

## ***La vie des vernis***

### ***Analyses chimiques et caractérisations***

**Jean-Philippe Echard, ingénieur de recherche, laboratoire de recherche et de restauration, Musée de la musique, Cité de la musique, Paris**

*L'étude des vernis anciens de lutherie conservés sur des instruments des collections du Musée de la musique a impliqué la mise en place d'une méthodologie pluritechnique. Les instruments étudiés ont ainsi été observés (fluorescence sous rayonnement ultra-violet, microscopie optique in situ, microscopie électronique à balayage MEB) et analysés (spectrométrie de fluorescence X EDXRF, chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse CPG/SM). A partir de micro-prélèvements ou même par des analyses non destructives in situ, il a ainsi été possible d'obtenir des informations factuelles sur la nature des matériaux employés, qu'ils soient organiques (huiles, résines,...) ou inorganiques (pigments, siccatifs,...) et sur la structure stratigraphique des vernis. Le potentiel et les limitations de cette méthodologie sont illustrés par la présentation de résultats sur des vernis de plusieurs instruments des collections du Musée de la musique.*

#### **I Introduction**

L'« étude des vernis anciens de lutherie » est une notion large, recouvrant plusieurs domaines de recherche, tels que l'organologie, l'histoire de la facture instrumentale, l'histoire des arts et techniques, parmi d'autres. Elle prend une dimension particulière lorsqu'elle porte sur une collection patrimoniale d'instruments de musique. En effet, au-delà de l'enrichissement des connaissances sur les gestes, matériaux et procédés anciens de vernissage, une telle « étude » a aussi pour objectif une meilleure définition de l'état matériel du vernis en tant que partie intégrante d'un objet patrimonial (son constat d'état, en quelque sorte) permettant d'optimiser les conditions de conservation de l'instrument verni. Dans ce contexte, les multiples techniques d'observations, de mesures physiques et de chimie analytique sont autant d'outils permettant d'accéder à des informations objectives sur le vernis d'un instrument de musique.

Ces informations permettant de décrire le vernis ont trait

- aux matériaux employés dans sa réalisation, qu'ils soient organiques comme les huiles et les résines, ou inorganiques comme les pigments, charges et siccatifs ;
- à sa structure, l'épaisseur de chacune des éventuelles multiples couches, à l'interface vernis-bois ;
- à son homogénéité : importance des zones d'usures, de retouches éventuelles, voire de revernissage ;
- à son aspect visuel, comme la couleur, la brillance, les craquelures ;
- à ses propriétés mécaniques, telles que l'amortissement, la raideur.

Seuls les trois premiers aspects seront abordés ici.

## **II Principales recherches déjà publiées**

Malgré le développement depuis les années soixante-dix environ, d'applications de la chimie analytique à l'étude des objets du patrimoine et en particulier aux techniques picturales de peinture de chevalet, très peu d'études portant sur les vernis des instruments de musique ont été publiées. Les travaux de Condax, à partir de 1968, ont principalement étudié les propriétés macroscopiques (solubilité, points de fusion, analyses de micrographies) et la composition en éléments inorganiques [1] (critiqués par la suite [2]). Bien que les instruments étudiés ne soient très souvent que succinctement identifiés (type d'instrument, nom du facteur), Condax semble avoir rapporté des résultats portant sur une quinzaine d'instruments. La reproduction d'une micrographie d'un fragment de vernis est représentée dans l'ouvrage de Sacconi [3], sans savoir cependant de quel instrument provient l'échantillon. White publia dès 1978 les premières données sur la composition moléculaire de la fraction organique des vernis de trois instruments italiens [4], puis de quatre autres instruments dans la décennie qui suivit [5, 6]. La spectroscopie infrarouge (IR), appliquée aux vernis d'instruments a permis de reconnaître des types de vernis, ou de supposer la présence de certaines résines, sans permettre pourtant d'élucider la composition de mélanges complexes [7, 8]. L'observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à l'analyse élémentaire (EDAX) de coupes stratigraphiques de quelques fragments de vernis a permis de mettre en évidence une sous-couche importante et chargée de particules minérales sur plusieurs instruments italiens [9, 10]. Enfin, depuis 1996, la spectrométrie de fluorescence X à réflexion totale (TXRF) a été appliquée avec succès pour déterminer la teneur en éléments inorganiques du vernis de plusieurs dizaines d'instruments [11-13].

