

**Etude pour la caractérisation chimique des vernis appliqués
sur des gravures transparentes de Nicéphore Niépce**

Jean-Philippe Echard, Agnès Lattuati-Derieux et Bertrand Lavédrine

Centre de Recherches sur la Conservation des Documents Graphiques
CNRS UMR 7188 – MCC - MNHN
36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005 Paris

Janvier 2007

1.	Contexte de l'étude	4
2.	Les artefacts	5
3.	Etude bibliographique	7
3.1.	Les écrits de Nicéphore Niépce.....	7
3.2.	Les papiers transparents artisanaux.....	8
4.	Etude expérimentale	9
4.1.	Analyse par spectrométrie infrarouge ATR des substances de référence.....	9
4.2.	Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) des substances de référence.....	10
4.3.	Micro-prélèvement de vernis de la gravure "La Sainte Famille".....	10
4.4.	Analyses par spectrométrie infrarouge ATR du micro-prélèvement et <i>in situ</i> du vernis de la gravure "La Sainte Famille".....	13
4.5.	Analyse par CPG/SM du micro-prélèvement du vernis de la gravure "La Sainte Famille".....	16
4.6.	Conclusion sur l'analyse du vernis de la gravure "La Sainte Famille".....	19
4.7.	Analyses par spectrométrie infrarouge ATR <i>in situ</i> des vernis des gravures "Le Cardinal d'Amboise", "L'esclave" et "Le vieillard en buste".....	19
5.	Conclusions	22
6.	Références bibliographiques	23
7.	Annexes	23
A.	Liste des substances employées par Nicéphore Niépce en 1833.....	23
B.	Protocoles expérimentaux.....	25
B.1.	Protocole d'analyse par spectrométrie infrarouge ATR.....	25
B.2.	Protocole d'analyse par CPG/MS.....	25
C.	Données analytiques.....	26
C.1.	Spectrométrie infrarouge ATR.....	26
C.2.	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	27

Résumé et conclusions de l'étude

Pour connaître la technique et le matériau utilisés par Nicéphore Niépce pour rendre transparentes des gravures sur papier, des recherches bibliographiques et des analyses chimiques ont été menées.

Les recherches bibliographiques se sont appuyées d'une part sur les archives documentaires de Nicéphore Niépce, via les travaux de synthèse de Michel Frizot et l'ouvrage de Jean-Louis Marignier; d'autre part sur les documents ayant trait à l'histoire des techniques pour rendre transparents des documents graphiques.

- **Les travaux de recherche réalisés sont les premiers à identifier des matériaux des œuvres de Niépce.**
- **Le protocole d'analyse *in situ* a permis d'étudier, de manière non destructive, cet ensemble de gravures.**
- **Les vernis des quatre gravures étudiées, "La Sainte Famille", "Le Cardinal d'Amboise", "L'esclave" et "Le vieillard en buste" sont identiques. Ils ont pu être identifiés comme un vernis à l'alcool à base de résine d'arbres de la famille des conifères *Pinaceae* qui correspond très probablement à de la colophane.**
- **Il apparaît donc possible d'étudier les autres gravures de Niépce.**

La térébenthine de Venise et la colophane (encore plus) sont des matériaux communément utilisés en Europe comme ingrédients dans les vernis, au moins depuis le seizième siècle. Il est tout à fait possible que Nicéphore Niépce ait pu obtenir aisément l'un ou l'autre de ces deux matériaux. Il est certain qu'il possédait au moins de la colophane en 1833 (cf. Annexes § 7.).

Pour préparer un vernis avec l'un ou l'autre, de ces matériaux, deux techniques sont communes.

La première consiste à dissoudre la résine dans de l'alcool ou de l'essence de térébenthine ou de lavande. Ces solvants peuvent en effet solubiliser les deux résines. Le vernis est alors appliqué au pinceau. Le solvant, en s'évaporant, permet la formation d'un film durci de résine. La deuxième consiste à dissoudre à chaud la résine dans une huile siccatrice (de lin, de pavot, de noix). Après refroidissement, on applique le liquide au pinceau. Le séchage dans ce cas ne se fait pas par évaporation de solvant, l'huile n'étant pas volatile, mais par polymérisation radicalaire des acides gras insaturés de l'huile. Le temps de séchage est notoirement plus long. Cependant, aucune huile n'a été détectée dans l'échantillon. Cette deuxième hypothèse peut être écartée.

Niépce a donc probablement utilisé un vernis composé de colophane dissous dans l'alcool, dans l'essence de térébenthine ou de lavande. Des deux types de vernis décrits ci-dessus, c'est d'ailleurs le plus facile à mettre en œuvre. Cependant, l'utilisation de la colophane pour l'imprégnation de papiers présente des inconvénients majeurs dont sa grande sensibilité à la chaleur qui provoque son brunissement et son caractère acide qui entraîne une dégradation des fibres de cellulose. Il convient donc de conserver ces gravures dans des conditions adaptées à leurs fragilités.

1. Contexte de l'étude

Ce travail s'inscrit dans le programme de recherche piloté par Michel Frizot sur la genèse de l'invention photographique. « L'opération est née du constat qu'il n'existe à ce jour aucune étude scientifique ni aucun inventaire complet des archives laissées par Nicéphore Niépce à sa mort en 1833. Des événements récents, parmi lesquels la redécouverte en 2000 de cinq plaques héliographiques disparues depuis vingt-cinq ans à Chalon-sur-Saône, ou la vente d'une gravure héliographique et de soixante lettres de Nicéphore Niépce (collection Jammes) en mars 2002 (acquises par la Bibliothèque nationale de France), et enfin l'acquisition en juillet 2004 d'un nouveau lot de documents par la BNF, ont mis l'accent sur la difficulté à la fois de situer ces artefacts au sein des recherches de Niépce et de les évaluer par rapport aux diverses démarches connues sous l'intitulé « invention de la photographie ».

Tant l'exacerbation récente de toutes les questions qui touchent à l'histoire de la photographie, et particulièrement de son invention, trop longtemps négligée ou considérée comme mineure dans l'histoire des arts et des techniques, qu'une certaine confusion des concepts et des méthodes à mettre en œuvre, nécessitent aujourd'hui de faire le point sur la nature exacte des recherches menées par Nicéphore Niépce, et sur leur place dans l'élaboration des procédures « photographiques » qui sont apparues depuis les années 1820.

L'opération comporte quatre phases :



- l'inventaire des documents d'archive et la constitution de fichiers et de bases de données (photographie et numérisation des documents) ;
- la mise à disposition publique des données par voie numérique (l'intégralité des lettres de Niépce, ou afférentes à ses travaux, et les études analytiques et critiques de ces documents) ;
- l'étude scientifique des artefacts de Niépce, de ses procédures techniques et de leur contextualisation scientifique ; la constitution d'une généalogie épistémique des recherches de Niépce, élargie à l'ensemble des procédés photosensibles, comprenant notamment la photogravure – procédure historiquement très importante, pour laquelle les travaux de Niépce jouent un rôle fondateur ;
- la constitution d'une bibliographie consacrée aux travaux de Niépce, à son environnement industriel et scientifique, à sa réception, à son héritage scientifique.

Le travail présenté ici s'attache à mieux connaître les matériaux mis en œuvre par Nicéphore Niépce afin de les mettre en perspective de sa découverte dans un contexte historique et scientifique. Il est apparu pertinent de déterminer comment ces gravures ont été traitées pour les rendre transparentes. S'est-il appuyé sur des connaissances acquises dans la recherche de résines photosensibles ou a-t-il simplement appliqué les recettes couramment utilisées à l'époque pour fabriquer des papiers transparents ?

2. Les artefacts

Liste des gravures vernies :

La liste proposée ci-dessous recense les gravures rendues transparentes par Niépce et connues aujourd'hui. Il est à noter que une même gravure peut porter différents noms. Dans cette liste un seul est proposé par gravure.

