

## **Les vernis de violons anciens**

### **Études spectroscopiques et caractérisation**

**Alex von Bohlen, ingénieur, Institute for Analytical Sciences, Dortmund**

*Les recettes et les indications pour la préparation des vernis utilisés par les fameux luthiers italiens des siècles passés demeurent inconnues. Plusieurs études ont été menées pour percer le « secret du vernis de Stradivari ». Ces vernis demeurent en tous points inégalés. Les possibilités et limites d'études modernes sur micro-prélèvements de vernis anciens par techniques microscopiques et spectroscopiques sont discutées. En particulier, sont présentées en détail des analyses par spectrométrie de fluorescence X en réflexion totale (TXRF), émission de rayons X induite par particules chargées (PIXE) et par spectroscopie infrarouge (IR).*

#### **I Introduction**

Du point de vue de la chimie analytique, les vernis historiques sont des mélanges complexes de produits naturels. Les principaux produits utilisés sont des substances organiques comme des huiles siccatives, des huiles essentielles, des résines, des cires, des colorants organiques, de l'alcool. À ces ingrédients majeurs, certaines substances inorganiques sont ajoutées pour ajuster les propriétés du vernis. Tous ces ingrédients, de qualités variables, n'ont pour la plupart aucune provenance définie et contiennent diverses impuretés. L'analyse chimique et la caractérisation de tels produits ne sont donc pas aisées. En outre, le vocabulaire utilisé dans les anciennes recettes pour décrire ces ingrédients et produits naturels n'est pas dénué d'ambiguïtés et les unités de poids des quantités indiquées ont des significations différentes d'une région à l'autre.

De nombreuses formules anciennes indiquant comment obtenir et préparer « à l'instinct » des vernis pour violon sont connues. Malheureusement, celles du plus important luthier italien demeurent inconnues. On ne sait comment obtenir ces vernis.

Les vernis, et particulièrement ceux des instruments de musique, ont été l'objet de diverses études dans le passé. De nombreux luthiers ont cherché et cherchent encore à retrouver le secret (ou le mythe) du vernis de Stradivari. Plusieurs vernis anciens ont été étudiés et caractérisés selon leur composition en éléments inorganiques. À cette fin, de minuscules éclats ont été directement analysés par spectrométries de fluorescence X en réflexion totale (TXRF) [1-5], de fluorescence X (XRF) [6], par microsonde électronique à balayage à spectroscopie d'émission (SEM-EDX) [7, 8], par émission X induite par protons (PIXE) et par spectroscopie infrarouge (IR) [9, 10]. Ces différentes techniques sont décrites ailleurs [11]. Pour démontrer l'efficacité de ces techniques,

quelques exemples de résultats obtenus par TXRF, IR et PIXE sont présentés et commentés ci-après.

## II Echantillons et prélèvements

De petits éclats de vernis ont été prélevés à l'aide d'un scalpel propre sur des instruments en cours de restauration. Il est capital de prélever l'échantillon dans une zone propre et non craquelée. Pour éviter une possible contamination de ces échantillons minuscules par la poussière ou la saleté, il convient de les transporter jusqu'au laboratoire dans un morceau plié de papier d'aluminium ou de papier blanc. Les récipients en plastique sont à proscrire lorsque des analyses IR sont envisagées, afin d'éviter toute contamination des prélèvements de vernis par les plastifiants ajoutés à de nombreux plastiques, contamination susceptible de modifier les spectres IR.

L'analyse TXRF ne nécessite aucun traitement préparatoire des échantillons. Il suffit de les placer au milieu du support en quartz ou en plastique [4]. Le temps d'analyse d'un échantillon par TXRF est généralement compris entre 100 s et 200 s.

## III Exemples

La figure 1 représente le spectre TXRF typique d'un vernis ancien. L'ordonnée indique le nombre de coups obtenus durant l'analyse. L'abscisse indique l'énergie des rayons X émis par l'échantillon. Chaque élément émet un ensemble spécifique de pics de fluorescence, dont les positions en énergie sont caractéristiques et connues. Ainsi, tous les éléments présents dans un échantillon donné peuvent être distingués et identifiés. Le spectre TXRF d'un vernis appliqué par Antonio Stradivari sur un violoncelle est présenté en figure 1.

