

Mise en évidence d'un ancien procédé pour raviver les encres pâlies sur un manuscrit carolingien

Buisson Nathalie

▶ **To cite this version:**

Buisson Nathalie. Mise en évidence d'un ancien procédé pour raviver les encres pâlies sur un manuscrit carolingien. Actualités de la conservation (En ligne), 2011, 30, pp.1-6. hal-00789142

HAL Id: hal-00789142
https://bnf.hal.science/hal-00789142

Submitted on 15 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Mise en évidence d'un ancien procédé pour raviver les encres pâlies sur un manuscrit carolingien / Nathalie Buisson, BnF, département de la Conservation, laboratoire et Magali Dufour, service Restauration

Contexte
Un manuscrit conservé à la bibliothèque municipale de Valenciennes en cours de restauration au département de la conservation de la Bnf (service Restauration, site Richelieu) présente sur son dernier feuillet des taches bleues aux emplacements des écritures. Lors de l'élaboration du projet de restauration par le conservateur de la bibliothèque, la question d'un retrait ou d'une atténuation des taches est posée aux restaurateurs. Le laboratoire du département est alors sollicité pour identifier leur nature chimique afin de savoir si cette opération est envisageable. Le fait que les taches bleues soient situées uniquement au niveau des écrits a permis de poser l'hypothèse de départ suivante : ces taches pourraient constituer le témoignage d'un ancien procédé pour revivifier des encres manuscrites.

1. Description de l'ouvrage
1.1 Projet de restauration
2. Descriptions des différents types de procédés
2.1. Traitements à la noix de galle
2.2. Traitements au sulfure d'ammonium
2.3. Traitements au ferrocyanure de potassium
3. Analyse du manuscrit carolingien 392
3.1. Analyse des taches bleues au microscope électronique à balayage (MEB)
3.2. Description des échantillons et résultats d'analyse
3.3. Interprétation des analyses MEB
Conclusions

1. Description de l'ouvrage

La bibliothèque municipale de Valenciennes conserve le manuscrit carolingien 392, intitulé *Epitome Prisciani*, écrit par Alcuin et donc daté du IX^{e} siècle, il provient de l'abbaye de Saint-Amand. Il est entré en 1792 à la bibliothèque de Valenciennes, suite aux confiscations révolutionnaires.
Cette reliure carolingienne (232x180x56 mm) est composée de soixante-douze feuillets en parchemin et couverte en peau mégissée sur des ais de réemploi. L'état de conservation de cet ouvrage est moyen : les plats sont détachés, la tranchefile de queue est lacunaire et certains feuillets de parchemin sont gondolés. En revanche, peu de déchirures et de lacunes sont constatées sur les feuillets. La reliure a fait l'objet de plusieurs restaurations au cours des XIX^{e} et XX^{e} siècles. La couture sur nerfs n'est plus d'origine. Le dos en peau mégissée a disparu et une couvrure en basane l'a remplacé. Enfin, des gardes en papier moderne ont été posées. Il est décidé de dérestaurer les éléments de l'ancienne restauration.

1.1. Projet de restauration

La dérestauration consiste à ôter la basane ainsi que les gardes en papier moderne. Le dos est conservé dans une pochette intégrée à la boîte de conservation du volume. Enfin, un dépoussiérage soigneux des feuillets ainsi qu'une remise à plat est effectuée permettant la restauration de quelques lacunes et déchirures constatées. Le corps d'ouvrage est rattaché aux plats et la tranchefile de queue refaite à l'identique de l'existante. Par la suite, une demi couvrure en peau mégissée est posée et mise au ton. Des charnières de parchemin sont cousues et collées aux contreplats pour renforcer l'ouverture du volume.

Mise en évidence d'un ancien procédé pour raviver les encres pâlies sur un manuscrit carolingien / Nathalie Buisson et Magali Dufour, Bnf. Dans : *actualités de la Conservation*, n °30, 2011, 6 p.

