HAL
open science

Restauration de manuscrits comportant des encres ferrogalliques : les risques liés à l'apprt d'eau.

Véronique Rouchon, Eleonora Pellizzi, Blandine Durocher, Marine Letouzey, Julie Stordiau-Pallot

To cite this version:

Véronique Rouchon, Eleonora Pellizzi, Blandine Durocher, Marine Letouzey, Julie Stordiau-Pallot. Restauration de manuscrits comportant des encres ferrogalliques : les risques liés à l'apprt d'eau.. Support Tracé, 2009, 9, pp.90-100. hal-01435074

HAL Id: hal-01435074

https://hal.science/hal-01435074v1

Submitted on 13 Jan 2017

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.

Restauration de manuscrits comportant des encres ferrogalliques : les risques liés à l'apport d'eau

Véronique Rouchon*, Eleonora Pellizzi*, Blandine Durocher**, Marine Letouzey**, Julie Stordiau-Pallot**

Introduction

L'eau est un solvant largement employé en restauration de documents graphiques, que ce soit pour la préparation des colles, la mise à plat, le nettoyage de taches indésirables, voire encore le lavage par franche immersion ou la désacidification [Reissland B., 1999]. Ses effets bénéfiques, bien connus des restaurateurs, sont souvent mis en avant. L'eau présente en effet une certaine capacité à rendre souplesse et tenue au papier par la réactivation des ponts hydrogènes entre fibres. C'est également un solvant puissant qui permet d'éliminer, entre autres, produits de dégradation et acides au cœur du papier. Cependant, son utilisation, aussi positive soit-elle pour la conservation du support papier, peut s'avérer extrêmement préjudiciable au document lorsque les tracés sont solubles. Les restaurateurs, bien conscients de ce risque, effectuent généralement des tests de solubilité avant intervention. Ces tests consistent à observer, de manière localisée, les phénomènes de décharge éventuelle du tracé sur un coton ou un papier absorbant. L'intensité de la décharge renseigne alors sur l'apport d'eau qui pourrait être toléré par le document.

* Centre de recherche sur la conservation des collections, 36 rue Saint-Hilaire, Paris
** Laboratoire scientifique et technique, Bibliothèque nationale de France, Bussy Saint-Georges

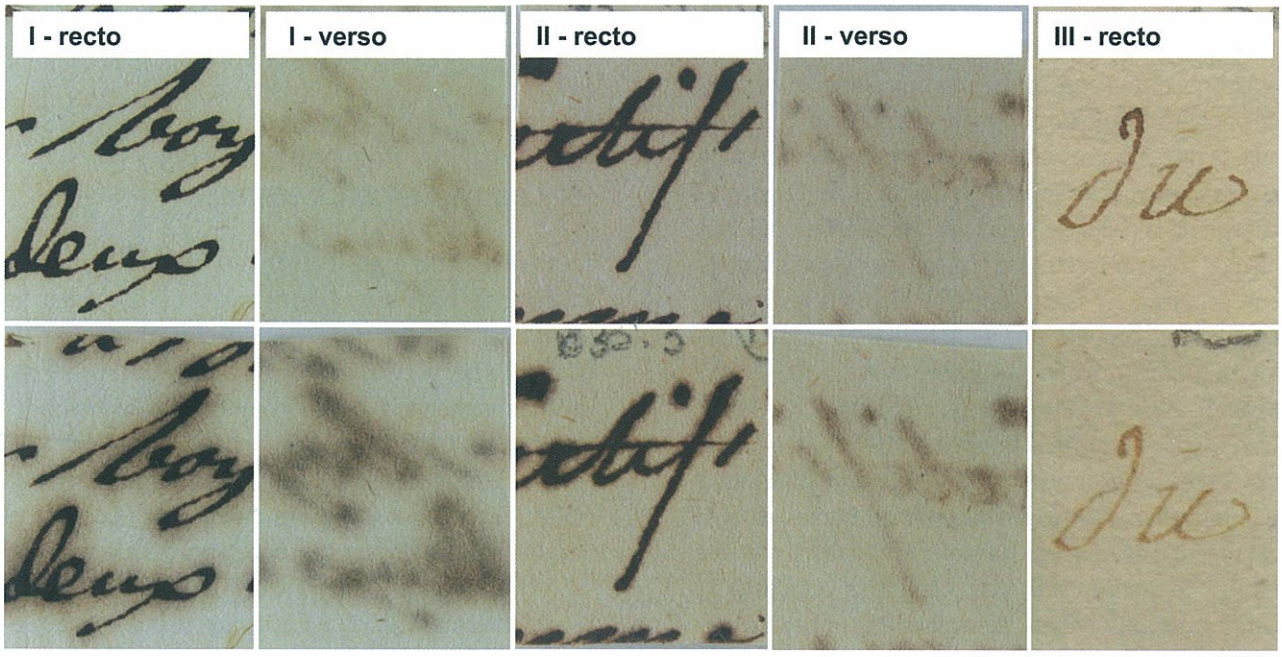


Figure 1. Exemples de modifications visibles après traitement aqueux. © CRCC
partie haute : prises de vue avant traitement ; partie basse : prises de vue après traitement.
exemple I : migrations latérale et transversale flagrantes ; exemple II : migrations latérale et transversale subtiles ; exemple III : perte de tonalité flagrante.

Cette démarche, quoique empirique, montre une certaine efficacité, à défaut d'une bonne fiabilité, pour la détection d'encres synthétiques particulièrement labiles. Elle est donc largement employée pour tous les types d'encres, y compris les encres ferrogalliques. Or ces encres, du fait de leurs teneurs élevées en fer, présentent des spécificités qui ne sont pas toujours bien appréhendées. De nombreux traitements aqueux, visant généralement la pérennité du support papier, sont donc appliqués sur des manuscrits. Cela est le cas notamment des archives de la Bastille, actuellement en cours de restauration à la Bibliothèque nationale de France. Certains des manuscrits de cette collection, peu altérés par les encres ferrogalliques, ont été exposés à des traitements aqueux, allant d'une franche immersion pour enlever des salissures rendant le texte illisible, à des opérations de mise à plat par réencollage à la méthylcellulose.

Cette étude vise à mesurer, d'une manière aussi quantitative que possible, les modifications d'aspect et de composition de manuscrits anciens soumis à différents traitements aqueux, de manière à évaluer les risques principaux liés à l'emploi d'eau, et la pertinence des tests de solubilité [Rouchon V. *et al*, 2009].

