ; l'attaque se situe aux mêmes endroits que l'hydrolyse, et il y a formation d'aldéhydes, de cétones et d'acide sulfurique. La lignine du bois catalyse cette réaction, car elle se dégrade en peroxydes qui sont de puissants oxydants. La colophane s'oxyde aussi facilement et se transforme en peroxyde.

La cellulose peut encore subir une réticulation : catalysée par l'humidité, la chaleur ou un milieu acide, elle engendre une fragilisation et un racornissement des fibres du papier.

Il faut ajouter à ces problèmes d'autres facteurs qui facilitent l'instabilité chimique du papier. Les radiations ultraviolettes de la lumière du jour dégrade la lignine résiduelle ; ce phénomène est surtout critique pour des papiers provenant de pâtes chimiques, plus chargées en lignine. Par ailleurs, la pollution atmosphérique contient des gaz, le dioxyde de soufre, le dioxyde d'azote, le monoxyde d'azote, l'ozone... qui contribuent à la catalyse de l'oxydation et de l'hydrolyse de la cellulose.

Il est difficile de déterminer pour notre procédé photographique les réactions chimiques parasites susceptibles de se produire ; on peut évoquer cependant la présence de l'élément chlore dans le papier, provenant du blanchiment chimique de la pâte, dans le cas d'une fabrication non ECF ou TCF. Il est possible que cet halogène se combine au nitrate d'argent de la sensibilisation et voile le papier.

¹⁹¹ Marcel Chêne, Nicolas Drisch, op. cit., p. 41. La cellulose est en effet un trialcool.

Vers de nouvelles solutions de conservation

Pour éliminer l'acidité interne des papiers, les bibliothèques ont recours à la désacidification de masse du papier. Il s'agit de neutraliser l'acide fort ou faible par une base forte. On traite par cette méthode un grand nombre de livres simultanément, sans les dérelier, en introduisant un fluide, gaz ou liquide, qui va neutraliser l'acidité et déposer une réserve alcaline dans la masse. On a aussi testé au cours du XXème siècle une grande quantité de solutions alcalines pour stabiliser la cellulose¹⁹². Les procédés de désacidification de masse sont nombreux :

- . procédé au carbonate de méthylmagnésium, utilisé par la Bibliothèque Nationale
- . procédé Bookkeeper
- . procédé au diéthyl-zinc
- . procédé lithco-FMC
- . procédé Booksaver
- . procédé de la British library

D'autre part, on s'est tourné vers la racine du problème en proposant la fabrication d'un papier inerte chimiquement. L'International Standard Organization a ainsi fixé en mars 1994 la norme ISO 9706 pour le papier permanent (la norme ANSI Z39.48 pour le système américain). Pour être déclaré permanent, un papier doit répondre aux critères suivants :

- . avoir un pH de l'extrait aqueux de la pâte à papier compris entre 7,5 et 10
- . avoir un indice Kappa¹⁹³ de la pâte à papier inférieur à 5
- . avoir une réserve alcaline supérieure ou égale à 2 % d'équivalent de carbonate de calcium
- . avoir une résistance à la déchirure supérieure à 350 milliNewtons (si le grammage est supérieur à 70g/ m²)

On reconnaît le papier permanent au signe mathématique de l'infini dans un cercle portant en dessous la mention ISO 9706.

¹⁹² Le bicarbonate de baryum en 1936, l'hydroxyde de calcium en 1940, le bicarbonate de calcium en 1940, le bicarbonate de magnésium en 1957, l'hydroxyde de magnésium en 1978 etc.

¹⁹³ Cet indice indique la résistance à l'oxydation, qui est liée à la présence de lignine.

D'après le catalogue de la papeterie anglaise Atlantis, la dénomination du papier permanent en France est variable, et l'on parle aussi de papier sans acide, ou papier neutre. De plus, la norme américaine équivalente pour le papier permanent est la norme ANSI Z39.

Les produits de huilage du papier

Les produits testés par les photographes du XIX^{ème} siècle :

La cire d'abeille, élément de choix

Comme nous l'avons vu dans le chapitre du papier ciré sec, le premier à utiliser la cire vierge pour un usage photographique est Henry Fox Talbot¹⁹⁴. C'est à lui que revient le mérite d'avoir choisi cette substance pour imprégner le négatif après traitement ; il en découlera son second traité du premier juin 1843 sur le fixage à l'hyposulfite de soude et le cirage du négatif.

Ainsi, quand Le Gray réalise ses travaux sur le négatif papier avant 1850, l'emploi de la cire d'abeille est un choix par défaut. Or, il apparaît en dépouillant les nombreuses recherches sur d'autres produits de huilage, tant contemporaines qu'actuelles, que la cire d'abeille est un des éléments le plus judicieux et le mieux adapté au procédé du papier ciré sec. Il est donc intéressant d'étudier les propriétés physico-chimiques de ce corps.

La cire d'abeille est le produit de la sécrétion des huit glandes cirières situées sur la face centrale de l'abdomen des abeilles ouvrières *Apis Mellifica*¹⁹⁵ ; le huitième est de la cire, le reste étant le miel. L'abeille utilise la cire, après mastication, pour construire les alvéoles de la ruche. Auguste Belloc nous indique qu'à l'époque de Le Gray, on trouve dans le commerce de la cire brute, ou cire *jaune*, extraite sans traitement des alvéoles de la ruche et simplement fondue dans de l'eau. Mais la cire qui intéresse les photographes est la cire vierge, ou cire *blanche* : c'est la cire brute ayant subi une purification et un blanchiment¹⁹⁶. On trouvera en annexe la méthode du blanchiment traditionnel, qui consiste en une exposition de la cire à la lumière du soleil et à l'air libre, offrant une surface de cire maximale à l'air pour générer l'oxydation¹⁹⁷. De nos jours, on peut aussi blanchir la cire chimiquement, à l'aide d'agents oxydants, tel le bichromate, le permanganate de potassium, les peroxydes etc.

¹⁹⁴ En ce qui concerne l'histoire de l'humanité : "*La cire d'abeille est certainement la plus réputée et la plus ancienne de toutes les cires naturelles : elle était utilisée comme liant par les peintres de Lascaux, comme conservateur par les embaumeurs de la Haute Egypte et continue à être utilisée pour la fabrication de cierges liturgiques.*" Collectif (sous la coordination de Alain Karleskind), *Manuel des corps gras*, Technique et Documentation, Paris, 1992, p. 297.

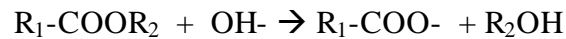
¹⁹⁵ L'abeille domestique, insecte de la famille des mellifères, est de l'ordre des hyménoptères.

¹⁹⁶ Auguste Belloc, *Les Quatre branches de la photographie*, L'auteur, Paris, 1855, p. 366.

¹⁹⁷ Voir annexe, p. XXVIII.

La cire d'abeille possède une composition complexe de plus de 300 molécules ; elle est constituée à 14% d'acides libres (acide cérotique $C_{25}H_{51}COOH$), à 13% d'hydrocarbures mais contient surtout 71% d'esters (mono, hydroxy, di et triesters), ou glycerides : les palmitate, palmitoléate, hydroxypalmitate et oléate d'alcools supérieurs¹⁹⁸. Elle contient sous forme minoritaire les stérols (cholestérol etc.), les terpénoïdes et phéromones des abeilles et les composés volatils qui génèrent l'odeur caractéristique de la cire : des aldéhydes en C8, C9 et C10 ainsi que le furfural, le benzaldéhyde etc. Un lot de cire peut différer d'un autre, car la composition varie en fonction des seize variétés d'*Apis Mellifica* ; par ailleurs, d'autres types d'abeille existent, comme l'*Apis florea* et l'*Apis cerena*. On trouve aussi des différences en fonction de l'époque : la cire provenant des abeilles l'hiver, une saison où la production est bien moins élevée, contient 58% d'hydrocarbures et donc moins d'esters.

La cire d'abeille est soluble dans le benzène à chaud, le diéthyl éther et le chloroforme. Elle est compatible avec les cires animales, les alcools, les glycerides, les acides gras et les hydrocarbures. Son point de fusion est compris entre 62 et 65°C, et son point de solidification entre 60 et 63°C ; sa densité est comprise entre 0,9272 et 0,9697. De par la présence des esters et des acides libres, la cire d'abeille est facilement saponifiable. Les produits de la saponification sont alors des alcools gras :



Cette réaction est totale, réalisée en milieu basique et à température ambiante. Les sels R_1-COO^- formés s'hydrolysent pour donner des acides faibles R_1-COOH . Si le milieu réactif est neutre, on parle d'hydrolyse des esters, qui génère des acides gras et des polyalcools. Cette configuration se rapproche le plus de celle relative à l'ioduration, pour notre procédé photographique. Les esters peuvent encore subir des alcoolyses et des interesterifications ; leur statut ne change pas mais des radicaux sont permutés. Par ailleurs, la réduction ou hydrogénéolyse des esters conduit à des alcools, aldéhydes ou carbures. Si on prend comme exemple la réduction par un métal alcalin, le sodium, en présence d'un alcool R_3OH , la réaction est la suivante :



On voit donc que la cire, bien que souvent référencée comme corps inerte, peut subir sur des temps élevés de réaction une dégradation de ses esters ; il est donc possible qu'une saponification, ou plus exactement une hydrolyse ait lieu lors de l'étape de ioduration. Si de

¹⁹⁸ Un tableau en annexe fournit les formules développées de quelques esters contenus dans la cire d'abeille. Voir

surcroît la cellulose du papier entre en jeu dans la réaction, il devient difficile de déterminer les modifications chimiques des trois constituants que sont la cire, le papier et les produits de ioduration.

Corps gras et essences variées

Charles Chevalier écrit déjà en 1847, au sujet du cirage du négatif après traitement : "*nous avons recherché si quelques autres substances ne seraient pas également propres à donner de la transparence à l'épreuve négative, et nous avons essayé successivement : la stéarine, le blanc de baleine, l'huile, l'essence de térébenthine, les vernis ; mais rien ne nous a paru préférable à la cire, et nous croyons qu'on fera bien de s'en tenir à cette dernière substance.*"¹⁹⁹ Cette phrase résume bien les résultats d'une fraction importante de photographes recherchant à substituer à la cire d'autres produits de huilage. Initialement, on se tourne vers d'autres corps gras, ou d'autres cires, sans rechercher de combinaisons.

