



HAL
open science

Le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux : critères d'identification et nature de la phase d'altération

Jessica Ferrand

► To cite this version:

Jessica Ferrand. Le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux : critères d'identification et nature de la phase d'altération. Autre. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : 2013PEST1174 . tel-00962174

HAL Id: tel-00962174

<https://theses.hal.science/tel-00962174v1>

Submitted on 20 Mar 2014

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.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST
ÉCOLE DOCTORALE SIE
Laboratoire Géomatériaux et Environnement

Discipline :

Géomatériaux

Présentée par :

Jessica FERRAND

Pour l'obtention du diplôme de :

Docteur de l'Université Paris-Est

**Le phénomène de brunissement des vitraux
médiévaux : critères d'identification et nature de la
phase d'altération.**

Composition du jury :

Marine COTTE	Rapporteur
François MIRAMBET	Rapporteur
Guy LIBOUREL	Président du jury
Isabelle PALLOT-FROSSARD	Examineur
Bruno LANSON	Examineur
François GUYOT	Examineur
Claudine LOISEL	Examineur
Stéphanie ROSSANO	Directrice de thèse

*« Plus clair la lumière, plus sombre l'obscurité... Il est impossible d'apprécier
correctement la lumière sans connaître les ténèbres. »*

Jean-Paul Sartre

Remerciements :

Au terme de ces longues années de travail, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu par leurs conseils et leur présence. J'espère n'oublier personne en route...

Parce que c'est la personne, qui à mes yeux, est la plus importante dans l'existence même de cette thèse, je remercie en premier lieu ma directrice de thèse Stéphanie Rossano. Merci de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet, de m'avoir encouragé durant mes (trop) nombreux moments de doute, de m'avoir permis de grandir dans ma façon d'aborder le travail de recherche (mais pas que...). Nos discussions ont toujours été très enrichissantes tant sur le plan professionnel que personnel. Depuis plus de 7 ans que l'on se connaît (comme cela passe vite!), tu as toujours cru en moi. Pour cette confiance, ce soutien et tout ce que tu m'auras apporté, je ne pourrais jamais assez te remercier, ni retranscrire avec des mots l'importance que tu as (et auras encore sans doute) dans ma vie.

Je remercie également tous les membres de mon jury d'avoir accepté de participer à ma soutenance ainsi que pour les discussions très intéressantes que nous avons échangées. Je remercie Mr Guy Libourel (Observatoire de la Côte d'Azur) d'avoir accepté de présider le jury, Mme Marine Cotte (ESRF) et Mr François Mirambet (C2RMF) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et enfin Messieurs Bruno Lanson (ISTerre) et François Guyot (IMPMC) ainsi que Mesdames Isabelle Pallot-Frossard (LRMH) et Claudine Loisel (LRMH) d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Un grand merci tout particulier à Claudine Loisel qui m'a accompagné tout au long de ma thèse. Tes connaissances du monde du vitrail ainsi que ton optimisme et ton enthousiasme m'ont été très précieux.

J'en arrive maintenant aux remerciements des personnes sans qui ce travail n'aurait pu être mené à bien. Merci à Mehmet Oturan de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Géomatériaux et environnement (LGE) ainsi qu'à tous les membres qui le compose. Un merci particulier à Eric van Hullebusch pour ses conseils en microbiologie (et le reste), à Valérie Malavergne qui même de loin à toujours été présente pour m'aider et enfin à Gilles Catillon : tu n'auras pas été là pour voir l'aboutissement de cette thèse, mais je n'oublierai jamais ta bonne humeur et ta disponibilité (et pas que pour les expériences en diffraction des rayons X). Pour moi, ton rire résonne encore dans les couloirs du labo...

Je remercie aussi Geneviève Oriol, Faisl Bousta et Alexandre François de l'équipe microbiologie du LRMH pour l'encadrement, l'aide et les discussions échangées sur ces petites bêtes difficiles à dompter que sont les bactéries ! Merci surtout à toi Alexandre d'avoir investi un temps fou pour m'aider à réaliser ces expériences de microbiologie. Sans toi, je ne suis pas sûre que cette thèse comporterait un chapitre VI.

Un ENORME merci également à Fanny Bauchau (LRMH) et à Elisabeth Venault de Bourleuf (restauratrice de vitraux). A nous trois, nous formions la « team manganèse » pour le meilleur et assez souvent pour le pire ! On s'est soutenu, on a ri, on a pleuré (enfin surtout moi) et les journées de manips, les voyages à travers la France (dans le froid et sous la pluie !) restent grâce à vous de merveilleux souvenirs. Travailler avec vous a été un grand plaisir.

Je remercie également Nicolas Trcera, Delphine Ventalon, Anne-Marie Flanck et Pierre Lagarde de la ligne LUCIA au synchrotron SOLEIL pour leur gentillesse et leur investissement à trouver des

solutions à ce satané problème de photoréduction quand tout semblait perdu (enfin là encore surtout pour moi). Merci Nicolas de m'avoir appris à traiter les données : tu as été très patient, très pédagogue et tu as toujours su trouver une réponse à mes (nombreuses) questions.

Merci à toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation des nombreuses expériences réalisés durant cette thèse : Michel Fialin et Frédéric Couffignal du service CAMPARIS à l'UPMC pour les analyses en microsonde électronique ; Laurence Galois et Maxime Guillaumet (IMPMC) ainsi que Volodya Khomeshko (KNUTD, Kiev) pour spectroscopie optique. Une partie des expériences de cette thèse a été réalisé durant mon séjour de deux mois en Allemagne : merci à Max Wilke, Dieter Rhede et Richard Wirtz (GFZ, Potsdam) pour les analyses en MET et microsonde électronique ainsi que pour leur accueil. Merci également à Manfred Torge et Ines Feldmann (BAM, Berlin) pour les nombreuses discussions sur le phénomène de brunissement et le temps précieux à passer en revue les expériences qui avaient déjà été réalisées à ce sujet dans leur laboratoire.

Je remercie également Lola Sarrasin et Alexandre Bertin, mes deux stagiaires de choc, pour leur travail de qualité et d'une grande utilité à l'avancé de cette thèse.

Je vais maintenant passer à la partie un peu plus personnelle de ces remerciements : il y a beaucoup à dire et l'ordre dans lequel je vais le faire n'a aucun rapport avec l'importance de chacun.

Merci aux doctorants du LGE, les anciens (Champy, Clélia et bien sur ma Caro) et les nouveaux (Anne, Alexandra, Carolina, Rosita, Anna, Manu...) : on a fait les 400 coups ensemble afin d'oublier les tracas de la vie de doctorant, on a rit, on s'est déguisé, on a mangé, bu, chanté... et grâce à tous cela j'ai pu conserver la joie et la bonne humeur. Venir tous les jours au labo a été un réel plaisir grâce à vous.

Un grand merci du plus profond de mon cœur à mes amis les plus chers, mes amis d'enfance : Lyly, Loly, Sandra, Clément R., Clément B., Thomas, Laure, Thibaud, Prisca, et leurs moitiés arrivées plus tard Marien, Nico L. et Nico D. Vous savez tout de moi, avez été là pour moi tout au long de cette thèse, mais aussi dans les meilleurs comme dans les pires moments de ma vie et encore aujourd'hui, vous me soutenez dans tous mes choix sans jamais me juger. Une amitié comme celle-ci est une chance que j'espère ne jamais gâcher : vous êtes plus que des amis, vous êtes ma famille de cœur.

Merci à mes amis du Funky Magic Crew pour les soirées festives de détente que nous avons passé ensemble et qui m'ont permis d'oublier ma thèse durant quelques heures. Mention spéciale à Ludo, notre bien aimé président !

Merci à Aurélie D. et son mari Hakim. Vous avez vécu de l'intérieur (puisque'on partageait le même appartement) mes débuts de thèse et malgré cela vous ne vous êtes pas enfuis ! Vous êtes des amis formidables, merci pour tout.

Un grand merci aussi à mes copinettes adorées, Pauline, Camille et Faustine. Vous n'êtes entrées dans ma vie qu'au milieu de cette thèse, et pourtant vous y avez déjà une place des plus importantes. J'ai l'impression de vous connaître depuis mille ans avec tout ce qu'on a déjà vécu et partagé et j'espère bien que mille autres années sont encore à venir.

Pour terminer je voudrais dédier cette thèse à ma maman, Catherine, et à mes sœurs, Elsa et Jenna, que j'aime plus que tout au monde. Vous êtes ma force, ma force pour ne pas abandonner, ma force pour avancer toujours plus loin et me dépasser. Vous êtes ma lumière quand je suis perdue dans l'obscurité. J'espère vous rendre fières...

Table des matières :

Introduction.....	- 11 -
Chapitre I : Etat de l'art.....	- 17 -
I- Le manganèse et son rôle dans les verres	- 18 -
1) Le manganèse : généralités	- 18 -
2) Le vitrail : généralités	- 19 -
3) Le manganèse dans les verres	- 22 -
II- L'altération des vitraux	- 23 -
1) Les mécanismes d'altération des verres silicatés et comportement du manganèse.....	- 23 -
2) Les facteurs favorisant l'altération	- 25 -
a. La composition du verre	- 25 -
b. Les facteurs extérieurs au verre.....	- 26 -
3) L'altération des vitraux sur verrière	- 27 -
4) L'altération des vitraux archéologiques	- 29 -
III- Le phénomène de brunissement des vitraux	- 30 -
IV- Politique de conservation/restauration actuelle	- 32 -
1) Généralités sur la conservation/restauration	- 32 -
2) Politique de restauration face au brunissement	- 33 -
Chapitre II : Echantillons.....	- 35 -
I- Echantillons de verres synthétiques modèles	- 36 -
1) Choix des compositions	- 36 -
2) Mode de synthèse des verres	- 38 -
a. Fours	- 38 -
b. Protocole de synthèse des verres modèles	- 39 -
II- Echantillons historiques et archéologiques	- 40 -
1) Origines et choix des échantillons historiques.....	- 40 -
2) Echantillons de verres de vitraux historiques : description	- 41 -
3) Echantillon de verre de vitraux archéologiques : Origine et description	- 49 -

Chapitre III: Synthèse d'un verre incolore	- 51 -
I- Synthèse à l'air et à 1500°C	- 52 -
II- Influence de la température de fabrication.....	- 59 -
III- Influence de l'atmosphère dans le four	- 61 -
IV- Etude de la spéciation du manganèse dans les verres par spectroscopie d'absorption des rayons X	- 64 -
1) Principe	- 64 -
2) Dispositif expérimental et conditions opératoires	- 66 -
3) Spéciation du manganèse.....	- 67 -
 Chapitre IV : Caractérisation des échantillons de verres de vitraux	- 69 -
I- Protocole de caractérisation des vitraux	- 70 -
1) Microscopie optique (MO)	- 71 -
2) Microscopie électronique à balayage (MEB)	- 71 -
3) Microsonde électronique	- 73 -
II- Composition élémentaire :	- 74 -
1) Vitraux historiques.....	- 74 -
2) Vitraux archéologiques.....	- 105 -
III- Les différents faciès caractéristiques du brunissement	- 110 -
1) Observation des surfaces des vitraux historiques	- 110 -
2) Observation des coupes transversales	- 113 -
 Chapitre V : Etude de la nature des produits d'altération	- 119 -
I- Etude de la cristallinité	- 120 -
1) Détails expérimentaux.....	- 121 -
2) Résultats	- 122 -
II- Degré d'oxydation et environnement du manganèse dans les phases d'altération	- 131 -
1) Dispositif expérimental et conditions opératoires	- 131 -
2) Références cristallines	- 133 -
3) Le problème de la photoréduction : optimisation des conditions expérimentales	- 139 -
4) Degré d'oxydation et environnement du manganèse dans les zones brunes des vitraux	- 142 -

Chapitre VI : Bactéries et brunissement	- 153 -
I- Isolement de souches bactériennes à partir de vitraux	- 154 -
1) Optimisation de la formation d'oxyde de manganèse sur milieu gélosé ..	- 154 -
2) Réactivation et isolement des bactéries sur les vitraux anciens.....	- 157 -
a. Protocole de réactivation et prélèvement	- 157 -
b. Résultats	- 159 -
II- Altération de verres modèles en présence de bactéries : essai de reproduction du phénomène de brunissement	- 161 -
1) Pré-altération des verres en enceinte climatique	- 161 -
2) Essais de reproduction du phénomène de brunissement.....	- 163 -
 Chapitre VII : Discussion, conclusion et perspectives	- 167 -
 Bibliographie.....	- 175 -
 Index des figures	- 192 -
 Index des tableaux	- 205 -

Introduction

Le verre est un matériau que l'on retrouve très couramment dans la vie quotidienne. Des fenêtres des bâtiments aux objets décoratifs en passant par les verres de table, il est omniprésent. Sa transparence et sa capacité à laisser passer la lumière, ainsi que la multitude de couleurs qu'il est possible d'obtenir par ajout d'oxydes métalliques dans la composition, ont permis au matériau verre d'être élevé au rang d'œuvre d'art à part entière : le vitrail, qui a connu son apogée au Moyen Âge.

Au fil du temps les vitraux perdent leur éclat et leur transparence ce qui rend leur lecture difficile voire impossible. Il existe une multitude d'altérations pouvant affecter les vitraux médiévaux (Lombardo *et al.*, 2005 ; Vilarigues *et al.*, 2011 ; Gentaz *et al.*, 2012 ; De Bardi *et al.*, 2013) et parmi elles, une altération particulière appelée communément « brunissement » constitue un problème majeur. Cette altération entraîne la formation de taches brunes en surface et sub-surface du verre ce qui dénature l'image. Un exemple de brunissement est visible sur la figure 0-1. Le visage de la vierge est constellé de taches brunes qui empêchent le passage de la lumière et gênent la lecture de l'œuvre. Les premières études de ce phénomène ont mis en évidence que cette pathologie était liée à la présence de manganèse dans le verre (Bettembourg et Perez y Jorba, 1991 ; Barbey *et al.*, 1997 ; Lopez *et al.*, 2002).

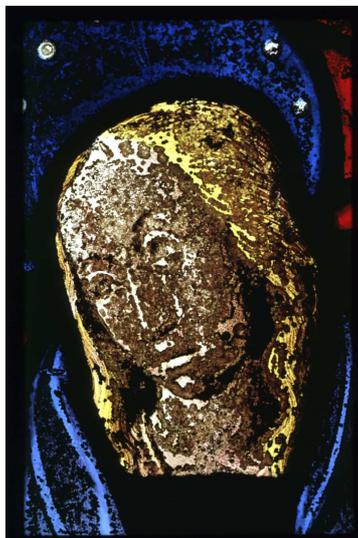


Figure 0-1 : LES NOES-PRES-TROYES (Aube, 10). Détail du visage de la Vierge sur le panneau de l'Annonciation (vitrail du XVe s.) avant restauration. Opacification du verre communément appelé « brunissement ». La lecture du vitrail est rendue difficile de par l'abondance de taches brunes.

Lors de la fabrication des vitraux au Moyen Age, le manganèse était utilisé soit comme colorant pour faire des verres violets ou roses, soit comme décolorant de la teinte verte due à la présence de fer dans les matières premières. Cette dernière propriété, vaut au manganèse le nom de « savon de verrier » (Silvestri *et al.*, 2005-a ; Bianchin *et al.*, 2005 ; Jackson, 2005 ; Arletti *et al.*, 2010). C'est donc un élément mineur en terme de quantité (autour de 1 pds% d'oxyde de manganèse MnO₂) mais fondamental de la composition du verre.