Conséquences possibles d'un apport d'eau sur des encres ferrogalliques

Les effets engendrés par les traitements aqueux concernent, d'une part, l'aspect visuel du manuscrit, et, d'autre part, la composition chimique des encres et du papier. Les modifications d'aspect ont été classées en quatre catégories : éclaircissement du papier, modification de la couleur de l'encre, migration de composés bruns autour du trait (appelé « migration latérale »), et migration de composés bruns au verso du trait (appelé « migration transversale »). Pour chacune de ces catégories, trois niveaux d'intensité ont été définis (voir figure 1). Le premier niveau correspond à l'absence de modifications visibles. Le second correspond à des modifications qualifiées de « subtiles », car difficilement perceptibles dans des conditions d'atelier sans recours à des outils techniques (macrophotographie ou loupe binoculaire). Enfin, le troisième correspond à des modifications qualifiées de « flagrantes », car immédiatement perceptibles à l'œil nu, dans un contexte d'atelier.

Les modifications de composition chimique des manuscrits sont directement liées aux modifications d'aspect visuel. Elles concernent aussi bien des composés organiques (encollage du papier, produits de dégradation de la cellulose, liant des encres, etc.) qu'inorganiques (composés à base de fer, sulfates, charges du papier, etc.). Dans ce travail, la migration ou la perte des produits organiques n'ont pas été abordées. En revanche, ont été mesurées les pertes et migrations élémentaires au cours des traitements, avec un suivi des principaux éléments caractéristiques des encres ferrogalliques (fer, soufre, potassium, et calcium). Une attention particulière a été portée sur l'élément fer, dont la chimie est extrêmement riche, et

qui peut être particulièrement préjudiciable à la bonne conservation du papier. En effet, les composés ferreux et ferriques sont susceptibles de se comporter comme des acides (à titre d'exemple, une solution à 0.1 M de sulfate de fer III présente un pH de 1,7), mais aussi de favoriser les mécanismes d'oxydation et de dépolymérisation de la cellulose, selon des mécanismes qui sont encore sujets à discussion. Les effets néfastes induits sur le papier par la présence de fer dans les encres ferrogalliques ont été largement rapportés dans la littérature [Banik G.,Weber H., 1999 ; Neevel J. G., 1999 ; Kolar J., Strlic M., 2006 ; Rouchon V. et al, 2008], si bien que l'on pourrait être tenté de penser que toutes les encres ferrogalliques conduisent inexorablement à une altération dramatique du support papier, et qu'il est urgent d'agir par des traitements curatifs. Il n'en est rien : une grande partie des manuscrits occidentaux, écrits avec des encres ferrogalliques, riches en fer, sont plutôt bien conservés. Cette apparente contradiction nous semble imputable à une caractéristique souvent négligée, mais qui joue un rôle majeur pour la conservation des documents : la répartition topographique de l'encre dans le papier. Une étude que nous avons réalisée il y a quelques années sur un ensemble de documents originaux [Rémazeilles C. *et al*, 2005] a montré une répartition du fer au cœur du papier sur la plupart des inscriptions dégradées, alors que pour des inscriptions bien conservées et parfois très riches en fer, la couche d'encre restait en surface et pénétrait peu le tissu fibreux. La diffusion du fer au cœur du papier, qu'elle soit provoquée au moment de l'écriture (encollage imparfait, encre fluide, plume qui accroche, etc.) ou a posteriori par des conditions de conservation inadéquates (humidité et température élevées), constitue un risque majeur pour la conservation des manuscrits.
On doit cependant garder à l'esprit le fait que la plupart des papiers anciens contiennent des traces de fer, qui sont probablement inhérentes aux processus de fabrication (qualité de l'eau, outils en fer, etc.). Se pose alors la question de définir les seuils de concentration en fer jugés « tolérables » pour la conservation des papiers. Les analyses élémentaires réalisées sur des papiers anciens en bon état de conservation constituent à ce jour la meilleure information disponible à ce sujet. Que ce soit sur des papiers du XIXe siècle [Rémazeilles C., 2001] ou sur des papiers plus anciens, du XVe au XVIIIe [Stephens C. H. *et al*, 2008], on constate que ces analyses conduisent à des fourchettes de valeurs similaires, comprises entre 100 et 400 ppm (0,1 mg/g à 0,4 mg/g). Une migration de fer conduisant à des teneurs dans le papier bien supérieures à ces valeurs peut donc être considérée comme une menace potentielle pour la bonne conservation du support. Ce sont des migrations de ce type que nous avons cherché à évaluer.

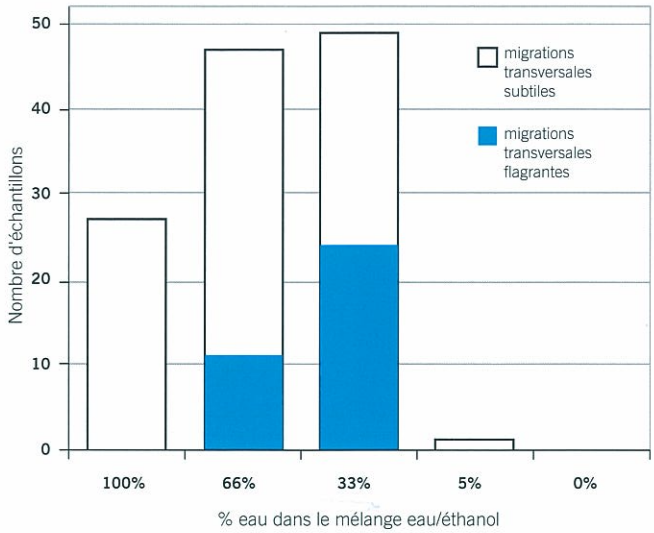
Description des échantillons et des traitements testés

Les traitements aqueux ont été effectués sur des manuscrits originaux sans valeur et dans un état de conservation satisfaisant. Sur chacun d'entre eux, la présence de fer dans les encres a été établie par le test à la bathophénanthroline[1] [Neevel J. G., Reissland B., 2005]. Des échantillons de quelques centimètres carrés ont été découpés dans chaque manuscrit, en vue d'être exposés aux différents traitements aqueux. Les modifications d'aspect visuel ont alors été évaluées par la comparaison de macrophotographies prises avant et après traitement dans une boîte lumineuse spécifiquement conçue à cet effet.
Les traitements aqueux employés en atelier se déclinent à l'infini, et une étude complète de tous les gestes d'atelier est inenvisageable. Nous avons donc porté notre effort sur quelques traitements « types », représentant des extrêmes : des immersions pour des temps variés dans de l'eau distillée, des immersions pour un même temps de 5 minutes dans différents mélanges eau/ethanol[2], et des humidifications sous Gore-tex©[3] ou sous atmosphères contrôlées en humidité[4]. Après traitement, les échantillons sont mis à sécher, à l'air, dans une salle climatisée à 50 % d'humidité relative (HR) et 23 °C.