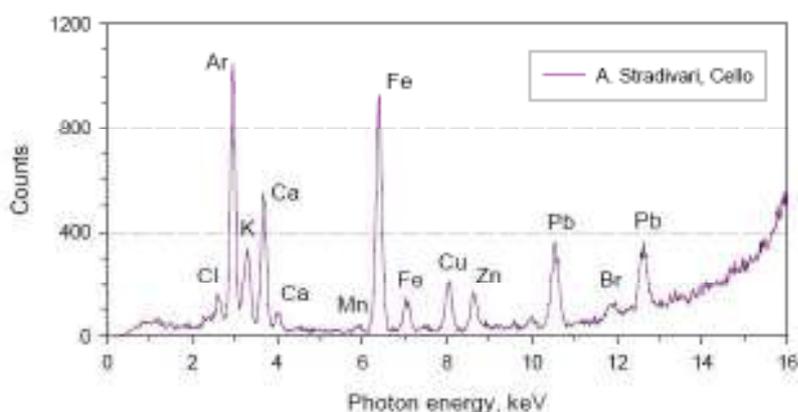


Figure 1 : Éléments détectés par TXRF dans un vernis appliqué par A. Stradivari sur un violoncelle.

En général, les éléments de numéro atomique supérieur à 14 (silicium) peuvent être simultanément détectés par TXRF. Les éléments plus légers comme

l'hydrogène (H), le carbone (C), l'oxygène (O) et l'azote (N), principaux constituants des matériaux organiques à la base du vernis, ne sont donc pas détectés par TXRF, car trop légers. La structure moléculaire de ces matériaux organiques peut néanmoins être élucidée par une spectroscopie moléculaire, comme par exemple la spectroscopie IR [10].

À l'exception du plomb, les éléments détectés le sont dans des concentrations proches de leur abondance dans la nature. La concentration élevée en plomb suggère un ajout intentionnel dans le vernis par le luthier en vue de produire une certaine réaction chimique. Cependant, nous savons aujourd'hui que le plomb n'est pas une preuve mais seulement un indice que l'on a utilisé un vernis à l'huile [5].

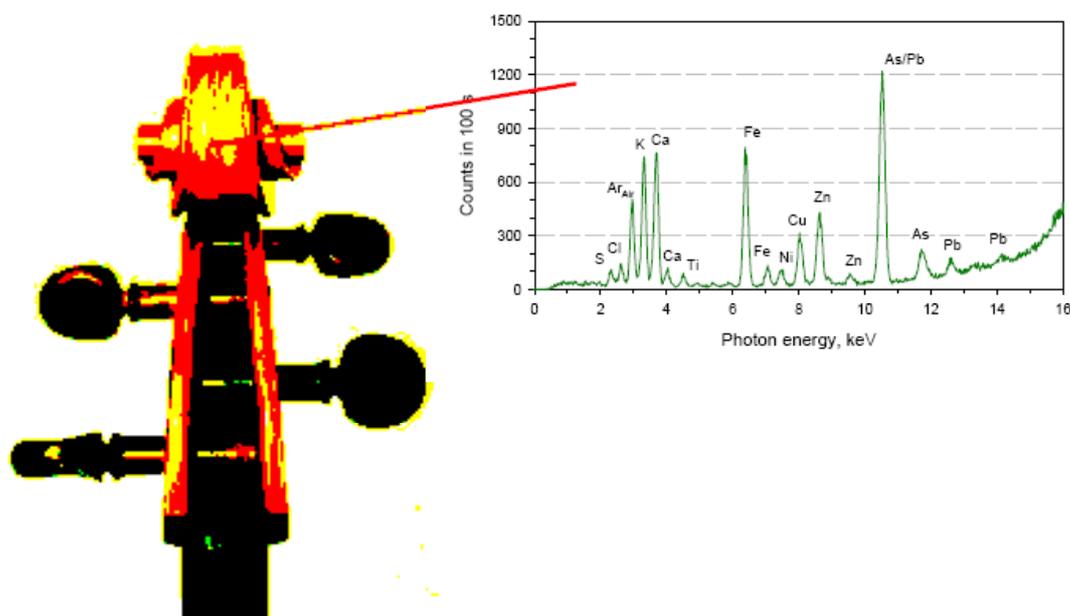


Figure 2 : Volute d'un violoncelle fabriqué par L. Mangin au XIX<sup>e</sup> siècle et spectre TXRF du vernis original.