Ainsi, la stéarine est l'ester de l'acide stéarique et du glycérol ; on l'obtient par saponification des graisses naturelles. Ce corps blanc, solide, est utilisé dans la fabrication de bougies en remplacement de la cire d'abeille. L'huile, si on prend l'exemple du tournesol, est essentiellement constituée de triglycérides, esters de la glycérine. Le reste est une fraction insaponifiable.

Les cires sont aussi un grand sujet d'expérimentation, car les variétés sont très nombreuses. On trouve tout d'abord les cires végétales : la cire de Carnauba²⁰⁰, la cire de Candelilla, la cire de Ouricouri, la cire de canne à sucre, l'huile de Jojoba, la cire de Bayberry et la cire du Japon.

Les cires animales sont au nombre de quatre : la cire d'abeille, la cire de Chine, le blanc de baleine ou spermaceti, la lanoline ou suintine.

Les cires minérales sont aussi diversifiées, et on trouve l'ozocérite, la cire de Moutan et la paraffine.

Parmi l'ensemble des cires, c'est la cire d'abeille et la lanoline qui sont parmi les plus réputées ; leurs compositions sont les plus complexes.

Annexes, p. XXIX et XXX.

¹⁹⁹ Charles Chevalier, *Recueil de mémoires et de procédés nouveaux concernant la photographie sur plaques métalliques et sur papier*, Baillière, Paris, 1847, p. 122.

²⁰⁰ Elle provient uniquement du Brésil ; elle possède le plus haut point de fusion, entre 78 et 85°C.

La cire étant compatible avec une quantité importante de corps gras, des huilages comportant des combinaisons de corps gras apparaissent, comme le cirage à la paraffine et à la cire d'abeille d' Aimé Civiale, déjà évoqué. Mais l'alternative vers laquelle on se tourne à la fin des années 1850 est une ioduration couplée à une dissolution de cire d'abeille dans une essence déterminée, qu'elle soit une huile extraite d'un végétal, ou le produit d'une distillation comme l'essence de térébenthine, distillat de la gomme ou de la résine de pin. Cette partie ayant déjà été traitée dans le chapitre sur les modifications du papier ciré sec, le lecteur s'y reportera pour de plus amples précisions.

Les produits contemporains :

Les produits de synthèse

De nos jours, la majeure partie des produits utilisés par les photographes du XIX^{ème} siècle sont disponibles sur le marché. Leur composition est certainement plus constante, eu égard aux protocoles de raffinage plus évolués et rigoureux.

Cependant, les progrès de la chimie au XX^{ème} siècle ont fait apparaître de nouveaux produits de synthèse, dont l'existence est rendue utile pour remplacer des produits naturels²⁰¹ ou pour conquérir de nouveaux champs d'application. Ainsi, on trouve de nombreuses cires synthétiques :

- . les polyéthylènes, qui servent dans l'emballage, les lubrifiants et les encres
- . les cires microcristallines
- . les cires Fischer-Tropsch, qui sont utilisées dans l'emballage, les adhésifs, les bougies, la cosmétologie (sticks etc.), les encaustiques du bois...
- . les esters synthétiques
- . les amides synthétiques, qui servent pour les lubrifiants, la cosmétologie, les bougies...
- . les cires de carbone

²⁰¹ Comme exemple, on peut évoquer l'emploi de la cire de paraffine à la place de la cire d'abeille, pour la fabrication des bougies, pour une raison de coût. Les bougies qui ne coulent pas proviennent d'un mélange de cire de paraffine et d'acide stéarique.

Le silicone et dérivés

D'autre part, un produit original est apparu depuis quelques dizaines d'années dans le champ industriel : c'est le silicone, que l'on trouve sous forme d'huiles, de résines ou d'élastomères. Ses éléments sont tous dérivés du silicium, un corps simple de couleur grise, métalloïde du carbone, très abondant dans la nature sous forme de silice et silicates. Il sert notamment dans l'industrie informatique pour réaliser les semi-conducteurs.

La grande originalité des silicones réside dans leurs chaînes moléculaires qui ne sont pas carbonées ; ils sont constitués d'une longue chaîne d'oxyde de silicium (ou silice) SiO_2 , sur laquelle se greffent des groupements méthyles CH_3 . On les utilise notamment pour les greffes, étant donné leur grande inertie face aux organismes vivants.

Les huiles silicones nous intéressent plus particulièrement ; elles se rapprochent de la formule du silicone avec une chaîne de silice au nombre d'éléments différent. On les obtient par polymérisation avec des catalyseurs acides, vers 130°C . Si on remplace les groupements méthyles par des chaînes alkyles plus longues, on obtient des huiles silicone copolymères qui sont plus solubles dans l'eau.

Les huiles silicones s'étalent très facilement sur les surfaces, car leur tension superficielle est faible : environ 20 millinewtons par mètre, contre 75 pour l'eau. Leur stabilité chimique est grande ; leur viscosité, leur conductivité etc. ne sont pas fonction de la température. C'est pourquoi on les utilise beaucoup dans le domaine de la lubrification.

Il serait intéressant de les tester comme produit de huilage pour notre procédé photographique, étant donné leur stabilité et leur compatibilité avec les huiles minérales et les cires.

Partie pratique

Réalisation du procédé original de Gustave Le Gray

Définition d'une sélection de papiers :

Tests préliminaires de cirage et mesures densitométriques

Le nombre de papiers fins étant important, nous avons initialement décidé de réaliser uniquement des tests de cirage²⁰² sur l'ensemble des échantillons, n'ayant pas le temps matériel de sensibiliser chaque type de papier. Nous avons tout d'abord mesuré les densités visuelles des papiers bruts puis cirés à l'aide d'un densitomètre²⁰³, pour estimer le gain en transparence généré par le cirage.

Numéro	Type de papier	Densité visuelle avant cirage	Densité visuelle après cirage	Transmission avant cirage	Transmission après cirage	Gain en transmission (%)
1	Japon Minomitre 31g	0.22	0.09	0.60	0.81	34.9
2	Layout 70g	0.3	0.15	0.50	0.71	41.2
3	Atlantis Silversafe 50g	0.33	0.08	0.47	0.83	77.8
4	Japon Hosho 60g	0.35	0.11	0.45	0.78	73.8
5	Parchemin Royal 90g	0.37	0.18	0.43	0.66	54.9
6	Canson Barrière 80g	0.43	0.16	0.37	0.69	86.2
7	Atlantis Photosafe 80g	0.44	0.17	0.36	0.68	86.2
8	Canson Permanent 120g	0.44	0.22	0.36	0.60	66.0
9	Atlantis HW blanc 100g	0.46	0.19	0.35	0.65	86.2
10	Astrid bouffant 80g	0.48	0.24	0.33	0.58	73.8
11	Ingres école Arna 85g	0.49	0.21	0.32	0.62	90.5
12	Papier allemand ancien 1852	0.5	0.17	0.32	0.68	113.8
13	Atlantis HW ivoire 100g	0.5	0.21	0.32	0.62	95.0
14	Opale Dialogue blanc 90g	0.56	0.19	0.28	0.65	134.4
15	Valoprint 65g	0.59	0.16	0.26	0.69	169.1

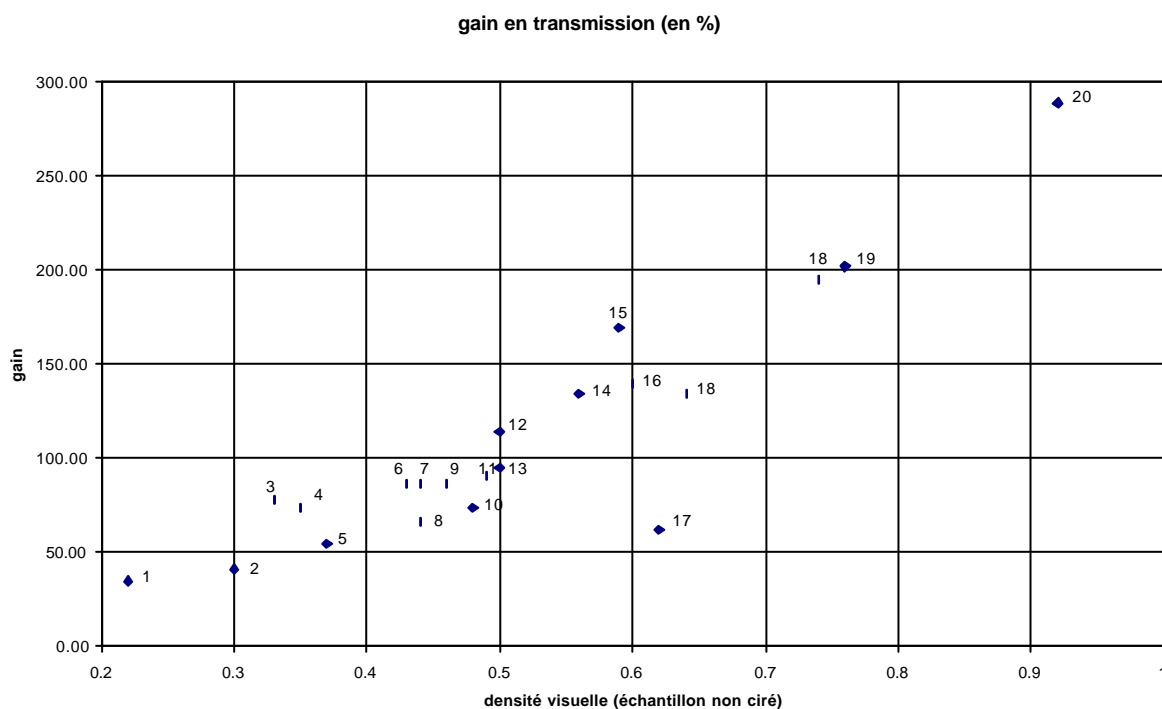
²⁰² Le cirage est réalisé comme suit. On place la feuille entre du papier buvard, on étend sur elle de la cire en granules, on replie le buvard et on passe sur l'ensemble un fer chaud, avec un mouvement lent. Lorsque toute la feuille est imbibée de cire liquéfiée, on la retire et on la place entre deux feuilles de buvard propre, et on réalise la même opération, ce qui a pour effet de transférer l'excès de cire de la feuille dans le buvard. Une feuille correctement préparée ne possède plus d'amas de cire sur sa surface ; son aspect est lisse et mat.