Migrations visibles

Après immersion

De manière générale, nous avons constaté que la plupart des migrations visibles restent subtiles, c'est-à-dire difficilement détectables dans un contexte d'atelier [Rouchon V. *et al*, 2007]. Ces migrations ont lieu dans l'eau, pour des durées de bain très courtes (de l'ordre de la minute) et deviennent moins nombreuses lorsque le temps d'immersion augmente. À titre d'exemple, au-delà de 30 minutes d'immersion dans de l'eau distillée, plus aucune migration transversale n'a été relevée sur les 13 manuscrits examinés. En revanche, les changements de couleurs de l'encre et du papier augmentent avec la durée du bain, probablement du fait d'une extraction plus importante des produits solubilisés par le solvant.
Nous avons également observé que les encres ferrogalliques sont peu sensibles à l'alcool (voir figure 2). Sur une série de 53 manuscrits immergés pendant



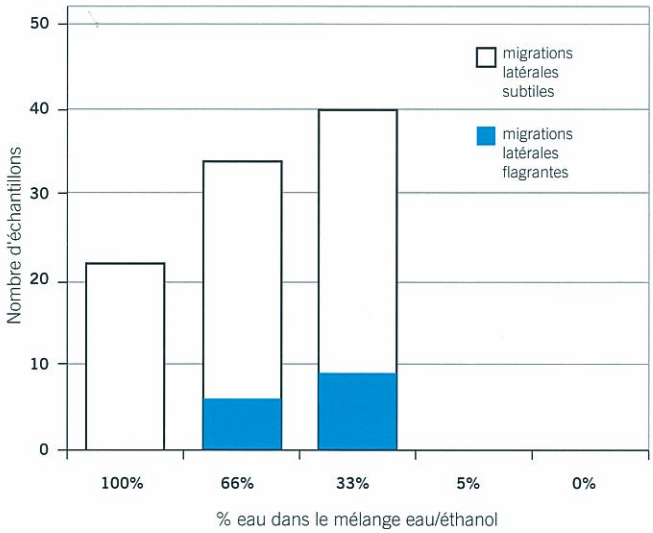


Figure 2. Migrations visibles observées sur un lot de 53 manuscrits immergés pendant 5 minutes dans des mélanges eau/éthanol. © CRCC
(a) nombre de manuscrits ayant donné lieu à des migrations transversales ; (b) nombre de manuscrits ayant donné lieu à des migrations latérales.

5 minutes dans un bain d'alcool pur, aucune modification d'aspect visuel n'a été relevée, alors que sur un bain équivalent, mais réalisé avec de l'eau seule, environ 27 échantillons donnent lieu à une migration transversale visible. On pourrait donc imaginer utiliser des solutions aqueuses coupées à l'alcool pour limiter les risques de migration des encres. Il n'en est rien : l'ajout d'alcool, loin de limiter les phénomènes de migration, ne fait que les amplifier, probablement du fait qu'il favorise sensiblement l'apport d'eau au cœur du papier, tout en limitant l'extraction des produits solubles dans le solvant. Les produits solubilisés par l'eau migrent alors davantage dans le papier.

Après humidification

L'humidification sous Gore-tex® s'avère, de tous les traitements aqueux, le plus dommageable. Sur 53 échantillons testés, 42 ont donné lieu à des migrations transversales visibles au bout de 30 minutes de traitement [Rouchon V., 2007]. L'aspect « mouillé » pris par certains papiers au bout de 30 minutes conduit à penser que les phénomènes de condensation ne sont pas négligeables au cours de ce type de traitement, probablement du fait que l'humidité relative appliquée est, en théorie, égale à 100 %.

On pourrait supposer que les risques de migration sont nuls lorsque l'humidité relative est inférieure strictement à 100 %. En effet, ces phénomènes sont conditionnés par les phénomènes de condensation qui, a priori, ne peuvent avoir lieu en dessous de 100 % HR. Ce raisonnement hâtif doit être nuancé, car la porosité du papier a une importance considérable sur les phénomènes de condensation. En effet, lorsqu'une surface présente des aspérités et des cavités de très petites tailles (typiquement, des pores de quelques nanomètres de diamètre), des phénomènes de condensation peuvent avoir lieu à l'intérieur de ces cavités à des pressions bien inférieures à la pression de vapeur saturante. Le modèle de Kelvin[5] donne, en fonction de la dimension des pores, une estimation de la pression à laquelle ont lieu les phénomènes de condensation. Nous l'avons utilisé pour estimer le domaine d'humidité relative susceptible de présenter un risque, en considérant que les rayons de porosité sont compris entre 1,5 nm et 2 nm, valeurs données par de récentes mesures réalisées par diffusion aux petits angles [Missori M. *et al*, 2006]. Ce calcul nous conduit à estimer que des phénomènes de condensation pourraient avoir lieu à partir de 50 % à 60 % HR. Cette estimation est toutefois à prendre avec beaucoup de prudence, car la modélisation de ces phénomènes est encore sujette à développement et ne saurait remplacer l'expérience.

		Nombre de manuscrits concernés par des migrations			
		latérales		transversales	
% H. R.	Durée	subtiles	flagrantes	subtiles	flagrantes
97 %	2 jours	8	0	30	6
93 %	4 jours	0	0	13	0
85 %	6 jours	0	0	0	0
80 %	14 jours	0	0	0	0

Tableau 1. Nombre de migrations visibles sur un ensemble de 53 manuscrits exposés à des conditions d'humidité relative variées.

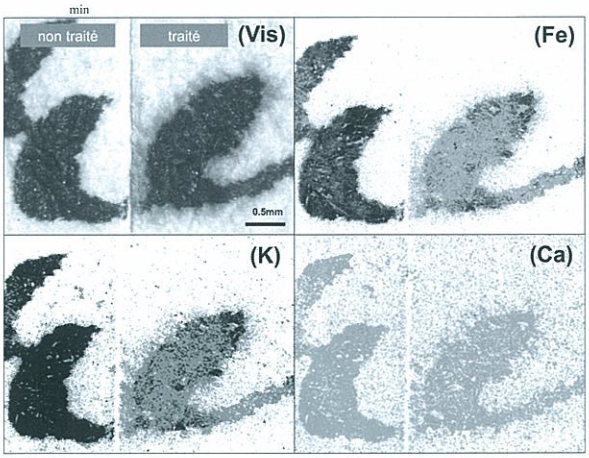


Figure 3. Aspect visuel et cartographies élémentaires réalisées sur le recto d'un échantillon humidifié. © CRCC.
Cet échantillon est décrit dans le tableau 1 sous la référence L et a suivi le traitement « Eth-Gore ». (Vis) vue sous loupe binoculaire ; (Fe) cartographie du fer ; (Ca) cartographie du calcium ; (K) cartographie du potassium.