	Dénomination	Collection	Datation	Photographies prises au CRCDG
GV1	Cardinal d'Amboise	MNN	1826 ¹	
GV2	Sainte Famille	MNN	À partir de février 1827 ²	
GV3	Paysage Le Lorrain	BNF	À partir de février 1827 ²	
GV5	Clair de lune	M. Cinéma		

1 M. Frizot, Nouvelle Histoire de la Photographie, p.20. En tout cas, à partir de 1822

2 Document -41- du fonds de St. Petersburg

GV11	L'esclave	MNN		
GV12	Vieillard en buste	MNN		
GV13	Rivière avec groupe	BNF		

De la correspondance de Niépce peuvent être tirées quelques informations relatives à la datation du vernissage de ces gravures.

Lettre, Saint-Loup de Varennes, 5 novembre 1826, Nicéphore Niépce à Claude Niépce
 [...] il faudra me borner à copier des gravures d'après mon procédé ordinaire, pour parvenir à une parfaite réussite [...]
 j'ai même pu [...] me procurer quelques épreuves, qui bien que défectueuses du côté de l'impression, l'emportent de beaucoup quant à la force du ton, sur tout ce que j'avais fait jusqu'ici.[...]³

Vers juillet 1825, Niépce fait parvenir à Lemaître, graveur à Paris deux plaques de cuivre vernies prêtes à recevoir l'action de l'eau-forte⁴.

³ J.-L. Marignier, dans Niépce, correspondance et papiers, t.II, p.745, note que « Parmi ces épreuves se trouvait le portrait du Cardinal d'Amboise dont Nicéphore avait trouvé l'original dans un « volumineux paquet de gravures » que lui avait envoyé Curley (SOTH. p.44 § 1 et 2)

3. Etude bibliographique

3.1. Les écrits de Nicéphore Niépce

L'étude bibliographique historique a porté principalement sur les correspondances entretenues par Niépce avec Lemaître et Daguerre.

Le mot « vernis » peut y désigner :

- le vernis appliqué sur des gravures afin de les rendre transparentes, matériau non photo-sensible,
- le vernis au bitume de Judée, matériau durcissant à l'exposition à la lumière et appliqué sur des plaques de divers matériaux (pierre, cuivre, étain, verre), qui seront ensuite utilisées comme matrices pour réaliser des gravures.

L'étude ne porte que sur la première acception du mot « vernis ».

Dans les documents étudiés, Niépce ne décrit pas le vernis qu'il utilise. Quelques mentions de ce vernis apparaissent dans sa correspondance :

Lettre, Au Gras, 1^{er} juillet 1823, Nicéphore Niépce à Claude Niépce⁵

[...] Après avoir vernissé une jolie gravure à l'aquatinta, et l'avoir rendu parfaitement transparente, je l'ai lithographié [...] En attendant, j'ai vernissé une autre gravure beaucoup plus grande, et qui est aussi fort jolie, quoiqu'elle ne soit pas à l'aquatinta. [...]

Lettre, Châlon-sur-Saône, 17 mars 1827, Nicéphore Niépce à Lemaître⁶

[...] Comme celles dont je me sers sont plus ou moins détériorées par mes procédés, je ne veux y mettre qu'un prix très modique qui ne dépasserait pas deux francs par gravure, l'une portant l'autre, et j'en aurais assez de 6 ou 8 tout au plus, tant de paysages que figures et intérieurs, parmi lesquelles quelques unes à l'aquatinta, en vous priant, Monsieur, d'observer que le papier de ces gravures, doit être d'un grain fin, et avoir surtout peu d'épaisseur afin d'être rendu transparent à l'aide du vernis. [...]

Il mentionne très succinctement cet aspect dans sa Notice sur l'Héliographie (chapitre « Observations »), du 4 décembre 1829⁷ :

Quoiqu'il n'y ait, sans doute, rien de difficile dans l'emploi des moyens d'exécution que je viens de rapporter, il pourrait se faire, toutefois, qu'on ne réussit pas complètement de prime abord. Je pense donc qu'il serait à propos d'opérer en petit, en copiant des gravures à la lumière diffuse d'après la préparation fort simple que voici.

⁴ J.-L. Marignier, dans Niépce, correspondance et papiers, t.II, p.749

⁵ Document –19- du fonds de St. Petersburg

⁶ Document –46- du fonds de St. Petersburg

⁷ Document –99- du fonds de St. Petersburg

On vernisse la gravure seulement du côté verso, de manière à la rendre bien transparente. Quand elle est parfaitement sèche, on l'applique, du côté recto, sur la planche vernie, à l'aide d'un verre dont on diminue la pression en inclinant la planche sous un angle de 45 degrés. [...]

Nicéphore Niépce rendait donc transparentes des gravures par l'application d'un vernis.

Par ailleurs, une liste d'ingrédients figure dans la correspondance avec Daguerre⁸. Cette liste est bien entendue non exhaustive, mais elle fournit une indication de matériaux présents dans l'atelier de Niépce (cf. Annexes).

Même en prenant en compte la perte d'intérêt de Nicéphore Niépce pour les copies de gravure avec le temps (pour s'intéresser de plus en plus à la *camera obscura*), le peu d'informations qu'il donne quant à la nature du vernis laisse à penser que celui-ci est très commun, et facile à obtenir ou à préparer. Cette démarche serait à rapprocher de celle avec laquelle il acquiert ses connaissances en optique ou en chimie, *i.e.* en puisant des informations dans des ouvrages usuels, de "vulgarisation" [1].

L'étape de vernissage des gravures, même si elle est indispensable à Niépce pour la reproduction d'images, ne comporterait pas pour autant de caractère inédit, de découverte, à proprement parler, pour Niépce. En conséquence, il est probable qu'il n'ait pas estimé nécessaire de la décrire avec autant de précision que ses inventions.

3.2. Les papiers transparents artisanaux

La thèse de Claude Laroque est la source bibliographique principalement étudiée pour les techniques d'élaboration de papiers transparents [2].

À l'époque où Niépce vernit ses gravures (entre 1818 et 1828), la fabrication des papiers transparents ne connaît pas encore de procédé ou de développement industriel. Seules des pratiques artisanales ont cours.

Les produits d'imprégnation cités dans les sources bibliographiques n'ont pas tous vu leur emploi attesté. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories [2] :

- Les huiles siccatives et les essences

L'huile de lin est la plus souvent mentionnée. On la trouve dans tous les ateliers de peintres et de graveurs. Viennent ensuite les huiles de noix, de noisette, de ricin, de pavot. Elles sont parfois additionnées d'essence de térébenthine ou d'essence d'aspic, ou encore d'alcool.

Enfin, pour rendre temporairement le papier transparent, une essence seule peut-être employée.

- Les vernis à base de résines

Ces vernis, en solution dans l'essence de térébenthine, peuvent être à base de colophane, sandaraque, térébenthine de Strasbourg ou de Venise, mastic, copal, baume du Canada,

⁸ Document –102- du fonds de St. Petersburg

gomme-laque. Ils peuvent être employés seuls ou en mélange avec des huiles. Les mélanges sont parfois plus élaborés.

Il existe aussi des mentions de « vernis à l'eau », sans plus de précision. Sans doute s'agit-il de gommes végétales : gomme arabique ou d'arbres fruitiers.

- Les cires

Dans le cas des cires, l'imprégnation a lieu par fusion de la matière.

4. Etude expérimentale

- Sélection de substances de référence :

Une première liste de substances de référence à analyser (cf. Tableau 1) a été constituée d'après les sources bibliographiques. Ces substances ont été analysées suivant les techniques envisagées pour l'étude des échantillons de vernis des gravures. Ces analyses préliminaires ont permis d'optimiser les protocoles analytiques et de constituer un référentiel de données analytiques auquel pourront être comparées les données obtenues à partir des vernis des gravures.

Tableau 1 : Liste des substances de référence analysées

substance	collection	fournisseur
cire d'abeille	CRCDG n°128	Cirière Française
colophane	CRCDG	
copal (Congo)	CRCDG n°7	
dammar	CRCDG n°9	Art & Conservation
essence de térébenthine	CRCDG	Prolabo ?
gomme-laque blanche, en poudre	CRCDG	Prolabo
gomme-laque	CRCDG n°45	Sennelier
huile de lin vierge	CRCDG	Dalbe 446001
huile de lin clarifiée	CRCDG	Lefranc & Bourgeois
huile de lin cuite	CRCDG	Talens 026
huile de noix	CRCDG	
huile d'œillette	CRCDG	
mastic en larmes	CRCDG n°46	
sandaraque	CRCDG n°66	
térébenthine de Venise	musée de la musique	H.M.B.

