

## ***Autopsie d'un vernis : entre méthodologie et défi scientifique***

**Nathalie Balcar, ingénieur d'études, C2RMF, UMR CNRS 171, Paris**

*A l'image d'une boule de cristal, on espère lire dans les résultats des analyses de la matière picturale les secrets des grands maîtres de la peinture. Si les investigations scientifiques permettent une identification sans faille des pigments, il n'en est pas de même pour les liants et les vernis. Ces derniers sont en effet constitués de matériaux instables et présents en faible quantité. Ces contraintes imposent la mise au point d'une approche méthodologique prenant en compte les questions posées, la quantité de matière disponible et les limites des techniques d'analyse actuelles.*

Les techniques et les moyens contemporains d'analyse et de caractérisation chimique ou physico-chimique fournissent aujourd'hui de nombreuses informations sur les ingrédients, voire la formulation des vernis. Ces analyses restent encore cependant délicates et ne relèvent pas toujours d'une analyse de « routine ». Au-delà des limitations propres à chaque technique d'investigation, la question du prélèvement de matière demeure un facteur difficilement maîtrisable dès lors qu'il s'agit d'intervenir sur des œuvres du patrimoine. Sa nature, sa taille, sa quantité et la complexité de sa constitution demandent une adaptation au cas par cas de la méthodologie à mettre en œuvre afin d'optimiser son exploitation.

### **I Plusieurs vernis, plusieurs fonctions**

Le vernis, couche superficielle recouvrant l'œuvre joue un rôle à la fois de protection des couches pigmentaires contre une abrasion ou face à des polluants, mais assure aussi un aspect final particulier. Par sa composition et sa structure, le vernis permet de moduler le brillant, il favorise une plus grande saturation des couleurs et peut ainsi donner, par exemple, de la profondeur aux décors.

Plusieurs traités de référence nous permettent d'accéder aux recettes anciennes et parmi les écrits les plus célèbres citons ceux du moine Théophile (XI<sup>e</sup> siècle), de Cennino Cennini (XV<sup>e</sup> siècle), de Turquet de Mayerne (XVII<sup>e</sup> siècle) ou bien encore de Watin (XVIII<sup>e</sup> siècle). Ces recettes ont plus ou moins perduré en fonction de leurs qualités<sup>1</sup>. Elles ont également évolué au gré des

---

<sup>1</sup> Souvent ces écrits sont le fait de lettrés. Rares sont les recettes « d'atelier » proprement dites provenant directement d'artistes ou d'artisans ayant expérimenté les formulations. De ce fait certaines propositions peuvent être sujettes à caution [1].

problèmes d'approvisionnement en matières premières ou selon les découvertes de nouveaux matériaux<sup>2</sup>.

D'une manière générale, au-delà des formulations de recettes à base d'huile, d'œuf ou de gomme, les recettes les plus répandues sont assurément celles proposant des vernis à base de résines végétales. Ces derniers sont alors souvent réalisés soit dans une version grasse (mélange d'huile et de résine), soit dans une version maigre (mélange de solvants et de résine).

Les résines entrant dans la composition des vernis sont extraites d'exsudations de végétaux arborescents et peuvent être classées suivant leur structure chimique, mono, di ou tri terpénique. Parmi les plus usuelles : les résines diterpéniques, telles que la colophane, le copal de Manille, d'Afrique, du Brésil, la sandaraque. Le dammar, le mastic ou l'élémi sont des résines triterpéniques.

Si les vernis peuvent différer par leur fonction et/ou leur composition, ils ont tous un point commun : l'altération au cours du temps. Cette dégradation se produit sous l'effet des agents environnementaux et en premier lieu la lumière, les variations de température et d'humidité

Cette altération est le plus souvent perceptible à l'œil et se manifeste par des changements d'aspects macroscopiques comme le jaunissement, l'assombrissement ou le chanci.

Ces phénomènes ont une origine dans le domaine de l'invisible et sont le reflet de modifications survenues au niveau moléculaire : formation de doubles liaisons conjuguées, rupture de chaîne des macromolécules, polymérisation, développement de groupements acides, etc.

C'est le plus souvent à l'occasion d'une intervention de restauration que l'identification du vernis est entreprise. Inscrite dans un contexte d'aide à la restauration, elle est souvent initiée suite à un problème d'intervention et participe activement à la définition des protocoles d'intervention mis en place sur l'œuvre.