Les recherches citées ont permis d'aborder et développer l'applicabilité de plusieurs outils d'observations et d'analyses à l'étude des vernis d'instruments de musique. Cependant, outre le fait que la documentation sur l'instrument étudié ou la méthodologie employée soit souvent succincte, il est remarquable que les différents types d'informations recueillies ne l'ont jamais été sur un seul et même instrument. Par ailleurs, toutes les techniques employées ont nécessité un ou plusieurs prélèvements par instrument.

### III Méthodologie

L'objet de cette communication est de présenter la méthodologie d'étude multitechnique développée au laboratoire du Musée de la musique afin d'obtenir un maximum d'informations sur les vernis des instruments conservés au Musée, en privilégiant les techniques non-destructives *in situ*. Trois études de cas illustreront l'application de cette procédure.

Le choix méthodologique est guidé par deux principes :

- Les observations et analyses doivent respecter le plus possible l'intégrité matérielle de l'instrument. C'est pourquoi l'accent est mis sur les techniques non-invasives, non-destructives et ne nécessitant pas de prélèvement.
- Afin d'obtenir la description la plus complète possible du vernis d'un instrument, il est étudié avec le plus grand nombre possible d'outils d'observations et d'analyses.

Le principe général de la méthodologie choisie est présenté en figure 1.

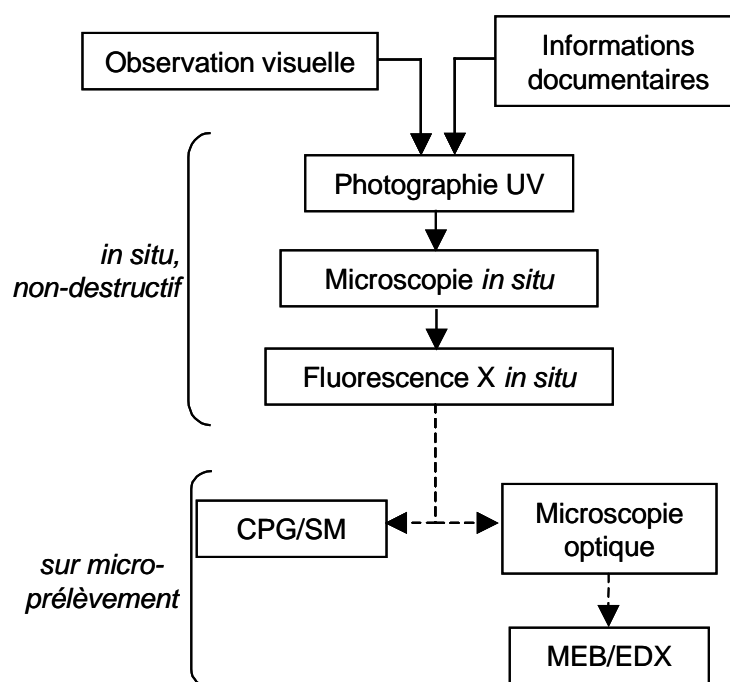


Figure 1 : Schéma de principe de la méthodologie adoptée.

#### III.1 Observations macroscopiques *in situ*

L'étude du vernis d'un instrument débute par une observation visuelle, couplée à la consultation des informations documentaires du dossier d'œuvre. En particulier, la comparaison entre des photographies anciennes et l'instrument dans son état actuel peuvent renseigner quant à d'éventuelles modifications d'aspect. La photographie sous lumière riche en rayonnement ultraviolet (UV) permet souvent d'identifier les zones de retouches et d'usures.

### **III.2 Observations microscopiques in situ**

L'observation microscopique d'un vernis permet de visualiser d'éventuelles particules dispersées dans le vernis. Leur visualisation est une première indication de la présence d'une fraction inorganique dans le vernis.

Alors que les observations microscopiques à des grossissements suffisants ne sont généralement possibles que sur un prélèvement de vernis [3, 10], nous avons transformé un microscope optique en transmission (BH-2, Olympus) afin de rendre les mêmes informations accessibles sur un vernis, *in situ* sur l'instrument. La platine porte-lames a été démontée, dégageant ainsi un espace suffisant sous les objectifs pour un instrument. Le dispositif de mise au point (lié à la platine porte-lames) étant alors inopérant, un support pour instrument, doté de réglages fins de hauteur, a été conçu. Enfin, un générateur de lumière couplé à une fibre optique constitue la source d'éclairage externe (cf. figure 2). Il est ainsi possible d'accéder de manière non-destructive et *in situ* à la répartition, morphologie, couleur,... des éventuelles particules dispersées dans le vernis d'un instrument.