²⁰³ Densitomètre X-RITE Vannier-Photelec, mesure en transmission, status M.

16	Atlantis Silversafe 120g	0.6	0.22	0.25	0.60	139.9
17	Rivoli blanc ramette 90g	0.62	0.41	0.24	0.39	62.2
18	Richard de Bas sans acide 90g	0.64	0.27	0.23	0.54	134.4
19	Velin d'Arches blanc 160g	0.74	0.27	0.18	0.54	195.1
20	Velin BFK Rives blanc 180g	0.76	0.28	0.17	0.52	202.0
21	Lana Gravure 180g	0.92	0.33	0.12	0.47	289.1

Les papiers sont classés par densité visuelle croissante avant cirage. On voit que ce classement n'est pas tout à fait fonction de l'épaisseur du papier, ce qui indique que la transparence dépend aussi de la composition de la pâte du papier. La moyenne des rapports de transmission après et avant cirage étant égal à 2.38, on en déduit que la cire double globalement la transparence.

On observe aussi que le gain en transparence est en moyenne plus important pour un papier dont la densité visuelle non ciré est grande, à l'exception du Rivoli blanc 90g (n°17) :



Cet avantage est surtout lié aux papiers de grammage supérieur à 80 g/m². Nous ne savons pas s'il aura de l'importance, ne sachant pas encore si ces papiers relativement épais sont utilisables pour le procédé Le Gray.

Présélection des papiers à l'aide de contacts

Pour opérer une première sélection, nous avons réalisé des contacts d'un négatif Polaroid (type 55) sur papier photographique, en intercalant pour chaque test un échantillon de papier ciré.

L'opération est réalisée sous agrandisseur Durst à éclairage diffus, le contact étant placé dans un châssis contact. Un témoin est tiré sans papier ciré intercalé. Tous les autres contacts sont tirés en augmentant la lamination de manière à restituer une densité générale. Les tirages sont visibles en partie pratique.

Suite à ces différents tirages, nous procédons à l'élimination de plusieurs papiers, en fonction des critères suivants :

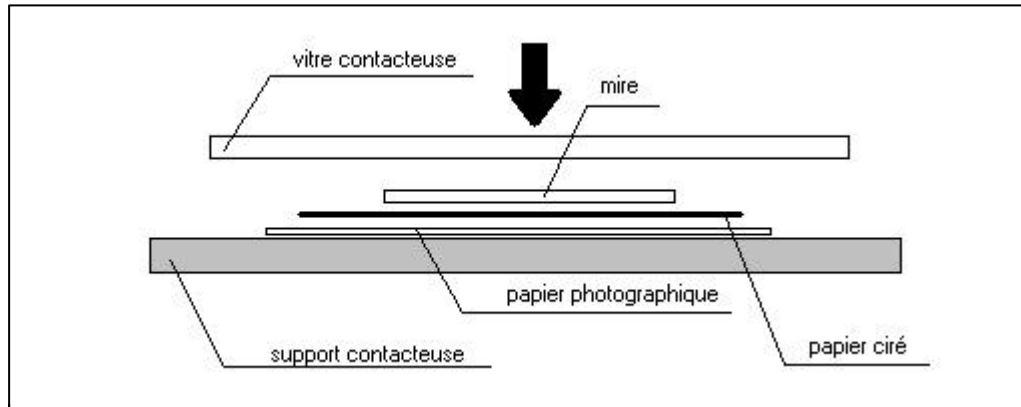
- _ vergeures ou texture du papier ciré visibles sur le tirage
- _ illisibilité des informations typographiques (marque *Hitachi*)
- _ netteté générale de l'image insuffisante
- _ difficulté du cirage (cas du Layout 70g)

Nous décidons alors de conserver les papiers suivants :

Atlantis Photosafe 80g	Atlantis Silversafe 50g
Japon Hosho 60g	Canson Barrière 80g
Opale Dialogue blanc 90g	Valoprint blanc 65g

Estimation du rendu des détails à travers les papiers présélectionnés

Pour étudier plus en profondeur les papiers sélectionnés, nous allons observer leur influence au niveau du tirage en terme de rendu des détails. Cette expérience a pour objectif de quantifier la modification du flux lumineux après passage dans l'épaisseur d'un papier ciré. Elle consiste à réaliser des contacts de mire sur du papier photographique en intercalant entre les deux les échantillons de papier ciré.



Protocole d'exposition du papier photographique.

Pour plus de rigueur, les expositions sont réalisées à l'aide de la contacteuse pneumatique Vannier Photelec DP 60. Pour obtenir le maximum de restitution des détails, le côté gravé de la mire est placé face au papier ciré (position vers le bas). La mire génère donc sur le papier photographique une image inversée.

Pour le premier essai, un papier photographique à support plastifié est utilisé, le Kodak RC Polymax II. Les tirages obtenus ne sont pas satisfaisants, car la surface brillante de ce papier diffuse trop la lumière, ce qui perturbe l'image. Nous avons alors décidé d'utiliser un papier photographique baryté, plus à même de simuler un procédé traditionnel de tirage comme le papier salé ou le papier albuminé : le Ilford baryté grade 4 Ilfobrom Galerie IG4.1K.

Précisions sur le protocole d'exposition et de traitement :

- . on utilise une mire Gurley type USAF 51 gravée en paires de traits par millimètre de 1 à 255
- . la source associée à la contacteuse est utilisée en mode diffus (plafonnier en sphère diffusante), la pompe à vide est active pendant l'exposition
- . le temps de pose du tirage témoin est 28 secondes
- . les temps de pose des expositions avec papier ciré sont compensés de manière à obtenir une densité générale à celle du tirage témoin.

Après séchage et pressage des sept contacts de mire, on détermine pour chacun le nombre maximum de paires de traits par millimètre lisible²⁰⁴. On obtient les données suivantes :

Papier ciré utilisé	Paires de lignes lues par millimètre
Témoin sans papier	20
Atlantis Silversafe 50g/m ²	7
Japon Hosho 60g/m ²	2,5
Valoprint blanc 65g/m ²	2,5
Canson Barrière 80g/m ²	2,25
Opale dialogue blanc 90g/m ²	2
Atlantis Photosafe 80g/m ²	1,75

Les valeurs numériques de ces résolutions ne sont pas réellement significatives ; par contre, la comparaison entre la valeur témoin et les valeurs relatives aux différents papiers montre tout d'abord la perte importante de détails due à ces papiers, dans un rapport moyen de dix. D'autre part, on observe que la résolution diminue globalement quand l'épaisseur du papier augmente. De plus, le Barrière et le Photosafe, deux papiers de grammages identiques n'obtiennent pas les mêmes valeurs. Beaucoup de paramètres entrent dans cette différence : le Barrière, dont la fabrication se rapproche plus de l'industrie papetière actuelle, est à base de pâte à bois alors que le Photosafe, de facture plus traditionnelle, utilise des purs linters de coton. Le Silversafe, papier le plus fin du lot, obtient une valeur très élevée par rapport aux autres.

Cette expérience a donc simulé le comportement des différents papiers en configuration cirée dans leur aptitude au tirage²⁰⁵. Elle ne simule pas cependant les capacités de transfert lumineux d'un papier après sensibilisation et traitement selon les formulations du papier ciré sec, transfert qui peut différer suite aux différents passages dans les bains. Elle ne donne pas non plus d'information sur le rendu des détails de l'image argentique fixée sur le support papier ciré, après développement. Les valeurs obtenues sont relativement proches et ne permettent pas d'optimiser la sélection des papiers, c'est pourquoi nous allons tous les tester avec le procédé Le Gray.

²⁰⁴ Matériel utilisé : microscope Olympus AH-2, objectif Msplan 10 180mm, observation en lumière réfléchie, grossissement x22. Pour le schéma de lecture de la mire, voir l'annexe, p. LXII.

²⁰⁵ Les mires obtenues sont visibles en partie pratique sur les fiches d'échantillons de papier correspondantes.

Protocole de traitement :

Cette partie importante de notre recherche consiste à cerner au fur et à mesure des expériences un protocole optimal pour la réalisation du procédé original de Le Gray. Nous avons réalisé de nombreuses expositions sur papier sensibilisé, de format approximatif 15 par 5 centimètres ; plusieurs paramètres ont été modifiés et testés, dans la séquence de préparation et de traitement des échantillons.

Pour faciliter la lisibilité des expérimentations, l'ensemble des échantillons est regroupé et numéroté dans la partie pratique à l'intérieur d'un classeur, et les séquences de traitement sont synthétisées sous forme de tableaux fournis en annexe²⁰⁶, ainsi que dans le classeur. Des commentaires sont apportés sur les expériences dans ce chapitre ; de même, nous donnons le protocole final qui nous a fourni le meilleur résultat.

Commentaires sur le traitement des papiers

Mener à bien la préparation et le traitement d'un papier ciré sec requiert une journée au minimum ; une grande précision est nécessaire, étant donné la somme importante de manipulations répétitives. Par ailleurs, la fragilité des papiers fins en solution aqueuse oblige à un maximum de précautions de la part de l'opérateur, pour éviter les cas de déchirement ou de pliage de la feuille. Exceptés les paramètres à modifier, la préparation d'un papier a été effectuée selon une méthode la plus standardisée possible, de manière à rendre fiable la comparaison entre les différents échantillons. Plusieurs points ont été suivis :

- . toutes les solutions sont préparées à l'eau distillée
- . les solutions de ioduration sont réutilisées
- . les solutions de sensibilisation sont réutilisées uniquement pour le développement (quelques centimètres cubes)
- . les solutions réemployées comportant des dépôts sont filtrées
- . les temps de trempage dans les bains sont contrôlés
- . la température des bains est généralement constante et égale à la température du local

²⁰⁶ Voir annexes, p. XXXII.