Un des problèmes majeurs concernant ce phénomène de brunissement dû au manganèse est que, hormis le fait qu'il est compliqué à identifier et peu documenté, il est très difficile de trouver un traitement adapté afin de retrouver la transparence du verre lors des restaurations. La méconnaissance de la nature de la phase à traiter, de l'environnement et de l'état du manganèse dans cette phase en sont les principales raisons.

Aucune méthode de traitement non toxique et durable n'est connue pour remédier à cette altération et les attentes esthétiques sont donc rarement satisfaites. Il a déjà été observé un retour du brunissement sur des vitraux qui avaient été traités et cela seulement quelques mois après l'application du traitement. Actuellement en France, il est recommandé de ne pas intervenir sur cette altération.

Pourtant au cours du XX^e siècle, la notion de conservation/restauration du patrimoine culturel (dont le vitrail fait partie) a pris une grande importance et un texte important appelé « Charte internationale sur la conservation et la restauration des monuments et des sites » (dite Charte de Venise) a été adopté en 1964 (<http://www.c2rmf.fr/documents/chartevenise.pdf>). Cette charte est un traité qui fournit un cadre international pour la préservation et la restauration des bâtiments anciens. Cependant pour pouvoir conserver et restaurer de la meilleure façon qui soit ce patrimoine culturel, la compréhension de la nature des altérations qui le touche est un point clé.

De 1990 à 1996, le Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques possédant trois axes de recherches (vitrail, pierre et environnement atmosphérique) a été mis en place. Les thèmes de recherches abordés étaient l'inventaire des dégradations, l'analyse de leur mécanisme et le suivi des paramètres majeurs intervenant dans la dégradation et

enfin les méthodes de restauration. Au cours de ce programme, le problème du brunissement a été abordé. Ce programme s'est terminé en 1996 et depuis en ce qui concerne le vitrail, plusieurs programmes de recherches européens ont été financés par la commission européenne :

- VIDRIO (2002-2005) « Définition des conditions nécessaires pour prévenir les altérations des vitraux anciens dues à la condensation, au dépôt de particules et au développement de micro-organismes, à l'aide de protections par doubles verrières »
- CONSTGLASS (2007-2010) « Evaluation des traitements et études de la réversibilité et des performances des stratégies de restauration novatrices et produits »
- CHARISMA (2009-2013) « Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures. Synergy for a Multidisciplinary Approach to Conservation/Restoration »

En France, le Programme National sur la Connaissance et la Conservation des matériaux du patrimoine (PNRCC) a permis de financer plusieurs projets de recherches en rapport avec les vitraux, dont le projet EPHEB : Etude de Phénomène de Brunissement de vitraux médiévaux : facteurs d'influence et mécanismes élémentaires, qui a permis de financer une partie des travaux de cette thèse.

Actuellement en Europe des équipes allemandes, belges ou encore portugaises travaillent sur le sujet du brunissement des vitraux (Müller *et al.*, 1986 ; Müller 1999 ; Cagno *et al.*, 2011 ; Schalm *et al.*, 2011 ; Vilarigues *et al.*, 2011, Nuyts *et al.*, 2013).

L'objet de cette thèse est donc de faire le point sur les connaissances à propos de ce brunissement, mais aussi d'aller plus loin dans la compréhension de ce phénomène. De l'échelle macroscopique avec l'établissement de critères d'identification du phénomène, en passant par l'échelle microscopique pour la localisation des zones brunes et les analyses chimiques, jusqu'à l'échelle atomique pour comprendre les interactions de l'élément manganèse au sein de la matrice vitreuse et de la phase altérée, diverses approches ont été abordées lors de ce travail. L'étude s'est faite sur un corpus de 24 échantillons de verres de vitraux historiques (c'est-à-dire qu'ils ont été altérés sur des verrières) et 3 échantillons de verres de vitraux archéologiques (enfouis dans le sol et retrouvés lors de fouilles

archéologiques) afin de pouvoir déterminer si le mode d'altération a une influence sur la nature de la phase porteuse de manganèse dans les zones brunes. Parallèlement à l'étude des échantillons anciens et pour mieux comprendre la réaction entre le manganèse et le fer lors de la fabrication des vitraux, des échantillons de verres modèles ont été synthétisés en faisant varier différents paramètres : le rapport MnO/FeO, la température de synthèse et l'atmosphère de synthèse dans le four. Ces échantillons modèles, de composition analogue à celle des vitraux médiévaux ont aussi permis des essais de simulation du phénomène de brunissement par voie bactérienne.

Le premier chapitre de cette thèse fait le point sur les connaissances existantes concernant le phénomène de brunissement dû au manganèse. Un rapide rappel des phénomènes d'altérations pouvant avoir lieu dans les vitraux, des généralités sur le manganèse et son rôle dans les verres seront abordés. L'état de l'art sur le phénomène de brunissement et un point sur les politiques de conservation/restauration actuelles closent ce chapitre.

Dans le chapitre II, les échantillons de verres modèles synthétiques et de verres de vitraux étudiés dans cette thèse seront présentés : choix des compositions et mode de synthèse pour les verres modèles ; provenance et description pour les verres de vitraux historiques et archéologiques.

Le troisième chapitre sera dédié à la compréhension de la réaction ayant lieu entre le manganèse et le fer dans les verres synthétiques modèles.

La caractérisation des échantillons de verres de vitraux est l'objet du chapitre IV. La composition des échantillons sera analysée et la recherche d'un enrichissement en manganèse dans les zones brunes sera systématiquement effectuée par microsonde ou en microscopie électronique à balayage couplé à un analyseur EDS. La recherche de critères d'identification visuelle de la pathologie par l'observation de la surface et des sections des échantillons sera ensuite abordée.

Le cinquième chapitre sera consacré au lien possible entre le développement du brunissement et les bactéries. Dans un premier temps les différentes méthodes de réactivation des bactéries présentes sur les échantillons anciens afin d'isoler des bactéries pouvant oxyder le manganèse seront présentées. Puis les résultats obtenus lors des essais de reproduction du phénomène de brunissement par voie biotique seront développés.

Introduction

Dans le sixième chapitre les résultats concernant la nature de la phase porteuse de manganèse et l'état d'oxydation de ce manganèse seront détaillés. En effet afin de mieux comprendre ce phénomène particulier, l'observation par microscopie électronique en transmission et l'analyse par spectroscopie d'absorption des rayons X ont été utilisées.

Enfin une discussion générale des résultats et les perspectives liées à ce travail feront l'objet du septième chapitre.

Chapitre I : Etat de l'art

I- Le manganèse et son rôle dans les verres

1) Le manganèse : généralités

Le manganèse est le 12^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre (Wedepohl, 1995). Son numéro atomique est 25 et sa masse atomique est 54,938 g.mol⁻¹. Il possède plusieurs états d'oxydation qui peuvent varier de 0 à +7. L'état considéré comme le plus stable est l'état divalent, mais dans l'environnement celui-ci est rapidement oxydé en Mn (III) ou Mn (IV). Toujours dans l'environnement, cette transformation est accélérée par l'intervention de microorganismes (Tebo *et al.*, 2004 ; Tebo *et al.*, 2005) qui utilisent le manganèse comme nutriment. En effet, de nombreuses bactéries utilisent le manganèse pour leurs mécanismes vitaux (Jakubovics et Jenkinson, 2001). Le manganèse se retrouve un peu partout dans l'environnement. Par exemple, dans les nodules océaniques qui sont des concrétions composées de couches irrégulières et concentriques d'oxyde de fer et de manganèse, en proportions variables, qui se trouvent au fond de l'océan, majoritairement dans le Pacifique (Hu *et al.*, 2002 ; Bu *et al.*, 2003). Ces nodules croissent par oxydation du Mn²⁺ dont la source est soit le volcanisme marin soit l'altération des roches continentales ignées. De plus ils sont d'importants marqueurs des variations océanographiques (Achurra *et al.*, 2009). Dans les sols, le manganèse peut être sous forme d'oxydes individualisés ou d'encroûtements sur d'autres particules minérales (Post, 1999). Dans un cas particulier de ces encroûtements, appelé « vernis du désert », le manganèse est présent dans les fines couches sombres recouvrant la surface de certaines roches dans les déserts (McKeown et Post, 2001). Le manganèse joue un rôle très important pour la croissance des plantes où il est assimilé depuis le sol sous la forme de Mn²⁺ (Grangeon, 2008).

Depuis la préhistoire déjà, on retrouve des traces d'usage du manganèse par l'homme. En effet à cette période, le manganèse était un des principaux composant des peintures noires rupestres (Chalmin, 2003 ; Vignaud *et al.*, 2006). Actuellement le manganèse est principalement utilisé par l'industrie de l'acier pour faire des alliages avec le fer même si on les retrouve aussi dans d'autres usage tels que les piles et les batteries ou comme colorant dans les céramiques (Gerber *et al.*, 2002).

2) Le vitrail : généralités

Le vitrail est une composition translucide faite de pièces de verres peu épaisses (2 à 4 mm), en général colorées, assemblées à l'aide d'un réseau de plombs. Les pièces de verre peuvent recevoir un décor de grisaille (Pline l'Ancien, Théophile, 1977) ou de jaune d'argent (Lautier, 2000). Le mot vitrail désigne plus une technique qu'un objet (Fig.1-1).



Figure 1-1 : Détail d'un vitrail de la cathédrale Notre Dame de Strasbourg (Alsace). Panneau a1 de la baie 28. Crédit photo @ S. Rossano.

Ces objets sont à la frontière entre l'architecture et l'œuvre d'art et sont de ce fait très fragiles. De nombreuses altérations peuvent les toucher et peuvent avoir diverses origines : l'action de l'homme, les intempéries, les microorganismes... Pour bien comprendre le comportement des vitraux face à l'altération, il est important de connaître la composition du verre. Cette composition varie selon les époques et les régions.

Il y a trois composants majoritaires dans les vitraux : i) la silice SiO_2 qui est l'oxyde formateur de réseau par excellence et qui était incorporée sous forme de quartz, de sable, de cailloux ou de grès, ii) les « fondants » sodique et/ou potassiques (sodium et potassium sont des modificateurs du réseau vitreux) qui permettent d'abaisser la température de fusion de la silice et iii) la chaux (oxyde de calcium). Cette dernière, dans les verres anciens de type médiévaux, est considérée

comme indispensable à leurs fabrications car il a été montré que le calcium, qui est considéré comme étant un stabilisateur (Basso *et al.*, 2008) permet d'augmenter la durabilité du verre si sa teneur n'excède pas 15 pds% d'oxyde (Melcher et Schreiner, 2005). C'est surtout au niveau des fondants que la composition varie. Avant le VI^e siècle, il semblerait que le seul fondant utilisé ait été le carbonate de sodium contenu dans le natron (Foy, 1989) provenant des gisements minéraux d'Orient. Les grandes invasions qui ont arrêté les courants commerciaux sont à l'origine des changements de techniques et la substitution des fondants aurait eu lieu au haut Moyen Âge, à une date qui reste encore imprécise. En effet, pour pallier le manque de natron qui n'arrivait plus des dépôts d'anciens lacs d'Asie mineure et d'Egypte, les verriers occidentaux se mirent à utiliser des cendres de végétaux forestiers qui contiennent du carbonate de potassium. De nombreux végétaux sont susceptibles de contenir du carbonate de potassium dans leurs cendres mais la fougère est celle qui en possède la teneur la plus élevée. Si il semble certain que les verres antiques soient des verres sodiques (Biron, 2001 ; Wolf *et al.*, 2005) il est beaucoup plus difficile de généraliser pour les verres postérieurs et ce jusqu'à la Renaissance. Ainsi au Moyen Âge, deux fondants coexistent : les cendres de bois ou de fougères (sources de carbonate de potassium) et les sels ou végétaux marins (sources de carbonate de sodium). Cependant la majorité des verres de cette époque semblent fabriqués à partir d'un fondant potassique (Foy, 1989) et ont une faible teneur en silice ce qui les rend fragiles et sujets à de fortes modifications chimiques (Libourel *et al.*, 1994 ; Müller, 1999).

Les vitraux peuvent donc être classés en deux grandes familles selon la nature du fondant principalement utilisé : les verres sodiques et les verres potassiques (Sterpenich, 1998). Les verres potassiques sont sous divisés en deux classes, selon leur teneur en calcium : les verres calco-potassiques (environ 20%pds de CaO et 6%pds de K₂O) et les verres potasso-calciques (environ 15%pds de CaO et 15%pds de K₂O) (Schalm *et al.*, 2004).

La coloration des verres était, quant à elle, majoritairement obtenue par ajout de petites quantités d'oxydes d'éléments de transitions dans la masse vitreuse (Tab. 1-1). On pouvait aussi colorer le verre par la technique dite de « plaquage ». En effet, l'ion Cu⁺ qui donne la teinte rouge a un pouvoir colorant très fort ce qui fait que le verre devient opaque. Pour remédier à cela les verriers déposent lors du soufflage une fine couche de verre rouge sur du verre incolore, ainsi le verre obtenu est coloré

tout en conservant sa transparence. Il existe une légère variante à cette technique du plaquage qui est le verre feuilleté et qui consiste en l'alternance de fines couches de verres colorés et de verres incolores (Lafond, 1978 ; Farges *et al.*, 2006, Kunicki-Goldfinger *et al.*, 2014).

Oxydes et sels colorants	Coloration obtenue
FeO	Verte à bleue vert
Fe ₂ O ₃	Verte jaune à jaune brune
Fe ₃ O ₄	Brune foncée à noire
MnO ₂	Rose pâle à violet
Cr ₂ O ₃	Verte ou jaunâtre
CuO	Bleue verte
Cu ₂ O	Rouge
CoO	Bleue intense
Co ₃ O ₄	Bleue intense
AuCl ₃	Pourpre intense

Tableau 1-1 : Exemple de divers oxydes colorants utilisés pour la coloration dans la masse vitreuse (Bouchart-Abouchacra, 2001, modifié).

Afin de peindre les détails des visages et des vêtements, les verriers appliquaient une couche de pigments sur la surface du verre. Cette couche de peinture, appelée « grisaille » (Théophile, 1977 ; Schalm *et al.*, 2003 ; Carmona *et al.*, 2006-b) était composée d'oxydes métalliques colorés mélangés à de la silice et

de l'oxyde de plomb PbO (Bettembourg, 1991 ; Perez y Jorba, 1991 ; Vilarigues et Da Silva, 2004) et à un liant (ex : vinaigre, eau gommée...). Cette peinture était posée à froid sur le verre et fixée par une cuisson à environ 620°C (Bettembourg, 1991). Différentes sortes de grisailles existent en fonction de leurs couleurs (rouge, noire ou brune).

3) Le manganèse dans les verres

Les ions manganèse ont une forte influence sur les propriétés optiques, électriques et magnétiques des verres (Bogomolova *et al.*, 1985 ; Van Die *et al.*, 1988 ; Ardelean *et al.*, 1996).

Dans les verres de silice, les oxydes métalliques tels que l'oxyde de manganèse, sont des éléments intermédiaires (Kowada *et al.*, 1995). L'ajout d'oxyde de manganèse, quand il est le seul élément chromophore, donne aux verres silicatés différentes couleurs, du violet au rose pâle le plus couramment, mais du marron pâle peut aussi être obtenu dans les verres silicatés contenant du Li₂O (Terczynska-Madej *et al.*, 2010).