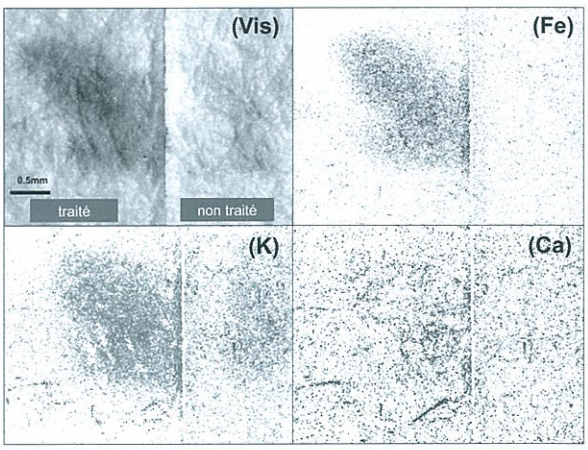


Figure 4. Aspect visuel et cartographies élémentaires réalisées sur le verso d'un échantillon humidifié. © CRCC.
Id. illustration 3

L'examen visuel des échantillons exposés à différentes conditions d'humidité (voir tableau 1) confirme l'existence de phénomènes de condensation pour des humidités relatives inférieures à 100 %. Les migrations transversales, ici encore plus nombreuses que les migrations latérales, touchent 36 échantillons sur 53 à 97 % HR, et ne sont plus visibles à 85 % HR. Cela ne signifie pas pour autant qu'aucune migration n'ait lieu en dessous de 85 % HR. Notre méthodologie expérimentale, qui correspond à une approche macroscopique, ne saurait rendre compte de phénomènes susceptibles d'avoir lieu à une échelle microscopique. Elle permet toutefois d'affirmer que le risque de migration visible est bien moins important au-dessous de 85 % HR qu'au-dessus.

Pertes et migrations élémentaires

Les principaux éléments caractéristiques des encres ferrogalliques ont été investis : le fer et le soufre, provenant du vitriol, mais aussi le potassium et le calcium suscep-

		Mesures d'absorption(s)										Migrations									
		zone vierge			zone encrée							visuelle		Fer		Potassium		Calcium		Soufre	
échan tillon	épais seur	recto & verso			recto			verso			Traitement	latérale	transversale	recto	recto	recto	recto	recto	recto	recto	recto
L	120 mm	127	±	*47*	30	±	*12*	20	±	*7*	100 % eau	–	–	–	–	–	–	–	–	non détecté	
											33 % eau	subtile	subtile	oui	oui	oui	oui	–	–		
											Eth – Gore	flagrante	subtile	oui	oui	oui	oui	oui	oui		
											Gore	flagrante	subtile	oui	oui	oui	oui				
M	110 mm	142	±	*41*	29	±	*12*	27	±	*8*	100 % eau	subtile	subtile	–	–	–	–	–	–	–	–
											33 % eau	flagrante	subtile	oui	oui	oui	–	–	–	–	–
											Gore	flagrante	subtile	oui	oui	oui	oui	–	oui	–	–
P	110 mm	20	±	*8*	15	±	*3*	15	±	*6*	100 % eau	–	subtile	–	–	–	–	–	–	non détecté	
											33 % eau	subtile	subtile	–	oui	–	–	oui	oui		
											Gore	subtile	subtile	oui	oui	oui	–	oui			

Tableau 2. Synthèse des cartographies réalisées sur trois manuscrits L, M et P.
Traitements réalisés : immersions pendant 5 minutes dans de l'eau seule (« 100 % eau ») ou dans un mélange 1/3 eau-2/3 alcool v/v (« 33 % eau ») ; humidifications pendant 30 minutes sous Gore-tex® (« Gore ») ; immersion pendant 5 minutes dans un bain d'alcool à 95 %, suivie d'une humidification sous Gore-tex® pendant 30 minutes (« Eth-Gore »). Les tests de solubilité réalisés sur les trois échantillons indiquent des encres « très solubles » ; « oui » signifie qu'une migration de l'élément a été mise en évidence ; « - » signifie qu'aucune migration n'a été mise en évidence ; « non détecté » signifie que la présence de l'élément dans l'encre n'a pas été mise en évidence.

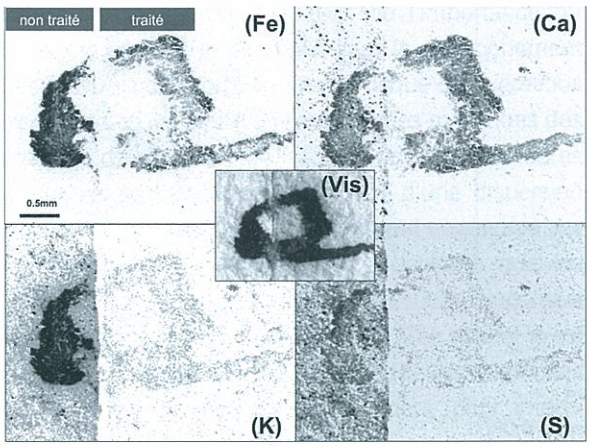


Figure 5. Aspect visuel et cartographies élémentaires réalisées sur un échantillon immergé dans de l'eau non coupée à l'alcool. © CRCC. Cet échantillon est décrit dans le tableau 2 sous la référence M. Énergie du faisceau d'électrons : 20 keV ; temps d'acquisition : 1 h 30. (Vis) vue sous loupe binoculaire ; (Fe) cartographie du fer ; (Ca) cartographie du calcium ; (K) cartographie du potassium ; (S) cartographie du soufre. Énergie du faisceau d'électrons : 30 keV ; temps d'acquisition : 6 h.

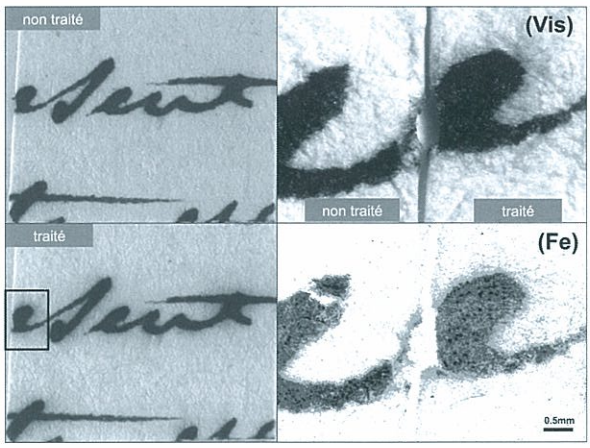


Figure 6. Aspect visuel et cartographies élémentaires réalisées sur un échantillon immergé dans de l'eau non coupée à l'alcool. © CRCC.

tibles d'être apportés par les extraits tannins et la gomme utilisée comme liant. La microscopie électronique à balayage nous a semblé être un outil de choix pour l'examen des migrations élémentaires : elle a été utilisée pour réaliser des cartographies de composition à faible grossissement sur une zone couvrant simultanément une partie traitée et non traitée de l'échantillon. Les discontinuités de répartition élémentaire entre ces deux parties donnent une mesure qualitative des pertes et migrations au cours du traitement. Comme le faisceau d'électrons pénètre très peu dans le papier, cette analyse n'est sensible qu'aux éléments proches de la surface. Elle a donc été menée au recto, mais aussi au verso de l'échantillon, de manière à identifier les éléments ayant traversé l'épaisseur de l'échantillon.