2. Descriptions des différents types de procédés

Dès le XVI[e] siècle, on s'est ingénié à trouver des méthodes pour régénérer les encres pâlies des textes anciens. Deux approches différentes offrent la possibilité de rendre de nouveau visibles les écrits effacés ou pâlis. D'une part, les **procédés optiques** qui ne nécessitent pas d'intervention sur le manuscrit tout en permettant de lire le texte. Ils peuvent être de nature fugitive, le temps d'une exposition aux rayonnements ultraviolets et infrarouges, ou permanente par le biais de la photographie du texte exposé à l'un ou l'autre de ces deux types de rayonnements. D'autre part, les **procédés chimiques** qui consistent à traiter le document par divers produits en solutions afin de redonner à l'écriture une certaine coloration, la plus proche possible de celle d'origine. Ces interventions sont destinées à être durables. Pour l'étude de ce manuscrit, nous avons décidé de privilégier les traitements par procédé chimique.

De nombreuses recettes sont décrites dans la littérature. En voici un petit aperçu :

2.1. Traitements à la noix de galle

Dès les XVI-XVII[e] siècles, des recettes sont proposées pour régénérer les textes pâlis, à base d'utilisation d'extraits de noix de galle :

- noix de galle utilisées seules (Flieder, Waters) ;
- sel de fer, utilisé seul ou combiné à un traitement à la noix de galle (Flieder) ;
- solution à base de deux acides gallique et tannique d'alun (Flieder) ;
- parfois, des acides sont ajoutés : de l'acide acétique, distillat de noix de galle et de vinaigre de vin (Waters), ou vapeur d'acide acétique puis traitement à l'acide gallique (Flieder) ; ou encore de l'acide oxalique qui rend solubles les sels de fer fixés sur le document et facilite l'action réductrice et la combinaison avec l'acide gallique (Flieder) ;
- un mélange d'eau, d'oignons hachés et de noix de galle concassées mis à bouillir (Flieder).

Ces recettes sont utilisées soit en immergeant le document, soit en appliquant la solution à l'aide d'une brosse douce ou d'un buvard, soit par tamponnage, soit encore « à la retouche ». Ces traitements à base de noix de galle entraînent souvent un brunissement du support (O'Neil).

2.2. Traitements au sulfure d'ammonium

Trois recettes semblent avoir été utilisées :

- le sulfure d'ammonium utilisé seul (O'Neil, Waters) ;
- le traitement au sulfure d'ammonium peut être précédé par deux autres traitements : le premier, à l'aide d'acide chlorhydrique, le second, à l'ammoniaque (Flieder) ;
- dans certains cas, le document peut être neutralisé après utilisation du sulfure d'ammonium avec de l'eau de chaux (Flieder).

Dans ces méthodes, le sulfure d'ammonium est surtout utilisé sous forme gazeuse, mais il l'est aussi sous forme liquide et peut alors être appliqué au pinceau. Les inconvénients de ces traitements au sulfure d'ammonium sont divers. Dans certains cas, un film blanc se forme à la surface du document traité. Un brunissement du support est également souvent constaté (O'Neil). Enfin, certains auteurs ont rapporté que la régénération des encres avec cette méthode n'est pas durable (Guareschi). Dans ce cas, elle peut tout de même offrir la possibilité d'obtenir un document photographique.

2.3. Traitements au ferrocyanure de potassium

Quatre méthodes semblent avoir été employées (Flieder, Komarek, O'Neil, Waters) :

- application d'une solution de ferrocyanure de potassium précédée, combinée ou suivie d'un traitement à l'acide chlorhydrique ;
- certaines méthodes requièrent en fin de traitement une neutralisation à la soude ;
- d'autres utilisent des vapeurs d'acide sulfocyanique ;
- utilisation du sulfocyanate de potassium et de vapeurs d'acide chlorhydrique.