4.1. Analyse par spectrométrie infrarouge ATR des substances de référence

La technique de la réflexion totale atténuée, ATR, dans l'infrarouge est une technique de caractérisation structurale globale non-destructive qui repose sur des interactions entre des molécules et un rayonnement infrarouge. Elle permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons inter-atomiques et fournit donc des informations sur la nature des fonctions chimiques organiques présentes dans le matériau analysé. Le résultat obtenu est un spectre infrarouge où sont visibles les bandes d'absorption du matériau, dans l'infrarouge. Aux valeurs de nombres d'onde en abscisse du spectre infrarouge correspondent des fonction chimiques spécifiques.

L'exploitation des résultats se fait souvent par comparaison du spectre obtenu avec des spectres de référence, en particulier dans le cas de matériaux hétérogènes et complexes, comme les substances naturelles, par exemple.

Une "banque de spectres de référence" a été constituée au CRCDG, spécialement pour cette étude, à partir des substances citées plus haut, et d'échantillons de papiers imprégnés transparents, préparés par Claude Laroque dans le cadre de sa thèse [2]. Les spectres des substances de référence sont présentés dans les Annexes (cf. § 7.).

Dans le cas de mélange de matériaux (par exemple un mélange colophane + huile de lin), un matériau présent en petite quantité (inférieure à 5-10%) risque de ne pas être détectable par cette technique.

4.2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) des substances de référence

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) permet de séparer les différents constituants du matériau à étudier puis de déterminer avec précision leurs structures moléculaires. Elle nécessite un micro-prélèvement qui est dérivatisé, c'est à dire transformé et donc détruit avant d'être analysé par CPG/SM. La préparation du micro-prélèvement de vernis correspond à une réaction de trans méthylestérification qui transforme, avec un réactif approprié, les fonctions acides carboxyliques en fonctions esters méthyliques correspondantes. La caractérisation par CPG/SM des composés constitutifs de l'échantillon est ainsi facilitée.

Le processus interprétatif est basé sur la comparaison des spectres obtenues avec ceux du référentiel établi, avec la banque de spectres de masse NIST 02 (incluse dans la suite logicielle) ou avec des spectres de masse publiés. En effet, cette technique fait l'objet de très nombreuses publications dans le domaine de l'étude des matériaux du patrimoine, pour l'analyse de substances naturelles complexes telles que les huiles siccatives et les résines pouvant entrer dans l'élaboration des vernis et des liants picturaux [3-6].

Les substances de références ont été analysées au CRCDG suivant un protocole expérimental élaboré pour l'analyse des résines naturelles, des huiles siccatives et des cires.

4.3. Micro-prélèvement de vernis de la gravure "La Sainte Famille"

Lors de la visite de Monsieur Jean-Philippe Echard au musée Niépce, le 23 septembre 2005, après accord de Monsieur François Cheval et Madame Kim Timby, un micro-prélèvement de vernis a été effectué sur la gravure vernie dite "La Sainte Famille" (1975.149.2.2), avec l'objectif de déterminer la nature du vernis par des analyses chimiques de ce micro-prélèvement.

Cette gravure (parmi les quatre conservées au Musée Niépce) a été choisie pour plusieurs raisons :

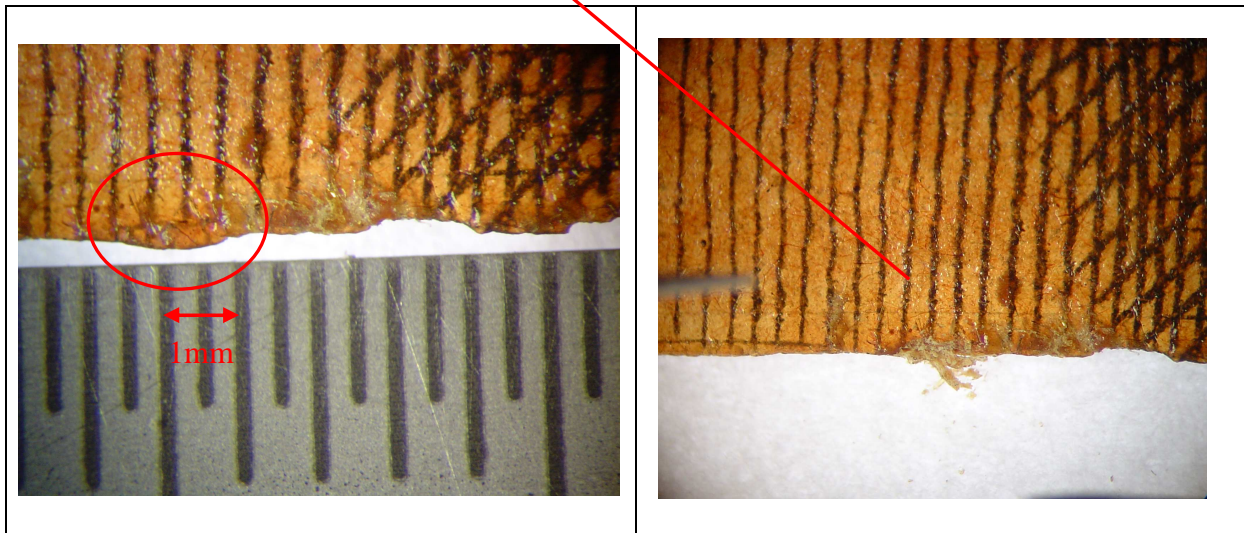
- elle n'est pas présentée dans l'exposition permanente du musée ;
- elle est en deux morceaux (une déchirure verticale la coupe en deux). Des fragments de vernis au niveau de la déchirure offrent plus de possibilités d'effectuer un prélèvement ne nuisant pas à la perception visuelle de l'œuvre ;
- le vernis qui la recouvre semble très épais, et présente des surépaisseurs, des "coulures" en bordure.

La gravure a été démontée de son support, et un micro-prélèvement effectué sur le plus petit des deux fragments, en bordure latérale, entre 3 et 4 centimètres du coin inférieur droit (cf. photos ci-dessous).

La quantité de matière prélevée a une masse de l'ordre de 0,1 milligramme, d'après les pesées effectuées au laboratoire.