. seule l'ioduration est réalisée en lumière blanche, les autres préparations étant menées sous un éclairage de sécurité au sodium²⁰⁷

Schéma de lecture des tableaux de données et séquences non modifiées

Pour faciliter la comparaison entre échantillons, on pourra se référer aux tableaux de données fournis. Ils contiennent pour chaque échantillon l'ensemble des paramètres susceptibles d'être modifiés.

Une case comportant un tiret signifie que l'opération correspondante n'a pas été réalisée, ou bien qu'un composé chimique n'a pas été ajouté, etc. Une case comportant une croix " X " signifie que l'opération a été effectuée, que le bain est neuf etc.

Pour trouver les données relatives à un échantillon, on utilisera les numéros annotés vis-à-vis de chaque papier et on cherchera dans la première ligne des tableaux le numéro correspondant.

Pour ne pas surcharger les tableaux, les séquences et manipulations non modifiées au cours des différents essais, ainsi que les formules chimiques des bains sont regroupées ci-dessous :

. pour l'ioduration, le trempage des papiers se fait par immersion²⁰⁸ ; à la fin de l'opération, on suspend les papiers à une pince pour les faire sécher à l'air libre, non par une pointe, mais par le milieu d'un petit côté

. après le bain de sensibilisation et de rinçage, les papiers sont séchés et stockés entre des feuilles de buvard

. le développement des papiers exposés se fait par immersion dans le bain d'acide gallique

. à la fin du développement, les papiers sont rincés dans un courant d'eau ordinaire

. le fixage des papiers est réalisé par immersion

²⁰⁷ Des tests réalisés sur des papiers non exposés ont démontré l'insensibilité des échantillons aux éclairages de sécurité du laboratoire.

²⁰⁸ Le fort caractère hydrofuge du papier ciré oblige à vérifier que des bulles d'air ne restent pas en adhérence à la surface du papier ; on les enlève dans ce cas doucement à la pince.

Les solutions utilisées sont les suivantes :

Solution	Numéro	Chimies
Ioduration	N°1	Eau ordinaire 1L Amidon de riz 15g Iodure de potassium 15g Cyanure de potassium 0,8g Fluorure de potassium 0,5g
Ioduration	N°2	Eau distillée 1L Amidon de riz 15g Sucre de lait 45g Colle de poisson 20g Iodure de potassium 15g Cyanure de potassium 0,8g Fluorure de potassium 0,5g
Ioduration	N°3	Eau distillée 1L Sucre de lait 45g Colle de poisson 20g Iodure de potassium 30g Cyanure de potassium 0,8g Fluorure de potassium 0,5g
Sensibilisation	N°1	Eau distillée 0,15L Acide acétique 12 cm ³ Nitrate d'argent 10g
Sensibilisation ²⁰⁹	N°2	Eau distillée 0,135L Acide acétique 15 cm ³ Nitrate d'argent 10g

Ce que montrent les résultats

La méthode de cirage la plus satisfaisante est celle par laquelle nous avons débuté. La cire commandée chez Acros Organic, sous forme de granules, s'adapte bien au saupoudrage du papier posé sur le buvard ; sa fonte avec le fer est rapide et elle se répand de manière assez homogène. Pour enlever l'excès de cire, nous passons le papier entre des feuilles de buvard que nous repassons, jusqu'à disparition de traces luisantes de cire à la surface. Michael Gray nous a conseillé de repasser jusqu'à ce qu'aucun résidu de cire ne soit apparent sur le

²⁰⁹ Pour cette deuxième solution, nous nous sommes servis d'acide acétique liquide à 80% (80g pour 100g de liquide, soit 13,3 mol/L, une mole pesant 60g), ce produit n'étant plus vendu sous forme cristallisé. Dans la formule Le Gray, 12g d'acide acétique pour 150 mL d'eau distillée équivalent à 1,33 mol/L. Nous diluons donc 15 mL d'acide acétique liquide dans 135 mL d'eau distillée.

buvard²¹⁰, mais cette méthode allonge la manipulation sans engendrer une différence notable d'homogénéité du cirage.

Nous avons testé la méthode préconisée par Le Gray, à savoir tremper une face du papier dans la cire maintenue fondue par la chaleur, puis enlever l'excès de cire comme auparavant. Il est cependant très difficile d'enduire le papier sur un côté uniquement, et le bouillonnement de la cire rend la manipulation dangereuse. De plus, les résultats ne sont pas acceptables (échantillons 84, 85 et 86) : l'excès de cire n'est enlevé qu'à de rares endroits, plus denses par rapport aux autres. Certaines zones ne sont pas sensibles du tout.

Une autre cire d'abeille a été utilisée, provenant du laboratoire Prolabo et stockée sous forme de pain, une fabrication plus traditionnelle à priori. On doit alors découper des copeaux pour les faire fondre sur le papier ; les résultats ne montrent pas de différences significatives, exceptée une coloration jaune plus accentuée pour cette seconde cire (échantillons 37, 38, 49, 50).

Le papier est un élément fondamental du procédé ; sur la vingtaine de papiers testés, seul deux se sont trouvés être compatibles, les Atlantis Photosafe 80g et Silversafe 50g, le premier ayant fonctionné le mieux. Ces papiers anglais rappellent dans leur mode de fabrication les papiers du XIX^{ème} siècle. Ils utilisent des linters de coton purs, ne sont pas tamponnés avec un alcalin et ne possèdent pas d'azurants optiques ; le Silversafe est collé avec un dimer cétonique tandis que le Photosafe n'est pas collé. Leur texture est serrée et ils sont relativement absorbants, ce qui facilite l'imprégnation dans les bains. Cependant, le Silversafe est un peu trop fin, car des interstices sont visibles entre les fibres de papier ; le Photosafe quant à lui serait plus exploitable sous un grammage inférieur, de l'ordre de 65g par exemple.

Quant aux papiers de facture plus actuelle, nous n'avons malheureusement trouvé aucun échantillon traité acceptable. Ces papiers semblent interagir chimiquement avec les différentes solutions de préparation. Le Canson Barrière pourrait être exploitable si on le sensibilise sur une face, mais les résultats sont de toute manière inférieures. Ainsi, les papiers modernes *que nous avons sélectionnés*, séduisants par leur aspect lisse et très homogène, ne sont pas compatibles.

²¹⁰ Courrier électronique du 20 mars 2000.

L'étape de ioduration est assez délicate car il semble y avoir réaction entre la cire, le bain et le papier, par décomposition de la cire. Ainsi, le temps de trempage doit être augmenté par rapport à celui de 30 à 60 minutes indiqué par Le Gray ; nous avons fini par iodurer en laissant tremper les échantillons toute la nuit. Joël Snyder nous a confirmé le choix d'un temps minimum de huit heures²¹¹. La différence est significative en terme de densité (échantillons 37 et 72 par exemple).

La formule N°2 fidèle à Le Gray nous a paru trop visqueuse. Des essais avec une solution sans amidon de riz ont montré une formation de l'image plus dense et homogène, due au séchage de l'ioduration plus uniforme sur la feuille (échantillons 54 et 64 par exemple). Le gain en densité est expliqué par la quantité d'iodure de potassium doublée par rapport à la première formule. Cette quantité de 30g est un compromis entre le traité de Le Gray de 1851 (45g) et celui de 1852 (15g).

La formule de sensibilisation est peu modifiable (seuls des essais faisant varier la concentration en nitrate d'argent seront réalisés). Cependant, la manipulation est extrêmement délicate, car la solution s'imprègne difficilement sur et dans le papier. Le temps de traitement se situant autour de cinq minutes, il faut rapidement étendre la solution sur le papier en chassant les bulles d'air qui s'y fixent, sans abîmer la surface.

Le rinçage à l'eau distillée qui suit est primordial : trop court, le papier noircit si on ne l'utilise pas de suite, ce qui n'est pas le but du procédé (échantillons 26, 30, 34 non exposés ni développés, par exemple). Un rinçage de 30 secondes n'est pas suffisant ; nous avons conclu sur cinq minutes de rinçage. Ce temps suffit en séchant et stockant le papier dans des feuilles de papier buvard.

Pour la chimie de développement, Le Gray laisse le choix entre une solution d'acide gallique seule ou bien cette dernière à laquelle sont additionnées quelques gouttes d'acéto-nitrate d'argent. Nous avons utilisé la première méthode jusqu'à l'échantillon 53 ; la différence flagrante entre le 53 et le 53 bis résulte uniquement du changement de méthode. Ainsi, il apparaît qu'un développement *physique* est nécessaire pour le procédé. Dans cette configuration, le iodure d'argent contenu dans le papier amorce le développement de l'image, tandis que le nitrate d'argent en solution poursuit le processus en déposant sur les zones

²¹¹ Courrier électronique du 19 mars 2000.

insolées de l'ion argent réduit en solution. Etant donné ce résultat, nous continuons les expériences en développant toujours avec la seconde méthode.

L'étape de fixage est simple pratiquement, mais il est difficile d'évaluer si la totalité de l'iodure d'argent non insolé a été complexée par le thiosulfate de sodium et s'est évacuée dans la solution. Nous avons uniquement testé le paramètre temps ; nous voyons par exemple une différence de coloration entre l'échantillon 69 fixé 10 minutes et le 70, traité pareillement mais fixé 30 minutes. Le second a perdu une grande partie de la coloration jaune du premier ; cependant, il paraît aussi avoir subi une perte légère en densité. Un dosage de l'iodure d'argent restant serait une solution pour quantifier le phénomène.

Il faut rajouter au traitement une étape très courte mais fondamentale : on repasse à nouveau les négatifs traités et séchés entre des feuilles de buvard, avec un fer modérément chaud. Cette manipulation, en faisant passer la cire au-delà de son point de fusion pendant un bref instant lisse non seulement la surface du papier, mais restitue à la cire sa transparence ; la modification est quasi instantanée. L'opération doit être opérée uniformément sur toute la surface du papier ; nous l'avons réalisé partiellement sur l'échantillon 53 bis, puis à nouveau sur toute la surface cinq minutes après. Il en résulte une différence de coloration entre les deux zones.