Les caractères traités se colorent en bleu de Prusse. Les sels laissés dans le parchemin peuvent entraîner des altérations à long terme, soit en l'affaiblissant, soit en le teintant en bleu. Ce traitement est peu résistant à la lumière (O'Neil). Des trois types de traitements décrits ci-dessus, le seul à donner une coloration bleue au parchemin est le procédé utilisant le ferrocyanure de potassium. Nous sommes donc partis de cette piste pour réaliser les analyses du produit bleu retrouvé sur les dernières pages du manuscrit carolingien 392.

3. Analyse du manuscrit carolingien 392

Les taches bleues sont présentes sur les deux côtés du dernier feuillet. Au verso de ce feuillet (FIG. 1b), les taches sont surtout observables dans la partie supérieure ainsi que sur quelques mots d'une phrase du dernier paragraphe. Ces taches ont migré avec le temps au recto du feuillet (FIG. 1a). Quelques mots en partie basse du recto présentent également des zones bleues comme le montre la photo de détail de la figure 2.



figure 1. *feuillet présentant des taches bleues sur les deux faces.*
a) recto b) verso



figure 2. *détail du recto montrant des groupes de mots du dernier paragraphe tachés de bleu.*

Mise en évidence d'un ancien procédé pour raviver les encres pâlies sur un manuscrit carolingien / Nathalie Buisson et Magali Dufour, Bnf. Dans : *actualités de la Conservation*, n °30, 2011, 6 p.

L’observation des taches colorées à la loupe binoculaire (FIG. 3) montre que le produit bleu a bien imprégné les fibres de parchemin.

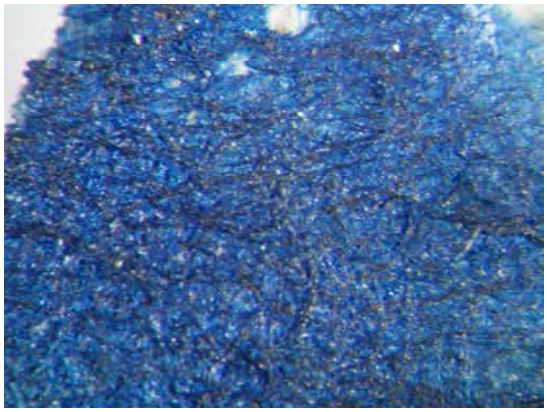


figure 3. *détail d'une écriture.*

3.1. Analyse des taches bleues au microscope électronique à balayage (MEB)

Les prélèvements ont été déposés sur un plot porte-objet et analysés au microscope électronique à balayage couplé à une sonde de microanalyse X. Cette technique permet l’observation à fort grandissement (MEB) et l’identification des éléments chimiques (sonde de microanalyse X) présents dans l’échantillon. Par contre, nous n’obtenons aucune information sur la partie organique des matériaux.

Afin d’identifier la nature du constituant bleu, deux prélèvements ont été réalisés sur le manuscrit. Dans un souci d’endommager le moins possible le document, ces échantillons ont été prélevés avec l’accord du conservateur en bordure de lacunes déjà existantes. Un premier (V1) au verso du feuillet dans une lacune pour l’analyse de la couleur bleue et un second, sans couleur bleue (V2) au verso également dans la partie supérieure non encrée pour l'analyse du feuillet.

3.2. Description des échantillons et résultats d’analyse

Les éléments en gras sont majoritaires.

Echantillon	Localisation	Description	Résultats d’analyses MEB
V1	verso extrémité droite 2ème ligne	fragment bleu	**K, Fe, Ca**, Cl, S, P, Al, Si
V2	verso partie haute non encrée	fragment de parchemin sans tache bleue	**Ca**, Si, S, Cl, K, P

3.3. Interprétation des analyses MEB

Les éléments majoritaires décelés dans la tache bleue (FIG. 4) sont le potassium, le fer, le calcium et le chlore. Les éléments minoritaires détectés apparaissant en ordre croissant sont l'aluminium, la silice, le phosphore, le soufre et le chlore. Le potassium et le fer sont des éléments caractéristiques du bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique de potassium). Les autres éléments détectés proviennent du manuscrit ou de sa préparation.