Figure 2 : Microscopie *in situ* du vernis d'un violon

### **III.3 Fluorescence X in situ**

La spectrométrie de fluorescence X à dispersion en énergie (EDXRF) est une technique d'analyse élémentaire non-destructive et, *a priori*, qualitative. A l'aide d'un spectromètre EDXRF permettant l'analyse *in situ* (Artax, Intax, Berlin), les éléments plus lourds que le soufre peuvent être détectés dans les vernis d'instruments (cf. figure 3). Les paramètres expérimentaux et les premiers résultats ont été publiés par ailleurs [14]. Bien que non-quantitative, la détection d'éléments spécifiques à certains pigments, couplée à l'observation par microscopie de particules de morphologie et/ou de couleur typique(s) peut permettre de déduire la nature des particules observées.



Figure 3 : Fluorescence X *in situ* du vernis d'un violon

### **III.4 Micro-prélèvements**

Aux observations et analyses *in situ*, conservant l'intégrité matérielle du vernis et de l'instrument, il peut s'avérer nécessaire d'ajouter des observations et analyses complémentaires sur micro-prélèvement. Dans ce cas, et avec l'accord du conservateur en charge de l'instrument, un micro-prélèvement est effectué. Avec les techniques actuelles de micro-chimie analytique, quelques milligrammes de matière sont suffisants pour déterminer la composition organique d'un vernis, et un prélèvement représentant une surface de vernis de l'ordre du millimètre carré permet généralement d'obtenir à la fois des informations sur la matière organique, la matière inorganique et la structure stratigraphique du vernis. On peut rappeler que, en 1978, plusieurs centimètres carrés de vernis étaient nécessaires pour obtenir des informations sur la matière organique de trois vernis italiens [4].

### **III.5 Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG/SM)**

La CPG/SM permet, à partir d'un échantillon de un ou quelques milligrammes, de connaître la composition moléculaire de la fraction organique d'un vernis. Suivant le type de protocole expérimental choisi, différentes familles de composés peuvent être séparés et détectés (protéines, polysaccharides,...). Ici, un protocole permettant d'identifier les huiles, les résines naturelles et les cires a été utilisé [15]. De la présence de composés spécifiques peuvent être déduits les matériaux naturels, ingrédients du vernis. Dans le cas d'un vernis multicouches, il n'est cependant pas possible de distinguer entre les constituants de chaque couche.

### **III.6 Microscopies**

Les différentes techniques microscopiques, utilisées sur micro-prélèvements de vernis jusqu'au bois, sont particulièrement informatives sur la stratigraphie du vernis.

La microscopie optique, en lumière visible ou en lumière UV, permet de distinguer la plupart des couches, de mesurer leur épaisseur, et d'évaluer les caractéristiques morphologiques des éventuelles particules présentes.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de plus de visualiser des particules invisibles au microscope optique (car d'indice trop proche du liant). Couplée à une microsonde X (MEB/EDX), l'analyse élémentaire des particules est possible.

#### IV Etudes de cas

##### IV.1 Le « Sarasate »

Le vernis du « Sarasate », violon d'Antonio Stradivari, daté de 1724 (numéro d'inventaire E.1729), a été étudié suivant le protocole décrit ci-dessus.

L'observation sous UV met en évidence quelques retouches, et une usure du vernis hétérogène. Observé en microscopie optique *in situ*, le vernis révèle une dispersion irrégulière de particules rouges et opaques dans le liant translucide (cf. figure 4). Par analyse par fluorescence X *in situ* en de multiples points de mesure sur le vernis, le mercure (Hg) est l'élément très majoritairement détecté [14]. Les particules rouges observées sont donc très probablement du sulfure de mercure (HgS), pigment rouge nommé, suivant son origine, cinabre ou vermillon. Ce pigment est un des pigments rouges majeurs de la palette des artistes [16].

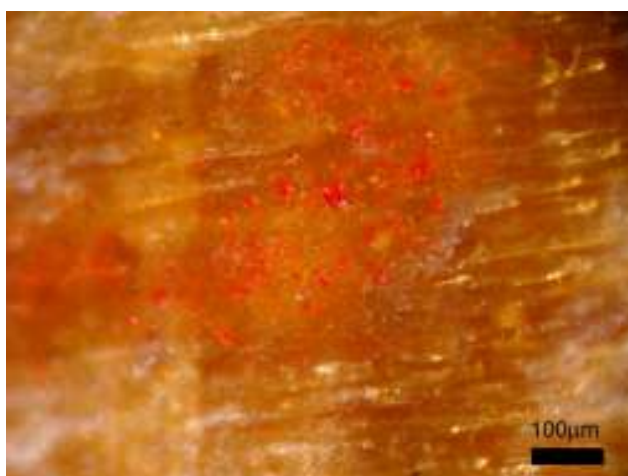


Figure 4 : Microscopie *in situ* du vernis du violon « le Sarasate », montrant une dispersion de particules rouges dans l'épaisseur du vernis.