La flèche rouge signale la localisation du micro-prélèvement

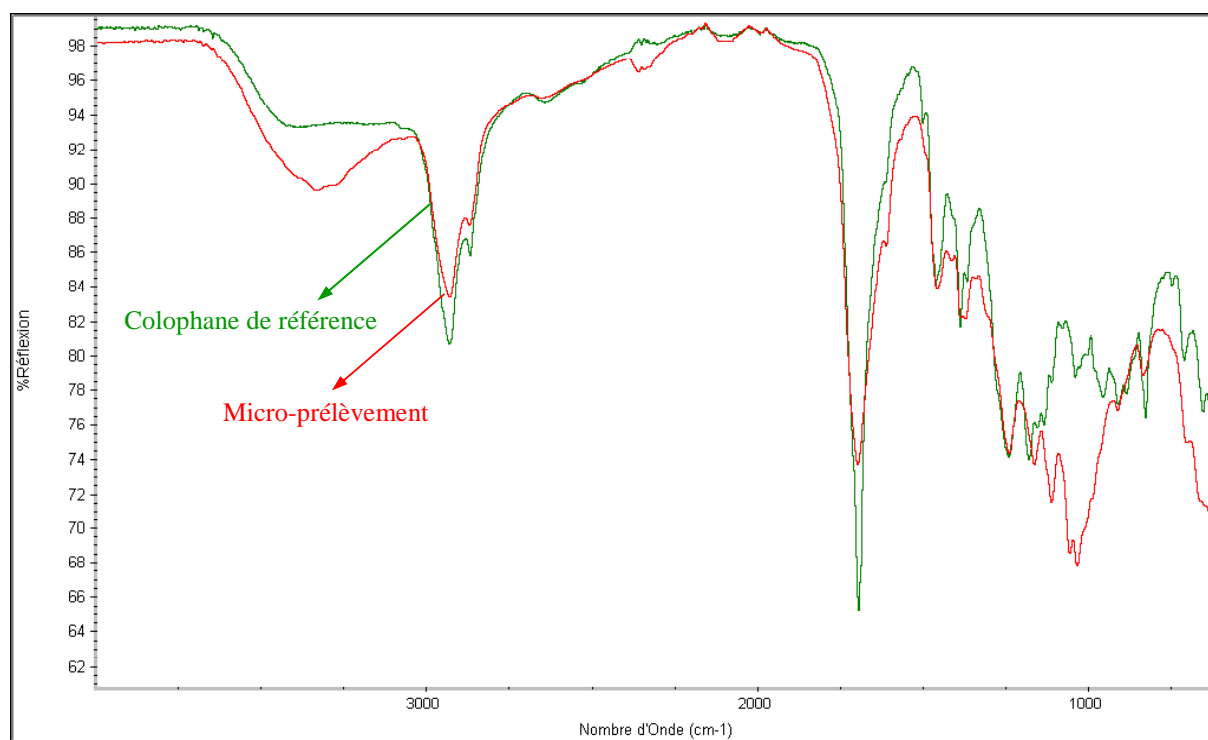


Zone avant prélèvement

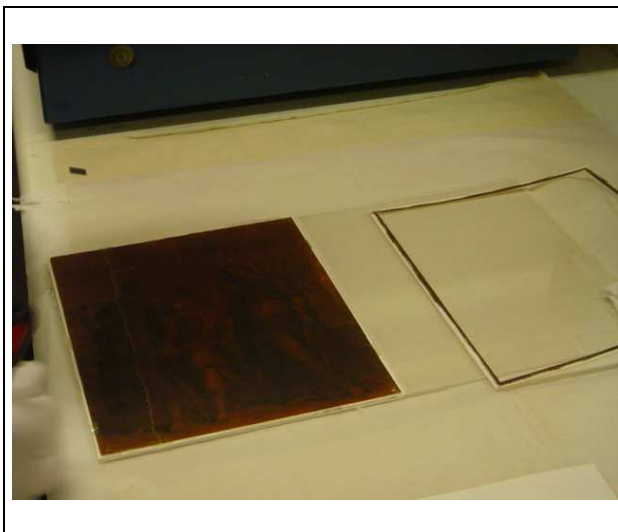
Zone pendant prélèvement

4.4. Analyses par spectrométrie infrarouge ATR du micro-prélèvement et *in situ* du vernis de la gravure "La Sainte Famille"

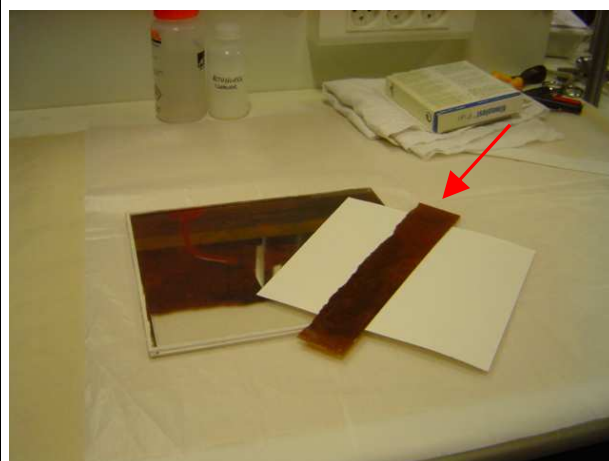
Dans un premier temps, le micro-prélèvement a été analysé par spectrométrie infrarouge ATR. Le spectre du micro-prélèvement obtenu (en rouge) est comparé à la banque de spectres de référence réalisée précédemment (cf. § 4.1.). Le meilleur accord est obtenu avec le spectre de la colophane (en vert), ainsi que l'illustre la figure 1 présentée ci-dessous.



Dans un second temps, une analyse par ATR a été réalisée *in situ*, c'est à dire directement sur la gravure afin de vérifier s'il était possible, sans effectuer de prélèvement, de recueillir des données analytiques identiques à celles obtenues à partir du micro-prélèvement. La gravure a été démontée puis remontée grâce à la collaboration de Monsieur Stéphane Garion, restaurateur de photographies à la BnF. Les photos proposées ci-dessous montrent la mise en œuvre expérimentale de l'analyse réalisée sur la bordure déchirée de la gravure.



Démontage de la gravure



Morceau choisi pour réaliser l'analyse par ATR



Analyse *in situ* par ATR

Ainsi que l'illustre la figure 2, le spectre de l'analyse réalisée *in situ* est identique à celui obtenu à partir du micro-prélèvement. Il apparaît donc possible de s'affranchir de tout prélèvement pour l'analyse ultérieure par spectrométrie infrarouge des trois autres gravures vernies.



Figure 2 : Spectre infrarouge de l'analyse réalisée *in situ* sur la gravure de "La Sainte Famille"

Le processus d'identification (cf. tableau 2) repose sur la comparaison des valeurs des bandes d'absorption des différents spectres selon une méthodologie précédemment établie [3]. Les spectres de notre banque de référence ainsi que ceux obtenus à partir du vernis correspondent à ceux précédemment publiés.

Tableau 2 : Données infrarouge

Fonctions organiques caractérisées / type de la vibration moléculaire	Vernis "La Sainte Famille"		Matériau de référence	
	Analyse du prélèvement (nombre d'onde en cm^{-1})	Analyse <i>in situ</i> (nombre d'onde en cm^{-1})	Colophane CRCDG (nombre d'onde en cm^{-1})	Colophane d'après [3] (nombre d'onde en cm^{-1})
Fonction carbonyle C=O / vibration d'élongation ν	1695	1694	1692	1690-1700
Fonctions C-H des groupements CH_3 , CH_2 , CH présents dans les chaînes hydrocarbonées / vibration d'élongation ν	2931 2871 2654	2927 2869 2630	2931 2869 2643	2936 2870 2646-2654
Fonctions C=C des groupements insaturés / vibration d'élongation ν	1695	-	-	1697
Fonctions diverses / vibrations diverses de déformations dans le plan δ et hors du plan γ	1609 1369 - 1237 - - 1109 980 823 705 -	1607 1368 - 1237 - - - 980 - 704 647	1612 1365 1275 1238 1151 1130 1107 980 824 707 649	1612 1365 1275 1239 1151 1130 1107 980 823 707 652

Un grand nombre de bandes de vibration présentes dans les spectres des colophanes de référence est reconnu dans le spectre du vernis obtenu à partir du micro-prélèvement ou *in situ*. L'attribution précise de ces bandes n'a pas été réalisée. Elles participent à la formation des 'empreintes' analytiques qui ont été caractérisées par comparaisons.

L'élargissement de la bande à 1695 cm^{-1} , ainsi que plusieurs bandes du domaine $800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, plus intenses dans le spectre du vernis de la gravure que dans ceux des colophanes de référence, peut être lié au vieillissement de la colophane [4]. Enfin, le massif centré à 3450 cm^{-1} ainsi que la bande intense observée vers 1100 cm^{-1} sur les spectres du vernis de la gravure sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation νOH et $\nu\text{C-O}$ des groupements hydroxyle présents dans la cellulose, matériau constitutif des fibres du papier de la gravure.

Il a donc été possible grâce à la technique de spectrométrie infrarouge ATR d'obtenir une première caractérisation du vernis de la gravure "La Sainte Famille" et d'orienter ainsi le protocole analytique à mener ultérieurement pour préciser la caractérisation des composés constitutifs du vernis. En effet, cette technique de caractérisation structurale globale ne permet *a priori* pas ou mal de mettre en évidence et d'identifier avec précision d'éventuels composés minoritaires présents dans l'échantillon. Pour cela, une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été réalisée.