Depuis l'époque romaine le manganèse est utilisé comme colorant mais aussi comme décolorant du verre (Sabbatini *et al.*, 2000 ; Bianchin *et al.*, 2005 ; Jackson, 2005). L'ajout de manganèse dans des verres contenant du fer permettait de fabriquer des verres dits « incolores » et l'on trouve souvent dans la littérature des termes tels que « décolorant » ou « savon du verrier » pour désigner le rôle que joue le manganèse (Silvestri *et al.*, 2005-a ; Bianchin *et al.*, 2005 ; Jackson, 2005 ; Arletti *et al.*, 2010). En effet, l'oxydation par l'oxygène du Fe(II) en Fe(III) entraîne un changement de couleur du verre : il passe du bleu/vert au jaune/vert. Le Fe(II) colore le verre en bleu tandis que le Fe(III) lui donne une teinte jaune pâle et c'est la présence combinée de ces deux ions dans des rapports différents qui détermine la teinte réelle du verre lorsque ce sont les seuls agents colorants. Mais il est possible d'obtenir un verre quasi incolore lorsque le fer est présent majoritairement sous sa forme oxydée et que sa concentration totale est faible (car le coefficient d'absorption du Fe(III) est très faible) en ajoutant de l'oxyde de manganèse au mélange initial. La présence de Mn(III) en excès modéré contribue à l'effet incolore du verre car sa teinte violette contrebalance la teinte jaune pâle de Fe(III) (Mirti *et al.*, 2001 ; Mirti *et*

al., 2002). Les verres du Moyen Âge dits « incolores » ne sont pas tels que les verres actuels des vitres, par exemple, mais étaient colorés d'une légère teinte jaune/verte.

Le manganèse pouvait être introduit de deux manières dans les verres : soit par « accident » au travers des impuretés des matières brutes entrant dans la composition du verre, comme le verre recyclé ou les cendres végétales ; soit par addition volontaire de pyrolusite (MnO_2) ou d'un autre minéral porteur de manganèse. Mais il est difficile d'identifier la source de manganèse (et des autres matières premières) uniquement au regard des analyses chimiques (Freestone *et al.*, 2002 ; Van der Linden *et al.*, 2009). Cependant une concentration autour de 1 à 2 %pds d'oxyde de manganèse dans la composition du verre laisse supposer un ajout intentionnel de ce dernier alors qu'un ajout accidentel donne plutôt des concentrations inférieures à 0,5 %pds (Casellato *et al.*, 2003).

II- L'altération des vitraux

Quels que soient leurs compositions chimiques ou les milieux environnants (atmosphère, sol, eau de mer etc.) les verres subissent des processus d'altération qui modifient leurs structures et leurs compositions chimiques. La connaissance de ces processus est importante afin de pouvoir étudier et comprendre le phénomène de brunissement. C'est pourquoi les différents mécanismes d'altération pouvant se produire dans les verres silicatés seront abordés dans cette partie.

1) Les mécanismes d'altération des verres silicatés et comportement du manganèse

Si l'altération des verres est souvent étudiée en milieu aqueux (Isard *et al.*, 1982 ; Petit *et al.*, 1990) et que celle en milieu atmosphérique reste moins connue (Gentaz, 2011 ; Lombardo *et al.*, 2013), il semblerait que quel que soit le milieu, l'altération soit contrôlée par les mêmes réactions de surface entre le verre et l'eau. L'altération des verres résulte majoritairement de réactions de dissolution dont les différents aspects sont largement discutés dans la littérature (Youssefi et Paul, 1978 ; Clark *et al.*, 1979-a ; Clark *et al.*, 1979-b ; Clark *et al.*, 1979-c ; Smets et

Lommen, 1983 ; Verney-Carron, 2008). Touray en 1980, a établi une classification déterminant les réactions de dissolution selon deux principaux paramètres : la stœchiométrie des réactions et la dissolution préférentielle. De cette étude, trois sortes de dissolution ont été identifiées.

- La dissolution congruente : C'est une dissolution stoechiométrique où tous les éléments qui compose le verre passent en solution. Pour ce mode d'altération le terme corrosion peut aussi être employé (Verità, 2002).
- La dissolution incongruente : Dissolution où le rapport des éléments en solution est différent du rapport dans le verre sain sans que la dissolution soit nécessairement sélective. Elle résulte en général de la précipitation ou de la condensation de phases secondaires néoformées qui contrôlent la concentration de certains éléments (Verney-Carron, 2008).
- La dissolution sélective : Dans ce cas il y a une extraction préférentielle des modificateurs de réseaux car comme ils possèdent des liaisons plus faibles que les éléments constituant le réseau vitreux à proprement parler, ils sont plus faciles à extraire. Pour ce type de dissolution on parle souvent de lixiviation.

Pour les verres silicatés les deux principaux mécanismes d'altération sont la lixiviation et la dissolution congruente (Scholze, 1982 ; Bunker *et al.*, 1983 ; Bunker, 1994). C'est le pH de la solution altérante qui influencera la prédominance de l'un ou l'autre des phénomènes (Douglas et El-Shamy, 1967 ; Newton, 1975, Advocat *et al.*, 1991-a et 1991-b). En effet, une attaque basique du verre (les valeurs basses de pH variant entre 7 et 10) (Douglas et El-Shamy, 1967 ; Zarzycki, 1982 ; Römich *et al.*, 1998) entraîne une dissolution congruente et se manifeste à la surface du matériau par l'apparition de fissures, de cratères et de piqûres. Cette attaque affecte tous les verres quelles que soient leurs compositions. En revanche une attaque acide entraîne la lixiviation du verre. La lixiviation touche principalement les verres à forte teneur en alcalins et alcalino-terreux. Lors de ce processus ce sont les cations modificateurs qui sont extraits de la matrice vitreuse et sont substitués par des ions H^+ ou H_3O^+ (Douglas et El-Shamy, 1967 ; Smets et Tholen, 1985) Il y a donc formation d'une couche hydratée et désalcalinisée à la surface du verre. Il est intéressant de noter qu'en milieux aqueux lorsque la couche lixiviée atteint une

épaisseur importante, la diffusion des cations entre le verre et l'extérieur est freinée et le processus de lixiviation est donc ralenti (Müller *et al.*, 1995). Lors de la lixiviation, il y a une modification du pH de la solution altérante, ce qui peut amener les éléments dissous du verre et ceux de la solution à précipiter pour former des phases secondaires (Gentaz *et al.*, 2012 ; Lombardo *et al.*, 2013).

Il y a une différence de densité entre le verre sain et celle de la couche altérée, cette dernière étant inférieure. Cela crée donc des tensions mécaniques entre ces deux couches ce qui peut conduire à la formation de fissures. Ce phénomène est accentué en milieu atmosphérique par l'alternance d'épisodes pluvieux et de périodes de séchage (Sterpenich et Libourel 2001). En plus des phénomènes d'altération abordés précédemment, des dépôts de matière en surface peuvent avoir lieu et de ce fait influencer sur l'altération du verre (Chabas *et al.*, 2010 ; Gentaz, 2011).

Globalement la couche altérée est pauvre en cations modificateurs, mais enrichie relativement en éléments formateurs (Sterpenich et Libourel, 2001). En ce qui concerne le manganèse, peu d'études sur son comportement durant l'altération ont été faites. Une étude des produits d'altération de déchets vitrifiés (Sterpenich, 2008) montre un enrichissement en manganèse dans la couche de gel. Cependant pour les vitraux, qu'ils soient altérés sur des verrières ou enfouis, la concentration en manganèse est systématiquement appauvrie dans la majorité de la zone altérée par rapport au verre sain, pour se concentrer dans les fractures et près de la surface du verre (Barbey *et al.*, 1997 ; Sterpenich, 1998 ; Watkinson *et al.*, 2005).

2) Les facteurs favorisant l'altération

a. La composition du verre

La composition du verre est à elle seule un facteur influençant l'altération. La durabilité d'un verre est directement dépendante de son degré de polymérisation, donc de sa teneur en éléments formateurs et modificateurs de réseau. Les verres qui contiennent moins de 62% (en moles) de silice sont des verres qui s'altèrent rapidement (Bettembourg, 1976 ; Cox *et al.*, 1979).

La nature des cations modificateurs est importante car ils ne réagissent pas tous de la même manière. En général, plus le rapport rayon/charge ionique diminue, plus le verre est sensible à l'altération. Les alcalins sont les premiers touchés par l'altération car ce sont les cations les moins fortement liés. Ils sont donc susceptibles d'être facilement extraits de la matrice (Robinet, 2006). Cependant dans un verre qui contient plusieurs types d'alcalins, l'alcalin dont la concentration est la plus faible sera moins sujet à la diffusion et ce quelle que soit la taille du cation (Barton et Guillemet, 2005). De ce fait, un verre contenant un mélange de sodium et de potassium aura un taux de corrosion inférieur à celui d'un verre qui ne contient que des ions sodium, à teneur équivalente en alcalin (Hench et Clark, 1978).

En général, les cations alcalino-terreux ne sont pas affectés par l'altération. Cependant un verre qui aurait une concentration en calcium supérieure à 10-15% en moles de CaO serait facilement altérable : en effet dans ce cas l'alcalino-terreux est autant extrait qu'un alcalin (Melcher et Schreiner, 2006).

L'ion aluminium augmente considérablement la durabilité du verre, car il peut immobiliser les ions alcalins en agissant comme un ion compensateur de charge. De même l'oxyde ferrique pourrait améliorer la durabilité du verre, en immobilisant les ions alcalins. Ainsi un verre de couleur jaune contenant des ions ferriques serait plus durable qu'un verre bleu contenant des ions ferreux (Robinet, 2006).

b. Les facteurs extérieurs au verre

Différents facteurs extérieurs au verre influencent son altération : par exemple, l'humidité de l'air, la valeur du pH et la composition chimique de l'eau entrant en contact avec sa surface. En effet la présence de certains sels ou métaux dans la solution altérante peut modifier la résistance du verre. De plus certaines études ont montré que selon la composition chimique de la solution entrant en contact du verre, la vitesse d'altération et le coefficient de diffusion sont modifiés, notamment selon le pH de la solution (Cox et Ford, 1993 ; Sterpenich et Libourel, 2006).

La température influence également l'altération. Son augmentation va accélérer les vitesses de réaction chimique. Paul, en 1977, a mis en évidence cette influence sur les phénomènes de lixiviation et de dissolution congruente.

Dans l'environnement atmosphérique, la concentration des polluants gazeux et particulaires joue un rôle très important. Il est connu que les polluants gazeux tels que le SO₂, les NO_x, l'O₃. jouent un rôle sur la dégradation des matériaux du bâti. Sur les verres, il peut y avoir formation de néocristallisations (formation de sels en surface du verre par réaction avec les éléments lixiviés) à cause du CO₂ ou du SO₂ (Munier, 2000 ; Gentaz *et al.*, 2012) Ces néocristallisations peuvent s'accumuler jusqu'à former des encroûtements à la surface du verre. Les études en chambre climatique ont permis de montrer que le SO₂ semble être le gaz le plus agressif vis-à-vis des verres (Römich *et al.*, 1998, Melcher et Schreiner, 2006). Un autre phénomène est souvent retrouvé sur les verres, c'est celui de soiling (salissure) dû aux polluants particulaires (Lombardo *et al.*, 2005). Ce phénomène modifie les propriétés optiques en surface du verre et engendre une diminution de sa transparence (Favez *et al.*, 2006).

Il est important de bien faire la distinction entre l'altération des vitraux sur verrière et celle des vitraux archéologiques enfouis. En effet si l'on tient compte que les paramètres influençant l'altération sont la composition du verre et le milieu environnant, cette distinction devient primordiale (Sterpenich, 1998).

3) L'altération des vitraux sur verrière

Les vitraux sur verrières sont soumis à des contraintes mécaniques (poids des verrières, déformation de l'édifice, vent...) ce qui entraîne la formation de microfissures qui favorise par la suite la propagation de l'altération mais ils sont aussi soumis à des contraintes chimiques. Les rayonnements solaires ou artificiels peuvent aussi altérer le verre en modifiant leur couleur (Long *et al.*, 1998 ; Yamashita *et al.*, 2004) : on appelle ce phénomène « solarisation ». Pour comprendre l'altération des vitraux sur verrière il est donc important de prendre en compte les différents paramètres que sont, par exemple, les contraintes mécaniques et l'action des agents atmosphériques (principalement l'eau). Depuis quelques années, un autre paramètre est pris en compte dans l'altération des vitraux : les microorganismes. En effet, ces derniers sont suspectés de modifier et d'accélérer les processus physico-chimiques d'altération des verres et d'être en plus à l'origine d'une perte de transparence

inesthétique (Gallien *et al.*, 2001 ; Müller *et al.*, 2001 ; Garcia-Vallès *et al.*, 2003 ; Carmona *et al.*, 2006-a).

La face interne est particulièrement sujette à l'action des microorganismes. Outre les micro cratères formés par les eaux de condensation qui obscurcissent le verre, on observe souvent le détachement de la grisaille et la prolifération de microorganismes tels que les champignons, algues, bactéries (Drewello et Weissmann, 1997 ; Gallien *et al.*, 2001). Krumbein *et al.* (1997) ont montré que l'action de ces microorganismes est principalement mécanique et favorise la desquamation de la pellicule d'altération. Les microorganismes participent aux phénomènes d'altérations mais n'en sont pas responsables à proprement parler. Par contre ils influent fortement sur la cristallisation des phases secondaires (Sterpenich, 1998).

Sur la face externe, la lixiviation des éléments modificateurs du réseau vitreux par les eaux météoritiques ou de condensation et la pollution atmosphérique, sont une des premières altérations se développant sur le vitrail. L'appauvrissement de la matrice vitreuse entraîne la formation d'un gel de silice recouvert de produits d'altération, généralement du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou de la syngénite ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Perez y Jorba *et al.*, 1984) ainsi que de la calcite (CaCO_3) (Libourel *et al.*, 1994). Ces couches entraînent un assombrissement des verres et les rendent parfois complètement opaques.

La figure 1-2 montre les quatre principales étapes d'altération des vitraux sur verrière établies par Sterpenich (1998). La première étape est celle du contact entre l'eau et la surface du verre (Fig. 1-2-a). Des zones d'attaques préférentielles permettent la diffusion de l'eau dans le verre, ce qui provoque sa lixiviation. Les éléments solubles de l'eau peuvent diffuser dans le verre. Parallèlement des micro cratères (piqûres) peuvent se former en surface du verre à cause d'une dissolution partielle du réseau silicaté. Ces piquûres sont visibles à la surface du vitrail. Lors de la deuxième étape les contraintes dues à la différence de densité entre le verre sain et le verre altéré et celles liées au poids de la verrière entraînent la formation de micro fractures radiales (Fig. 1-2-b). Ces dernières permettent une circulation aisée de la solution altérante et donc accélèrent la corrosion du verre. La coalescence de plusieurs fronts à partir d'une certaine profondeur d'altération est la troisième étape (Fig. 1-2-c).