Après ces remarques, nous pouvons donner le protocole de traitement qui nous a paru le plus apte pour le procédé de Le Gray :

Étapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Papier	Atlantis Photosafe 80g (Silversafe 50g à défaut)	-
Cirage	Cire blanchie en granules Acros	Fonte et élimination de l'excédent au fer, entre des feuilles de buvard
Ioduration	Eau distillée 1L Sucre de lait 45g Colle de poisson 20g Iodure de potassium 30g Cyanure de potassium 0,8g Fluorure de potassium 0,5g	Immersion des feuilles pendant 12 h au minimum

Sensibilisation	Eau distillée 0,135L Acide acétique 15 cm ³ Nitrate d'argent 10g	Immersion des feuilles pendant 5 minutes
Rinçage	Eau distillée	Immersion 5 minutes
Développement	Solution saturée d'acide gallique Acéto-nitrate d'argent (formule de la sensibilisation)	Par immersion, 20 minutes avec l'acide gallique seul puis 1 h 20 environ en ajoutant des gouttes d'acéto-nitrate
Fixage	Eau 0,8L Thiosulfate de sodium 100g	Immersion pendant 20 minutes
Lavage	Eau	A grande eau, pendant 20 minutes
Repassage	-	Un bref coup de fer modérément chaud, sur toute la surface, entre du buvard

Formulations optimisées suivant notre expérience du procédé Le Gray.

Protocole d'exposition :

Le procédé du papier ciré sec est destiné à la prise de vue à la chambre photographique, en lumière naturelle. Pour des raisons évidentes de temps matériel et d'homogénéité, il nous est impossible d'utiliser cette source lumineuse et ce mode d'exposition pour nos différents essais. De plus, le spectre solaire d'hiver ou de printemps est peu riche en ultraviolet, une gamme de radiations nécessaires dans la pratique des procédés alternatifs. Seules quelques prises de vue viendront valider les formules et modes de traitement obtenus.

Exposition par contact

Nous avons utilisé au début de notre expérimentation la source lumineuse d'un agrandisseur. Le spectre de cette source est continu, mais pauvre en radiations ultraviolettes. Ainsi, malgré des luminations supérieures à 80000 lux.s, nous n'avons pas réussi à former une image suffisante (cas de l'échantillon 14, par exemple²¹²).

Nous utilisons donc désormais des tubes fluorescents, reliés entre eux pour former un banc d'exposition. Leur spectre est mixte : il combine un spectre continu avec un spectre de raies. Ce spectre est plus riche en radiations ultraviolettes que la source de l'agrandisseur.

Pour diminuer les temps de pose, nous plaçons le châssis contact à une distance des tubes telle qu'un éclairage de 16000 lux est fourni à la surface de l'échantillon. Nos temps d'exposition varient alors entre 1 et 20 secondes. Pour assurer une meilleure homogénéité du spectre lumineux, les tubes sont allumés cinq minutes avant les séries d'exposition.

Il faut bien se rendre compte que les conclusions tirées de nos expériences ne sont pas directement applicables à un mode d'exposition à la chambre, pour des raisons de qualité spectrale de la source et de réciprocité. Notre état d'esprit est plutôt une comparaison entre les échantillons en fonction des modes de préparation, pour les contacts de gamme, et l'observation des résultats appliqués à l'utilisation traditionnelle du papier ciré sec.

Exposition à l'aide d'une chambre photographique

Le procédé de le Gray s'accorde bien avec le matériel actuel de prise de vue, étant donné qu'on l'utilise à sec. On peut donc placer le papier dans le châssis sans craindre de mouiller une ou plusieurs parties de la chambre.

Pour adapter le papier au châssis, on prépare tout d'abord une feuille de dimension 21 par 29,7 centimètres jusqu'à l'ioduration. Quand le papier est sec, on le taille aux dimensions 20,3 par 24,5 centimètres. On termine alors le traitement avec la sensibilisation. Quand le papier est à nouveau sec, il se glisse aisément sous les rainures du châssis, comme un plan-film classique²¹³. Cette opération se fait lentement, de manière à ne pas plier le papier accidentellement. Quand la feuille est bien en place, il reste juste à glisser le cache à nouveau dans la fente adaptée du châssis.

Nous avons toujours utilisé pour nos prises de vue une chambre 8 x 10 inches Sinar P2, avec un objectif Schneider de 210 millimètres, utilisé à pleine ouverture f/5,6. Les temps de pose moyens sont de vingt minutes, en plein soleil, en milieu de journée.

²¹² Il faut bien entendu tenir aussi compte des problèmes de traitement qui n'étaient pas encore résolus à ce stade de nos recherches, comme le temps d'ioduration par exemple.

²¹³ On expose du côté repéré du papier, à savoir le plus lisse, où la trame est la moins visible.

Recherche d'une formulation moderne équivalente

Ioduration et sensibilisation :

Essais sur les composantes de la formulation Le Gray

Nous utilisons pour l'ensemble de cette étude un nouveau modulateur, aux écarts de densité plus élevés que la gamme précédemment utilisée pour la formulation Le Gray. Ainsi, cette nouvelle gamme de 21 plages possède des écarts de densité situés entre 0,43 et 0,04 (respectivement 1,43 diaph et 0,13 diaph) pour les plages qui nous intéressent²¹⁴ :

Plage	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Densité visuelle	0.05	0.09	0.18	0.31	0.54	0.87	1.22	1.65	2.03	2.40	2.62

Avec ces densités, on peut calculer les différentes luminations qui vont impressionner le papier sensibilisé, en fonction de l'éclairement de la source lumineuse et du temps de pose, selon l'équation de tirage suivante :

$$\text{Log } h = \text{Log } (E.t) - D_{\text{modulateur}}$$

L'éclairement E est ici constant et égal à 16000 lux. La source utilisée n'étant pas normalisée et son spectre comportant des radiations ultraviolettes, on parlera plus justement de log h relatifs. Après le calcul des log h_{relatifs}, la connaissance des densités générées sur le papier nous permet de tracer les courbes H&D des négatifs papier. Ces courbes nous faciliteront l'analyse de la formation de l'image argentique en fonction des différents paramètres étudiés, tout en gardant en mémoire qu'elles sont directement liées à notre source lumineuse.

Nous commençons la recherche d'une formulation contemporaine par la modification de l'ioduration. Notre intérêt se porte tout d'abord sur les éléments constituant la formulation Le Gray. Nous réalisons des échantillons auxquels une ou plusieurs composantes sont

²¹⁴ Ces mesures sont toujours effectuées avec le densitomètre X-RITE Vannier-Photelec, mesure en transmission, status M, étant donné l'utilisation en tirage de la gamme, ou des négatifs papier.

soustraites, parmi : le cyanure de potassium, le fluorure de potassium, la colle de poisson (gélatine). Le détail des formules est regroupé dans le tableau suivant :

Numéro	1	2	3	4	5	6
Eau distillée	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L
Sucre de lait	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
KI	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
KCN	0,3 g	-	0,3 g	-	0,3 g	-
KF	0,2 g	0,2 g	-	-	0,2 g	-
Colle de poisson	7 g	7 g	7 g	7 g	-	-

On observera les échantillons dans le second classeur, en partie pratique. Les densités mesurées sont consultables en annexe, de même que les courbes H&D, regroupées pour chaque série d'expériences sur un même graphique²¹⁵.

En ce qui concerne les échantillons, certains possèdent des traces parsemées sur la surface, comme l'échantillon 2 par exemple. Ce détail nous indique le manque d'un constituant pour la formule, empêchant ainsi la formation correcte de l'image sur le papier. On observe par ailleurs que la suppression du cyanure de potassium préserve la blancheur des basses lumières (densités maximales du modulateur ; constat visible sur l'échantillon 2 et 4). La suppression double des fluorure et cyanure de potassium semble améliorer l'homogénéité de l'image (échantillon 4, contre le 2 ou le 3) ; elle n'engendre pas trop la formation des tâches remarquées ci-dessus. Par contre, la colle de poisson est indispensable pour le procédé car elle augmente fortement sa sensibilité, comme la comparaison entre les échantillons 1 et 6 le démontre).

Si on observe les courbes H&D, on s'aperçoit que la formule initiale de le Gray fournit la modulation et le contraste le plus importants, et la densité maximale la plus élevée ; il est émouvant de constater près de 150 ans après la justesse des conclusions de l'inventeur du papier ciré sec. Les formulations 5 et 6 ne sont pas retenues car les densités sont trop faibles ; de même, les formulations 2 et 3 sont éliminés, étant donné le manque d'uniformité de l'image sur le papier. Pour la suite des expériences, nous utiliserons la formulation 4 ; les densités ne sont pas suffisamment élevées, mais nous nous sommes donnés pour objectif de ne pas utiliser le fluorure et cyanure de potassium, deux produits chimiques à forte toxicité.

²¹⁵ Voir annexes, p.XLII (pour les courbes) et p. XLIX (pour les densités mesurées).

Introduction d'un sel de potassium supplémentaire

Les précédents essais ont montré que l'utilisation unique de l'iodure de potassium ne suffisait pas pour l'obtention de densités suffisantes. Nous introduisons alors dans la formule d'ioduration du bromure de potassium. Plusieurs échantillons sont préparés, avec une quantité croissante de bromure :

Numéro	7 (= 4)	8	9	10	11	12
Eau distillée	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L
Sucre de lait	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
KI	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g	10 g
KBr	-	1 g	2 g	4 g	8 g	16 g
Colle de poisson	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g

L'examen des échantillons traités confirme que la formulation 7 n'est pas suffisante : l'image n'est pas uniforme, le papier est grené. L'introduction progressive du bromure de potassium génère au fur et à mesure une dominante colorée rouge magenta. Les derniers échantillons ne sont pas acceptables, car ils comportent de nombreuses tâches ; on peut en retenir que le dosage en bromure est trop important. Les échantillons 9 et 10 présentent une image homogène, mais leurs densités sont peu élevées.

En effet, l'examen des courbes H&D nous le confirme. On s'aperçoit aussi que les échantillons 11 et 12 modulent trop peu étant donné les basses densités trop élevées. L'échantillon le plus acceptable, tant du point de vue de l'image que de la courbe H&D est le numéro 8 ; cependant, nous préférons conserver la formulation 9 qui comporte deux grammes et non un de bromure, étant donné le manque de précision de la balance de mesure pour des masses très faibles. De plus, cette formulation possède un contraste plus élevé dans la partie curviligne inférieure de la courbe, ce qui est un élément positif.