Motivée parfois par le besoin de connaissances relatives à la nature des matériaux originaux et/ou à la technique d'exécution, cette analyse permet également de reconstituer l'histoire de l'objet par l'identification des différents matériaux appliqués lors des diverses interventions subies par l'œuvre.

## **II Les techniques d'analyses contemporaines**

Aujourd'hui, de nombreuses techniques sont à la disposition des scientifiques. Une présentation comparée (figure 1) montre clairement leur complémentarité. Ainsi certaines techniques pourront être pertinentes quant à la disposition dans l'espace des différents constituants, tandis que d'autres sauront apporter des éléments de réponse sur les constituants chimiques présents dans l'échantillon

---

<sup>2</sup> On peut observer par exemple, d'un point de vue statistique, une évolution très nette dans les formulations citées dans les traités en relation avec les progrès de la distillation. Ainsi, si presque aucune recette ne fait référence à l'alcool éthylique aux XVI<sup>e</sup> et XVII<sup>e</sup> siècles, ce solvant devient majoritaire dans les formulations dès la seconde moitié du XVIII<sup>e</sup> siècle [1].

analysé. La plupart d'entre elles ont en commun de s'attacher à l'étude d'un prélèvement effectué sur l'œuvre.

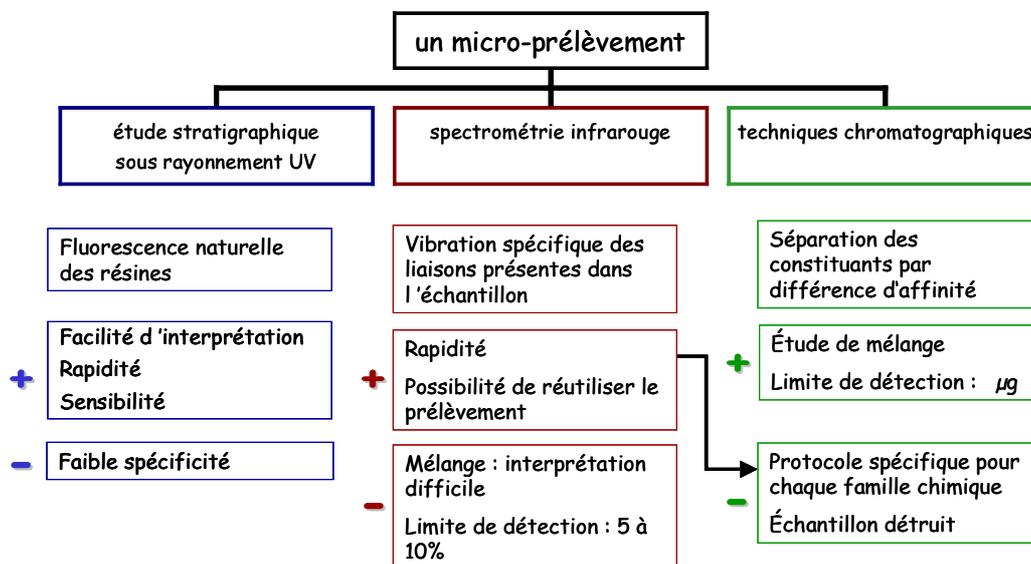


Figure 1 : Schéma comparé des techniques classiques d'analyses chimiques

### III Le prélèvement, geste technique indispensable pour l'analyse

L'identification du vernis passe le plus souvent par un prélèvement. Dans la majorité des cas il s'agit d'un prélèvement mécanique au moyen d'un scalpel. Cette méthode simple permet généralement d'accéder à la seule couche de vernis. Cette opération, délicate reste cependant réalisable sans trop de difficulté lorsque la couche de vernis est suffisamment épaisse et qu'elle n'adhère pas trop aux couches sous-jacentes.

La surface prélevée est de l'ordre du  $\text{mm}^2$  ce qui représente une masse de quelques  $\mu\text{g}$ . On parle alors de micro-prélèvement<sup>3</sup>. Lorsque cette technique mécanique ne peut être pratiquée, une voie chimique est employée : le tampon d'allègement. Un coton imbibé de solvants est passé à la surface de l'œuvre et se charge ainsi en vernis. Une extraction des matières retenues par le coton est alors pratiquée afin d'obtenir une solution de vernis sur laquelle les analyses seront menées. Cette technique est choisie en dernier recours car elle présente, on le conçoit aisément, de multiples inconvénients : extraction sélective de certains constituants du vernis, pollution par les couches sous-jacentes qui peuvent être aussi solubilisées, complexité du protocole d'extraction, etc.