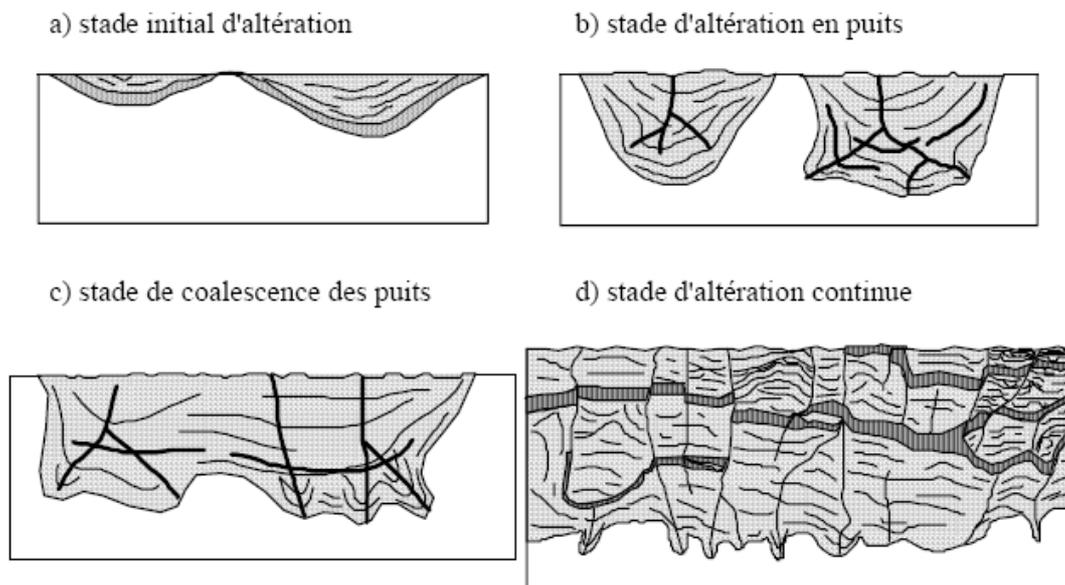


Figure 1-2 : Schémas de développement de l'altération et de la micro fracturations des vitraux sur verrières (Sterpenich, 1998).

La quatrième et dernière étape correspond au recouplement de tous les fronts d'altération pour former une pellicule continue (Fig. 1-2-d). L'augmentation de la différence de densité entre le verre sain et le verre altéré, entretient le développement du réseau de micro fissures parallèles et perpendiculaires à la surface.

4) L'altération des vitraux archéologiques

Pour une composition chimique identique, la couche d'altération des vitraux archéologiques est beaucoup plus importante que celle des vitraux sur verrière. Le contact permanent avec les acides humiques et les eaux de porosités des sols entraîne cette forte altération quasiment dépourvue de fractures. Il a été montré que l'altération sur les vitraux enfouis se développe environs 5 fois plus rapidement que l'altération des vitraux sur verrière (Sterpenich, 1998). Dans le cas des vitraux archéologiques, les produits d'altération les plus couramment rencontrés sont l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) et dans une moindre mesure de la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), des sulfates de baryum (BaSO_4) et probablement des hydroxydes de manganèse ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) (Cox et Ford, 1993 ; Barbey *et al.*, 1997 ; Sterpenich,

1998 ; Schalm *et al.*, 2011). Pour ces vitraux aussi les microorganismes peuvent jouer un rôle important en influençant les mécanismes d'altération.

III- Le phénomène de brunissement des vitraux

Parmi les diverses altérations observées sur les vitraux médiévaux (historiques ou archéologiques), celle qui fait particulièrement l'objet de cette thèse, est communément appelée « brunissement ». Cette pathologie constitue un problème majeur et reste à ce jour encore mal connue et peu documentée.

Dans la couche de corrosion des verres, le manganèse peut être impliqué dans la formation d'agrégats bruns gênant la transparence du verre (Cooper *et al.*, 1993 ; Cox et Ford, 1993). Leurs processus de formation sont encore très mal connus. Un des phénomènes associé à ce brunissement est que dans les zones noires/brunes, il y a un enrichissement en manganèse (Müller *et al.*, 1986 ; Cox et Ford, 1993 ; Barbey *et al.*, 1997 ; Sterpenich, 1998, Lopez *et al.*, 2002). Il apparaît dans la majorité des cas que le manganèse est concentré préférentiellement dans le réseau de microfracturation et dans les défauts (bulles, rugosités) du verres (Müller *et al.*, 1986 ; Perez y Jorba *et al.*, 1993). A la surface d'un même verre la répartition en manganèse est discontinue.

L'origine de ce manganèse est assez controversée et peut dépendre des cas. Il est généralement estimé que les ions Mn^{2+} présents dans le verre sain peuvent être extraits du réseau de silice pendant les processus de vieillissement (Pinto, 1991). Il est communément admis que ces ions peuvent être oxydés et dans certains cas peuvent ensuite précipiter sous la forme d'un composé insoluble sombre (Barbey *et al.*, 1997 ; Watkinson *et al.*, 2005 ; Cagno *et al.*, 2011 ; Schalm *et al.* 2011). En effet l'oxydation du manganèse peut se faire assez facilement dans les milieux alcalins ce qui est le cas dans la couche lixiviée du verre (Watkinson *et al.*, 2005). Mais parfois, dans le cas de verre enfouis, la source de manganèse pour former ces agrégats est extérieure au verre lui-même (Cox et Ford, 1993 ; Sterpenich, 1998 ; Doménech-carbo *et al.*, 2001).

Dans les vitraux archéologiques, les surconcentrations en manganèse sont associées à des surconcentrations en calcium, soufre et phosphore (Barbey *et al.*, 1997 ; Sterpenich, 1998). Certains auteurs considèrent que ce brunissement avec enrichissement en manganèse, phosphore, calcium etc. est caractéristique des altérations se faisant dans le sol et qu'il ne peut arriver en milieu marin par exemple (Silvestri *et al.*, 2005-b).

Peu d'études ont tenté de caractériser le degré d'oxydation dans ces phases brunes et riches en manganèse dans des verres historiques. Par exemple Barbey *et al.*, en 1997 ont utilisé la cathodoluminescence couplée aux images X et la spectroscopie de perte d'énergie sur faisceaux d'électrons (EELS) au microscope électronique en transmission (MET). La première technique a permis d'obtenir, grâce aux images X, la répartition et la concentration totale en manganèse dans le verre historique, tandis que dans le même temps, la cathodoluminescence donnait celles du Mn^{2+} . De cette technique, il a été déduit que le manganèse était plus oxydé dans les zones de surconcentration mais sans pouvoir en déterminer la valence exacte. Avec le EELS, les auteurs ont effectué des mesures en plusieurs points sur le même échantillon et il est apparu que le manganèse avait un état d'oxydation moyen de 2,8. Mais cette étude, comme le signalent les auteurs eux même, était très préliminaire et non reproductible car faite uniquement sur un échantillon. Une étude plus récente (Cagno *et al.*, 2011), utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil *K* du manganèse, conclue à la présence de Mn^{4+} dans les phases brunes.

La majorité des études ont été réalisées sur des verres archéologiques. Des auteurs tels que Schalm *et al.* en 2011, ont caractérisé le degré d'oxydation du manganèse dans des vitraux archéologiques par spectroscopie d'absorption des rayons X là encore. Ils en arrivent à la conclusion que dans ces verres, le manganèse est dans un état d'oxydation IV. Ce résultat a aussi été trouvé par Doménech-Carbo *et al.* (2001 et 2006) en utilisant la voltamétrie à ondes carrées (SQWV pour Square Wave Voltammetry). Ces auteurs concluent même quant à la nature de la phase et trouve une présence majoritaire de MnO_2 dans les zones brunes. D'autres études concluent à la présence de manganèse dans un état d'oxydation IV dans ces zones brunes des vitraux archéologiques (Cooper *et al.* 1993 ; Silvestri *et al.*, 2005-b).

Si les auteurs semblent s'accorder sur l'état d'oxydation du manganèse dans les zones brunes des verres archéologiques, cela n'est pas le cas pour les vitraux

historiques. En effet le nombre limité d'échantillons étudiés et d'études réalisées nécessite de vérifier ces informations par une étude plus approfondie.

IV- Politique de conservation/restauration actuelle

1) Généralités sur la conservation/restauration

Différentes actions peuvent être menées sur les verrières afin de les conserver et de les restaurer. La première, appelée conservation préventive, comprend toutes les actions indirectes sur le cadre architectural et l'environnement de la verrière afin d'en assurer sa préservation dans le temps (Ashley-Smith, 1999 ; Guillemard et Laroque, 1999). La seconde action, la conservation en elle-même, comprend les interventions directes sur le vitrail. Le but est de prolonger la vie de l'œuvre et de retarder sa dégradation (Ward, 1986 ; Caple, 2000). Enfin la restauration comprend l'ensemble des travaux menés sur le vitrail, permettant de le mettre en valeur, et de faciliter sa lisibilité tout en respectant les caractéristiques esthétiques, historiques et physiques de l'œuvre (Brandi, 2001). La restauration est une opération qui doit garder un caractère exceptionnel. D'après la chartre de Venise, la restauration *« a pour but de conserver et de révéler les valeurs esthétiques et historiques du monument et se fonde sur le respect de la substance ancienne et de documents authentiques. Elle s'arrête là où commence l'hypothèse, sur le plan des reconstitutions conjecturales, tout travail de complément reconnu indispensable pour raisons esthétiques ou techniques relève de la composition architecturale et portera la marque de notre temps. La restauration sera toujours précédée et accompagnée d'une étude archéologique et historique du monument. »*

Il y a quatre grands principes déontologiques de la conservation/restauration qu'il faut respecter lors de l'utilisation de produits et de matériaux pour restaurer ou traiter des vitraux : principe de stabilité, de compatibilité, de réversibilité et de lisibilité.

Enfin un des paramètres très important qu'il faut prendre en compte avant d'intervenir sur une œuvre est la valeur culturelle de cette œuvre (Riegl, 1984).

2) Politique de restauration face au brunissement

Puisque le phénomène de brunissement des vitraux est imputé à une oxydation du manganèse, il est tout naturel que les essais de traitement se soient portés sur des essais de réduction de ce manganèse. Ces essais pratiqués en France, en Allemagne ou en Suisse, ont donné des résultats inégaux. De plus, dans certains cas ces traitements ont abouti à une reprise de l'altération après seulement quelques années. Le manque de recul face à ces traitements et le manque de connaissance quant à leurs impacts sur le verre lui-même et les peintures ont entraîné la plus grande prudence face à toute intervention, et c'est majoritairement l'absence de tout traitement qui est préconisé (Pallot-Frossard, 1997).

Cependant l'absence de traitement déçoit aussi bien les architectes, que les conservateurs, les restaurateurs et les historiens d'art. En effet, la persistance de ces taches noirâtres qui défigurent bien souvent les visages, empêche de retrouver la lumière mythique des vitraux.

Toutes ces questions et attentes nécessitent une compréhension plus approfondie du phénomène de brunissement d'un point de vue physique et chimique, pour permettre peut être l'élaboration d'un protocole de traitement efficace et respectant les règles déontologiques de la conservation/restauration.

Chapitre II : Echantillons

Ce chapitre est consacré à la présentation des différents échantillons étudiés pendant cette thèse. Afin de comprendre la réaction qui se produit entre le manganèse et le fer dans les verres et l'influence de ces deux éléments sur la couleur, des verres modèles de composition simplifiée ont été synthétisés. D'autres verres contenant du phosphore ont aussi été synthétisés dans le but d'essayer de reproduire à l'aide de bactéries le phénomène de brunissement dû au manganèse. Ces verres modèles ont tous une composition analogue à celle des vitraux du Moyen Âge

Le deuxième type d'échantillons étudiés pendant cette thèse est celui des verres de vitraux anciens : historiques ou archéologiques. Un panel d'échantillons de diverses origines géographiques, tous de l'époque médiévale, a permis une caractérisation de la phase d'altération et particulièrement du brunissement.

I- Echantillons de verres synthétiques modèles

1) Choix des compositions

La composition des vitraux du Moyen Âge est très complexe et contient de nombreux d'éléments chimiques si l'on prend en compte les éléments majeurs et les mineurs (Sterpenich 1998 ; Basso et al., 2009). Pour étudier plus facilement les interactions entre les éléments et leurs rôles individuels dans un verre contenant une multitude d'oxydes, il a donc été choisi de synthétiser des verres de compositions simplifiées, en ne retenant que les éléments majeurs (Tab.2-1). Les compositions simplifiées ont été choisies sur la base des compositions de vitraux du Moyen Age dits « incolores » décrits abondamment dans la littérature (Barbey *et al.*, 1997 ; Sterpenich, 1998 ; Garcia-Vallès *et al.*, 2003 ; Schalm *et al.*, 2004 ; Carmona *et al.*, 2006-a ; Schalm *et al.*, 2007 ; Basso *et al.*, 2009). Les verres modèles contiennent 8 ou 9 oxydes en fonction des cas, ce qui les rend représentatifs des vitraux médiévaux tout en étant simplifiés (Tab. 2-1 et Tab. 2-2).

Dans le but d'étudier l'influence de la composition sur la couleur des verres et comprendre la réaction ayant lieu lors de la fabrication du verre, des échantillons ont

été synthétisés en faisant varier la teneur relative en manganèse et en fer (qui sont les seuls oxydes colorants dans la composition) (Tab. 2-1). L'objectif est d'évaluer pour quel rapport manganèse/fer, le verre le plus « incolore » possible est obtenu. Pour cette composition « incolore », plusieurs températures de fabrication du verre ont été testées ainsi que différentes atmosphères du four. En effet si la température de fabrication est un paramètre important sur la couleur, l'atmosphère (réductrice ou oxydante) en est un aussi. Deux autres séries de verres ont été synthétisées avec et sans phosphore dans le but de réaliser des essais d'altération en présence de microorganismes (Tab. 2-2). En effet le phosphore est un nutriment essentiel pour la croissance des bactéries (qui peuvent être un facteur accélérant l'altération) et des études ont montrées que cet élément jouait un rôle dans les mécanismes d'altération des verres du Moyen Âge (Perez y Jorba M. *et al*, 1984 ; Newton et Davison, 1989 ; Gentaz, 2011).

Oxydes	Composition (pds%)
SiO ₂	61
Al ₂ O ₃	2
MgO	5
CaO	14
Na ₂ O	2
K ₂ O	14,5
MnO	1,5-x
FeO	x

Tableau 2-1 : Composition théorique des verres synthétiques modèles avec variation des teneurs en fer (1-x) et manganèse (x), en poids % d'oxyde, avec x= 1,5 ; 0,9 ; 0,7 ; 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,1 ; 0. Ces verres sont utilisés pour tester l'influence de la teneur de ces deux éléments sur la coloration du verre et l'influence de la température de fabrication du verre.

Oxydes	Composition des verres modèles sans phosphore (pds%)	Composition des verres modèles avec phosphore (pds%)
SiO ₂	61	58,56
Al ₂ O ₃	2	1,92
MgO	5	4,80
CaO	14	13,44
Na ₂ O	2	1,92
K ₂ O	14,5	13,92
P ₂ O ₅	-	4
MnO	1	0,96
FeO	0,5	0,48

Tableau 2-2 : Compositions théoriques des verres synthétiques modèles avec et sans phosphore, en poids % d'oxyde.