Modification du rapport iodure bromure, essais sur la sensibilisation

Etant donné les résultats mitigés des derniers essais, nous tentons de savoir maintenant si le rendu diffère en inversant les proportions de iodure et de bromure de potassium. En effet, si on prend en compte les recherches photographiques postérieures au négatif papier, on observe que dans le cas du gélatino-bromure d'argent le bromure de potassium est en excès par rapport à l'iodure, qui est intégré dans l'émulsion en très faible quantité. Nous réalisons donc plusieurs échantillons avec des dosages différents en iodure et bromure de potassium :

Numéro	13 à 16 (=9)	17	18	19
Eau distillée	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L
Sucre de lait	15 g	15 g	15 g	15 g
KI	10 g	1 g	2 g	4 g
KBr	2 g	10 g	10 g	10 g
Colle de poisson	7 g	7 g	7 g	7 g

Ces essais concernent les échantillons 17, 18 et 19. Pour les quatre premiers, nous modifions les paramètres de la sensibilisation :

Numéro	13	14	15	16
Eau distillée	135 mL	135 mL	135 mL	135 mL
Nitrate d'argent	30 g	15 g	10 g	10 g
Acide acétique	15 mL	15 mL	15 mL	15 mL
Temps de traitement	5'	5'	10'	15'

L'échantillon 13, comportant la plus forte concentration en nitrate d'argent est tâché. Ainsi, une forte concentration ne renforce pas l'image, mais est au contraire préjudiciable. Tous les autres échantillons sont tâchés de façon similaire ; ce défaut nous empêche de mesurer les densités visuelles des papiers, les valeurs ne pouvant être significatives. L'origine de tâches en volute est connue, et découle du mode de préparation de l'expérience qui a consisté à diluer un premier bain concentré de nitrate d'argent : il y a eu pollution d'une petite quantité d'eau ordinaire du robinet. Celle-ci contient des ions chlore qui forment avec le

nitrate d'argent en solution du chlorure d'argent²¹⁶ ; cet halogénure d'argent se dépose ensuite sur le papier.

Malgré ce défaut, nous pouvons remarquer plusieurs points intéressants. L'échantillon 15 est plus dense que le 14, bien que sa solution sensibilisatrice soit moins concentrée en nitrate d'argent : ainsi, il est judicieux de laisser le papier en solution dix minutes plutôt que cinq. Il y a peu de différences entre l'échantillon 15 et 16 : augmenter le temps de traitement à quinze minutes est donc inutile.

Les trois derniers échantillons 17, 18 et 19 ont été sensibilisés avec les paramètres habituels (formulation du 15 et temps de traitement de cinq minutes). Dans leur formule d'ioduration, le bromure est prépondérant et la quantité d'iodure de potassium est progressive. La seule remarque notable que l'on peut établir est la forte coloration rouge magenta de l'image argentique pour les trois essais. La qualité médiocre des échantillons ne permet pas de conclure au-delà de cette remarque ; tout au plus peut-on estimer un contraste plus important avec une plus faible quantité de iodure de potassium (cas de l'échantillon 17).

Modification des dosages, essai avec le chlorure de potassium

L'homogénéité de l'image n'étant toujours pas optimale avec les précédentes formules, nous allons faire varier ici les quantités de chimie, en étudiant les deux proportions différentes en iodure et bromure dernièrement trouvées. Les essais sont réalisés dans les deux directions, avec un excès et un défaut massique par rapport aux dosages utilisés précédemment. D'autre part, un test est réalisé en ajoutant du chlorure de potassium dans l'ioduration :

Numéro	21	22	23	23 bis	24	25	25 bis
Eau distillée	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L	0,33 L
Sucre de lait	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g	15 g
KI	10 g	2,5 g	30 g	30 g	0,5 g	6 g	6 g
KBr	-	0,5 g	6 g	6 g	3,8 g	45 g	45 g
KCl	2 g	-	-	-	-	-	-
Colle de poisson	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g	7 g

²¹⁶ On observe en effet que quelques grains de nitrate d'argent dans l'eau du robinet troublent le liquide, alors que rien ne se passe dans de l'eau distillée.

Les échantillons sont sensibilisés dix minutes, exposés dix secondes sous les tubes fluorescents à 16000 lux et développés 1 heure 45. Les numéros 23 bis et 25 bis sont exposés 20 secondes. L'ensemble entièrement traité montre clairement que les faibles dosages ne sont pas suffisants : les numéros 21, 22 et 24 sont moins sensibles et l'image s'est formée partiellement, en tâche. A l'opposé, on obtient un résultat correct avec les autres numéros, où l'ioduration a été surdosée : les 23, 23 bis, 25 et 25 bis ont des densités assez élevées et l'image formée est homogène.

On note des différences entre l'échantillon 25 et le 23, dont l'ioduration avec une prépondérance de iode de potassium est traditionnelle dans la littérature postérieure à 1851. Le papier 23 possède une dominante jaune dans toute l'épaisseur, ce qui indique un dépôt de iode que le fixage n'a pas éliminé. Le papier 25 possède quant à lui une forte dominante rouge magenta dans l'image argentique que nous avons déjà observée dans les expériences précédentes ; les blancs sont cependant préservés de cette coloration.

Nous avons tracé les courbes H&D des échantillons exploitables, à savoir les numéros 23, 23 bis et 25. Dans l'optique du tirage, nous avons introduit la notion de la densité support + voile, qui se révèle ici non négligeable : certes, la part du papier est importante, mais le traitement chimique rentre beaucoup en jeu, comme les restes de iode qui apportent une densité supplémentaire. Nous donnons ainsi les courbes des densités mesurées, et des densités moins la D_{s+v} . Ces courbes expriment donc les densités provenant réellement du dépôt argentique formant l'image, et qui modulent la couche sensible du procédé de tirage. Les D_{s+v} sont les suivantes :

Echantillons	23	23 bis	25
D_{s+v}	0,40	0,55	0,30

La D_{s+v} du numéro 23 bis, très élevée, montre que l'exposition de 20 secondes est trop importante. D'ailleurs, l'examen de sa courbe avec la D_{s+v} indique pour une même lamination des densités plus faibles que celles de l'échantillon 23. L'origine de cette différence est délicate à estimer ; plus qu'une solarisation hypothétique, il faut y voir plutôt la répétabilité moyenne du procédé. Le 23 et le 23 bis proviennent de la même feuille, mais le simple développement séparé peut engendrer des différences.

En ce qui concerne les échantillons 23 et 25, les courbes confirment que l'ioduration du 23 procure un contraste plus élevé ; cependant, le niveau global des densités est équivalent,

si on se fonde sur les courbes retranchées de la D_{S+V} . Cette remarque ne signifie pas que le temps de tirage sera le même pour les deux négatifs, car il faut tenir compte de la dominante rouge magenta du numéro 25 : cette teinte touchant la zone inactinique d'un papier photographique, la pose en sera certainement augmentée.

Nouvel essai avec le chlorure de potassium

Un test est de nouveau réalisé avec le chlorure de potassium, en tenant compte des conclusions des expériences précédentes ; nous triplons les masses relatives à l'ioduration de l'échantillon 21 :

Numéro	28
Eau distillée	0,33 L
Sucre de lait	15 g
KI	30 g
KBr	-
KCl	6 g
Colle de poisson	7 g

Cette action est là aussi bénéfique : nous obtenons une image homogène. Il est par ailleurs étonnant de constater la différence entre le numéro 28 et 23, où la seule différence est le bromure qui remplace le chlorure de potassium : le numéro 28 ne possède pas la dominante jaune du 23, alors que le dosage en iodure de potassium est similaire. On peut penser que le chlorure a une action préventive sur les blancs de l'image²¹⁷.

Cependant, l'examen de la courbe H&D montre clairement le manque de noircissement de l'image : les densités ne varient que de 0,4 point environ et la D_{S+V} est élevée (0,53). Cette formulation n'est donc pas satisfaisante ; nous n'avons malheureusement pas le temps d'améliorer ce résultat.

²¹⁷ L'échantillon 28 bis a subi le même traitement et la même exposition que le 28.

Le Développement :

Essai d'un révélateur acide au pyrogallol

Ce triphénol, nommé incorrectement acide pyrogallique²¹⁸, est utilisé dès 1851 comme agent de développement en substitution de l'acide gallique. Son premier procédé d'adoption est le collodion humide de Scott Archer. Nous utilisons le pyrogallol pour observer les différences avec un développement à l'acide gallique. Pour obtenir la composition d'un révélateur acide au pyrogallol, nous avons consulté le reprint du *Silver Sunbeam* de John Towler, un ouvrage de référence datant de 1864. La formule est la suivante²¹⁹ :

	Produits	Unité anglo-saxonne	Unité française
Solution 1	Pyrogallol	24 grains	1,55 g
	Acide acétique	2 ounces	59 mL
Solution 2	Solution 1	2 drachms	7,4 mL
	Eau distillée	14 drachms	52 mL

Les échantillons 29 et 30 sont développés avec cette formule. Ils sont iodurés avec la solution de l'échantillon 23 (voir paragraphe sur l'ioduration), et sensibilisés pareillement (dix minutes de traitement par immersion, dans la solution habituelle). Un papier 31 est traité à l'identique, et développé à l'acide gallique, pour servir de témoin. Les papiers 29 et 31 sont exposés 10 secondes sous éclairage fluorescent à 16000 lux, le papier (n°30) 20 secondes.

La vitesse du développement des papiers 29 et 30 est très lente ; nous n'observons pas de gain par rapport à l'acide gallique. Après 30 minutes avec la solution seule, nous ajoutons quelques gouttes d'acéto-nitrate d'argent, et laissons le développement se poursuivre une heure et demi. A l'arrivée, on obtient des négatifs assez sales mais pour lesquels l'image formée est homogène, surtout pour le papier 30.

²¹⁸ Car on s'était aperçu au XIXème siècle que le chauffage de l'acide gallique diminuait le temps de développement (*pyro* en grec signifie feu).

²¹⁹ John Towler, *The silver Sunbeam*, (reprint de l'édition de 1864), Morgan & Morgan, New York, 1969, p. 115.