Afin d'obtenir plus d'informations, en particulier sur la fraction organique, un micro-prélèvement a été effectué. Ce dernier s'est avéré trop petit pour pouvoir effectuer une observation microscopique de la stratigraphie.

Les données obtenues par CPG/SM (cf. figure 5) permettent d'identifier une huile siccatrice (probablement de lin) et la térébenthine de Venise (peut-être mélangée à de la colophane) comme ingrédients organiques du vernis [15].

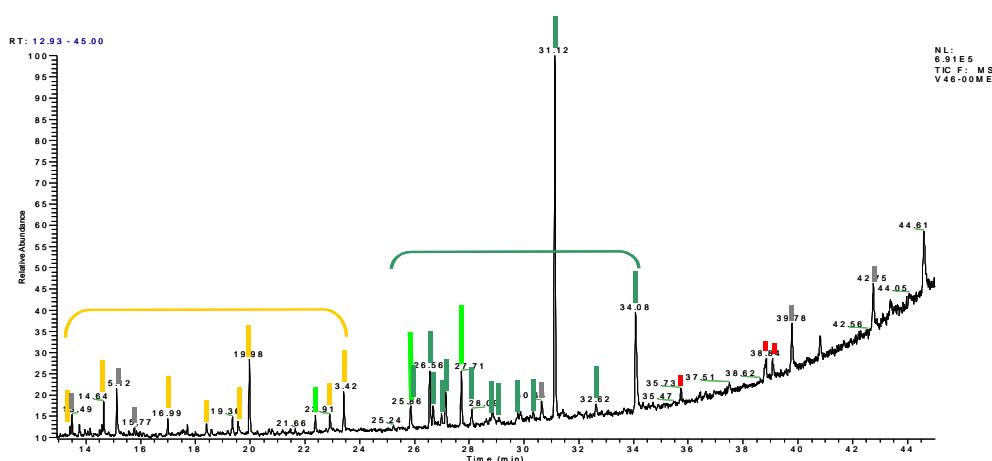


Figure 5 : Chromatogramme TIC de la fraction organique du vernis du violon « le Sarasate ». Les composés caractéristiques d'une huile siccative sont repérés en jaune. Les composés diterpéniques en vert (en vert clair, composés spécifiques à la térébenthine de Venise) et les composés triterpéniques en rouge (ici à l'état de traces). Les composés repérés en gris ne proviennent pas de l'échantillon de vernis.

#### IV.2 Luth de Laux Maler

Cet instrument est un des cinq luths connus subsistant encore aujourd'hui et fabriqués par Laux Maler à Bologne, dans la première moitié du XVI<sup>e</sup> siècle (numéro d'inventaire E.2005.3.1). C'est un des plus anciens instruments de cette famille de la collection du Musée de la musique [17]. Observé au microscope *in situ*, le vernis très sombre permet de distinguer de nombreuses particules, dont certaines semblent de couleur rouge. La fluorescence X permet de détecter du plomb, du fer et du calcium, sans qu'il soit possible d'apporter de conclusions relatives aux matériaux inorganiques incorporés dans le vernis.

Un micro-prélèvement, enrobé dans une résine transparente et poli, permet de visualiser par microscopie optique et électronique de multiples couches (cf. figure 6). Les analyses à la microsonde X permettent d'identifier des particules minérales (alumino-silicates, carbonate de calcium,...) dans une sous-couche. L'élément plomb est détecté dans toutes les couches, bien qu'aucune particule associée ne soit visible.