Pour s'assurer que les éléments majoritaires apparaissant dans la tache bleue ne se trouvaient pas dans des zones du manuscrit qui n'avaient pas été touchées par le produit bleu, une analyse MEB du parchemin a été réalisée. Le fer n'apparaît pas dans le spectre (FIG. 5) et le potassium est présent en toute petite quantité. Les éléments figurant dans ce spectre sont des éléments provenant du manuscrit ou de sa préparation.

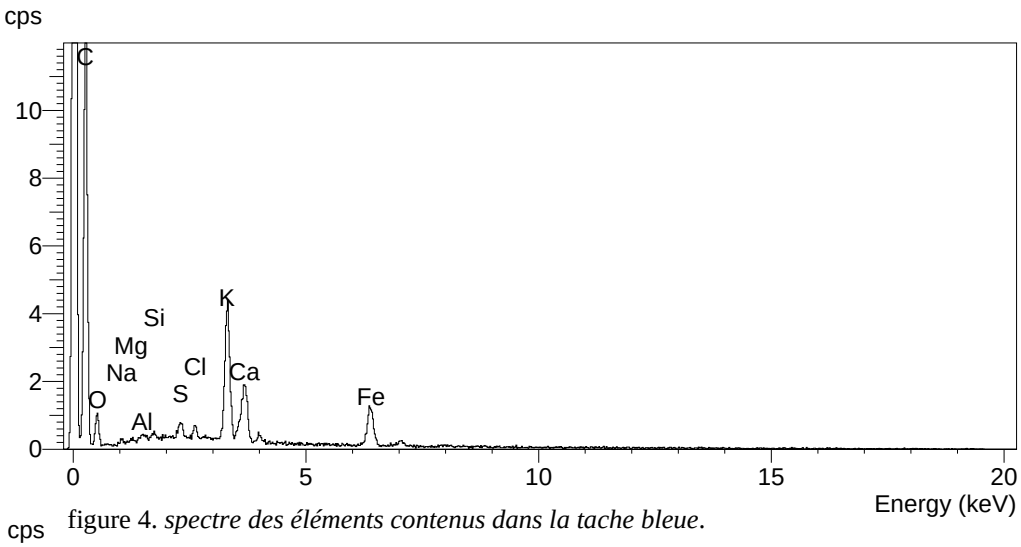


figure 4. *spectre des éléments contenus dans la tache bleue*.