On obtient après mesure des D_{s+v} très élevées pour les papiers 29 et 30 :

Echantillons	29	30	31
D_{s+v}	0,80	0,62	0,41

On trace donc les courbes H&D avec et sans la D_{s+v} . Si on observe les courbes sans la D_{s+v} , on s'aperçoit étrangement que le papier le plus exposé n°30 est moins dense que le papier n°29 ; comme nous l'avons déjà évoqué, on peut expliquer cette différence par la mauvaise répétabilité du procédé, ou par un problème de surexposition. On trouve par ailleurs un gain non négligeable en densité vis-à-vis de l'échantillon n°31 développé à l'acide gallique. Cependant, d'autres essais seraient nécessaires pour essayer de diminuer la forte D_{s+v} , qui crée un voile gris uniforme à la surface du papier.

Essai d'un révélateur basique au pyrogallol

Les révélateurs actuels au pyrogallol possèdent un pH basique ; on s'est aperçu en effet à la fin du XIXème siècle qu'un milieu basique augmente la vitesse de développement. On utilise donc pour cette expérience une formulation de révélateur dédiée au développement de films, en modifiant la concentration de manière à rendre le bain plus énergétique. Les produits utilisés sont les suivants :

	Produits	Méthode de préparation
Partie A	Génol 5g Bisulfite de sodium 10g Pyrogallol 50g Eau distillée 0,5L	Préparer les deux parties séparément. Pour l'emploi, mélanger 1 dose de A, 2 doses de B et 25 doses d'eau distillée ²²⁰ .
Partie B	Métaborate de sodium 300g Eau distillée 1L	

Dès le début du développement, le papier n°31 bis s'est mis à noircir rapidement, et un voile général est apparu. Nous avons arrêté le développement au bout de cinq minutes. Un test avec un petit bout de papier non exposé a aussi engendré la formation d'un voile. Sur

²²⁰ Le dosage habituel pour le développement film est de 100 doses d'eau distillée.

l'échantillon, il est possible de retrouver les zones modulées par la gamme, mais mesurer les densités est inutile.

Deux hypothèses sont alors possibles. Le révélateur peut être trop concentré pour notre procédé ; il faudrait réaliser une autre expérience avec une dilution minimale de 1 + 10. Autre solution : le révélateur basique au pyrogallol peut être inadapté au papier ciré sec, et la voile ne pourra pas être éliminé.

Conclusion sur notre recherche d'une formulation contemporaine :

Nous avons abordé successivement les trois grandes phases du processus de fabrication du papier ciré sec ; nous n'avons pas eu le temps d'étudier le problème du fixage, ce qui aurait été intéressant pour maîtriser la dominante coloré de la D_{3+v} en fin de traitement. Le plus vaste champ d'investigation est celui de l'ioduration : malgré de multiples essais, nous avons obtenu des résultats corrects au niveau de l'homogénéité de l'image, mais les densités générées restent assez faibles. Les formules retenues sont à base de bromure et de iodure de potassium, l'un ou l'autre de ces sels étant en excès. Le temps de sensibilisation a été optimisé. Le développement acide au pyrogallol est prometteur, mais nous préférons conclure notre protocole en conservant la méthode originale à l'acide gallique. Nous proposons ainsi les formulations suivantes :

Etapes	Produits utilisés	Méthode d'enduction
Ioduration 1 (23) KI prépondérant	Eau distillée 1L Sucre de lait 45 mL Iodure de potassium 90g Bromure de potassium 18g Colle de poisson 20g	Immersion pendant 12 heures, en chassant les bulles d'air pendant l'application. Les deux formules sont au choix.
Ioduration 2 (25) KBr prépondérant	Eau distillée 1L Sucre de lait 45 mL Iodure de potassium 18g Bromure de potassium 135g Colle de poisson 20g	
Sensibilisation	Nitrate d'argent 10g Eau distillée 135mL Acide acétique cristallisable 15mL	Immersion pendant 10 minutes, en chassant les bulles d'air

Développement	Acide gallique 4g Eau distillée 1L Acéto-nitrate d'argent	Immersion pendant 2 heures, en ajoutant des gouttes d'acéto-nitrate d'argent au bout d'une demi-heure
Rinçage	Eau courante	Immersion dans un courant d'eau pendant 10 minutes
Fixage	Eau 1L Thiosulfate de sodium 300g ²²¹	Immersion pendant 20 minutes
Lavage	Eau	Immersion dans un courant d'eau pendant 20 minutes
Repassage	-	Un bref coup de fer modérément chaud, sur toute la surface, entre du buvard

Notre protocole de traitement du papier ciré sec.

²²¹ Nous avons triplé le dosage de thiosulfate de sodium, suivant les conseils de Martin Becka, photographe pratiquant le papier ciré sec (entretien du 4 mai 2000).

Etude de la transparence en fonction du papier et du mode de huilage

Mesures spectrophotométriques de papiers huilés avec différents produits :

Après la sélection de quelques papiers, nous les huilons à l'aide de plusieurs produits, de manière à observer la réaction du matériau en terme de transparence. On utilise pour cela un spectrophotomètre Hewlett Packard 8452 A utilisé en absorbance. La plage de longueur d'onde choisie est comprise entre 350 et 700 nanomètres ; le pas de l'appareil est fixe et égal à 2 nanomètres. On récupère les valeurs de chaque radiation mesurée sous la forme d'un fichier numérique lisible sous le tableur Excel. On traite les données, notamment en supprimant des valeurs pour augmenter le pas à 10 nanomètres. On peut alors tracer dans un même graphique les absorbances en fonction de la longueur d'onde pour nos différents papiers. Nous avons mesuré les échantillons suivants :

Type de papier	Produit de huilage
Atlantis Photosafe 80g	-
Atlantis Photosafe 80g	Cire d'abeille Acros
Atlantis Photosafe 80g	Cire d'abeille Prolabo
Atlantis Photosafe 80g	Huile de paraffine appliquée au tampon
Atlantis Photosafe 80g	Huile de paraffine appliquée au fer
Valoprint 65g	Cire d'abeille Acros
Atlantis Silversafe 50g	Cire d'abeille Acros
Japon Minomitre 31g	Cire d'abeille Acros

Les tracés sont visibles en annexe²²². On remarque immédiatement l'irrégularité générale des signaux reçus pour le Photosafe brut en comparaison des papiers huilés ou cirés. La *blancheur* du papier est donc toute relative. Ce papier laisse moins passer l'ultraviolet et le proche infrarouge.

Les deux cires d'abeille génèrent des résultats différents : la cire de Prolabo ne procure pas une transmission aussi élevée que la cire Acros. A l'œil, cette dernière est moins jaune que la première, mais il n'est pas possible au vu de la courbe de détecter une coloration plus jaune pour la cire Prolabo.

²²² Voir l'annexe, p. XLVIII.

L'huile de paraffine crée une transparence plus grande que les cires ; selon le mode d'application, le résultat est différent. La solution du tamponnage à l'aide d'un chiffon procure la plus grande transparence : en effet, c'est ainsi que le minimum de corps gras en excédent pénètre le papier.

Le cas du Silversafe est étonnant : ciré, c'est le papier le plus transparent de tous nos essais. Bien que son grammage est de 50g/m², il est plus transparent que le Japon Minomitre ciré qui ne pèse que 31g/m², et bien plus transparent que le Valoprint, à 65g/m². Il est dommage qu'en pratique ce papier soit un peu trop léger et moins sensible que le Photosafe²²³.

Pour obtenir les densités visuelles équivalentes à un status M en spéculaire, on pourrait se servir de nos données, en multipliant les mesures du spectrophotomètre par la fonction de mélange y de l'observateur standard CIE 1931, pour chaque longueur d'onde, et en sommant chaque produit. On regrouperait ainsi les radiations lumineuses de toutes les longueurs d'onde, comme un densitomètre. Ce calcul nous est peu utile, étant donné notre intérêt dans la comparaison entre différents protocoles de huilage. Cette manipulation, qui est dédiée au problème du tirage, nous a montré que la transparence d'un papier est fonction de sa matière, du produit de huilage mais pas de son grammage. Elle indique aussi que le huilage nivelle les différences de densité en fonction des longueurs d'onde de la source. Elle ne donne bien sûr aucune indication sur la sensibilité spectrale du procédé.

Préparation, exposition et traitement de papiers huilés avec différents produits :

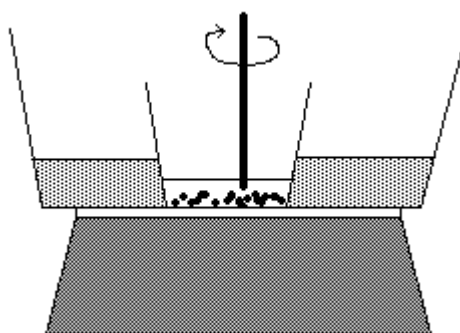
Exposition par contact

Nous avons voulu observer le rendu des valeurs du papier Atlantis Photosafe 80g huilés avec une sélection de produits divers. Exceptée la première opération, l'ensemble des échantillons est traité à l'identique, les formules suivant les conclusions données à la fin du chapitre précédent (on utilise l'ioduration 1). Le huilage est opéré avec des cires, des huiles ou bien une combinaison d'huile et de cire :

²²³ De plus, Atlantis ne fournit ce papier que dans des quantités très élevées et, malgré les nombreux échantillons offerts, nous étions assez limités pour utiliser le Silversafe.

Numéro d'échantillon	Produit(s) utilisé(s)
31	Cire d'abeille
32	Cire de Carnauba
33	Huile alimentaire ISIO 4 ²²⁴
34	Huile silicone
35	Huile de paraffine
36	Huile silicone 10g Cire d'abeille 7g
37	Huile de paraffine 10g Cire d'abeille 7g
38	Huile de silicone 10g Cire de Carnauba 7g

Pour les combinaisons de cire et huile, on se sert d'un récipient en verre avec les deux ingrédients. Ce récipient est chauffé au bain-marie, et il faut mélanger le complexe fréquemment. A partir d'une certaine température, toute la cire d'abeille se liquéfie et les deux produits se solubilisent totalement ; le nouveau corps ainsi formé possède les caractéristiques de la cire, c'est-à-dire qu'il se solidifie en passant sous une certaine température. Pour en imprégner le papier, on le dépose sur quelques parties à l'aide d'une spatule et on traite avec un fer comme précédemment.