2) Mode de synthèse des verres

Les verres modèles ont été synthétisés à partir de poudres d'oxyde (SiO₂, Al₂O₃, MnO₂, FeO) et de carbonate (MgCO₃, CaCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃) préalablement séchées à l'étuve à 100°C pendant au moins 24 heures. Afin d'obtenir les compositions désirées, les poudres sèches ont été pesées dans les proportions nécessaires puis mélangées et broyées dans un mortier en agate afin de les homogénéiser.

a. Fours

Les verres modèles ont été synthétisés à l'aide de deux fours différents tous deux situés au Laboratoire des Géomatériaux et Environnement (LGE) de l'Université Paris-Est-Marne-la-Vallée. Tous les verres synthétisés à l'air l'ont été dans un four à moufle Carbolite 1700. Pour réaliser des synthèses dans ce four les poudres de verre ont été placées dans un creuset platine/or (90% platine-10% or).

Pour fabriquer des verres en atmosphère contrôlée (réductrice ou oxydante), le four utilisé est un four vertical monté par l'équipe du laboratoire LGE (Fig. 2-1). Ce four possède un système de trempe fixé au bas du four. Il est refroidi par circulation d'eau et contient du sable gorgé d'eau. A chaque trempe le creuset tombe

directement dans ce sable, qui amortit sa chute, et est donc refroidi immédiatement et de manière reproductible. Il peut être relié à une arrivée de gaz pour pouvoir modifier l'atmosphère de synthèse. L'atmosphère réductrice est faite à partir de 4,5% de H₂ mélangé à de l'azote et l'atmosphère oxydante à partir d'O₂ pur.



Figure 2-1 : Four vertical du laboratoire LGE de l'Université Paris-Est-Marne-la-Vallée ayant servi à la synthèse des verres modèles sous atmosphère réductrice ou oxydante.

b. Protocole de synthèse des verres modèles

Le protocole de synthèse des verres modèles est schématisé sur la figure 2-2. La première étape est une montée en température jusqu'à 600°C. Pour le four à moufle cette étape se fait en 30 minutes à une vitesse de 1200°C/heure et pour le four vertical en 2 heures car sa vitesse maximale de chauffage est de 300°C/heure. La température reste stable pendant 30 minutes afin d'initier une décarbonatation de la poudre. Ensuite, la température est à nouveau élevée jusqu'à la température finale de synthèse (soit 1200°C, 1300°C, 1400°C ou 1500°C) en 30 minutes (avec une vitesse allant de 1200°C/heure à 3000°C/heure en fonction de la température finale à atteindre) pour le four à moufle et à raison de 300°C/heure pour le four vertical. La

température finale est stabilisée pendant au moins une heure afin d'obtenir un mélange homogène. Enfin, la trempe est réalisée en plongeant le fond du creuset dans de l'eau ou du sable gorgé d'eau dans le cas du four vertical.

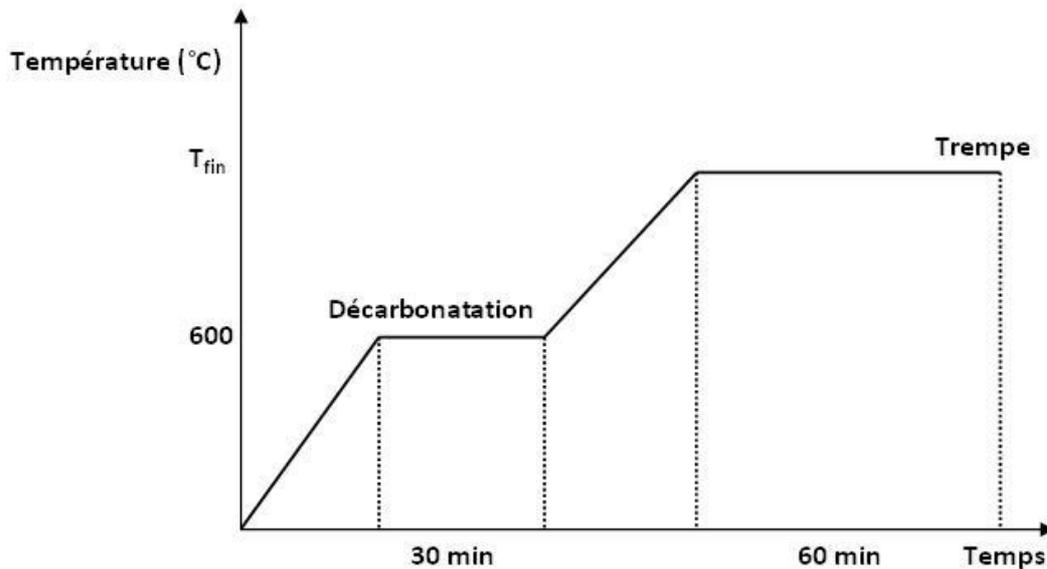


Figure 2-2 : Représentation schématique du protocole de synthèse des verres modèles. T_{fin} représente la température finale de synthèse, soit 1200, 1300, 1400 ou 1500°C.

II- Echantillons historiques et archéologiques

1) Origines et choix des échantillons historiques

Le corpus de vitraux médiévaux étudié comprend 24 échantillons historiques (Tab. 2-3). Ces vitraux ont été fournis par le Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques (LRMH), qui les conservait sur place (échantillons : Ch, CSN, Elb, Elg, Evx, GG, StO, Toh, Tov, Lu, FC et Luy) ou les a obtenus via des ateliers de restauration de vitraux : l'atelier Vinum (échantillons : EV1, EV2 et EV3), l'atelier Debitus (échantillons : ED1 et ED2) et l'atelier Le Bihan (échantillon PLOG, PENIa, LANN, FDAT3, GUEND, Inco1 et Rosc).

Les échantillons Lu et Luy proviennent de l'église Saint-Julien de Luyères dans l'Aube et datent du XVI^e siècle. PLOG quant à lui vient de l'église Saint Thurien de Plogonnec dans le Finistère et date du début du XVI^e siècle. FC vient de la

Chapelle Sainte Marie de Fontaine Chaalis dans l'Oise et date du XIII^e siècle. PENIa proviendrait de la baie 0 de la chapelle du Penity dans le Finistère et date du XVI^e siècle. GUENd provient de l'église Saint-Fiacre de Guengat dans le Finistère et date du XVI^e siècle. L'échantillon Rosc vient de l'église Notre Dame de Roscudon et date du XVI^e siècle. Le verre LANN date du XVI^e et provient de la chapelle Notre-Dame de Lannélec. En ce qui concerne les autres échantillons, leurs provenances exactes ne sont pas connues, mais ce sont des verres datés entre le XIII^e et le XVI^e siècle.

Ces échantillons ont été choisis car d'un point de vue visuel, ils présentaient tous une surface altérée, comportant des piqûres ou cratères bruns gênant la transparence du verre.

2) Echantillons de verres de vitraux historiques : description

L'échantillon de vitrail ED1 est un échantillon complètement opaque (Tab. 2-3). La face interne présente des traces blanches et des traits de peinture, tandis que la face externe est recouverte de cratères et de dépôts blancs.

EV1, GG et Elg sont des vitraux incolores présentant de nombreuses petites taches brunes sur les deux faces du verre. Quand à EV3, il s'agit d'un verre incolore avec de la grisaille et des peintures. La face interne est grise et présente des traces blanches tandis que la face externe est recouverte de nombreux cratères.

De la grisaille et des peintures sont aussi présentes sur un autre échantillon : Tov. Cet échantillon est un verre vert avec de petites taches brunes sur la surface. L'échantillon Ch est un verre rouge dont les deux faces très altérées sont assez similaires. Les deux faces sont marrons avec des piqûres. Il y a deux autres échantillons de verres rouges : CSN et EV2. EV2 présente le même type d'altération que Ch mais CSN est un peu différent. Ses faces sont constellées de piqûres (surtout la face externe) et des traces blanches sont aussi visibles.

Lu est un verre bleu complètement opaque. A sa surface, il y a de nombreux dépôts blancs et des piqûres marron.

Toh et StO sont des verres verts qui sont encore assez transparents. Pour StO une partie du verre est brune. Sur la face externe se trouve des traces blanchâtres. Les deux faces de Toh sont recouvertes d'une fine pellicule grise et de petites taches de la même couleur.

ED2 et Evx sont des verres violets. ED2 est complètement opaque et sa face externe est très altérée. Evx est recouvert d'une pellicule blanche et de piqûres sur les deux faces. Elb, qui est un verre marron, présente le même type d'altération que Evx : une pellicule blanchâtre et de nombreuses piqûres.

Fc est une pièce de verre incolore. Sur sa face interne une partie du verre est opaque et marron. Sa face externe est aussi recouverte d'une pellicule blanchâtre.

L'échantillon Rosc est un verre pourpre qui est très brun sur les deux faces. Les échantillons PENIa, LANN et GUENd sont tous les 3 des échantillons incolores présentant le même genre d'altération : une face interne très brune et une face externe constellée de piqûres et de traces blanches.

Inco1 est un échantillon incolore dont la face interne semble peu altérée mais avec des traces grisâtres. Il en est de même pour sa face externe. FDAT3 est un verre incolore peint dont la face interne est partiellement brune et la face externe recouverte par endroit de dépôts blanchâtres.

Enfin, PLOG est une grande pièce de vitrail incolore avec des traces de peintures, dont la face interne est complètement marron. En revanche sa face externe est constellée de cratères clairs et de dépôts grisâtres.

Le 24^{ème} échantillon (Luy) n'est pas présenté dans le tableau car c'est une coupe de vitrail de quelques dizaines de microns d'épaisseur enrobée dans de la résine. Cet échantillon ne comporte pas de verre sain.

Echantillon, Origine et Couleur	Face interne	Face externe
<p>ED1 Atelier Debitus Origine inconnue Incolore</p>		
<p>EV1 Atelier Vinum Origine inconnue Incolore</p>		
<p>EV3 Atelier Vinum Origine inconnue Incolore</p>		
<p>Ch LRMH Chartres Rouge</p>		

Echantillon, Origine et Couleur	Face interne	Face externe
<p>Lu LRMH Luyères Bleu</p>		
<p>StO LRMH Sainte Opportune Vert</p>		
<p>GG LRMH Origine inconnue Incolore</p>		
<p>Evx LRMH Evreux Violet</p>		

Echantillon, Origine et Couleur	Face interne	Face externe
<p>Elg LRMH Origine inconnue Incolore</p>		
<p>Tov LRMH Tours Vert</p>		
<p>Toh LRMH Tours Vert</p>		
<p>CSN LRMH Cathédrale Sées Normandie Rouge</p>		
<p>ED2 Atelier Debitus Origine inconnue Violet</p>		

Echantillon, Origine et Couleur	Face interne	Face externe
<p>EV2 Atelier Vinum Origine inconnue Rouge</p>		
<p>PEN1a Atelier Le Bihan Chapelle du Pénity Incolore</p>		
<p>FDAT3 Atelier Le Bihan Origine Inconnue Incolore</p>		

Echantillon, Origine et Couleur	Face interne	Face externe
<p>GUEND Atelier Le Bihan Saint-Fiacre de Guengat Incolore</p>		
<p>Inco1 Atelier Le Bihan Origine Inconnue Incolore</p>		
<p>Rosc Atelier Le Bihan Notre Dame de Roscudon Pourpre</p>		

Echantillon, Origine et Couleur	Face interne	Face externe
<p>Fc LRMH Fontaine Chaalis Incolore</p>		
<p>LANN Atelier Le Bihan Notre-Dame de Lannélec Incolore</p>		
<p>E1b LRMH Origine inconnue Marron</p>		
<p>PLOG Atelier Le Bihan Saint Thurien de Plogonnec Incolore</p>		

Tableau 2-3 : Photographies des échantillons de vitraux étudiés. Dans la première colonne se trouve le nom des échantillons et leur origine, dans la deuxième colonne, les vues des faces se trouvant à l'intérieur de l'édifice et dans la troisième colonne, les faces se trouvant à l'extérieur de l'édifice.

3) Echantillon de verre de vitraux archéologiques : Origine et description

Les 3 échantillons de vitraux archéologiques (R1, R2 et R3) ont été fournis par Guy Libourel de l'Observatoire de la Côte d'Azur situé à Nice. Ils ont déjà été partiellement étudiés par Jérôme Sterpenich lors de sa thèse (1998). Ces vitraux du Palais Episcopal de Rouen, qui étaient enfouis dans le sol, ont été trouvés lors de fouilles archéologiques effectuées dans le Nord-Ouest de la France. Ils sont datés de la fin du VIII^e /début de IX^e siècle. Il est cependant important de préciser que, lors des fouilles archéologiques menées sur le site de Rouen, aucun échantillon de sol n'a été prélevé. Cela constitue un problème quant à la détermination exacte des conditions d'altération de ces verres archéologiques. Les échantillons obtenus sont des coupes transversales des verres, enrobées dans de la résine.

La figure 2-3 montre les coupes des vitraux archéologiques enrobées dans la résine observées à la loupe binoculaire. Les zones noires et brunes sont clairement visibles. Ces trois vitraux ne comportent plus de verre sain et sont altérés sur toute leur épaisseur. La couleur originelle ne peut être déterminée.

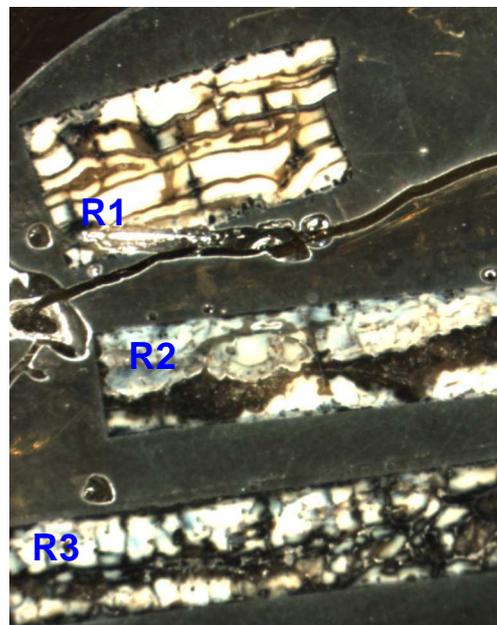


Figure 2-3 : Observation à la loupe binoculaire des 3 vitraux archéologiques de Rouen. En haut de l'image, se trouve l'échantillon R1, au milieu R2 et enfin en bas, R3. Chacun des verres est entièrement altéré et il ne reste plus de verre sain.

Chapitre III: Synthèse d'un verre incolore

Le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux est majoritairement observé dans les verres pourpres, et dans les verres incolores. Dans les verres pourpres, la couleur est obtenue par ajout de manganèse, qui tient alors le rôle de chromophore. L'une des utilisations du Mn était de pouvoir obtenir des verres couleur chair afin de réaliser les visages et les mains des personnages représentés sur les vitraux. Compte tenu du fait que les matières premières à l'époque médiévale n'étaient pas purifiées, celles-ci contenaient de nombreuses impuretés et notamment du fer, chromophore très puissant conduisant à une couleur allant du jaune au vert selon les conditions de synthèse. Pour éliminer cette teinte indésirable, l'oxyde de manganèse était utilisé comme décolorant. Enfin, le phénomène de brunissement a également été observé dans des verres d'autres couleurs. La présence du manganèse est dans ces cas la liée à la présence d'impuretés riches en manganèse.