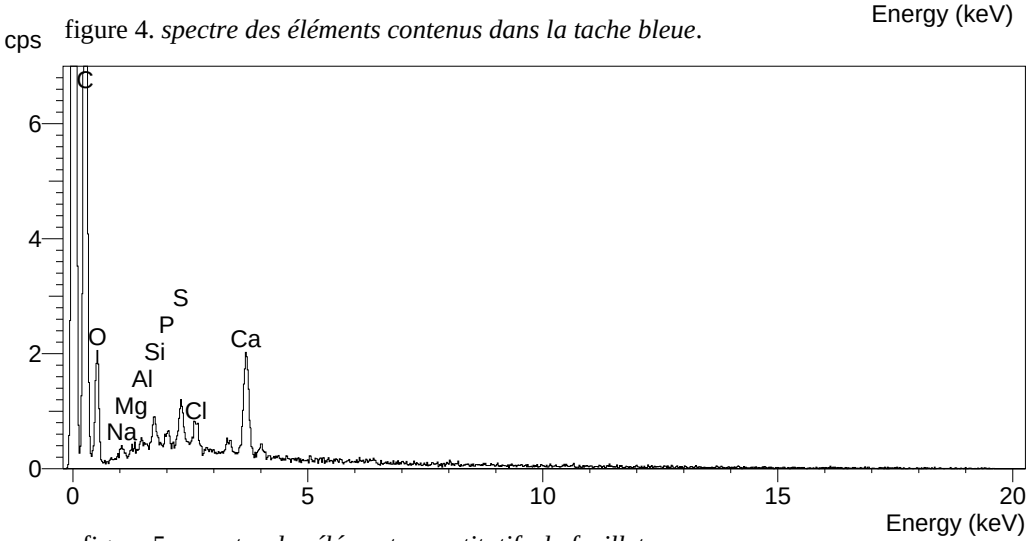


figure 5 : *spectre des éléments constitutifs du feuillet.*

Mise en évidence d'un ancien procédé pour raviver les encres pâlies sur un manuscrit carolingien / Nathalie Buisson et Magali Dufour, Bnf. Dans : *actualités de la Conservation*, n °30, 2011, 6 p.

Conclusions

Il a été possible de répertorier par famille chimique les procédés utilisés pour raviver les encres pâlies. Parmi ces différents procédés, des recettes utilisant du ferrocyanure de potassium ont été mises en évidence. Ces recettes conduisent à la coloration des lettres en bleu de Prusse. Les sels laissés dans le parchemin peuvent, à long terme, le teindre en bleu. Les résultats des analyses réalisées au MEB ont montré que le produit bleu est vraisemblablement constitué de bleu de Prusse. A la lumière des résultats obtenus et des observations effectuées sur cet ouvrage, nous pouvons conclure que l'utilisation d'un procédé au ferrocyanure de potassium pour raviver les encres pâlies au ferrocyanure de potassium est probablement à l'origine des taches bleues visibles sur le manuscrit 392.
Le bleu de Prusse est un pigment découvert au début du XVIII^{e} siècle et est aujourd'hui encore utilisé en peinture. Ce pigment est chimiquement très stable. Le retrait de ce produit du feuillet du manuscrit n'est pas recommandé, non seulement en raison de son imprégnation profonde dans le parchemin, mais également parce qu'il constitue un témoignage de tentative de régénération des encres qui fait partie de l'histoire de ce manuscrit. A l'issue de cette recherche, il a donc été décidé de ne pas intervenir sur les taches bleues du dernier feuillet. La restauratrice a renforcé les déchirures par de fines bandes de parchemin. Des serpentes en papier japon isolent ce feuillet du reste du corps d'ouvrage.

Nous tenons à remercier Mme Marie-Pierre Dion, directrice de la bibliothèque municipale de Valenciennes, de nous avoir permis de réaliser cette étude, qui a donné lieu à une collaboration fructueuse entre les ateliers de restauration et le laboratoire du département de la Conservation.

Bibliographie

1 : Belaya, I. K. Softening and restauration of parchment in manuscript and bookbindings. *Restaurator*, 1969, vol. 1, n°1, p. 20-48.
2 : Carvalho's, D. N. *Forty Centuries of ink*. New York : The Bank Law Publishing Co., 1904.
3 : Flieder, F. et al. La détérioration des encres métallo-galliques et leur régénération chimique. *Les documents graphiques et photographiques, 1980-1981*, Centre régional de publication de Paris, p. 41-70.
4 : Guareschi, R. *Gli Inchiostri da scrivere*. Milano : Hoepli, 1915.
Komarek, K. *Restauration of faded ink handwriting*. Prague : Casopsis Narodnilho Mosea, 1959, p.152-154.
5 : Lowy, A. et al., *Method of restoring inked documents*. Pittsburgh : United States Patent Office, 2 182 672, Patented Dec. 5, 1939.
6 : Lloyd, H. *Restoration of faded ink writings.* Pittsburgh : United States Patent Office, 2 833 612, Patented May 6, 1958.
7 : O'Neil, E. The restoration of obliterated ink writing. *Journal of criminal Law and Criminology*, 1931, p. 574-577.
8 : Waters, CE. *Inks, U.S. Government Printing Office*. Washington : United States National Bureau of Standards, circulars C426, 1940.

Photographies : figures 1-3, ©photos BnF (Stéphane Méziache)