Nous avons dans un premier temps utilisé des conditions standard d'analyse, qui correspondent à un seuil de détection limite du fer proche de 8 mg/g (8000 ppm[6]). La synthèse des observations que nous avons effectuées sur trois manuscrits, résumée dans le tableau 2, montre qu'ils se comportent de manière assez similaire, mais qu'en revanche le type de traitement appliqué joue un rôle prépondérant sur les changements de composition élémentaire.

Les traitements par humidification sous Gore-tex®, dont un exemple est représenté figure 3, conduisent à une migration de fer qui se superpose systématiquement aux migrations visuelles. Des migrations de calcium et de potassium sont également mises en évidence, mais de manière moins systématique, peut-être du fait d'une moindre sensibilité de l'appareil à ces éléments. Dans les zones encrées, on observe une nette décroissance du signal correspondant au fer, ce qui indique que celui-ci « plonge » dans le papier. Cette observation est largement corroborée par les cartographies prises au verso du trait, qui montrent une forte migration transversale du fer (voir figure 4).

Les traitements par immersion dans un mélange eau/alcool (33 % en volume d'eau) conduisent, contre toute attente, à des observations similaires à celles formulées pour les traitements par humidification : les migrations de fer se superposent très bien aux halos bruns formés.

En revanche, les traitements par immersion dans de l'eau non coupée à l'alcool montrent un comportement bien différent (voir figure 5) : les pertes élémentaires sont bien plus importantes dans l'encre, mais aussi dans le papier, et plus aucune migration élémentaire n'est détectée. Ces constatations sont très similaires à celles qui ont été formulées sur des manuscrits analogues soumis à des immersions longues (30 à 60 minutes) [Rouchon V. *et al*, 2008]. L'examen complémentaire de tous les autres échantillons sur lesquels sont relevés des halos bruns, après immersion pendant 5 minutes dans de l'eau non coupée à l'alcool, nous conduit aux mêmes constatations. Les migrations éventuelles de fer autour des inscriptions et au verso du trait correspondent donc à des teneurs inférieures à 8 mg/g (8000 ppm).

Pour lever le doute sur l'existence de ces migrations, nous nous sommes écartées des conditions expérimentales standard de manière à augmenter la sensibilité de l'appareil[7], et à atteindre un seuil de détection d'environ 2 mg/g (2000 ppm). Les cartographies ainsi réalisées, dont un exemple est représenté figure 6, nous ont alors permis de constater, sur certains échantillons, une migration de fer à l'endroit des halos subtils formés.

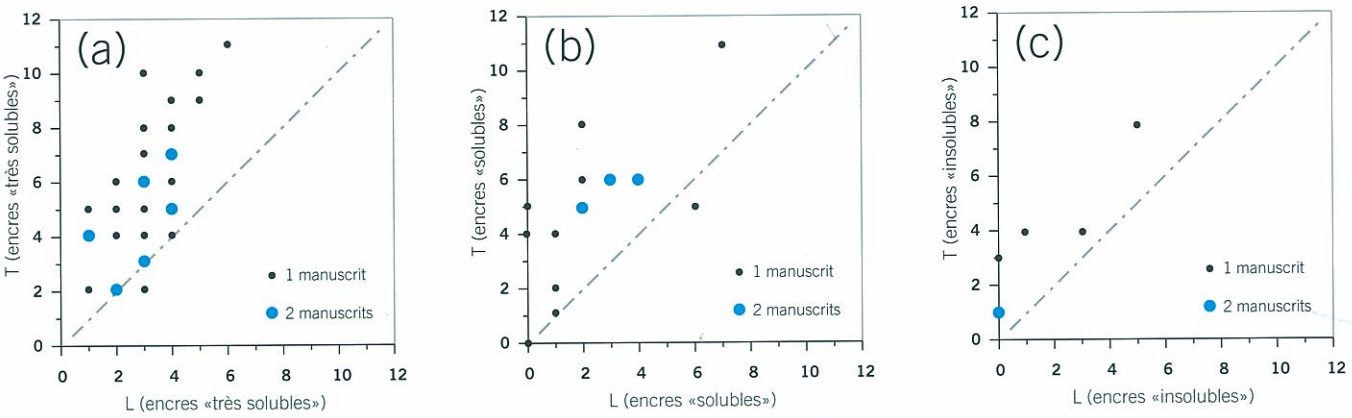


Figure 7. Distribution des facteurs de migrations en fonction du résultat des tests de solubilité. © CRCC.
Les facteurs de migrations transversale (T) et latérale (L), calculés pour chaque manuscrit, correspondent à la somme pondérée des traitements ayant induit une migration. Les manuscrits sont regroupés en trois catégories, selon le résultat des tests de solubilité : (a) manuscrits « très solubles » ; (b) manuscrits « solubles » ; (c) manuscrits « insolubles ».

Évaluation de la pertinence des tests préliminaires

Tous les manuscrits ont été soumis à des tests de solubilité[8], qui nous ont conduites à définir trois niveaux de solubilité selon l'intensité de la décharge sur le papier test : « très soluble », « soluble », et « insoluble » si aucune décharge n'est observée. Ces tests ont été complétés par des mesures d'absorption d'eau[9] visant à estimer le caractère plus ou moins hydrophile des papiers. Nous avons cherché à donner, pour chaque manuscrit, une mesure quantitative des modifications visuelles provoquées par les traitements aqueux. Pour cela, nous avons calculé le nombre de traitements aqueux ayant induit des migrations visibles sur un manuscrit donné[10], en comptant pour double les traitements pour lesquels les migrations sont « flagrantes ». Ce nombre est appelé par la suite « facteur de migration ». Les facteurs de migration sont qualifiés de « transversaux » (noté T) ou « latéraux » (noté L) selon la nature des migrations observées, et visent à donner une mesure a posteriori de la sensibilité d'un manuscrit à l'eau. La figure 7 récapitule pour les trois catégories d'encres « très solubles », « solubles » et « insolubles », la distribution des valeurs prises par les facteurs de migration T et L. Elle indique que les migrations obtenues sur les encres jugées « très solubles » sont en moyenne plus nombreuses que sur les encres jugées « solubles », ce qui montre une certaine cohérence du test de solubilité. Toutefois, les distributions se superposent largement et les encres jugées « insolubles » donnent lieu, elles aussi, à de nombreux phénomènes de migration. Le test de solubilité, à lui seul, n'est pas un élément de prise de décision fiable. Le caractère hydrophile du papier permet de mieux comprendre ce manque de fiabilité. La figure 8 représente les mesures d'absorption réalisées sur les manuscrits identifiés comme « insolubles ». Les échantillons A, B et C, qui sont parmi les plus hydrophobes, ne donnent lieu qu'à peu ou pas de migrations visibles. Au contraire, les échantillons E et G, qui sont les plus hydrophiles, ont des facteurs de migration très importants[11]. La fiabilité du test de solubilité est donc largement conditionnée au caractère plus ou moins hydrophile du papier. Si l'eau est absorbée rapidement par la zone testée, il y a peu de chance d'observer une décharge sur le papier test. Au contraire, si la zone testée est très hydrophobe, les produits bruns solubilisés par la goutte d'eau seront transférés sur le papier test.