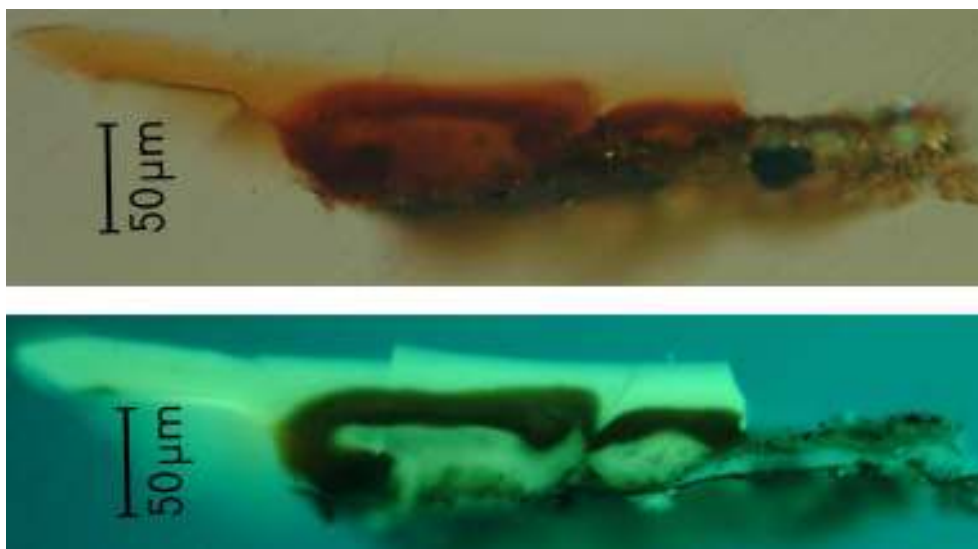


Figure 6 : Coupe stratigraphique du vernis du luth de Maler, observé en microscopie optique en lumière visible (en haut) et en lumière UV (en bas).

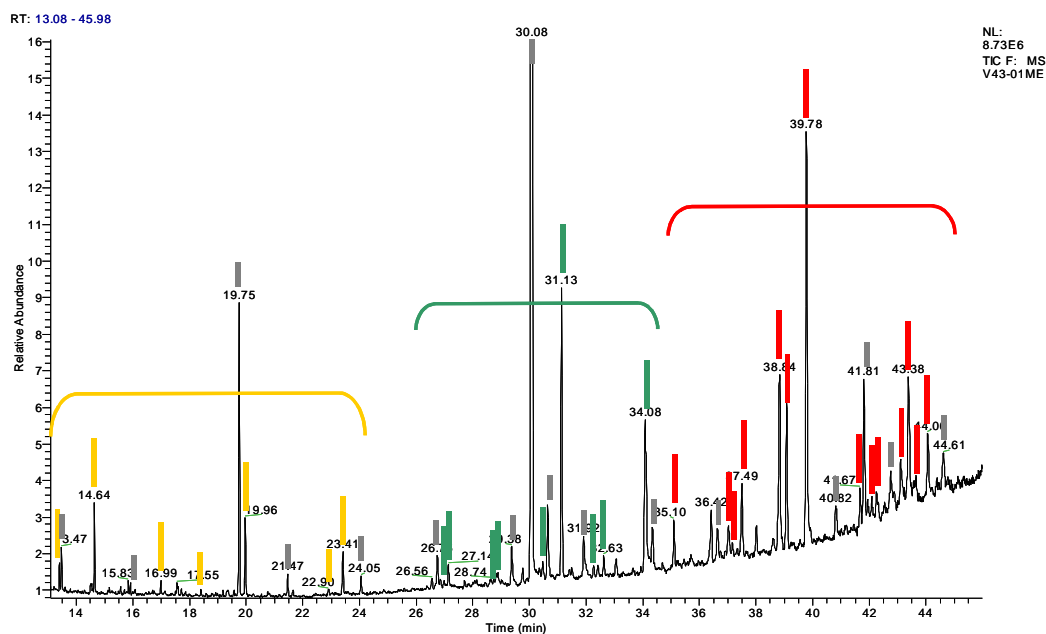


Figure 7 : Chromatogramme TIC de la fraction organique du vernis du luth de Maler. Les composés caractéristiques d'une huile siccative sont repérés en jaune. Les composés diterpéniques en vert et les composés triterpéniques en rouge. Les composés repérés en gris ne proviennent pas de l'échantillon de vernis.

Les composés identifiés par CPG/SM (cf. figure 7) permettent de conclure à la présence d'une huile siccative (probablement de lin), d'une résine diterpénique provenant de la famille *Pinaceae* (comme la colophane, ou la térébenthine de Venise, par exemple), et d'une résine triterpénique de la famille *Burseraceae* (comme les élémis et encens, par exemple), le plus probablement (en l'état des connaissances actuelles), du genre *Boswellia* [15]. Il n'est cependant pas ici possible de déterminer la composition organique de chacune des couches observées au microscope.



Le vernis étant à l'huile, et en l'absence de particules contenant du Plomb, il est probable que cet élément, détecté par fluorescence X et au MEB, ait été utilisé, sous une forme oxydée (telle que la litharge), comme siccatif.

#### **IV.3 Théorbe de Magno Dieffopruchar**

Ce théorbe a été fabriqué à la fin du XVI<sup>e</sup> siècle à Venise par un des luthiers les plus réputés de l'époque (numéro d'inventaire E.980.2.321). Le vernis, transparent, est appliqué sur les côtes en if (*Taxus Baccata*) [17]. Aucune particule n'est visible au microscope *in situ*.