4.5. Analyse par CPG/SM du micro-prélèvement du vernis de la gravure "La Sainte Famille"

Le micro-prélèvement effectué sur la gravure dite de "La Sainte Famille" a été analysé par CPG/SM, suivant un protocole expérimental dédié, décrit dans les Annexes.

Les données obtenues ont été comparées à celles obtenues pour les matériaux de référence et à des données bibliographiques [3-6, 8, 9]. La figure 3 présente les empreintes chromatographiques obtenues pour la colophane de référence (en vert) et pour le micro-prélèvement (en rouge).

Les cinq composés identifiés (numérotés 1, 2, 3, 4 et 6) sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Composés identifiés par CPG/SM sur le micro-prélèvement

Composés identifiés : indexation et nom	Masse moléculaire
1 : Longifolène ou un isomère du longifolène	204
2 : Dérivé pimarane ⁹	316
3 : Acide 6-déhydrodéhydroabiétique	312
4 : Acide déhydroabiétique	314
6 : Acide 7-oxodéhydroabiétique	328

Le composé 1 n'apparaît pas sur la portion du chromatogramme présentée et le composé 5 n'a pas été identifié.

⁹ D'un spectre de masse très proche de ceux des acides pimarique, isopimarique ou sandaracopimarique, la structure précise (et en particulier la position d'une double liaison) de ce composé n'a pu être déterminé de manière univoque.

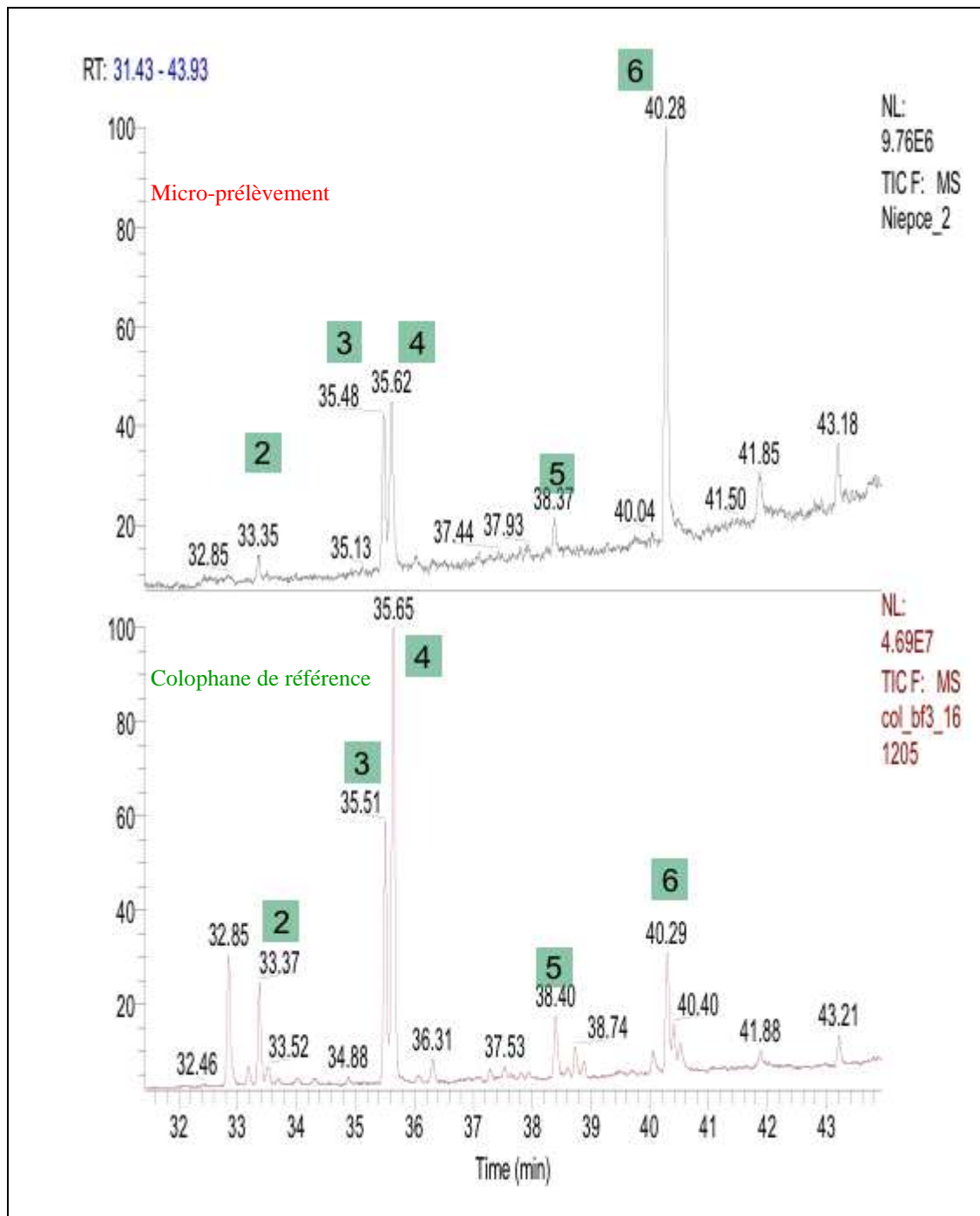


Figure 3 : chromatogrammes de la colophane de référence et du micro-prélèvement

Ces cinq composés sont considérés comme des marqueurs de résine issue d'arbres de la famille des conifères *Pinaceae* telles que la colophane ou la térébenthine de Venise. La colophane est le résidu solide obtenu après distillation de l'oléorésine (appelée aussi gomme), substance récoltée à partir des arbres résineux et en particulier les pins (le genre *Pinus*) par une opération que l'on appelle le gemmage. La térébenthine de Venise est obtenue par distillation de résines de mélèze et parfois aussi de certains pins. Les mélèzes sont des arbres

du genre *Larix* originaires des régions tempérées et font partie de la famille des Pinacées. Il en existe 14 espèces dont le *Larix decidua*, le mélèze d'Europe.

La colophane, matériau solide et cassant à température ambiante, ainsi que la térébenthine de Venise, matériau liquide, sont des substances diterpéniques.

Les résines terpéniques constituent un des groupes de substances naturelles les plus répandues dans le règne végétal. Bien que formant des mélanges très divers (résines, baumes, essences), elles sont formées à partir d'une même unité : l'isoprène (C₅H₈). Selon le nombre d'unités isoprènes contenues dans les molécules, les substances terpéniques sont classées en : monoterpènes (composés en C₁₀ formés par l'association de 2 unités isoprènes), sesquiterpènes (composés en C₁₅ formés par l'association de 3 unités isoprènes), diterpènes (composés en C₂₀ formés par l'association de 4 unités isoprènes) et triterpènes (composés en C₃₀ formés par l'association de 6 unités isoprènes). Les résines naturelles sont employées depuis très longtemps comme vernis, liants et adhésifs. La composition des matières résineuses est toujours très complexe. Certains paramètres tels que l'origine, le mode d'extraction et le vieillissement modifient également de manière significative leurs compositions.

La colophane est constituée pour 90% environ d'un mélange d'acides organiques appelés acides résiniques qui répondent à la formule brute C₂₀H₃₀O₂. Ils correspondent à des acides abiétiques (contenant des doubles liaisons conjuguées et donc très sensibles à l'oxydation) et à des acides pimariques (comportant des doubles liaisons non conjuguées et donc moins sensibles à l'oxydation). Les composés restants sont des isomères hydrogénés d'acides résiniques ainsi que des composés tels que des alcools sesqui- et diterpéniques. Plus précisément, la colophane fraîche contient environ : 60% d'acides : les acides abiétadiènes (acide abiétique, acide néoabiétique, lévopimarique et palustrique) et 20 à 25% d'acides : les acides pimaradiènes (acides dextropimariques et isodextropimariques). Au cours de son vieillissement naturel, l'acide abiétique, composé majoritaire des résines de pin, est réduit en acide déhydroabiétique qui est, à son tour, oxydé en acide 7-oxodéhydroabiétique. Ces deux acides qui sont dominants dans des résines âgées ont été identifiés comme les composés majoritaires (composés 4 et 6) du chromatogramme du vernis.