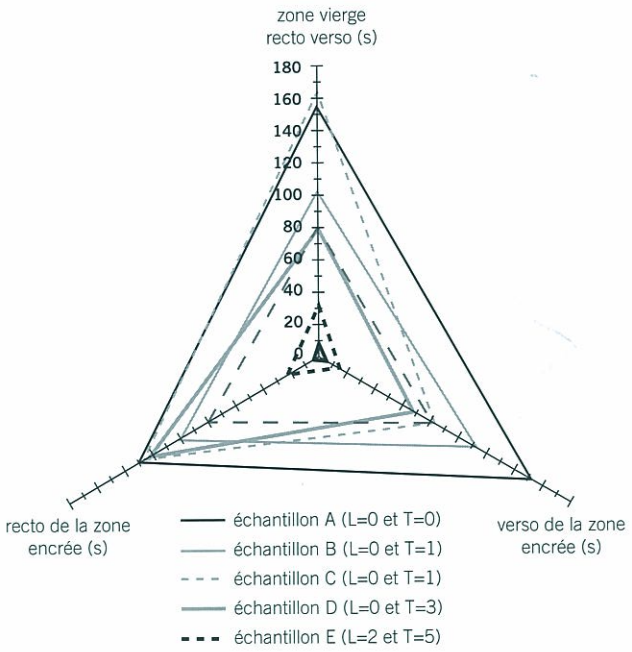


Figure 8. Mesures d'absorption d'eau réalisées sur les échantillons dits « insolubles » du lot B. © CRCC
L et T correspondent respectivement aux facteurs de migrations latérale et transversale représentés illustration 7

On trouve une autre illustration de l'importance du caractère hydrophile du papier dans le rapprochement des mesures d'absorption avec le risque de migrations transversales. La figure 9 représente les moyennes des mesures d'absorption réalisées au verso des écritures et sur les parties vierges. En dépit d'une dispersion importante des mesures, probablement engendrée par l'hétérogénéité de l'encollage, on constate que les zones encrées sont généralement beaucoup plus hydrophiles que les zones vierges. Cet aspect n'est probablement pas étranger au fait que les migrations transversales soient systématiquement plus importantes que les migrations latérales (voir illustration 2) [Rouchon V. *et al*, 2007]. Il est en effet logique d'imaginer que les produits solubles migrent vers les zones où l'eau est la plus facilement absorbée.
L'illustration 9 montre par ailleurs que tous les échantillons sur lesquels des migrations transversales sont observées après exposition à 93 % HR sont également très hydrophiles au verso de l'écriture. Ici encore, en toute logique, la capacité hydrophile du papier s'accompagne d'une plus grande affinité vis-à-vis des phénomènes de condensation.

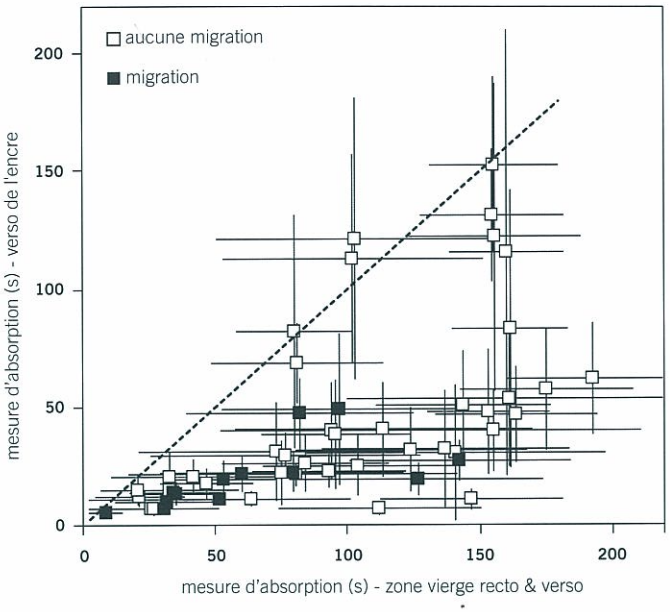


Figure 9. Mesures d'absorption d'eau réalisées sur les manuscrits. © CRCC.
Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types de mesures.
( ) manuscrits pour lesquels une migration transversale est visuellement observée après exposition à 93 % HR pendant 4 jours ; ( ) manuscrits pour lesquels aucune migration transversale n'est observée pour ce même traitement.

Conclusions

Ce travail montre que l'emploi d'eau sur des manuscrits écrits à l'encre ferrogallique est loin d'être anodin. Dans la plupart des cas, les migrations visuelles, subtiles et peu discernables à l'œil nu dans un contexte d'atelier, sont accompagnées d'une migration de fer autour des inscriptions et au verso des tracés. Ces migrations conduisent à des teneurs en fer dans le papier qui peuvent être considérées comme préjudiciables à sa bonne conservation, car très supérieures aux concentrations initiales. Avant d'utiliser un traitement aqueux sur un manuscrit, il nous semble donc important de prendre ces paramètres en compte pour mieux peser les avantages et inconvénients d'une intervention.
Ce travail n'a pas la prétention d'être exhaustif, car les traitements aqueux utilisés dans les ateliers de restauration peuvent se décliner à l'infini. Il vise simplement à identifier les comportements les plus caractéristiques, résultant de traitements types mis en œuvre de manière contrôlée en laboratoire. Deux tendances se dégagent : dans le cas d'expositions à des humidités relatives très élevées, les phénomènes de migration sont prédominants, car les produits solubles ne peuvent être évacués. Des quantités significatives de fer accompagnent alors les produits bruns qui migrent autour des inscriptions, ce qui constitue une menace certaine pour la pérennité du support. En revanche, dans le cas de traitements par immersion, on observe une certaine compétition entre des phénomènes de migration et de dissolution des composés solubles. Lorsque l'eau est employée seule, les phénomènes de solubilisation prédominent. Les teneurs en fer présentes dans les halos bruns formés sont beaucoup plus faibles que dans le cas précédent. En revanche, les changements de composition du papier et de l'encre sont drastiques, y compris pour des temps d'immersion de l'ordre de quelques minutes.
Lorsque l'eau est utilisée en mélange avec de l'alcool, les phénomènes de migration dans le papier tendent à prendre le dessus, car l'alcool favorise la pénétration de l'eau au cœur du papier et limite l'évacuation des espèces solubles. La composition initiale du papier est davantage respectée, mais les migrations de fer autour des inscriptions sont beaucoup plus importantes.
Au regard de ces constatations, il est bien difficile d'affirmer avec certitude qu'un traitement aqueux est inoffensif, même s'il n'engendre pas de migration particulière à l'échelle macroscopique. En théorie, une migration de fer de plusieurs dizaines de microns au cœur du papier suffit à générer un risque potentiel de dégradation du support cellulosique. Notre démarche nous a permis d'identifier les traitements les plus dommageables, mais reste insuffisante pour affirmer l'innocuité d'un traitement aqueux. À ce titre, la notion de risque nous semble primordiale à développer pour une prise de décision appropriée. Ainsi, lorsqu'un traite-