Depuis l'époque égyptienne l'Homme fabrique le verre sur la base de recettes empiriques. L'objectif de ce chapitre est de cerner l'état du manganèse dans les verres sains avant altération en fonction des conditions de synthèse. La compréhension des processus conduisant à l'apparition des phases brunes passent en effet par la caractérisation de l'état initial de l'échantillon. Les conditions de synthèse des verres de vitraux médiévaux étant peu documentées, cette étude a été réalisée sur des verres synthétisés au laboratoire.

L'attention est portée sur la détermination des proportions MnO/FeO conduisant à l'obtention d'un verre « incolore », et sur l'influence de différents paramètres telles que la température de fabrication du verre ou l'atmosphère du four, sur la couleur. Deux techniques ont été utilisées (i) la spectroscopie d'absorption optique et (ii) la spectroscopie d'absorption des rayons X.

I- Synthèse à l'air et à 1500°C

Pour mieux comprendre la réaction conduisant aux verres dits « incolores » à l'époque médiévale – mais qui nous apparaissent teintés à l'époque actuelle – différents échantillons de verres ont été synthétisés à l'air et à 1500°C (voir conditions de synthèse dans le Chapitre II) en faisant varier le rapport MnO/FeO. La source de manganèse est du MnO₂ et la source de fer est du FeO. Les différents verres obtenus sont présentés dans le tableau 3-1.

Echantillon	(pds%) MnO ; (pds%) FeO	Atm.	T (°C)	Photo
1	0% MnO ; 1,5% FeO	Air	1500	
2	0,6% MnO ; 0,9% FeO			
3	0,8% MnO ; 0,7% FeO			
4	1,0% MnO ; 0,5% FeO			
5	1,2% MnO ; 0,3% FeO			
6	1,3% MnO ; 0,2% FeO			
7	1,4% MnO ; 0,1% FeO			
8	1,5% MnO ; 0% FeO			

Tableau 3-1 : Echantillons synthétisés dans une atmosphère (Atm.) d'air et à une température (T) de 1500°C avec des teneurs en manganèse et fer qui varient de 0 pds% MnO – 1,5 pds % FeO à 1,5 pds % MnO – 0 pds % FeO. Les teneurs en MnO et FeO sont les teneurs initiales.

Les échantillons obtenus présentent des couleurs très différentes. Le verre ne contenant que du fer (Echantillon 1, Tab. 3-1) est vert foncé tandis que le verre ne contenant que du manganèse (Echantillon 8, Tab. 3-1) est violet foncé. Lorsque les deux ions sont présents, les verres s'éclaircissent fortement et présentent des teintes allant du verre clair (Echantillon 2, Tab. 3-1) au violet clair (Echantillon 7, Tab. 3-1) en passant par des teintes intermédiaires.

La détermination à l'œil du verre dit « incolore » n'est pas évidente car les variations de teintes sont subtiles. Pour choisir le verre le plus incolore possible, les spectres optiques des échantillons dans le domaine du visible, 360 nm - 830 nm, ont été enregistrés en transmittance sur un spectromètre Lambda 10 (Perkin-Elmer). Grâce à ces spectres et au logiciel CHROMA, les coordonnées chromatiques de chaque verre ont été obtenues, ce qui a permis de les représenter sur un diagramme de chromaticité CIE-xyY. Ce diagramme donné sur la figure 3-1, représente l'ensemble des couleurs distinguées par l'œil humain. « L'illuminant C », symbolisant la lumière du jour et donc le blanc, est représenté sur le diagramme par le carré rouge. Les carrés verts représentent nos échantillons. La courbe bleue appelée « spectrum locus » représente les couleurs pures. Elle correspond aussi à la limite de la vision humaine. Sur le diagramme de chromaticité, plus un point est proche en distance de « l'illuminant », plus l'échantillon se rapproche de l'incolore.

Pour mieux distinguer les échantillons de verres et leur position relativement à l'illuminant, un zoom du diagramme de chromaticité est donné sur la figure 3-2.

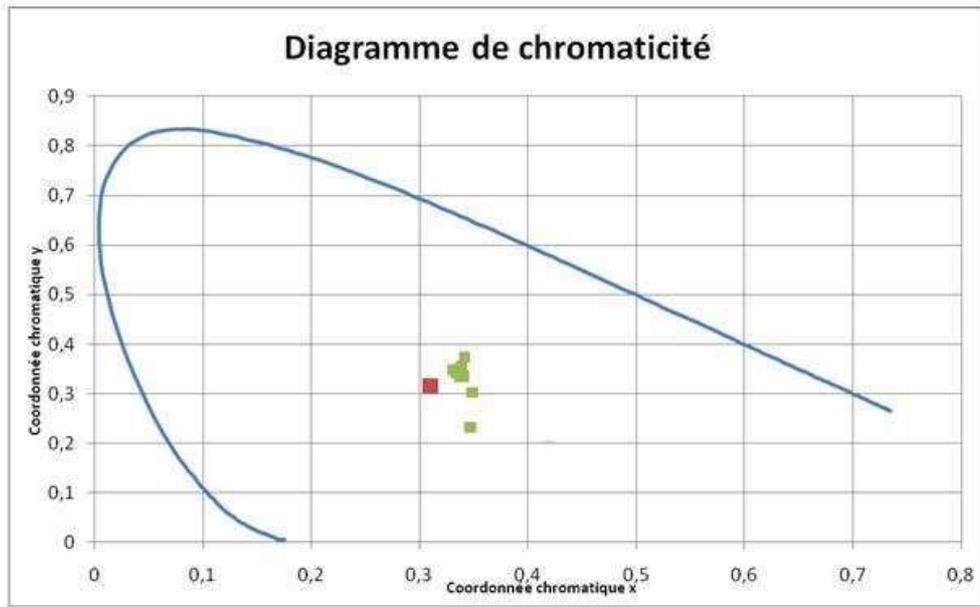


Figure 3-1 : Diagramme de chromaticité permettant de représenter les coordonnées chromatiques x et y de chaque échantillon dans le système CIE-xyY. La courbe bleue représente le lieu des points de couleur pure (spectrum locus) et la limite de la vision humaine. Le carré rouge représente l'illuminant.

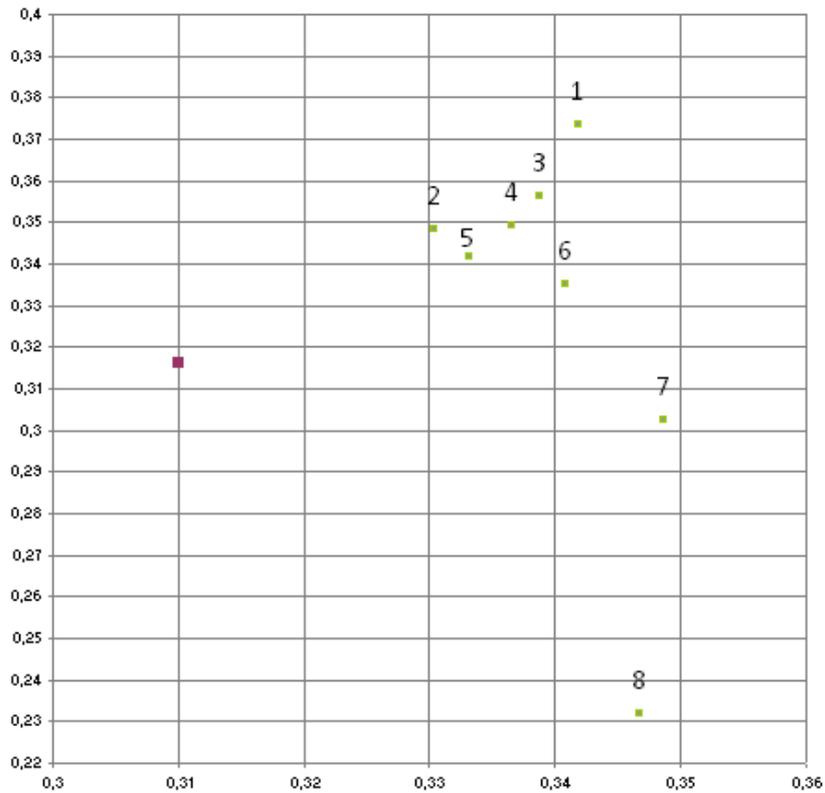


Figure 3-2 : Zoom du diagramme de chromaticité dans la zone proche de l'illuminant. Les numéros représentent les différents échantillons (Tab. 3-1).

Dans notre série d'échantillons, le verre dont les coordonnées chromatiques se situent à une distance $d = \sqrt{x^2 + y^2}$ la plus faible de l'illuminant est le verre 5 (1,2 pds% MnO ; 0,3 pds% FeO). C'est donc ce verre qui est considéré comme le plus « incolore ». Les compositions des verres 1, 5, 6 et 8 ont été déterminées par microsonde électronique et sont données dans le tableau 3-2. Pour le verre 5, le rapport MnO/FeO est égal à 2,75.

	Verre 8	Verre 6	Verre 1	Verre 5
Na ₂ O	2,29	2,36	2,24	2,37
MgO	4,39	4,64	4,45	4,60
SiO ₂	59,70	60,17	61,27	59,03
Al ₂ O ₃	2,80	1,96	1,89	2,92
P ₂ O ₅	0,10	0,05	0,06	0,05
K ₂ O	14,29	13,47	13,90	13,82
CaO	13,99	14,88	13,94	14,78
MnO	1,53	1,32	0,02	1,21
FeO	0,07	0,39	1,63	0,44
Total	99,16	99,24	99,40	99,22

Tableau 3-2 : Composition élémentaire des verres 1, 5, 6 et 8 déterminée par microsonde électronique. Pour chaque verre, 10 analyses ont été effectuées à différents endroits afin de vérifier l'homogénéité du verre. Les 10 points étant homogènes, ils ont été moyennés.

Ce résultat est en accord avec de précédentes études (Mirti *et al.*, 2002 ; Silvestri *et al.*, 2005-a) qui ont montré que l'effet décolorant du manganèse sur le fer était effectif pour un rapport Mn/Fe > 2 ou un rapport MnO/Fe₂O₃ > 2 (soit un rapport MnO/FeO > 2,22), ce qui est le cas du verre 5 (MnO/FeO = 2,75). Cependant, il ne faut pas que ce rapport soit trop élevé, sinon les ions Mn³⁺ seraient prédominants et le verre prendrait une teinte rose marquée comme dans le cas du verre 6 (MnO/FeO = 3,3).

Pour accéder à la nature des ions chromophores à l'origine de la coloration des verres (ou de l'absence de coloration), les spectres d'absorption optique des échantillons 1, 5 et 8 ont été mesurés dans le domaine allant du proche infrarouge à l'ultraviolet. Des lames de verre à faces parallèles polies et d'une épaisseur de 0,1-0,2 mm ont été fabriquées dans nos trois échantillons. Les spectres d'absorption optique ont été mesurés par Volodya Khomenko (Université nationale des Technologies et du Design de Kiev) entre 31250 et 6100 cm⁻¹ (320-1640 nm) sur un micro spectrophotomètre mono faisceau construit sur la base d'un monochromateur

triple réseaux SpectraPro-275. Un Ultrafluars 10x a été utilisé comme objectif et condensateur. Les détecteurs utilisés sont un photomultiplicateur dans le domaine du visible et une cellule PbS dans le domaine du proche infrarouge. Les spectres ont été enregistrés avec un pas de 1 nm entre 320-450 nm ($31250-22222,2 \text{ cm}^{-1}$), de 2 nm entre 450-1000 nm ($22222,2-10000 \text{ cm}^{-1}$) et de 4 nm entre 1000-1640 nm ($10000-6097,6 \text{ cm}^{-1}$). Le diamètre du faisceau de mesure était de $400 \mu\text{m}$. Les spectres Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été mesurés à température ambiante dans la gamme spectrale $7000-1000 \text{ cm}^{-1}$ ($1428,6-10000 \text{ nm}$) au moyen d'un spectromètre Bruker FTIR IFS 66 couplé à un microscope infrarouge. Le diamètre du faisceau de mesure était de $90 \mu\text{m}$ et sa résolution spectrale de 2 cm^{-1} . Le signal moyen a été obtenu grâce à la collecte de 128 scans. Le spectre de référence a été mesuré dans l'air. Les spectres des échantillons 1, 5 et 8 sont présentés sur la figure 3-3.

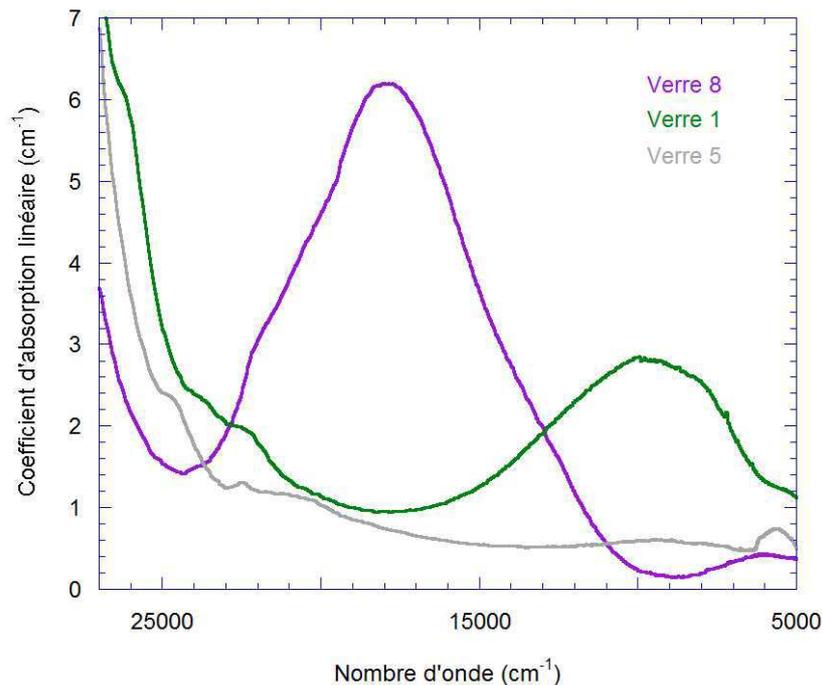
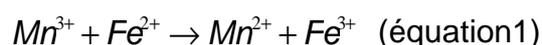


Figure 3-3 : Spectres d'absorption optique dans les domaines allant du proche infrarouge à l'ultraviolet des échantillons 1 (sans Mn), 5 (verre incolore) et 8 (sans fer).