La térébenthine de Venise fraîche qui possède une composition chimique très proche de celle de la colophane peut toutefois être caractérisée grâce à la présence de composés mono- et de sesquiterpéniques marqueurs. Il a été montré que la difficulté à les distinguer par CPG/SM augmente avec l'âge et le vieillissement de ces matériaux [4]. En effet, au cours de son vieillissement naturel, les composés marqueurs de la térébenthine de Venise qui sont de faibles poids moléculaires et donc plus volatils tendent à disparaître. Ils sont absents dans de la térébenthine de Venise très ancienne. Ces deux résines possèdent alors des signatures analytiques très difficiles à distinguer. Il est donc extrêmement délicat de préciser si le vernis analysé est de la colophane ou de la térébenthine de Venise. Toutefois, si l'on considère que le vernis identifié n'est pas très ancien (il a été appliqué entre 1818 et 1828) et que les composés caractéristiques de la térébenthine de Venise n'ont pas été identifiés, il paraît possible de conclure que le vernis de la gravure "La Sainte Famille" correspond, de manière très préférentielle, à de la colophane.

Enfin, aucun composé pouvant provenir d'autres matériaux susceptibles d'avoir été utilisés n'a été détecté. En particulier, l'absence de pics caractéristiques d'acides gras permet d'affirmer qu'aucune huile n'est présente dans l'échantillon.

4.6. Conclusion sur l'analyse du vernis de la gravure "La Sainte Famille"

Deux techniques complémentaires d'analyses chimiques ont été appliquées à l'étude de la gravure dite "La Sainte Famille" (1975.149.2.2) : la spectrométrie infrarouge ATR, technique non-destructive, et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM), technique nécessitant la consommation d'un micro-prélèvement.

Grâce à l'application de ces deux techniques, le matériau constituant le vernis de la gravure dite "La Sainte Famille" a pu être identifié comme un vernis à l'alcool à base de résine de pin correspondant plus probablement à de la colophane. Toutefois, il convient de noter que le vernis ayant vieilli, les résultats analytiques ne permettent pas de lever de manière univoque l'incertitude entre ces deux matériaux.

La caractérisation du vernis réalisée par spectrométrie infrarouge ATR a été confirmée par l'analyse par CPG/SM qui n'a pas révélé la présence de composés supplémentaires. Il nous est donc apparu possible de caractériser, de manière totalement non destructive, le vernis des trois autres gravures rendues transparentes par Niépce et conservées au Musée Nicéphore Niépce : "Le Cardinal d'Amboise", "L'esclave" et "Le vieillard en buste".

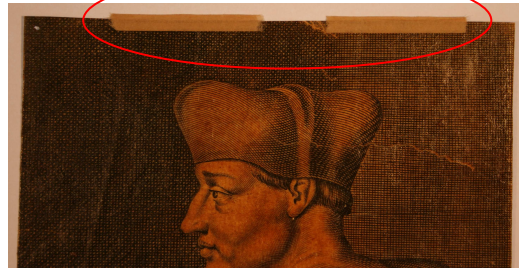
4.7. Analyses par spectrométrie infrarouge ATR *in situ* des vernis des gravures "Le Cardinal d'Amboise", "L'esclave" et "Le vieillard en buste".

Ces trois gravures ont été apportées, depuis le Musée Nicéphore Niépce jusqu'au CRCDG, par Monsieur Christian Passeri et Madame Anne-Céline Borey afin d'être analysées, de manière non destructive, par ATR. L'objectif était de vérifier si les vernis étaient également constitués de résine de pin. Les analyses ont été réalisées les 23 et 24 mars 2006. Les œuvres ont été démontées puis remontées grâce à la collaboration de Monsieur Stéphane Garion.

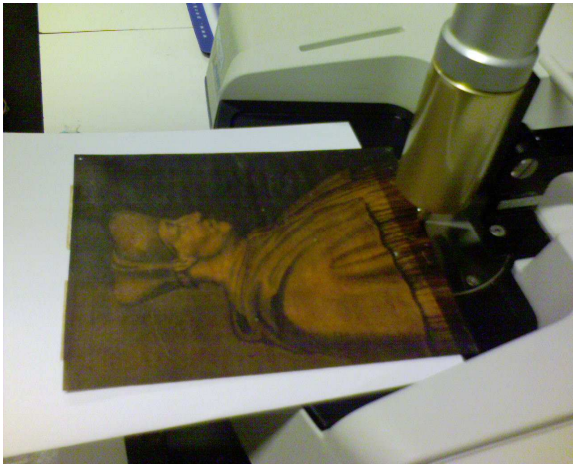
Les photos ci dessous présentent la gravure du "Cardinal d'Amboise" démontée ainsi que les analyse par ATR du vernis de la gravure "Le Cardinal d'Amboise" et du vernis de la gravure "L'esclave". Il a été remarqué que la gravure du "Cardinal d'Amboise" était fixée avec des onglets de papier kraft gommé (entourés d'un trait rouge sur la photo présentant le détail du montage). Ce système de montage n'est peut être pas le mieux adapté à ce type de document.



Gravure démontée



Détail du montage



Analyse *in situ* par ATR de la gravure
"Le Cardinal d'Amboise"



Analyse *in situ* par ATR de la gravure
"L'esclave"

Les spectres infrarouge obtenus pour les trois gravures vernies sont successivement présentés ci-dessous dans les figures 4 à 6.

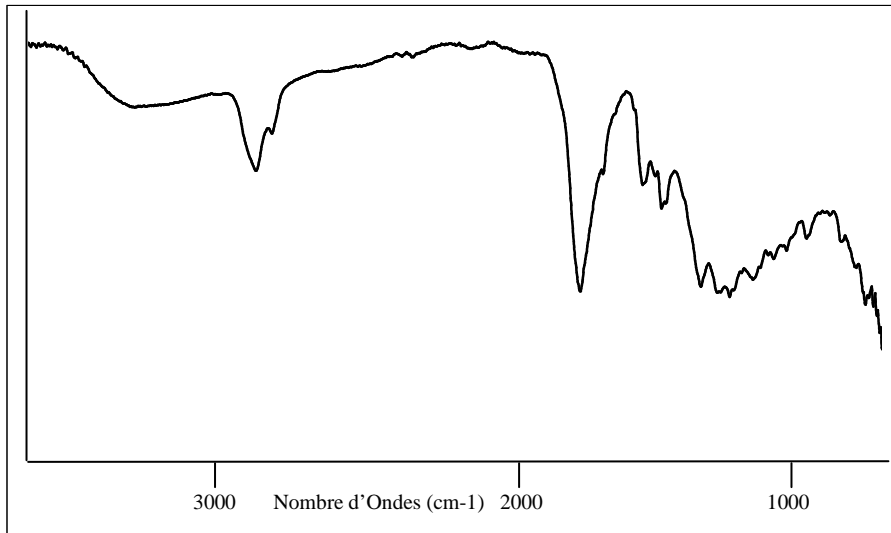


Figure 4 : Spectre de l'analyse réalisée *in situ* sur la gravure "Le cardinal d'Amboise"

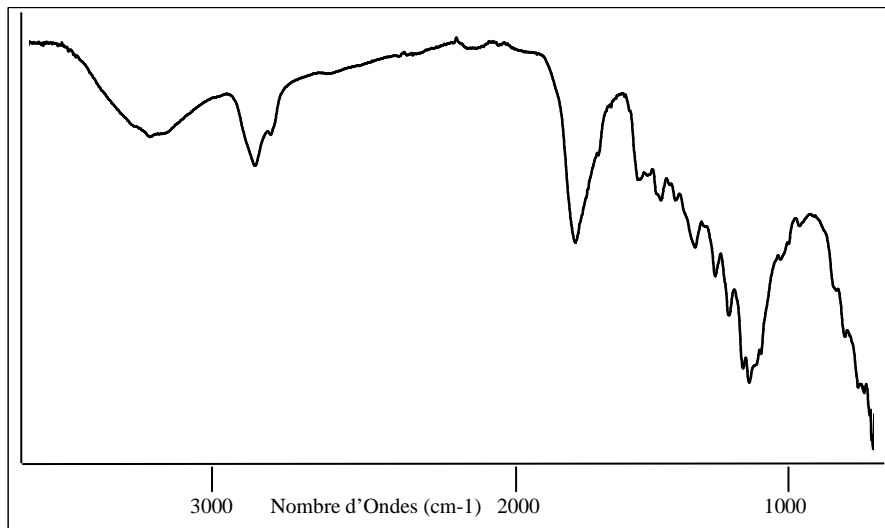


Figure 5 : Spectre de l'analyse réalisée *in situ* sur la gravure de "L'esclave"