Les composés identifiés par CPG/SM permettent de conclure à la présence d'une huile siccative (probablement de noix), d'une résine diterpénique provenant de la famille *Pinaceae*. Les sesquiterpènes détectés pourraient être les résidus faiblement volatils d'une essence végétale.

L'analyse stratigraphique révèle que de nombreuses couches constituent ce vernis, épais d'environ 120  $\mu\text{m}$  (cf. figure 8). En particulier, une sous-couche (environ 90-100  $\mu\text{m}$ ) semble très chargée de particules minérales.

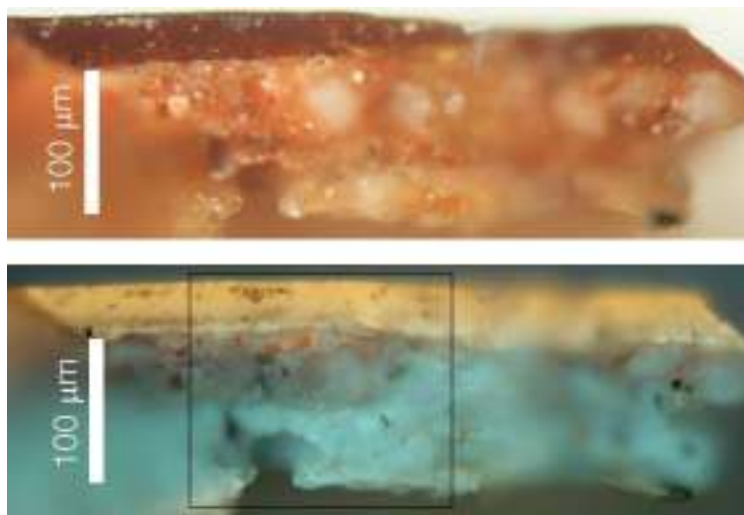


Figure 8 : Coupe stratigraphique du vernis du théorbe de Magno Dieffopruchar, observé en microscopie optique en lumière visible (en haut) et en lumière UV (en bas). Le rectangle noir repère la zone représentée à la figure 9.

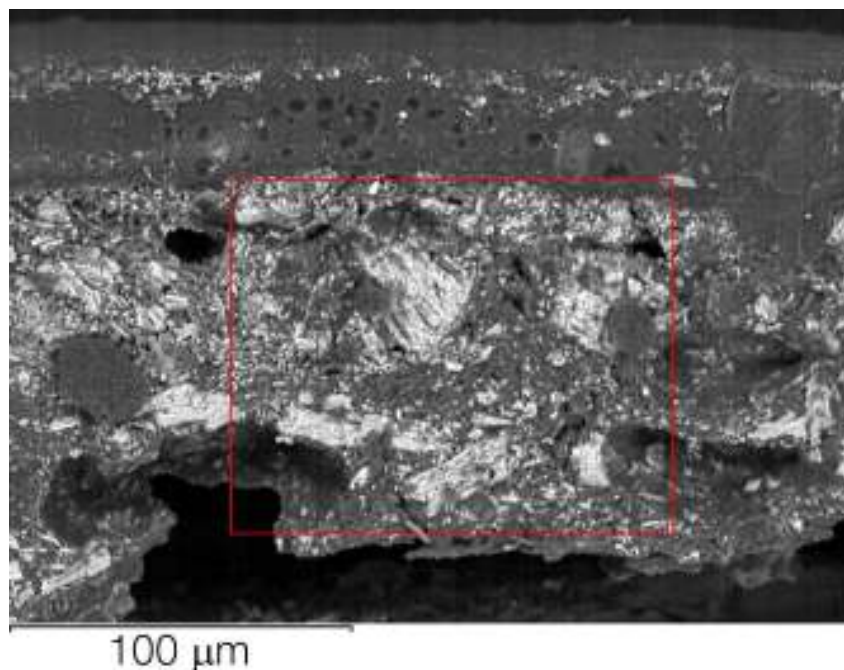


Figure 9 : Coupe stratigraphique du vernis du théorbe de Magno Dieffopruchar, observé au MEB (électrons rétro-diffusés). Le rectangle rouge repère la zone cartographiée à la figure 10.