ment aqueux s'avère indispensable, les risques de migration du fer seront minimisés si on opte pour une franche et longue immersion dans de l'eau non coupée à l'alcool, à température ambiante. Cette opération s'accompagne toutefois d'un changement de composition radical du papier et des encres, et d'un risque accru de perte d'intensité des tracés, particulièrement sensible lorsque le trait est fin ou que les encres ne sont pas initialement brun-noir.

En dépit d'essais répétés, nous ne sommes pas parvenues à définir une procédure de diagnostic satisfaisante des risques de migration. Nos mesures ont montré que le caractère hydrophile des zones encrées est un facteur de risque important, largement sous-estimé. Toutefois, ces mesures d'absorption, même complétées de tests de solubilité, ne sauraient constituer une procédure de diagnostic fiable. En effet, nous avons constaté que des manuscrits présentant des caractéristiques similaires au regard de ces deux tests sont susceptibles de se comporter de manières très différentes.

Dans l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible d'anticiper les effets d'un traitement aqueux. Nous conseillons donc aux restaurateurs qui souhaitent employer de tels traitements de procéder, sur une zone « test », avant et après intervention, à des macrophotographies de qualité avec une mire de couleur et un éclairage reproductible. Cette démarche pourrait leur permettre de vérifier plus précisément si le procédé utilisé n'engendre pas de subtiles migrations transversales et/ou latérales, qui seraient révélatrices d'une migration de fer indésirable pour la bonne conservation des documents.

Remerciements

Ce travail a bénéficié du soutien des conservateurs de la Bibliothèque nationale de France et d'une aide financière qui a permis à Julie Stordiau-Pallot et Blandine Durocher de réaliser les échantillons et de mettre en œuvre les tests préliminaires. Nous souhaitons également remercier la *Fondazione Cassa di Risparmio di Torino* pour le financement du séjour post-master d'Eleonora Pellizzi au CRCC (*Master dei talenti*), qui nous a permis de mener à bien les mesures élémentaires. Un grand merci enfin aux restauratrices indépendantes, et aux restaurateurs et ingénieurs de la Bibliothèque nationale de France qui ont apporté leur soutien et leur expérience à ce projet : Thierry Aubry, Véronique Belon, Madeleine Blouin, Valéria Duplat, Olivier Joly, Alain Lefebvre, Marine Letouzey, Marlène Margez, Thi-Phuong Nguyen, et Dominique Saligny.

Notes

1. Ce test est actuellement commercialisé sous la référence 550TEF010 par la société Atlantis France, www.atlantis-france.com.
   Un descriptif de l'utilisation de ce test est disponible sur le site du Centre de recherche sur la conservation des collections à l'adresse www.crcc.cnrs, rubrique « fiche technique / identification d'une encre ferrogallique : test du fer II ».

2. Après tous les traitements par immersion, l'excès de liquide a été enlevé par capillarité, en plaçant un papier filtre Whatman n° 1 au contact de la tranche de l'échantillon, perpendiculairement à celui-ci.

3. Les échantillons ont été placés entre deux toiles de sérigraphie, entre deux films de Gore-tex® (face lisse côté échantillon), puis entre deux buvards Cobb de 17 x 17 cm imprégnés chacun de 15 ml d'eau distillée. La mise au contact se fait par le poids d'une plaque de verre placée sur l'ensemble.

4. Toutes les chambres humides utilisées correspondent à des boîtes à sel [NF EN ISO 483] : ces enceintes, fermées de manière étanche, ont le fond rempli d'une solution saline saturée. Le type de sel utilisé impose à l'enceinte une hygrométrie fixe. Ces chambres présentent l'avantage d'être réalisables à faible coût dans un contexte d'atelier, mais ont l'inconvénient d'être peu réactives, car il faut souvent attendre plusieurs heures après la fermeture de la boîte pour que l'hygrométrie atteigne sa valeur d'équilibre. Les échantillons sont déposés sur un papier absorbant (Whatman n° 1), recto visible, pour des durées d'exposition qui sont légèrement inférieures aux maxima recommandés, afin d'éviter l'apparition de moisissures (logiciel Dew Point Calculator, développé par l'Image Permanence Institute, Rochester, États-Unis, et disponible sur www.imagepermanenceinstitute.org).

5. Pour plus d'informations sur l'équation de Kelvin, se référer à Wikipédia : http://en.wikipedia.org/wiki/Kelvin_equation

6. Les mesures ont été effectuées sur un appareil JEOL 5410LV dans des conditions de vide partiel (12 Pa), sans aucune préparation initiale d'échantillon, avec un faisceau de 20 keV et pour des temps d'acquisition moyens de 1 h 30. Les seuils limites de détection du fer ont été estimés à l'aide d'échantillons de référence, constitués de papier Whatman, imprégnés de manière homogène par du sulfate de fer et analysés parallèlement par spectrométrie d'absorption atomique.

7. L'énergie du faisceau d'électrons a été augmentée à 30 keV, de manière à pénétrer un peu plus profondément à la surface du papier, et le temps d'acquisition a été porté à environ 6 h, de manière à améliorer la statistique de comptage.

8. Sur chaque manuscrit, des tests de solubilité sont réalisés en trois endroits différents, de la manière suivante : 0,1 microlitre d'eau distillée est déposé sur l'encre, dans une zone où le trait est le plus épais possible. Un papier Whatman n° 1 est immédiatement mis en contact pendant 20 secondes avec une pression correspondant à un poids de 5 kg appliqué sur une surface de 4 cm^2. Cette opération est répétée trois fois à une minute d'intervalle sur le même point, de façon à repérer les encres susceptibles de « décharger » de manière progressive.

9. Ces mesures correspondent au temps nécessaire pour qu'une goutte de 0,1 microlitre d'eau soit absorbée par le papier. Une très grande dispersion des mesures étant observée sur les papiers anciens, nous avons, pour chaque manuscrit, considéré quatre moyennes de 10 mesures, chacune réalisée au recto et au verso du papier vierge, ainsi qu'au recto et au verso du tracé.