<sup>3</sup> Selon Stéphane Vaiedelich, responsable du laboratoire du Musée de la musique, cette notion de micro-prélèvement est à mettre en rapport aux dimensions de l'œuvre sur lequel a lieu l'intervention. Pour la facture instrumentale, ces dimensions peuvent être encore plus réduites. Ainsi un prélèvement effectué sur un violon pourra être dix fois plus petit en surface, l'intervention est alors réalisée sans une observation à fort grossissement.

Afin de favoriser le prélèvement mécanique, plusieurs traitements peuvent être mis au point. Un solvant judicieusement choisi et déposé sur le vernis avec parcimonie pourra provoquer un « regonflement » du feuil sans le solubiliser. Un prélèvement mécanique est alors envisageable. Enfin lorsque l'épaisseur de la couche le permet, une abrasion peut être opérée. Cette technique simple de mise en œuvre ne permet de recueillir que de la poudre, délicate à manipuler pour certaines techniques de caractérisation.

La zone sélectionnée pour effectuer cette opération doit revêtir de nombreuses qualités. Représentative de l'œuvre, elle doit être la plus discrète possible, seront utilisées en priorité des surfaces cachées par des éléments amovibles... Ainsi, les zones masquées par les cadres seront privilégiées lors d'un prélèvement sur une peinture sur toile. Protégée par ce dernier, elles conservent parfois une trace du vernis d'origine, pour peu que les interventions subies par l'œuvre aient été réalisées sur l'œuvre encadrée.

Lorsque aucune surface cachée à l'œil du public n'est envisageable, les bords d'une lacune existante seront utilisés. Ces zones, offrant naturellement une faiblesse mécanique, facilitent souvent le prélèvement.



Figure 2 : Prélèvement du vernis sur le pianoforte Pascal Taskin, après démontage de la serrure. Une fois celle-ci remise en place la zone de prélèvement sera invisible.

#### **IV Favoriser les analyses non destructives**

Différents moyens de caractérisation des vernis sont disponibles et l'utilisation de l'un et/ou de l'autre est fonction de la problématique posée, de la quantité et de la morphologie du prélèvement disponible. La méthodologie à adopter doit permettre le plus d'examens possibles. Chacun d'eux pouvant apporter un élément de réponse relatif à la problématique posée par l'œuvre.

Lorsqu'il n'est pas sous forme de poudre, une étude stratigraphique du prélèvement après son inclusion peut être riche d'enseignements. Sous un rayonnement ultra-violet (UV) l'observation de l'échantillon permet de déceler la présence ou l'absence de vernis. Cette technique utilise la fluorescence naturelle des résines entrant dans la formulation du vernis pour les détecter.



Figure 3 : Cratère à anses torsadées, Musée Pincé (Angers) à droite sous lumière naturelle, à gauche sous éclairage ultra-violet.

Ainsi, l'observation sous UV de ce vase (fig. 3) restauré au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France indique clairement que celui-ci est recouvert d'une couche de vernis. La fluorescence de la résine dans une tonalité orangée laisse penser qu'il peut s'agir de gomme laque. Suivant le rayonnement sous lequel l'observation aura lieu, différentes informations pourront être rendues accessibles. Si l'examen sous lumière UV permet de déceler des parties vernies, une observation sous lumière naturelle montre toute la complexité des différentes strates formant le revêtement de l'œuvre (fig. 4).

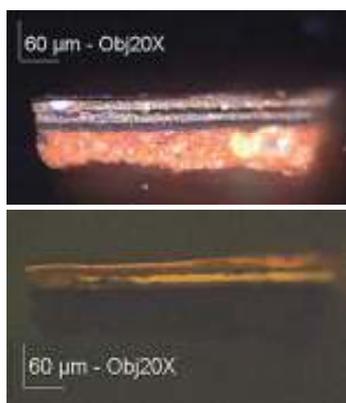


Figure 4 : Observation sous différents rayonnements du même échantillon. Sous UV (en haut) le vernis de surface est plus perceptible qu'en lumière naturelle (en bas). A l'inverse, les informations relatives aux couches pigmentées sont plus nettes en lumière naturelle.