La figure 2 montre la volute d'un violoncelle fabriqué à Paris, au XIX<sup>e</sup> siècle, par Louis Mangin. Ce violoncelle présente plusieurs éraflures du vernis comme il est naturel pour un instrument utilisé et joué régulièrement. Le luthier chargé de la restauration ayant des doutes quant à l'authenticité du manche et de la volute, il fit prélever à l'aide d'un scalpel propre de petits échantillons de moins de 20 µg chacun, l'un sur la volute et l'autre sur l'éclisse du violoncelle (au vernis supposé original) pour les analyser par TXRF. Le spectre du vernis de la volute et les résultats des analyses TXRF sont présentés respectivement en figure 2 et dans le tableau 1.

	Scroll	Side
	% rel.	% rel.
S	18.4	8.4
Cl	16.0	20.7
K	30.1	29.7
Ca	24.3	27.3
Ti	1.3	0.8
Mn	0.2	0.5
Fe	2.2	11.2
Ni	0.5	0.1
Cu	1.4	0.5
Zn	1.8	2.0
As	2.7	3.8
Ag	0.1	
Pb	2.7	0.5

Tableau 1 : Violoncelle Mangin. Teneurs élémentaires des vernis de la volute (à gauche) et de l'éclisse (à droite).

Les prélèvements de vernis de la volute et de l'éclisse ont des compositions similaires. Le vernis de l'éclisse contient significativement plus de manganèse (Mn), fer (Fe) et plomb (Pb). Ces éléments sont usuellement corrélés à certains additifs tels que, par exemple, des pigments comme l'ocre, la terre de Sienne, la terre de Cassel, etc., ou à des pigments ou siccatifs au plomb tels le massicot, le blanc de plomb et le minium. La concentration significativement élevée dans le vernis de la volute des éléments nickel (Ni), cuivre (Cu) et argent (Ag) peut sans doute être due à l'abrasion métallique des cordes à proximité de la volute, contaminant le vernis. Mais, tous ces éléments sont présents en quantités mineures. Les principaux éléments, tels le chlore (Cl), potassium (K), calcium (Ca), titane (Ti), zinc (Zn) et arsenic (As), sont présents en quantité comparable dans les vernis de la volute et de l'éclisse (leur total s'élève respectivement à 77,2% et 79%) ce qui permet de conclure que ces deux vernis proviennent de la même origine.

Contrairement au violoncelle fabriqué par Louis Mangin, les vernis d'origine du dos et d'une réparation du manche sur un violon de Charles et Samuel Thompson, à Londres aux alentours de 1780, présentent des différences notables. Les spectres TXRF superposés (figure 3) des deux vernis montrent les résultats des microanalyses réalisées sur des échantillons de seulement quelques microgrammes. Des différences notables entre le vernis original et la retouche peuvent être observées pour tous les éléments hormis le soufre (S), le chlore (Cl) et le nickel (Ni). Des pigments modernes, contenant du chrome (Cr), semblent en particulier être présents dans le vernis de retouche, pour obtenir une teinte similaire à celle du vernis original.

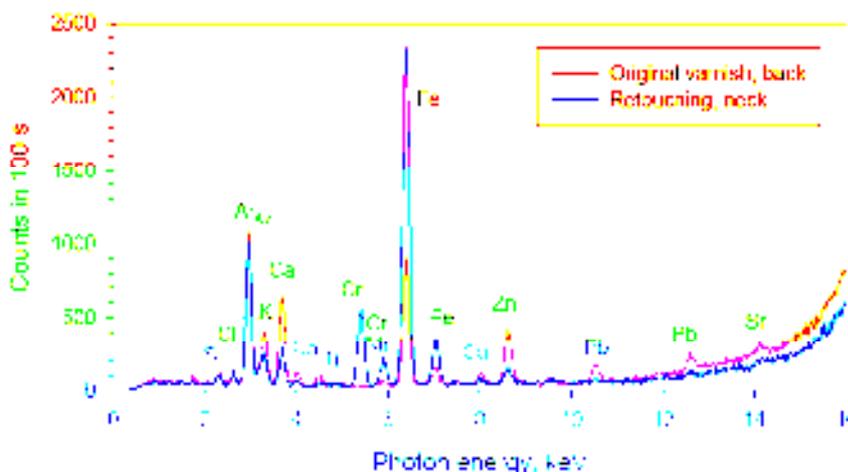


Figure 3 : Spectres TXRF d'un vernis original (en rouge) et d'une retouche (en bleu) sur un violon de Ch. et S. Thompson, à Londres aux alentours de 1780.