Les bandes d'absorption que l'on peut distinguer sur les spectres optiques présentés sur la figure 3-3 sont caractéristiques des éléments de transition (Burns, 1993) à l'origine de la couleur du verre. Le verre 1, qui ne contient que du fer, présente une bande d'absorption intense centrée vers 9500 cm^{-1} ($1052,6 \text{ nm}$)

caractéristique du fer ferreux (Fe^{2+}) (Montenero et al., 1986 ; Taran et Langer, 2001 ; Kukkadapu *et al.*, 2003 ; De Ferri *et al.*, 2011) et des bandes peu intenses qui se situent sur la montée du front d'absorption de l'ultraviolet à 22500 cm^{-1} (444,4 nm) et 23500 cm^{-1} (425,5 nm). Ces faibles bandes sont caractéristiques de la présence de fer ferrique (Fe^{3+}) dans notre système (White *et al.*, 1986 ; Kukkadapu *et al.*, 2003 ; Donald *et al.*, 2006). Il faut noter qu'il n'est pas possible de relier simplement les intensités observées à la concentration en éléments dans le verre. En effet, les bandes dues au fer ferrique sont des bandes interdites par les règles de la mécanique quantique et présentent de ce fait des intensités très faibles et ce quelque soit la concentration en fer ferrique. La spectroscopie d'absorption optique ne permet dans notre cas que la détection de la présence d'une espèce dans le verre. Le verre qui ne contient que du manganèse (Verre 8) présente quant à lui une bande très intense située autour de 18000 cm^{-1} (555,5 nm) et qui est due à la présence de Mn^{3+} dans le système (Thulasiramudu et Buddhudu, 2006 ; Terczynska-Madej *et al.*, 2010 ; De Ferri *et al.*, 2011). La forme initiale du manganèse (Mn^{4+}) a donc été transformée en Mn^{3+} lors de la synthèse du verre. C'est donc cette espèce du manganèse (Mn^{3+}) qui donne au verre 8 sa coloration pourpre. La spectroscopie d'absorption optique ne permet pas de détecter la présence de Mn^{4+} et les bandes caractéristiques du Mn^{2+} sont de très faible intensité comme dans le cas du Fe^{3+} et sont masquées par le fort signal dû au Mn^{3+} (Terczynska-Madej *et al.*, 2010). Dans le verre incolore, qui contient du fer et du manganèse, on note l'absence de la bande caractéristique du fer ferreux et l'absence de la bande caractéristique du Mn^{3+} . En revanche, les bandes caractéristiques du fer ferrique sont présentes ainsi qu'une bande peu intense située autour de 20000 cm^{-1} (500 nm) due à la présence de Mn^{2+} dans notre système. Lors de la synthèse du verre, une réaction chimique d'oxydoréduction, à l'origine de la décoloration, a donc eu lieu entre les ions en présence :



Si cette réaction a été suggérée depuis longtemps pour expliquer l'effet décolorant du manganèse (Long *et al.*, 1998 ; Mirti *et al.*, 2002), les proportions d'éléments nécessaires à sa mise en place sont difficiles à expliquer.

II- Influence de la température de fabrication

Lors des synthèses des verres avec différents rapports Mn/Fe, la température de fabrication choisie était, pour des raisons pratiques, de 1500°C. Cependant, selon certaines études, la majorité des fours utilisés avant le 18^{ème} siècle, étaient des fours dont le combustible était du bois et qui atteignaient au maximum des températures de l'ordre de 1200°C (Eramo, 2005 ; Bianchin *et al.*, 2005). Sterpenich (1998) évoque quant à lui une température maximale de 1400°C pour les fours du Moyen Âge. Les valeurs des températures maximales que les fours pouvaient atteindre lors de la fabrication des verres au Moyen Âge ne sont donc pas bien connues, cependant il est certain que des températures de 1500°C ne pouvaient pas être atteintes avec des fours à bois.

Des équivalents du verre incolore (Verre 5, Tab. 3-1) ont donc été synthétisés avec des températures de fabrication de 1200°C, 1300°C, 1400°C et 1500°C. Les verres obtenus sont décrits dans le tableau 3-3.

Echantillon	(pds%) MnO ; (pds%) FeO	Atm.	T (°C)	Photo
5	1,2% MnO ; 0,3% FeO	Air	1500	
9			1400	
10			1300	
11			1200	

Tableau 3-3 : Verres de composition fixe synthétisés à différentes températures et sous air.

Avec l'abaissement de la température de fabrication à 1400°C, le verre n'est plus « incolore » mais rose. Cette couleur évolue vers le violet, lorsque la température est abaissée à 1300°C et devient violet foncé à 1200°C. Les spectres d'absorption optique des verres 5 et 11 sont présentés sur la figure 3-4.

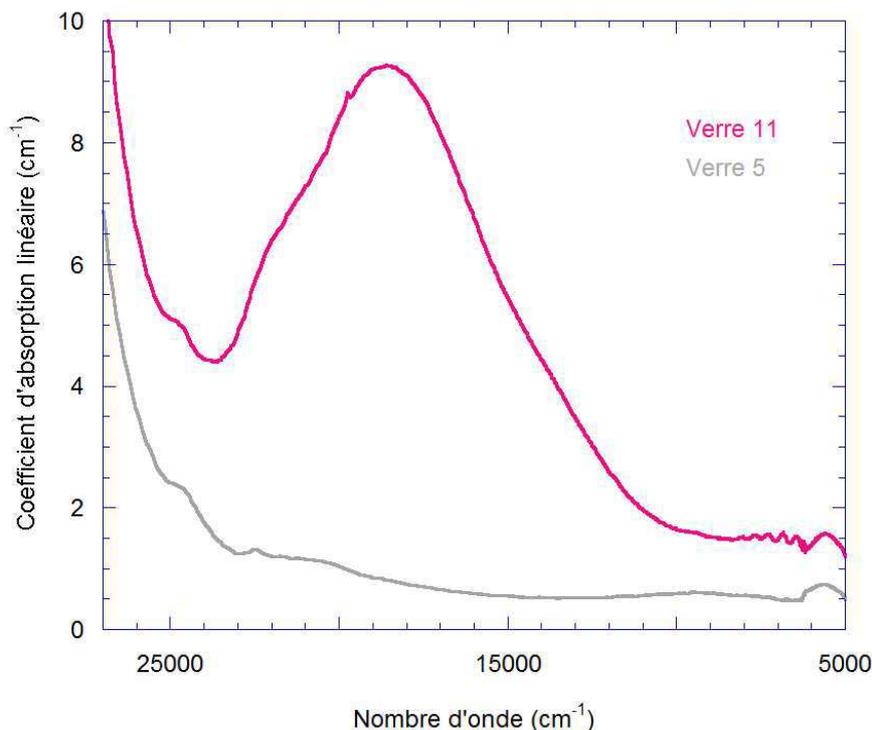


Figure 3-4 : Spectres d'absorption optique dans les domaines allant du proche infrarouge à l'ultraviolet des échantillons 5 (verre incolore synthétisé à 1500°C) et 11 (verre incolore synthétisé à 1500°C).

Sur le spectre du verre 11, on retrouve la bande intense autour de 18000 cm⁻¹ (555,5 nm) caractéristique du Mn³⁺. En revanche, on ne détecte aucune bande caractéristique du fer ferreux entre 5000 cm⁻¹ (2000 nm) et 10000 cm⁻¹ (1000 nm). La disparition du fer ferreux implique que la réaction chimique (équation 1) a bien eu lieu, ce qui laisse supposer que du Mn(II) et du Fe(III) ont été formés. Cependant, tout le Mn(III) n'a visiblement pas été consommé lors de la réaction à 1200°C. Des études évoquent le fait que le Mn³⁺ n'est pas stable à haute température (Kido *et al.*, 2005-a ; Kido *et al.*, 2005-b, Arletti *et al.*, 2013). Il est donc possible d'envisager que le verre 5 (T=1500°C) est incolore car l'excès de Mn(III) est totalement réduit en Mn(II) sous l'effet de la température, alors qu'une température de 1200°C n'est pas suffisante pour cela. Cette hypothèse est en accord avec l'observation visuelle des

verres : plus la température de synthèse est basse, plus la couleur des verres tend vers le violet, ce qui traduit une augmentation de la teneur en Mn^{3+} .

Si les verres médiévaux étaient effectivement synthétisés à des températures proches de 1200°C, la synthèse du verre incolore n'était pas possible dans les conditions décrites précédemment et un paramètre supplémentaire devait être considéré pour éliminer le Mn^{3+} en excès après la réaction chimique d'oxydoréduction. Dans la section suivante, nous avons donc envisagé que les verres pouvaient avoir été réalisés en atmosphère réductrice. En effet, une des techniques utilisées par les maîtres verrier pour produire des verres de différentes couleurs, était de contrôler la proportion d'oxygène présente dans le four, afin d'obtenir une atmosphère plus ou moins réductrice (Mirti *et al.*, 2002). En effet, pour un même ratio Mn/Fe, l'atmosphère du four peut influencer sur la couleur du verre (Mirti *et al.*, 2001).

III- Influence de l'atmosphère dans le four

Pour bien comprendre l'influence de l'atmosphère du four sur le degré d'oxydation du manganèse, des verres contenant 1,5 pds% d'oxyde de manganèse et ne contenant pas de fer (équivalents du verre 8 du point de vue de la composition chimique) ont été synthétisés à 1500°C sous trois atmosphères différentes : de l'air, de l' O_2 uniquement (atmosphère oxydante) et du H_2 uniquement (atmosphère réductrice). Les échantillons obtenus sont présentés dans le tableau 3-4.

Echantillon	(pds%) MnO ; (pds%) FeO	Atm.	T (°C)	Photo
8	1,5% MnO ; 0% FeO	Air	1500	
14		H2		
15		O2		

Tableau 3-4 : Verres ne contenant pas de fer synthésés sous différentes conditions atmosphériques à 1500°C.

Les échantillons synthésés sous air ou sous oxygène sont de couleur pourpre, signe de la présence de Mn^{3+} et signe que la température ne suffit pas à favoriser totalement l'état Mn^{2+} du manganèse. Le verre synthésé sous hydrogène est quant à lui quasi incolore. Quelques taches pourpres sont observées probablement à l'interface entre creuset et verre à des endroits où l'hydrogène n'a pas eu le temps de diffuser. L'atmosphère réductrice favorise donc la présence de $Mn(II)$ qui est incolore alors que l'atmosphère oxydante semble favoriser (tout comme une synthèse à l'air) la présence de $Mn(III)$ qui lui est responsable de la coloration violette.

Dans un deuxième temps, des verres de même composition que le verre incolore (verre 5) ont été synthésés dans les mêmes conditions atmosphériques et de températures que précédemment (air, H_2 ou O_2). Les échantillons sont présentés dans le tableau 3-5.

Echantillon	(pds%) MnO ; (pds%) FeO	Atm.	T (°C)	Photo
5	1,2% MnO ; 0,3% FeO	Air	1500	
12		H2		
13		O2		

Tableau 3-5 : Echantillons de même composition que le verre incolore synthétisés à 1500°C (verre 5) sous différentes atmosphères.

Le verre 5, incolore lorsqu'il est synthétisé à l'air et à 1500°C, prend une couleur pourpre lorsqu'il est synthétisé sous oxygène (verre 13). L'atmosphère oxydante ne favorise pas la stabilisation du Mn^{2+} en fin de la réaction chimique (équation 1) et ce même à 1500°C. Il est même possible que le Mn^{2+} produit soit retransformé en Mn^{3+} sous l'influence de l'atmosphère oxydante.

Lorsque l'atmosphère de synthèse est réductrice, le verre prend une couleur bleue ou verte selon les endroits (verre 12). Les variations de couleur sont dues à des problèmes d'homogénéisation du verre. Les teintes vertes ou bleues sont quant à elles dues à la présence de fer ferreux (teinte bleue) ou d'un mélange fer ferreux / fer ferrique (teinte verte). Ce résultat suggère que l'atmosphère réductrice stabilise bien le manganèse réduit (Mn^{2+}) mais retransforme le fer ferrique produit lors de la réaction d'oxydoréduction (équation 1) en fer ferreux.

La synthèse du verre incolore a été possible à l'air et avec une température de fabrication de 1500°C pour un rapport $MnO/FeO > 2,22$. Si on abaisse la température, le verre devient pourpre. Si l'utilisation d'une atmosphère réductrice semble permettre la disparition totale du Mn^{3+} , elle ne permet pas non plus la synthèse d'un verre incolore puisque le fer ferrique produit en fin de réaction est retransformé en fer ferreux. Pourtant, dans chacun des cas, le ratio MnO/FeO est toujours le même.

Cela montre que la réaction de décoloration est bien plus complexe qu'une simple réaction d'oxydoréduction ou de proportion en fer et en manganèse. Ce résultat rejoint les observations faites par Casellato *et al.* (2003) qui évoquent l'existence de verres non décolorés pour des ratios Mn/Fe > 2.

Pour aller plus loin dans la compréhension de ce qui se passe lors de la synthèse du verre, il faudrait réaliser des synthèses à 1200°C sous différentes atmosphères. Pour mener à bien ces expériences, il pourrait s'avérer nécessaire de changer la composition des verres modèles afin qu'ils soient moins visqueux à 1200°C pour permettre une bonne homogénéisation et que la diffusion des gaz soient ainsi plus rapide.

IV- Etude de la spéciation du manganèse dans les verres par spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie optique est une technique intéressante pour étudier la couleur mais nécessite une préparation des échantillons importantes (lames polies à faces parallèles et peu épaisses). Elle n'est donc pas adaptée à l'étude des échantillons de verres de vitraux que l'on ne peut pas détruire et ne permet pas d'avoir des informations sur les phases d'altération. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus dans les verres synthétiques modèles aux résultats obtenus sur les échantillons historiques et archéologiques, l'environnement du manganèse a été sondé par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil *K* du manganèse. Le principe de cette technique ne sera que brièvement rappelé car d'autres thèses ou ouvrages traitent de ce sujet en détail (Teo, 1986 ; Chalmin, 2003 ; Grangeon, 2008 ; Yano et Yachandra, 2009).

1) Principe

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est une méthode de caractérisation structurale de la matière condensée. Elle est basée sur l'interaction rayon X/matière et permet d'obtenir des informations telles que la valence de l'atome

sondé, le nombre de coordinence, la nature des atomes voisins et les distances à l'atome central. Ces informations structurales sont obtenues de façon sélective à courte et moyenne distance autour de l'atome sondé (Brown *et al.*, 1995). Cette technique s'utilise sur tous les échantillons quel que soit leur état de cristallinité.

Les spectres d'absorption des rayons X sont obtenus en envoyant des photons d'énergie dans le domaine des rayons X générés par un synchrotron sur un échantillon et en mesurant l'intensité transmise ou l'intensité de fluorescence (entre autres techniques de détection). Le spectre peut être divisé en 3 régions selon l'énergie du photoélectron (Fig. 3-5).

La première région est appelée région du pré-pic. Dans cette zone E est inférieure à l'énergie de liaison des électrons de cœur de l'atome. Le pré-pic donne des informations sur la valence de l'ion sondé et la géométrie du site dans lequel il est situé.

La seconde région est appelée région du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Dans cette région, il y a un « saut » d'absorption au niveau du seuil. Le nom du seuil dépend du type d'électron de cœur qui est éjecté vers le continuum. On parle de seuil *K* lorsque les électrons éjectés sont des électrons 1s, de seuil *L_I* pour les électrons 2s, de seuil *L_{II}* pour les 2p_{1/2} etc. La zone du XANES s'étend jusqu'à 50 eV après le « saut » d'absorption. Grâce au XANES il est possible d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation, la symétrie du centre absorbeur et l'environnement structural à courte et moyenne distance. Il est important de noter que la position du seuil dépend du numéro atomique de l'atome excité mais aussi de son degré d'oxydation (Farges, 2005). En effet sa position augmente en énergie de quelques eV quand le degré d'oxydation augmente.

La troisième région est appelée région de l'EXAFS. Cette zone s'étend de 50eV à 1000 eV après le « saut » d'absorption. Les oscillations sont dues à l'interférence entre les ondes « émises » et « réfléchies » et nous donne des informations sur l'environnement caractéristique de l'atome telles que le nombre et le type de voisins, leurs distances etc.

Dans la suite de ce travail, seules les régions du pré-pic et du XANES seront utilisées.