Cette seule observation permet dans certains cas de reconstituer l'histoire d'une œuvre . Ainsi, le prélèvement réalisé au niveau des armoiries (figure 5) sur une peinture sur bois du XV<sup>e</sup> siècle examiné sous lumière ultra-violette (figure 6), montre sans aucun doute possible qu'il s'agit d'un rajout. La ligne centrale visualisée au sein de l'échantillon n'est autre que le vernis initial du tableau qui, à cette époque n'était pas celui que nous pouvons admirer aujourd'hui.



Figure 5 : *La Crucifixion* Maître du Rhin moyen, musée de l'Hôtel Sandelin, Saint-Omer, peinture sur bois, XV<sup>e</sup> siècle. A droite, détail de la zone de prélèvement.

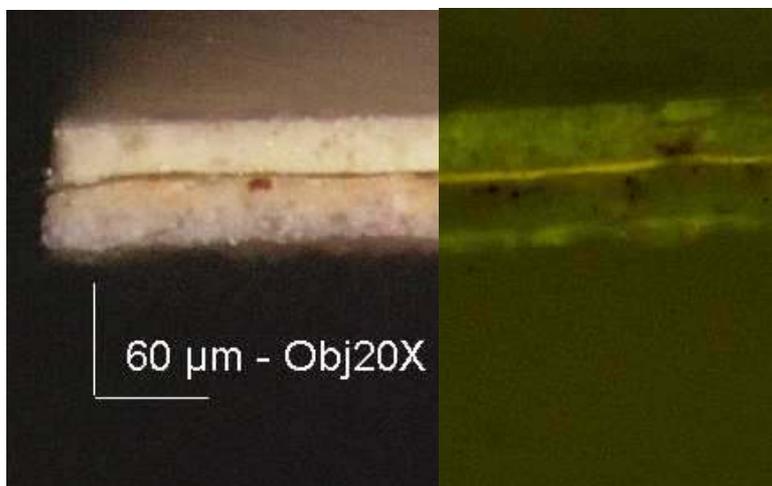


Figure 6 : Observation de la coupe stratigraphique du prélèvement sous deux rayonnements différents. A gauche, en lumière naturelle, à droite, sous lumière ultra-violette.

## V Au cœur de la matière

Avec la spectrométrie infrarouge l'analyse pourra appréhender les structures moléculaires de l'échantillon. Non destructive pour le prélèvement qui pourra être utilisé pour d'autres investigations, cette technique prend en compte les

diverses liaisons chimiques présentes dans le matériau et permet de différencier une résine d'une autre résine, un vernis dammar d'un vernis au copal. Mais les dégradations des molécules composant les résines naturelles en limite la portée. En effet, il ne faut pas que le matériau soit trop dégradé sinon on ne pourra qu'identifier la présence d'une résine naturelle, les molécules restant ne pouvant plus être différenciées. Bien qu'il existe aujourd'hui des accessoires qui permettent de travailler directement sur l'œuvre sans prélèvement, l'analyse est souvent réalisée sur une coupe stratigraphique. Dans ce dernier cas, la couche de vernis doit posséder une épaisseur de 30µm environ.

Lorsqu'il s'agit de matières organiques, composantes majoritaires dans les vernis, la technique d'analyse la plus performante vis à vis des constituants chimiques est sans nul doute la chromatographie en phase gazeuse. Le principe en est simple : un échantillon de matière à analyser est envoyé sous une forme gazeuse dans une colonne, qui va plus ou moins ralentir les molécules présentes selon des critères d'affinités. De la sorte, les différentes molécules d'un échantillon sont séparées les unes des autres, ce qui permet d'étudier des mélanges et de détecter de très petites quantités (figures 7 et 8). Malheureusement cette technique présente quelques inconvénients, en premier lieu duquel la destruction irrémédiable de l'échantillon. De plus, si le prélèvement est multicouche l'interprétation des analyses peut être délicate. En effet, les résultats obtenus ne permettront pas de localiser telle ou telle molécule au sein du revêtement étudié. Enfin, il faut parfois un protocole spécifique à chaque famille chimique (résine, huile, gomme...) pour une identification très poussée. De la sorte, plusieurs analyses, réalisées selon les protocoles adéquats, devront être menées pour identifier l'ensemble des matériaux présents : de ce fait une quantité de matière plus importante est nécessaire.