L'exemple suivant a été longtemps considéré comme un miracle. Nous étions incapables d'expliquer la présence de deux éléments découverts dans un certain nombre de vernis de luthiers réputés tels que Andrea Guarneri et Leopold Widhalm. Le spectre TXRF de la figure 4 est celui d'un minuscule prélèvement du vernis de la volute d'un violoncelle d'Andrea Guarneri. Les pics de l'étain (Sn) sont clairement identifiables et leur intensité (nombre de coups) est élevée si on la compare à celles des autres éléments détectés. Aucune explication satisfaisante n'a pu être avancée quant à la présence d'étain et de silicium alors que, ce dernier élément est difficilement détecté par TXRF. Serait-ce là le secret du merveilleux vernis rouge cerise ? Et quel rôle joue l'étain dans le vernis brun de Widhalm ? Un indice précieux survint des années plus tard lors de l'étude d'objets en céramique ayant été moulés avec une silicone capable de reproduire les surfaces avec exactitude. Ces objets présentaient de forts signaux d'étain contrairement à ceux qui n'avaient pas été moulés. Nous avons décidé de mouler le dos d'un violon vieux de cent ans et d'en comparer le vernis avant et après moulage. Les résultats TXRF et IR ont clairement montré que le silicium et l'étain provenaient du durcisseur de la silicone. En outre, les similitudes entre les analyses IR des vernis suspects de Guarneri et Widhalm (figure 5) et celles de notre expérience sont surprenantes [10]. L'impact du moulage de surface vernies avec des polymères modernes ne peut pas être évalué aujourd'hui. Nous n'avons aucune connaissance sur l'interaction des composés organiques modernes et des vernis après plusieurs années. Cependant, il nous est possible de détecter, par l'analyse des vernis, si des instruments ont été moulés ou non.

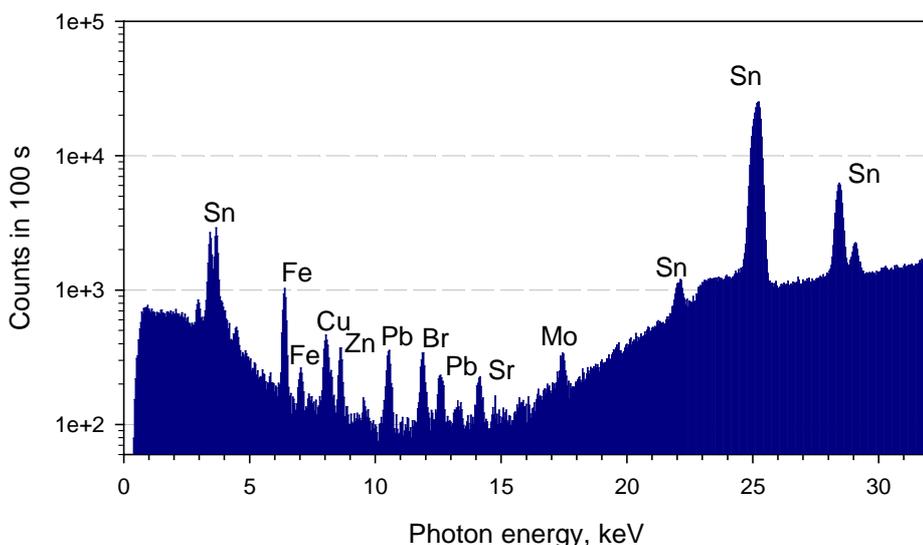


Figure 4 : Spectre TXRF d'un vernis de A. Guarneri, violoncelle aux environs de 1700, volute. Les signaux d'étain proviennent d'une silicone utilisé pour prendre l'empreinte de la volute. Les mesures sont effectuées jusqu'à 32 keV pour détecter l'étain (Sn).