10. Sont pris en compte tous les traitements testés, ce qui correspond à un total de 10 traitements aqueux (5 traitements par immersion, 1 traitement au Gore-tex© pendant 30 minutes, et 4 traitements par humidification en chambre humide). Dans cette somme, les traitements ayant induit une migration subtile comptent pour 1, et ceux ayant induit une migration flagrante pour 2.

11. Ces deux échantillons sont également les seuls, parmi les échantillons dits « insolubles », à être sensibles aux ambiances humides. Des migrations transversales flagrantes sont observées sur l'échantillon G, lorsqu'il est soumis à 97 % HR ; il en est de même pour les migrations transversales subtiles, lorsque l'échantillon est soumis à 93 % HR. L'échantillon E, quant à lui, donne lieu à une migration transversale subtile lorsqu'il est soumis à 97 % HR.

Bibliographie

Banik G., Weber H., *Tintenfrassschäden und ihre Behandlung.* Stuttgart : Kohlhammer, 1999, 305 p.

Kolar J., Strlic M., *Iron gall inks : on manufacture, characterisation, degradation and stabilisation.* Lubjana : The National and University Library, 2006, 253 p.

Missori M., Mondelli C., De Spirito M., Castellano C., Bicchieri M., Schweins R., Arcovito G., Papi M., Castellano A. C., « Modification of the mesoscopic structure of cellulose in paper degradation », *Physical review letters*, vol. 97, 2006, p. 238001.1-238001.4.

Neevel J. G., « The behaviour of iron and sulphuric acid during iron-gall ink corrosion ». *In ICOM-CC 12th triennal meeting, Lyon, 29 August – 3 September 1999*, vol. 2. London: James & James, 1999, p. 528-533.

Neevel J. G., Reissland B., « Bathophenanthroline indicator paper », *PapierRestaurierung*, vol. 6, n° 1, 2005, p. 28-36.

NF EN ISO 483 : 1999. *Petites enceintes de conditionnement et d'essai utilisant des solutions aqueuses pour maintenir l'humidité relative à une valeur constante.*

Reissland B., « Ink corrosion: Aqueous and non-aqueous treatment of paper objects – State of the art », *Restaurator*, vol. 20, 1999, p. 167-180.

Rémazeilles C., *Étude des processus de dégradation des manuscrits anciens écrits à l'encre ferrogallique.* Thèse de doctorat en Sciences des matériaux, soutenue le 18 juillet 2001, université de La Rochelle. 193 p.

Rémazeilles C., Rouchon-Quillet V., Bernard J., Calligaro T., Dran J. C., Pichon L., Salomon J., Eveno M., «Influence of gum arabic on iron gall ink corrosion – Part 2 :Observation and elemental analysis of originals», *Restaurator*, vol. 16, 2005, p. 118-133.

Rouchon V., Durocher B., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., « The water sensitivity of iron gall ink and its risk assessment », *Studies in conservation*, 2009, en cours de parution.

Rouchon V., Durocher B., Letouzey M., Stordiau-Pallot J., « Les traitements de restauration employés sur des manuscrits comportant des encres ferrogalliques. Partie 1 : Examen visuel des phénomènes de migration provoqués par l'emploi d'eau », *Actualité de la conservation*, n°26, 2007, p. 1-5 (www.bnf.fr).

Rouchon V., Pellizzi E., Stordiau-Pallot J., « Les traitements de restauration employés sur des manuscrits comportant des encres ferrogalliques. Partie 2 : Pertinence des tests préliminaires et migrations de fer provoquées par l'apport d'eau », *Actualité de la conservation*, à paraître (www.bnf.fr).

Rouchon V., Bleton J., Burgaud C., Janssens K., Refait P., Wattiaux A., « Étude du vieillissement naturel de papiers imprégnés d'encres ferrogalliques », *Techné*, hors série, 2008, p. 60-67.

Rouchon V., Burgaud C., Nguyen T.-P., Eveno M., Pichon L., Salomon J., « Iron gall ink aqueous treatments: measurement of elemental changes by Proton Induced Xray Emission», *PapierRestaurierung*, vol. 9, n° 2, 2008, p. 18-28.

Stephens C. H., Barret T., Whitmore P., Wade J. A., Mazurek J., Schilling M., « Composition and condition of naturally aged papers », *Journal of American Institute for Conservation*, vol. 47, 2008, p. 201-215.

Résumé

Les manuscrits comportant des encres ferrogalliques sont fréquemment exposés à des traitements aqueux, allant d'une légère humidification à une franche immersion en bain. Or ces encres, riches en fer, élément préjudiciable à la bonne conservation du papier, présentent une certaine sensibilité à l'eau. Les traitements aqueux sont donc susceptibles d'engendrer certains effets secondaires comme la formation de halos bruns autour et au verso du trait et la migration de fer au cœur du papier. Ces effets secondaires ont été étudiés sur des échantillons originaux soumis à différents traitements. Les changements d'aspect visuel restent pour la plupart subtils mais sont généralement accompagnés d'une migration de fer, ce qui constitue une menace pour la bonne conservation du manuscrit. L'humidification sous Gore-tex® (100 % HR) est le traitement qui provoque le plus de migrations. Lorsque l'humidité relative décroît, ces migrations sont moins nombreuses. Concernant les traitements par immersion, le nombre de migrations augmente lorsque l'eau est coupée à l'alcool, ce qui indique une compétition entre phénomènes de dissolution et phénomènes de migration dans le papier. Des tests préliminaires de solubilité ont également été effectués, ainsi que des mesures d'absorption d'eau. Ces tests s'avèrent d'une efficacité limitée, tout particulièrement lorsque le papier est hydrophile.

Abstract

A large variety of aqueous treatments, ranging from humidification to immersion in aqueous solutions, are used on iron gall ink manuscripts. These are however rich in iron, which is well known to enhance the paper degradation. Because of the water sensitivity of these inks, aqueous treatments may provoke ink bleeding and iron migration. We investigated these side effects: the occurrence of transversal (on the verso of the sheet) and lateral migrations (halos) was measured on a set of original samples exposed to several aqueous treatments. Most of the visual changes were subtle, but in the great majority of cases, they were accompanied by iron migrations, denoting a long term endangering of the manuscript. Particularly important migrations were noticed for Gore-tex® humidification. They were significantly lowered with decreasing humidity conditions. With respect to immersion treatments, the quantity of migrations increases when alcohol is added to water. This indicates a competition between water soluble compound extraction in the solvent, and their migration in the paper. Preliminary ink solubility testing was also investigated. These tests were reproduced on our experimental set and completed with water absorption measurements. They show little reliability when the paper is very hydrophilic.