Figure 7 : Localisation d'un prélèvement sur une peinture sur toile en cours de restauration. *Le jugement de Cambyse*, Philippe de Corbehem, Musée des beaux-arts, Dunkerque

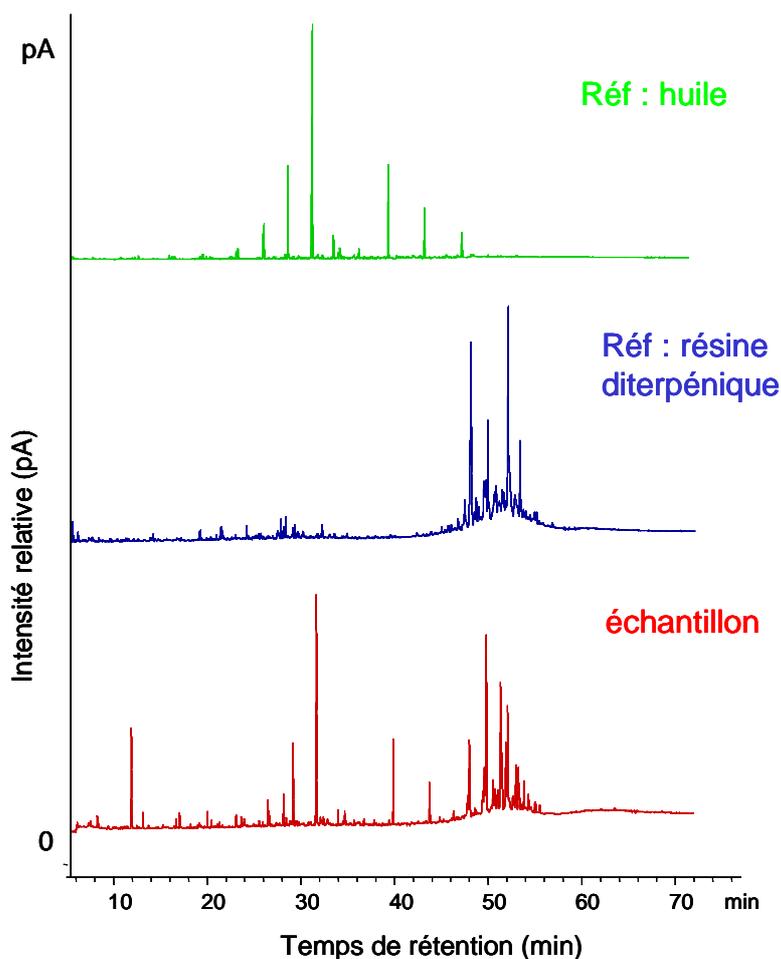


Figure 8 : Résultats qualitatifs sur les échantillons prélevés. Les analyses du prélèvement ont été effectuées sur une colonne chromatographique en phase gazeuse. La comparaison des résultats avec les échantillons de référence analysés préalablement ont permis de mettre en évidence la famille chimique à laquelle appartient le vernis recouvrant cette œuvre.

## VI Conclusion : vers des examens et analyses sans prélèvements

On le conçoit aisément à la lumière de ces quelques exemples, la limitation principale aux études scientifiques est à ce jour et principalement le prélèvement. C'est pourquoi, les techniques d'investigations sans prélèvement sont de plus en plus privilégiées pour les objets du patrimoine et font l'objet de développements rapides ces dernières années. La plupart du temps, les principes physiques sur lesquels ils reposent sont les mêmes que ceux sous-jacents dans les techniques actuelles. Ainsi, à l'instar des composants inorganiques qui sont déjà fréquemment décelés par des méthodes d'investigation non invasives, nous sommes en droit d'espérer que les vernis pourront dans un avenir proche, livrer leurs secrets sans qu'une atteinte si minime soit-elle ne soit infligée aux œuvres.

## **Bibliographie**

[1] Malecki, Valérie, « Les recettes anciennes : sources bibliographiques originales », in Actes de la journée d'étude *Les vernis de violon*, 2006, Cité de la musique, Paris, éd. Cité de la musique, p. 4-11.

## **Crédits photographiques**

Figures 2, 4, 5, 6 : © C2RMF

Figure 3 : © Anne Chauvet