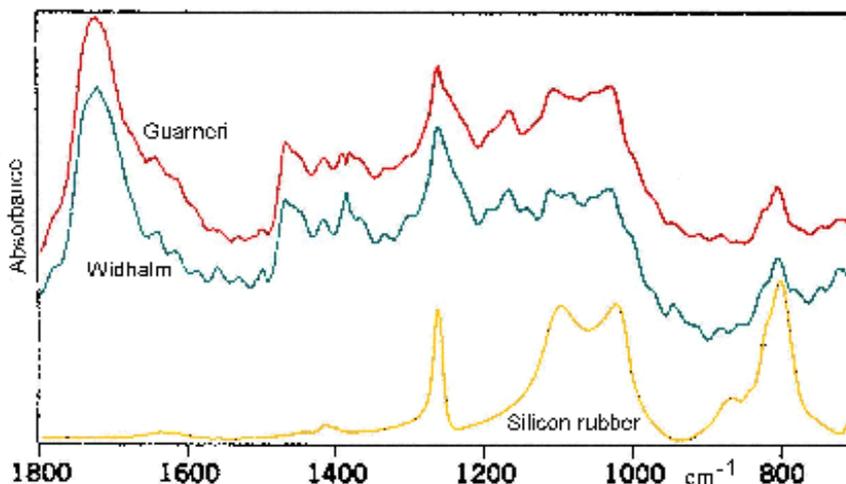


Figure 5 : Des spectres IR similaires furent obtenus pour un violon de Widhalm et un violon de Guarneri. Les deux surfaces ont été copiées grâce à une silicone (d'après [10]).

Les spectres infrarouges contiennent des renseignements sur la structure moléculaire des composés organiques et parfois aussi inorganiques des vernis. Il est possible de comparer les signaux —bandes d'absorption— du vernis et des composants organiques tels que les huiles grasses, les cires, les résines, etc. La caractérisation des vernis par spectroscopie IR permet une estimation grossière des ingrédients utilisés dans la préparation. Le vieillissement du vernis entrave l'interprétation des signaux. L'exemple présenté en figure 6 montre la superposition d'un vernis moderne de Christoph Götting (Royaume-Uni, 2005) et du vernis d'un violoncelle fabriqué par Matteo Goffriller aux alentours de 1700. Les courbes sont comparables excepté le large pic entre

1000 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  dû aux fibres de bois adhérant au vernis du violoncelle de Matteo Goffriller.

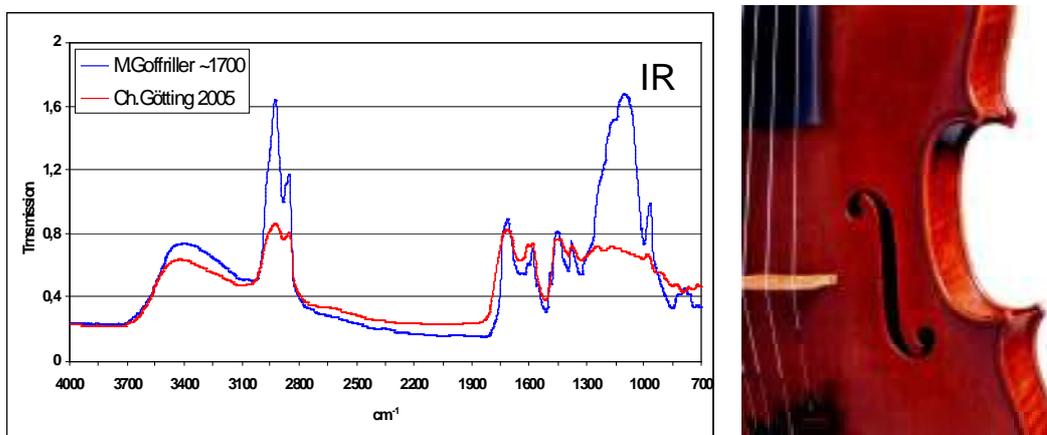


Figure 6 : Spectres IR d'un vernis moderne (C. Götting) et d'un vernis ancien (M. Goffriller, env. 1700). Les similitudes sont évidentes. Détail d'un alto moderne (C. Götting, à droite).

Les vernis à l'huile d'Émile Français, célèbre luthier français, posent aujourd'hui un problème de conservation. Certains instruments fabriqués aux alentours de 1948 présentent aujourd'hui, plus de cinquante ans après, une surface collante. On a comparé les premières analyses des vernis d'un violon (numéro d'inventaire E.984.7.2) et d'un alto (numéro d'inventaire E.984.7.3) conservés au Musée de la musique à Paris avec l'analyse d'un vernis utilisé par Français deux ans plus tard. Le produit de 1950 a été utilisé pour vernir un violoncelle. Ce vernis plus jeune est sec et présente une jolie teinte rouge sombre. Les proportions des éléments des trois vernis sont présentées en figure 7. Les principales différences concernent la présence de manganèse et de cobalt dans le violoncelle datant de 1950. En outre, la quantité de plomb dans ce vernis est sensiblement plus faible. Il est notable que les proportions des éléments dans ce vernis plus récent sont très proches de celles établies par la German DIN-Norm comme étant les plus performantes pour les siccatifs utilisés avec les vernis à base d'huile. La question reste ouverte de savoir si Emile Français s'est servi d'un vernis disponible dans le commerce ou si l'instrument a été verni plus tard avec un tel produit.