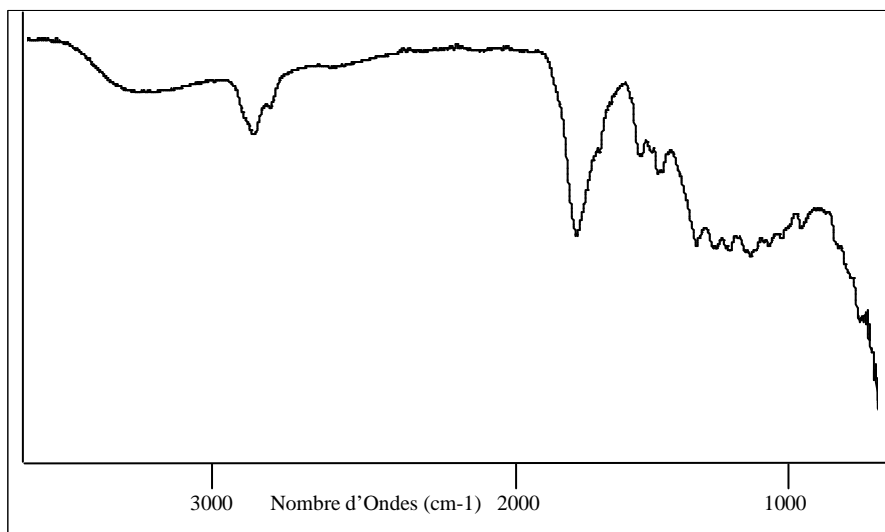


Figure 6 : Spectre de l'analyse réalisée *in situ* sur la gravure "Le vieillard en buste"

Il apparaît donc que ces trois empreintes sont identiques à celle précédemment obtenue pour la gravure de "La Sainte Famille". Les différences observées sont liées à la présence plus ou moins importante des bandes d'absorption de la cellulose. Il est donc possible de conclure que le vernis utilisé par Nicéphore Niépce correspond à de la résine de pin.

5. Conclusions

Pour connaître la technique et le matériau utilisés par Nicéphore Niépce pour rendre transparentes des gravures sur papier, des recherches bibliographiques et des analyses chimiques ont été menées.

Les recherches bibliographiques se sont appuyées d'une part sur les archives documentaires de Nicéphore Niépce, via les travaux de synthèse de Michel Frizot et l'ouvrage de Jean-Louis Marignier; d'autre part sur les documents ayant trait à l'histoire des techniques pour rendre transparents des documents graphiques.

- **Les travaux de recherche réalisés sont les premiers à identifier des matériaux des œuvres de Niépce.**
- **Le protocole d'analyse *in situ* a permis d'étudier, de manière non destructive, cet ensemble de gravures.**
- **Les vernis des quatre gravures étudiées, "La Sainte Famille", "Le Cardinal d'Amboise", "L'esclave" et "Le vieillard en buste" sont identiques. Ils ont pu être identifiés comme un vernis à l'alcool à base de résine d'arbres de la famille des conifères *Pinaceae* qui correspond très probablement à de la colophane.**
- **Il apparaît donc possible d'étudier les autres gravures de Niépce.**

La térébenthine de Venise et la colophane (encore plus) sont des matériaux communément utilisés en Europe comme ingrédients dans les vernis, au moins depuis le seizième siècle. Il est tout à fait possible que Nicéphore Niépce ait pu obtenir aisément l'un ou l'autre de ces deux matériaux. Il est certain qu'il possédait au moins de la colophane en 1833 (cf. Annexes § 7.).

Pour préparer un vernis avec l'un ou l'autre, de ces matériaux, deux techniques sont communes.

La première consiste à dissoudre la résine dans de l'alcool ou de l'essence de térébenthine ou de lavande. Ces solvants peuvent en effet solubiliser les deux résines. Le vernis est alors appliqué au pinceau. Le solvant, en s'évaporant, permet la formation d'un film durci de résine. La deuxième consiste à dissoudre à chaud la résine dans une huile siccatrice (de lin, de pavot, de noix). Après refroidissement, on applique le liquide au pinceau. Le séchage dans ce cas ne se fait pas par évaporation de solvant, l'huile n'étant pas volatile, mais par polymérisation radicalaire des acides gras insaturés de l'huile. Le temps de séchage est notoirement plus long. Cependant, aucune huile n'a été détectée dans l'échantillon. Cette deuxième hypothèse peut être écartée.

Niépce a donc probablement utilisé un vernis composé de colophane dissous dans l'alcool, dans l'essence de térébenthine ou de lavande. Des deux types de vernis décrits ci-dessus, c'est d'ailleurs le plus facile à mettre en œuvre. Cependant, l'utilisation de la colophane pour l'imprégnation de papiers présente des inconvénients majeurs dont sa grande sensibilité à la chaleur qui provoque son brunissement et son caractère acide qui entraîne une dégradation des fibres de cellulose. Il convient donc de conserver ces gravures dans des conditions adaptées à leurs fragilités.

6. Références bibliographiques

- [1] M. Frizot, *Nouvelle Histoire de la Photographie*, **2001**, p. 20.
- [2] C. Laroque, *Les papiers transparents dans les collections patrimoniales*. Thèse de l'Université Paris 1, **2003**.
- [3] M.R. Derrick, D. Stulik and J.M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. The Getty Conservation Institute, **2000**, pp. 100-108.
- [4] D. Scalarone, M. Lazzari and O. Chiantore. *Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials : colophony and Venice turpentine*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2002**, 64, pp. 345-361.
- [5] D. Scalarone, M. Lazzari and O. Chiantore. *Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials : Manila copal and sandarac*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2003**, 68-69, pp. 115-136.
- [6] K.J. van der Berg, I. Pastorova, L. Spetter and J.J. Boon. *State of oxidation of diterpenoid resins in varnish, wax lining material, 18th century resin oil paint, and a recent copper resin glaze*. ICOM Committee for Conservation, 11th Triennial meeting, Edinburgh, **1996**, Preprints Vol. II, pp. 930-937.
- [7] J.S. Mills and R. White. *The organic chemistry of Museum Objects*. Butterworth-Heinemann Ed., **2004**.
- [8] P. Richardin, F. Flieder, S. Bonnassies et C. Pepe. *Analyse par CG/SM des produits d'imprégnation de papiers calques anciens*. ICOM Committee for Conservation, 9th Triennial meeting, Dresden, **1990**, Preprints Vol. II, pp. 482-488.
- [9] M.P. Colombini, F. Modugno, S. Giannelli, R. Fuoco and M. Matteini. *GC-MS characterization of paint varnishes*. Microchemical Journal, **2000**, 67, pp. 385-396.

7. Annexes

A. Liste des substances employées par Nicéphore Niépce en 1833

Cette liste¹⁰ a été établie à l'intention de Daguerre en vue de coder leur correspondance traitant de leurs recherches communes projetées. Bien qu'elle ne représente pas exhaustivement les ingrédients que possède Nicéphore Niépce, elle permet de savoir qu'il possédait au moins les ingrédients cités. La colophane figure dans la liste (item 84). La térébenthine de Venise n'y figure pas.

¹⁰ Fournie par Michel Frizot. Non publiée.