Préparation des combinaisons de huile et cire.

Au cours du traitement, les feuilles simplement huilées sont très fragilisées, et laissent des dépôts de ioduration et d'huile en quantités plus ou moins importantes dans tous les bains. Les autres papiers réagissent bien, et résistent normalement aux solutions aqueuses. On note aussi que le caractère hydrophile des papiers varie en fonction de la composition du huilage.

²²⁴ Cette huile provient pour une grande part du tournesol, et pour une quantité moindre du colza ; un très faible pourcentage provient du pépin de raisin.

Après exposition aux tubes fluorescents (16000 lux pendant 10 secondes) et traitement, on peut mesurer les densités visuelles obtenues, à l'exception des papiers simplement huilés, trop dégradés : la solution du huilage seul n'est pas satisfaisante (échantillons 33, 34 et 35). Les D_{s+v} ne sont pas négligeables :

Numéro	31	32	36	37	38
D_{s+v}	0,41	0,45	0,42	0,52	0,58

En ce qui concerne les échantillons, la formation de l'image est homogène, et on note seulement quelques tâches localisées. La cire de Carnauba (difficile à imprégner dans le papier car son point de fusion est très élevé) génère des traces visibles par réflexion, mais qui gênent moins en transmission. Aucun produit de huilage n'empêche la venue de l'image.

Les courbes H&D des densités sans la D_{s+v} sont encourageantes : elles indiquent que les diverses combinaisons testées procurent un gain en sensibilité par rapport à un papier traité à la cire d'abeille seule. Les densités maximales sont plus élevées. Le contraste est très légèrement augmenté ; on note surtout une amélioration dans les pieds de courbe. Le gain le plus élevé en densité revient à l'échantillon 32 traité à la cire de Carnauba seule et à l'échantillon 38 traité avec la même cire et de l'huile silicone. Pour ces deux papiers, l'amplitude en terme de densité est environ de 0.9, contre 0.6 pour le papier à la cire d'abeille. Il est difficile de déceler des différences entre les échantillons 36 et 37, où seule la nature de l'huile change. Tout au plus peut-on noter que la courbe H&D avec l'huile de silicone possède un contraste légèrement supérieur²²⁵.

Prises de vue à la chambre

Devant la qualité des résultats précédents, nous choisissons de valider l'utilisation de certains produits de huilage, avec de nouvelles prises de vue en extérieur à la chambre photographique. Nous préparons quatre négatifs au format 20,3 par 24,5 centimètres :

²²⁵ En note, nous pouvons évoquer notre essai de traitement d'un papier à l'acide sulfurique concentré. Ce procédé est utilisé dans la fabrication du papier parchemin. La manipulation nous a semblé intéressante pour tenter de substituer aux produits de huilage un traitement chimique, pour augmenter la transparence. La réaction du papier est très vive dans le cas du Photosafe, et il ne faut pas plus de 30 secondes pour que la cellulose soit totalement dégradée, et le papier détruit. En le trempant quelques secondes et en le rinçant immédiatement, nous avons obtenu un papier moins épais, mais fragilisé. Les paramètres de cette expérience seraient intéressants à optimiser, mais dépassent le cadre de notre étude.

Numéro	Ioduration	Produit de huilage
1	Numéro 1	Cire de Carnauba
2	Numéro 1	Cire d'abeille
3	Au chlorure de potassium (28)	Cire de Carnauba
4	Numéro 1	Cire d'abeille

L'objectif utilisé est ici un Schneider-Kreunzsch Symmar-S 300mm à f/5,6 ; les expositions sont réalisées en plein soleil, avec une pose de 15 minutes par papier.

Après le développement, aucun négatif n'est malheureusement acceptable. A cela, on peut suggérer plusieurs hypothèses :

- . les conditions météorologiques nous ont obligés à attendre 72 heures entre la préparation des papiers et l'exposition ; ce temps de latence a pu être néfaste pour la sensibilité du procédé, qu'il soit ciré avec l'une ou l'autre des deux cires
- . La cire de Carnauba réagit mal au spectre solaire, et empêche la formation de l'image ; dans ce cas cependant les papiers n°2 ou 4 auraient dû fonctionner
- . La cire de Carnauba nécessite un protocole de développement différent, quand la source est le spectre solaire ; là encore, on pourrait s'étonner que les papiers n°2 ou 4 ne fonctionnent pas
- . le séchage du papier sensibilisé entre des feuilles de buvard est préjudiciable avec la cire de Carnauba
- . nous avons effectué une erreur de manipulation.

Conclusion

La réalisation de ce mémoire nous a permis d'évaluer le niveau de difficultés associées à la restitution d'un procédé historique. Face à la multiplicité des paramètres, l'estimation du temps affecté à la partie expérimentale a été largement dépassée.

Ainsi, l'étape de ioduration, pour laquelle une durée de traitement de deux heures suffit selon les indications de Le Gray, a dû être allongée à douze heures, soit une nuit entière. L'étude d'un seul paramètre a donc nécessité deux journées. Nous avons passé aussi beaucoup de temps à sélectionner les papiers, étant donné le pourcentage élevé d'échantillons incompatibles avec le procédé Le Gray : sur une vingtaine de papiers testés, seuls le Photosafe et le Silversafe de chez Atlantis se sont démarqués. Nous n'avons pas réussi à trouver un papier machine de facture industrielle susceptible de fournir une image acceptable avec la technique du papier ciré sec.

Malgré cette contrainte temporelle, nous avons obtenu plusieurs résultats encourageants.

L'influence de la cire d'abeille sur l'ensemble de nos papiers a été étudiée. Nous avons constaté que le gain généré au niveau de la transparence dépend non seulement du grammage du papier, mais aussi de sa composition. Nos mesures montrent que le gain est plus important avec des papiers épais ; cependant, les papiers cirés secs originaux possèdent un grammage léger, de l'ordre de 60 g/m².

Les prises de vues au microscope optique montrent l'épais maillage cellulosique du papier ; des différences apparaissent entre les papiers de fabrication traditionnelle comme les Atlantis et les papiers industriels : dans le premier cas, les fibres sont longues et aérées ; dans le second cas, le calandrage génère des fibres comme figées dans la masse du papier, fragilisées car écrasées.

L'influence de la cire est aussi différente pour ces papiers : elle semble augmenter localement la transparence, car des zones plus sombres apparaissent, que l'on peut observer à l'œil sous forme de points minuscules. Le Photosafe ciré ne présente pas ces différences élevées de densité. La cire semble s'être diffusée de façon homogène au cœur des fibres. Ces prises de vues illustrent par ailleurs la manière dont le dépôt argentique de l'image se fixe sur les fibres du papier : on comprend mieux ainsi comment la cire, le papier et l'image cohabitent.

Nous avons obtenu un protocole de traitement satisfaisant pour la formulation Le Gray, au bout d'une longue période de recherches. L'étude qui a suivi, concernant la composition de l'ioduration Le Gray, a montré l'influence non négligeable du fluorure et du cyanure de potassium : il est remarquable de constater quelques cent cinquante ans après la publication des textes originaux la justesse des conclusions de l'auteur. De nombreux photographes exerçant à l'époque de Le Gray avaient statué sur l'inutilité de ces deux sels dans le procédé. Notre essai à la chambre sur un papier traité avec les formulations de Le Gray a fourni les densités les plus élevées de toutes nos séries de prises de vue.

Nous avons réussi à obtenir une formulation de l'ioduration avec un couplage bromure-iodure de potassium (que l'un ou l'autre de ces sels soit en quantité majoritaire) en augmentant les masses utiles. Une formulation à l'iodure et au chlorure de potassium a elle aussi fonctionné, malgré une teinte rouge magenta moins propice au tirage. Pour l'ensemble des formules obtenues, les densités sont moins importantes comparé à la formulation Le Gray. Un essai de prises de vues à la chambre photographique a produit des négatifs très doux, comportant une dominante colorée importante, mais néanmoins exploitables.

Parmi nos tests sur le développement, seule l'utilisation d'un révélateur acide au pyrogallol a donné un résultat correct, malgré des densités de support plus voilées élevées.

Les essais réalisés sur les produits de huilage comme substitut de la cire d'abeille ont conduit à l'élimination des huiles utilisées seules ; par contre, des combinaisons de cire et d'huile fournissent des résultats corrects, puisque l'image formée reste uniforme et qu'elle gagne en densité. L'huile silicone du laboratoire Acros a donné un résultat satisfaisant avec la cire, sans toutefois être supérieur aux autres combinaisons. Etant donné son coût élevé, son utilisation ne nous semble pas nécessaire. La cire de Carnauba seule ou en combinaison a engendré les densités les plus élevées de nos séries d'expériences ; ce résultat encourageant est à nuancer par la difficulté d'appliquer cette cire dans le papier.

Contrairement à ce que nous avons lu sur la formation de l'image dans le procédé Le Gray, nos négatifs comportent un noircissement argentique concentré surtout à la surface du papier, du côté impressionné. Par une numérisation réalisée en mode réflexion nous avons pu isoler cette image superficielle. En inversant les valeurs numérisées, on peut obtenir directement le positif équivalent, et comparer cette image avec le tirage effectué sur papier salé : l'interaction des fibres du papier ciré lors du tirage est ainsi caractérisée.

Tous ces résultats ne doivent pas dissimuler la part de questions non résolues sur le papier ciré sec. Le temps nous a manqué pour obtenir une formulation contemporaine qui puisse répondre entièrement à l'absence du fluorure et du cyanure de potassium. De même, le développement au pyrogallol n'a été que brièvement étudié. L'étude des substituts de la cire d'abeille a été passionnante, tant du point de vue de la recherche que des résultats positifs obtenus. Il serait utile de poursuivre dans cette voie.

D'autre part, un point capital reste à étudier. Il s'agit bien entendu du tirage. Cette recherche devrait légitimement privilégier le tirage au papier salé, et analyser les formulations traditionnelles de Le Gray et de ses contemporains ; on pourrait alors appréhender l'influence de la composition des papiers, de la dominante colorée du dépôt argentique, ainsi que du voile engendré par le traitement du papier ciré sec sur les paramètres du tirage.

Annexes