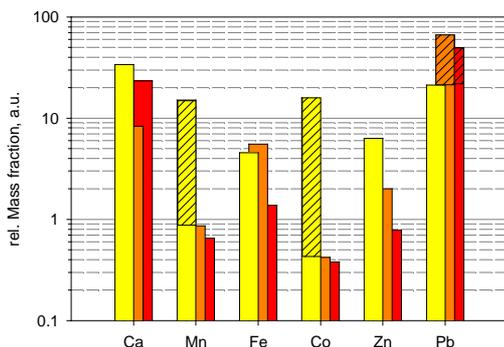


Figure 7 : Les anciens vernis figurent en rouge et orange, le plus récent en jaune. La principale différence entre le premier et les deux autres est claire grâce à l'analyse TXRF.

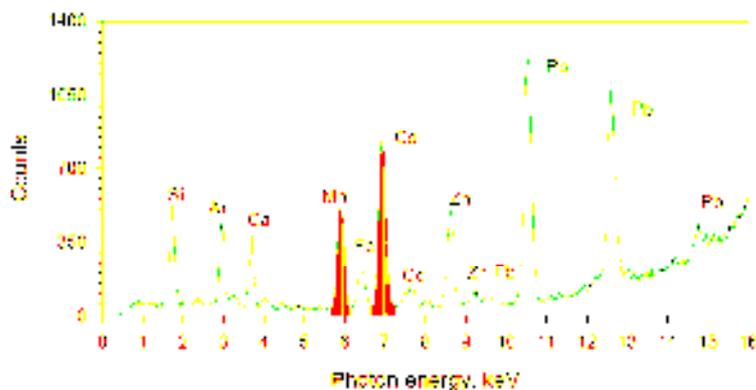


Figure 8 : Spectre TXRF du vernis utilisé par Emile Français en 1950. Les forts signaux de Mn et de Co montrent qu'il a employé un siccatif moderne pour huiles grasses.

#### IV Conclusion

Les méthodes modernes de chimie analytique instrumentale appliquées à l'étude des vernis anciens se révèlent utiles et autorisent de nouvelles perspectives. Il est cependant impossible de déduire la composition réelle des vernis des résultats obtenus grâce à ces analyses. Les incertitudes d'interprétation des spectres IR ne sont pas rares du fait de notre méconnaissance du vieillissement d'un vernis donné et de la faible documentation le concernant. De fait, il est donc ni possible de reconstituer la liste complète des ingrédients utilisés dans les recettes anciennes, ni de déduire la moindre suggestion quant à la préparation de vernis faits « par instinct ». Cette procédure nous demeure inconnue. Néanmoins, des altérations modernes telles que les retouches ou le moulage effectué sur une surface vernie peuvent être décelés sans effort particulier.

Dans le futur, l'étude systématique des vernis anciens pourrait présenter une caractérisation plus détaillée des différences régionales aussi bien que des variations chronologiques. Pour cela, un grand nombre de vernis devrait être analysé afin d'obtenir un niveau de confiance plus élevé.

## Bibliographie

- [1] von Bohlen, Alex, et Meyer, Friedrich, « Arsen und Blei im Geigenlack », *Restauero*, vol., n°7/1996, 1996, p. 472-477.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] von Bohlen, Alex, « Total reflection X-ray fluorescence spectrometry – A versatile tool for ultra-micro analysis of objects of cultural heritage », *e-Preservation Sciences*, <http://www.e-preservation-science.org>, vol. 1, 2004, p. 23-34.
- [6] 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.
- [7] Barlow, Claire Y., et al., « Wood treatment used in Cremonese instruments », *Nature*, vol. 332, n°24, 1988, p. 313.
- [8] Nagyvary, Joseph, « The chemistry of a Stradivarius », *Chemical & Engineering News*, vol. 66, n°21, 1988, p. 24-31.
- [9] Korte, E.H., et Staat, H., « Infrared reflection studies of historical varnishes », *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol., n°347, 1993, p. 454-457.
- [10] Staat, Helgard, et al., « Detection of casting material on historical violins by infrared spectroscopy and total reflection X-ray fluorescence spectrometry », *Analytical Letters*, vol. 33, n°5, 2000, p. 953-962.
- [11] Ciliberto, E., et Spoto, G. (sous la dir. de), *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, vol. 155, John Wiley Sons, 2000.

## Crédits photographiques

Figures 2 et 6 : droits réservés.