1828 – 18 1833

Notes des substances employées

N° 1 . Huile essentielle [sic] de Lavande	30. Nature
	31. Pierre lithographique
2 .Huile de pétrole blanche	32. Marbre noir
3 .Alcool	33. Cuivre
4 .Eau	34. Planche d'acier
5 .Bitume de Judée	-----
6 .Sandaracque [sic]	35. Fluide électrique
7 .Mastic en larmes	36. Calorique
8 .Laque platte	37 .Orage
9 .Cire vierge	38 .Air
10.Copal	39 .Humidité
11.Noir d'ivoire	40. Clair
12.Noir de fumée	41. Sec
13.Chambre noire	42. Temps
14.Jour	43. Pile de Volta
15.Action solaire sur les corps	-----
16.Verre blanc	44. Huile animale de Dippel
17.Verre noir	45. Vernis
18.Argent poli	46. Lumière
19.Argent maté	47. Volatilité
20.Iode	48. Essence de térébenthine
-----	49. Flacon à l'éménil [sic]
21.Dissolvant	50. Acide
22.Lavage	51. Rectification
23.Asphalte blanc	52. Blanc
24.Feu	53. Distillation
25.Plaque de fer au feu	54. Sucre
26.Chaleur	55. Evaporation
27.Température	56. Soleil
28.Froid	57. Molécules.
29.Gravure	83. Tampon de peau
58.Camphre	84. Colophane
59.Acide subérique	85.Hydrogène
60.Naphte	86.Oxygène
61.Naphtaline	87.Machine pneumatique
62.Noir	88 Carbone
63.Gaz acide muriatique oxygéné	89 Oxide d'argent
64.Sublimation	90 Gaz
65.Gaz acide muriatique	91 Absorption
66.Ether sulfurique	92 Vide
67.R. élémi	93 Fumigation
68.R. animé	94 Désoxidant
69.Poix	95 Oxidation
70.Résine	96 Planche d'étain
71.Poix de Bourgogne	97 Oxides métalliques
72.Goudron	98 Alun

73.Acide sulfurique
74.Acide nitrique
75.Phosphore
76.Electrification de la planche
par la résine en poudre

77.Bain de sable
78.Thérébentine de Venise
79.Broyer la résine sur la glace
80.Carboniser
81.Décarboniser
82.Tampon de coton

99 Sel commun
100 Réséda
101 Sulphure

Le 18 janvier 1833
J'ai terminé l'évaporation du N° 1^r
J'en avais 3 livres et 6 onces à faire
évaporer ou 54 onces.

J'ai eu en tout une once de
résidu ou $\frac{1}{54}$ du liquide
employé. ||

B. Protocoles expérimentaux

B.1. Protocole d'analyse par spectrométrie infrarouge ATR

L'analyse en spectrométrie infrarouge ATR a été effectuée sur un spectromètre IRTF AVATAR, type 360 FT-IR ESP doté d'un accessoire ATR diamant Smart Endurance (Thermo Fisher Scientific.) via le logiciel EZ OMNIC 5.2 (Nicolet Instrument Corp.). 128 scans ont été collectés entre 4000 et 600 cm^{-1} , à une résolution de 4 cm^{-1} .

B.2. Protocole d'analyse par CPG/MS

Le matériau à analyser est pesé (entre 0,5 et 0,9mg pour les matériaux de référence, de l'ordre de 0,1mg pour le micro-prélèvement).

Le matériau est placé un flacon Reacti-Vial (Supelco Inc.). On y ajoute 200 μL d'un réactif de méthylation, (BF_3 /méthanol 14 % w/v, Alltech USA). Le flacon est alors chauffé à 70°C pendant 17 heures.

40 μL d'eau (Millipore, 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}@25^\circ\text{C}$) sont ajoutés. Un précipité blanc se forme.

On extrait ensuite avec 1 mL d'un mélange hexane-éther (4:1). L'extrait est ensuite évaporé à sec sous flux d'azote, et le résidu repris dans l'hexane (20 μL pour les matériaux de référence, 5 μL pour le micro-prélèvement). 1 μL est injecté dans le système CPG/SM.

Le système CPG/SM utilisé est composé d'un chromatographe TRACE GC Ultra couplé à un spectromètre de masse TRACE DSQ à analyseur quadripolaire (Thermo Electron Corporation). Les conditions analytiques retenues sont les suivantes :

Caractéristiques de la colonne : Varian Chrompack de type CP-Sil 8 CB (95% diméthylpolysiloxane – 5% phenyl), longueur : 60 m, diamètre interne : 0,25 mm, épaisseur de la phase stationnaire : 0,25 μm .

Type de l'injecteur : split/splitless utilisé en mode split 20:1. Gaz vecteur : flux constant d'hélium à 1 ml/min.

Température de l'injecteur : 300°C.

Programmation de la température : 40°C à 180°C, 10°C/min, puis 180°C à 325°C à 4°C/min, isotherme à 325°C pendant 8 minutes.

Température de la ligne de transfert : 330°C.

Température de la source 200°C.

Potentiel d'ionisation : 70 eV.

La gamme de masses enregistrées s'étend de 50 à 650 uma. Temps de scan : 0,5 seconde.

Le système est piloté par la suite logicielle Xcalibur (Thermo Electron Corporation).

L'exploitation des résultats a été effectuée avec le logiciel Qual Browser 1.4 (Thermo Electron Corporation), et les spectres de masses comparés à la bibliothèque de spectres NIST.

C. Données analytiques

C.1. Spectrométrie infrarouge ATR

ATR - liste des substances de référence analysées

substance	collection	fournisseur	fichier ATR
cire d'abeille	CRCDG n°128	Cirière Française	cireabeille_01
colophane	CRCDG		colophane_01
copal (Congo)	CRCDG n°7		copalcongo_01
dammar	CRCDG n°9	Art & Conservation	dammar_01
essence de térébenthine	CRCDG	Prolabo ?	essenceterebenthine_01
gomme-laque blanche, en poudre	CRCDG	Prolabo	GLblanche_01
gomme-laque	CRCDG n°45	Sennelier	GLsennelier_03
huile de lin vierge	CRCDG	Dalbe 446001	huilelinvierge_01
huile de lin clarifiée	CRCDG	Lefranc & Bourgeois	huilelinclarifiee_01
huile de lin cuite	CRCDG	Talens 026	huilelincuite_01
huile de noix	CRCDG		huilenoix_01
huile d'oeillette	CRCDG		huileoeillette_01
mastic en larmes	CRCDG n°46		mastic_01
sandaraque	CRCDG n°66		sandaraque_02
térébenthine de Venise	musée de la musique	H.M.B.	terebenthinevenise_01
2/3 colophane + 1/3 huile de lin	CRCDG Cl. Laroque (2000)		colophane huilelin_02

ATR - liste des papiers imprégnés de référence analysés

substance d'imprégnation	papier	référence Cl. Laroque	fichier ATR
cire à chaud	Acad 63 ?	MB3_1	ciré MB3_1
cire dans essence de térébenthine	Acad 63 ?	MB3_2	ciré MB3_2
paraffine	Acad 63 ?	MB3_3	ciré MB3_3
papier témoin	Acad 63 ?	MB3_4	ciré MB3_4
papier témoin	Whatman	n/a	Agnès\ref. Diverses\whatman
colophane	Whatman	H19, vieilli 6 semaines	colophane WhatmanH19_01
dammar	Whatman	H16	dammar WhatmanH16_01
dammar	Whatman	H17, vieilli 6 semaines	dammar WhatmanH17_01
dammar	Vergé (lin)	bas de la feuille, saturée	dammar Vergé_01
huile de lin vierge	Vergé (lin)		huilelinvierge Vergé_01
huile de lin clarifiée	Whatman	H3	huilelinclarifieeWhatman_01

huile de lin cuite	Whatman	H2, vieilli 5 semaines, zone translucide	huileincuite WhatmanH2_01
huile de lin cuite	Whatman	H2, vieilli 5 semaines, zone blanchâtre	huileincuite WhatmanH2_02
mastic en larmes	Whatman	H15, vieilli 5 semaines	mastic WhatmanH15_01
2/3 colophane + 1/3 huile de lin	Vergé	papier témoin	coloph lin vergé temoin_02
2/3 colophane + 1/3 huile de lin	Vergé	vieilli 8 semaines à 80°C	coloph lin vergé 8semaines_01

C.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Les spectres de masse obtenus sont présentés dans les pages suivantes numérotées de 1 à 16.