En conjonction à la microscopie optique, l'observation au MEB (cf. figure 9) permet de proposer une stratigraphie du vernis :

- une sous-couche (épaisseur environ 90-100 µm) chargée de particules minérales de tailles diverses. La cartographie élémentaire (cf. figure 10) permet d'identifier les plus grosses particules, contenant du calcium et du soufre, comme étant du gypse (sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$ ) ou de la craie (carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , seul le calcium est détecté à la microsonde X). D'autres particules d'alumino-silicates, plus petites, sont aussi détectées.
- une fine couche homogène, de fluorescence blanche sous lumière UV.
- deux couches (épaisseur totale, environ 30 µm), contenant quelques particules de terre d'ombre et de silicates.
- une ligne de particules de silicates est distinguée, sans qu'un liant organique ne permette de définir précisément une « couche ». Une hypothèse est que ces particules soient des résidus d'un polissage de la couche sous-jacente.
- enfin, une couche homogène de 10 µm environ, ne présentant pas de particules minérales, constitue la surface du vernis.

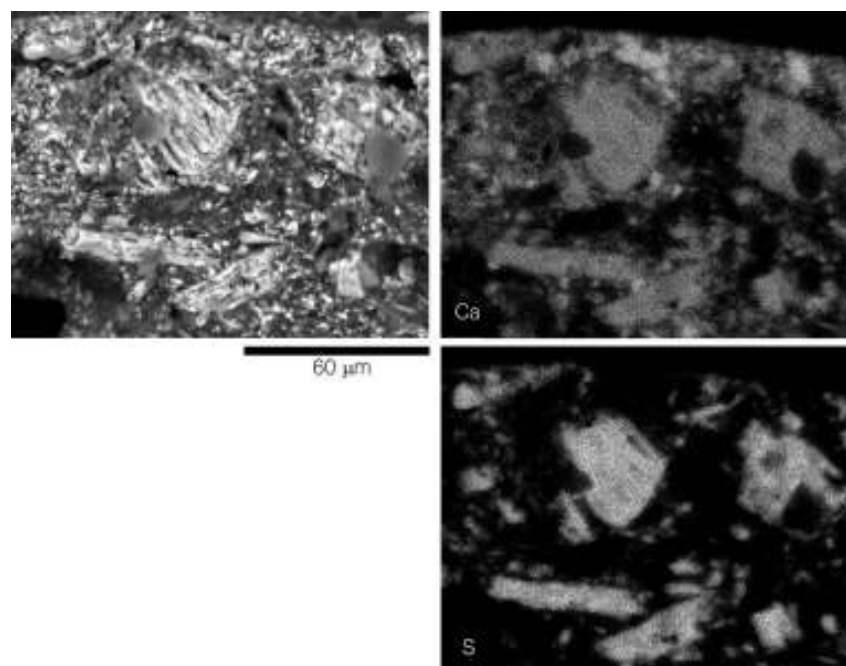


Figure 10 : Cartographie des éléments calcium (en haut à droite) et soufre (en bas à droite) sur une zone de la sous-couche minérale du vernis du théorbe de Magno Dieffopruchar, représentée en électrons rétro-diffusés en haut à gauche.

#### IV.4 Synthèse

La méthodologie développée permet d'obtenir des informations sur les composants inorganiques des vernis de manière non-destructive. Avec un micro-prélèvement, il est possible d'accéder à la composition moléculaire de la fraction organique, de mieux décrire la matière inorganique et la stratigraphie du vernis, liée au procédé de vernissage du luthier.

Les résultats portant sur cinq instruments, dont les trois présentés en détail ci-dessus, sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Synthèse des résultats sur les vernis de cinq instruments conservés au Musée de la musique

Instrument	Datation	Organique	Inorganique	Structure
Luth L. Maler E.2005.3.1	Avant 1552	Huile (de lin) Résine diterpénique Résine triterpénique	Alumino-silicates Pb, Ag, Al	Sous-couche(s) minérale(s)
Théorbe M. Dieffopruchar E.980.2.321	Fin XVI <sup>e</sup>	Huile (de noix) Résine diterpénique sesquiterpènes	Gypse, craie Ombre, silicates Pb	6 couches, dont une minérale
Théorbe W. Venere E.548	1606	Huile (de lin) Résine diterpénique (téréb. de Venise)	Pb	2 couches (au moins)
Viole de gambe M. Collichon E.980.2.667	1683	Gomme-laque (partiellement décirée)	Non détectés	Une couche
Violon, «Sarasate» A. Stradivari E.1729	1724	Huile (de lin) Résine diterpénique (téréb. de Venise)	Hg (cinabre ou vermillon)	Non résolue, échantillon trop petit

## V Perspectives

Certaines techniques d'analyse *in situ* ou sur micro-prélèvement ont pu être appliquées à l'étude de vernis anciens d'instruments de musique. Le développement de la microscopie IR ou de la spectrométrie IR *in situ* permettront, dans un futur proche, d'obtenir des informations sur la fraction organique des vernis, *in situ* ou pour chacune des couches de la stratigraphie. L'utilisation des micro-faisceaux en rayonnement synchrotron peut s'avérer fructueuse dans l'étude des plus petites particules minérales (type silicates,...) ou d'effectuer des cartographies fines sur des micro-prélèvements stratigraphiques. Enfin, des techniques optiques sont actuellement à l'étude pour évaluer les propriétés de surface du vernis (comme la rugosité) ou d'interaction lumière/vernis (comme la couleur et le brillant).

Afin de tendre vers une certaine représentativité de la variabilité dans la réalisation des vernis (matériaux, gestes, procédés), il est nécessaire d'appliquer la méthodologie présentée au plus grand nombre d'instruments possible, par exemple en suivant l'évolution de la lutherie depuis le XVI<sup>e</sup> siècle *via* la notion d'«écoles», ou en répondant à des besoins de conservation spécifiques à certains instruments.

## Remerciements

Les analyses de CPG/SM ont été effectuées au C2RMF avec Christine Benoit et Juan Peris-Vicente et au CRCDG. Les observations des micro-prélèvements en microscopies optique et électronique ont été réalisées par Michael Palmer à la National Gallery of Art, Washington DC.

## Bibliographie

- [1] Condax, Louis M., « Final summary report of violin varnish research project », *Catgut Acoustical Society Newsletter*, vol., n°37, 1982, p. 31-36.
- [2] Fryxell, Robert E., « Did early makers use mineral additives in varnish ? », *Catgut Acoustical Society Newsletter*, vol., n°41, 1984, p. 18-19.
- [3] Sacconi, Simone Fernando, *I Segreti di Stradivari*, éd., Cremona, Libreria del convegno, 1972.
- [4] White, Raymond, « An examination of varnish from three eighteenth century musical instruments », in Actes du colloque *ICOM Committee for Conservation 5th Triennial Meeting*, 1978, Zagreb, p. 1-5.
- [5] White, Raymond, « Eighteenth century instruments examined », *The Strad*, vol., n° August 1984, p. 258-259.
- [6] Baese, Geary, « Super sleuth of varnish », *The Strad*, vol. 107, n° 1275, 1996, p. 714-719.
- [7] Korte, E.H., et Staat, H., « Infrared reflection studies of historical varnishes », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol., n° 347, 1993, p. 454-457.
- [8] Meyer, Friedrich, « Surface Coatings of Stringed Musical Instruments as Represented in Historical Sources and in Chemical Analysis », in Actes du colloque *Dartington Violin Conference*, 1995, Dartington, p. 29-42.

- [9] Barlow, Claire Y., et Woodhouse, J., « Of old wood and varnish: peering into the can of worms », in actes du colloque *Tiverton Violin Conference*, 1988, Tiverton, p. 1-17.
- [10] Nagyvary, Joseph, « The chemistry of a Stradivarius », *Chemical & Engineering News*, vol., 1988, p. 24-31.
- [11] von Bohlen, Alex, « Multielement microanalysis and pattern characterisation of historical violin varnishes », *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, vol. 17, n°2, 1999, p. 177-187.
- [12] von Bohlen, Alex, « Quantitative Analysis of Minor and Trace Elements in Historical Varnishes Using Total Reflection X-ray Fluorescence », *Analytical Letters*, vol. 37, n°3, 2004, p. 487-494.
- [13] von Bohlen, Alex, et Meyer, Friedrich, « Microanalysis of old violin varnishes by total-reflection X-ray fluorescence », *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 52, 1997, p. 1053-1056.
- [14] Echard, Jean-Philippe, « In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins », *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, 2004, p. 1663-1667.
- [15] Echard, Jean-Philippe, et al., « Gas chromatography/mass spectrometry characterization of historical varnishes of ancient Italian lutes and violin », *Analytica Chimica Acta*, 2006, doi:[10.1016/j.aca.2006.10.048](https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.10.048)
- [16] Gettens, Rutherford J., et al., « Vermilion and Cinnabar », in *Artists' Pigments*, Roy, Ashok (sous la dir. de), vol. 2, Washington, D.C., National Gallery of Art, 1993, p. 159-182.
- [17] Dugot, Joël (sous la dir. de), *Les luths (Occident) - Catalogue des collections du Musée de la musique (vol. 1)*, les cahiers du Musée de la musique, n°7, Paris, Cité de la musique, 2006.

### Crédits photographiques

Figures 2-4 : Jean-Philippe Echard © Cité de la musique

Figures 6, 8-10 : Michael Palmer, National Gallery of Art, Washington DC