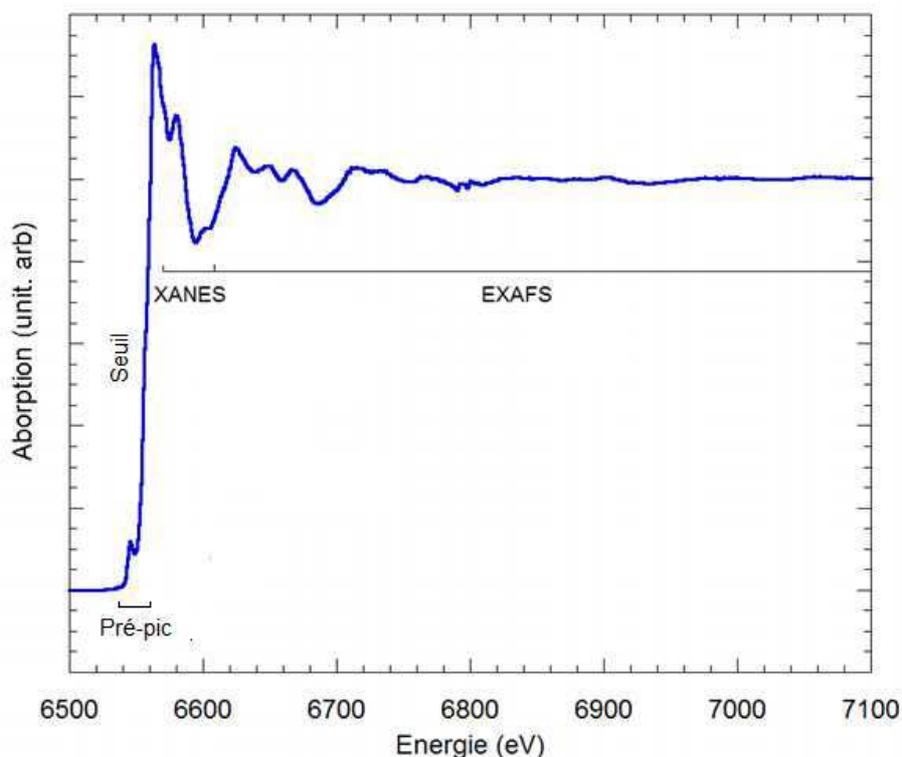


Figure 3-5 : Allure d'un spectre d'absorption de rayons X au seuil k du manganèse, après normalisation. Ici les 3 régions du spectre (pré-pic, XANES et EXAFS) sont représentées

2) Dispositif expérimental et conditions opératoires

Les mesures ont été réalisées au synchrotron SOLEIL à Gif sur Yvette, sur la ligne LUCIA (Flank *et al.*, 2006), avec un courant de 400 mA et une énergie des électrons injectés de 2,75 GeV. Les spectres d'absorption X ont été enregistrés en mode fluorescence, en utilisant un monochromateur de type « deux cristaux » Si(311) possédant une résolution de 0,197 eV. Les spectres ont été enregistrés entre 6450 et 6800 eV avec un pas de 2 eV dans la région avant le pré-pic (6450-6530 eV), un pas de 0,1 eV dans la région du pré-pic (6530-6550 eV), un pas de 0,3 eV entre 6550 et 6580 eV, un pas de 0,5 eV entre 6580 et 6630 eV et un pas de 1 eV entre 6630 et 6800 eV. Pour chaque point le temps de comptage était de 2 secondes. Le faisceau utilisé était défocalisé à $9 \times 9 \mu\text{m}^2$. Les spectres expérimentaux

ont été normalisés et traités grâce au programme ATHENA du groupe de programmes Ifeffit (Ravel et Newville, 2005).

3) Spéciation du manganèse

Les spectres d'absorption des rayons X enregistrés au seuil K du manganèse pour les 5 verres synthétisés sous atmosphère variables sont présentés sur la figure 3-6 :

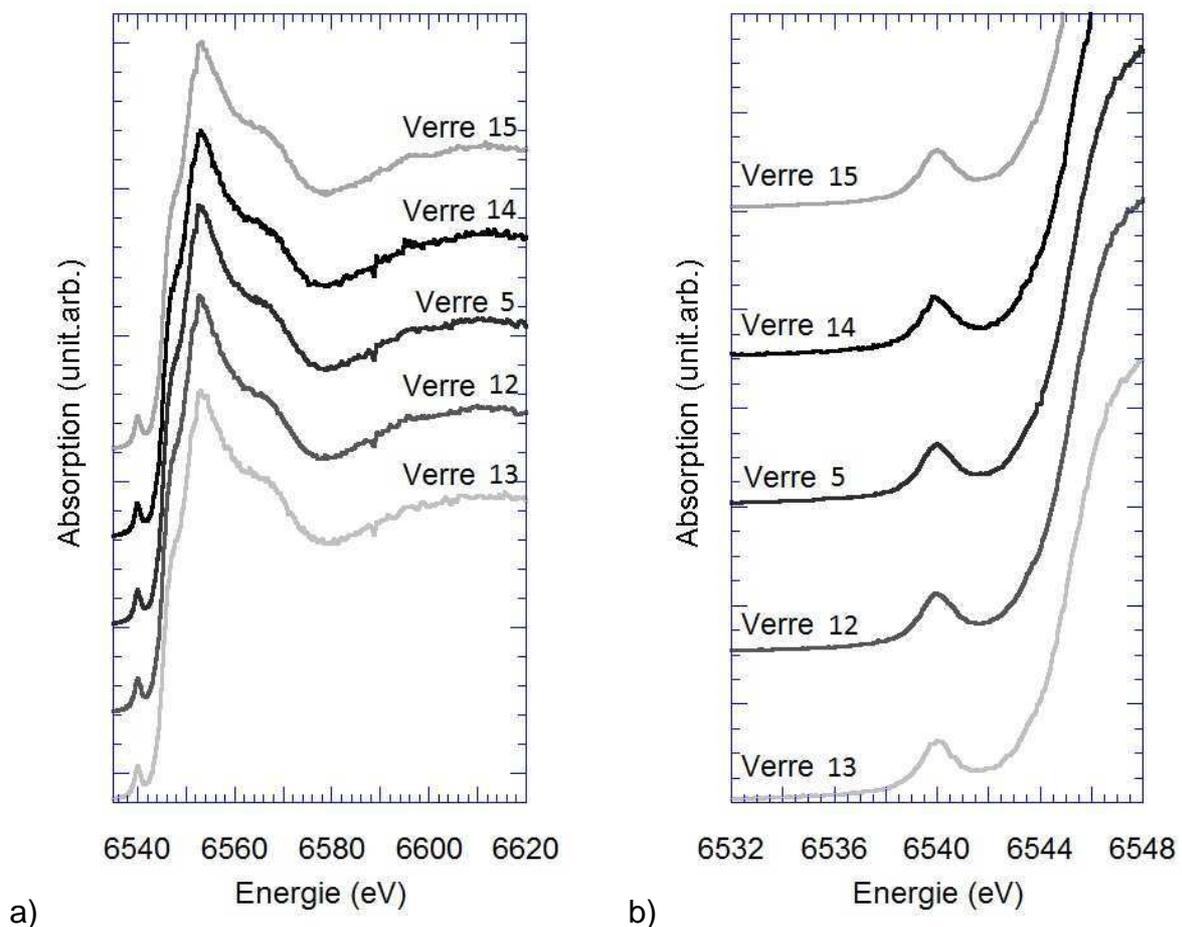


Figure 3-6 : a) Spectres d'absorption des rayons X dans la région du XANES et b) zoom sur la région du pré-pic pour les échantillons synthétisés sous atmosphère variable (Tab. 3-4 et Tab. 3-5).

Les spectres XANES et les pré-pics sont identiques pour les 5 échantillons considérés. La position du seuil et la forme du pré-pic sont caractéristiques de l'ion Mn^{2+} . Pourtant, les échantillons ont des couleurs qui varient (Tab. 3-4 et Tab. 3-5).

Le fait que tous les pré-pics des spectres soient caractéristiques du Mn(II) ne permet bien évidemment pas d'exclure la présence d'une faible quantité de Mn(III). Notamment pour le verre 15 qui est clairement pourpre, signe qu'il contient encore du manganèse sous forme Mn^{3+} même après réaction (équation 1). Ce résultat implique que la spectroscopie d'absorption des rayons X n'est pas assez sensible pour distinguer le signal dû au Mn^{2+} de celui dû à un mélange de Mn^{2+} avec une faible quantité de Mn^{3+} dans un verre et est en accord avec les précédentes études (De Ferri *et al.*, 2001 ; Arletti *et al.*, 2013).

Chapitre IV : Caractérisation des échantillons de verres de vitraux

Un des points essentiels de cette thèse était de déterminer si les critères visuels (taches et cratères bruns à la surface du verre) généralement pris en compte comme le signe d'un brunissement dû au manganèse sur les vitraux historiques étaient suffisants. Il était donc important que ces échantillons de vitraux soient systématiquement caractérisés afin d'obtenir un maximum d'informations quant à leur altération. Pour cela, un protocole de caractérisation basé sur différentes méthodes d'observation et d'analyses a été mis en place, permettant cette étude systématique et la détermination des échantillons réellement touchés par un brunissement dû au manganèse. Ce même protocole a aussi été mis en place pour les échantillons archéologiques.

Dans un premier temps, la composition des vitraux (verre sain et verre altéré) obtenue par microsonde, ainsi que les analyses EDS complémentaires réalisées au microscope électronique à balayage et permettant la recherche d'un enrichissement en manganèse dans les zones brunes, seront présentées.

Par la suite, l'observation fine des surfaces des échantillons identifiés comme réellement touchés par le phénomène de brunissement par microscopie optique sera détaillée. Cette observation a pour but d'essayer de définir des critères visuels d'identification du phénomène. L'observation des coupes, permettra une visualisation en profondeur des faciès des zones d'altération contenant les zones brunes. Le couplage des observations sur surface et sur coupe des échantillons permet de comprendre la morphologie en 3D des zones brunies.

I- Protocole de caractérisation des vitraux

Tous les échantillons de verre de vitraux historiques, ont été caractérisés selon le même protocole afin d'identifier ceux réellement touchés par un brunissement dû au manganèse.

Dans un premier temps, l'échantillon est observé dans sa globalité en tenant compte des deux faces. Dans le vocabulaire lié au vitrail, la face interne est identifiée comme la face donnant à l'intérieur de l'édifice sur laquelle les phénomènes de condensation se produisent. La face externe est la face exposée vers l'extérieur et donc confrontée aux intempéries (pluie, vent).

Pour tous les échantillons du corpus étudiés, des prélèvements ont pu être réalisés permettant ainsi l'observation sur coupe transversale. Cette méthode est essentielle pour une observation complète de la stratigraphie et pour atteindre de façon précise la composition à la fois du verre sain et du verre altéré. Les échantillons prélevés sont inclus dans une résine époxy (Hardclear H59), puis coupés et polis (polisseuse Metkon Gripo) afin d'observer le verre dans son épaisseur. Ensuite, les sections polies sont observées par microscopie optique (MO) afin de localiser les zones brunes et par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à une analyse EDS (Energy Dispersive System) pour la recherche d'un enrichissement en manganèse dans ces zones. Pour compléter ces données, l'analyse de la composition des vitraux par microsonde électronique a été effectuée.

En ce qui concerne les échantillons archéologiques, l'étape de l'observation des surfaces n'a pu être faite car seules des coupes étaient disponibles et non les pièces entières. Toutefois une comparaison a pu être réalisée avec les verres de vitraux.

1) Microscopie optique (MO)

La microscopie optique a permis d'observer les surfaces et les sections polies des échantillons de vitraux, de localiser les zones d'altérations (face interne ou face externe du vitrail) et plus particulièrement les zones marrons qui sont un des signes du brunissement dû au manganèse. Le microscope utilisé au LRMH est un LEICA DM-RM associé au système d'acquisition et d'archivage ARCHIMED®.

2) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est basée sur le principe d'interaction électron-matière et permet d'observer les échantillons à l'échelle micrométrique, mais aussi d'identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon. Son principe est décrit dans de nombreux ouvrages (par exemple Goldstein et al. ,1981) seul un rappel succinct sera fait ici.

Un faisceau d'électrons primaires est créé par une différence de potentiel entre un filament métallique et la surface de l'échantillon (Fig. 4-1). Lorsque ce faisceau frappe la surface de l'échantillon, diverses particules ou rayonnements sont

réémis, donnant chacun un type d'information différent sur la matière constituant l'échantillon.

Les électrons secondaires, générés lors du choc entre un électron primaire (faisceau) et un électron de l'échantillon observé et provenant des couches superficielles de l'échantillon donnent des informations sur sa topographie.

Les électrons rétrodiffusés ont une énergie élevée et peuvent être émis d'une plus grande profondeur que les électrons secondaires. Ils sont produits lorsqu'un électron primaire interagit avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ces électrons permettent d'obtenir des informations sur les éléments chimiques constituant l'échantillon. En effet, les atomes les plus lourds, c'est-à-dire ceux ayant des numéros atomiques élevés, réémettront plus d'électrons que les atomes légers. Les zones contenant des atomes lourds apparaîtront alors plus brillantes que les autres, c'est ce qu'on appelle le contraste de phase. Cela permet une analyse qualitative de l'échantillon.

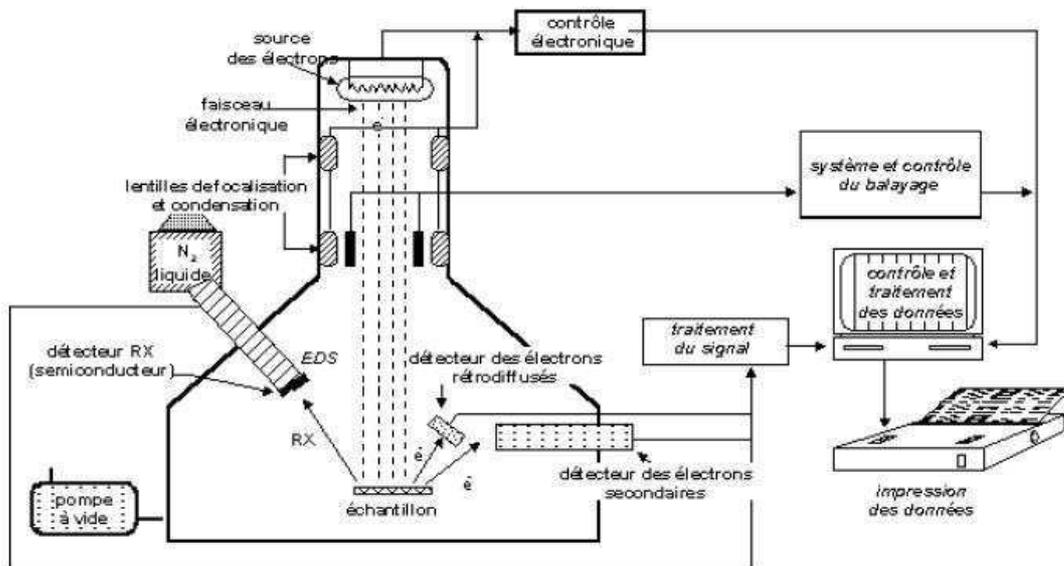


Figure 4-1 : Schéma représentant un MEB équipé d'un système EDS. (Gentaz, 2011)

Les rayons X sont obtenus lors d'un impact entre un électron primaire à haute énergie avec les atomes qui constituent l'échantillon. Les rayons X sont mesurés avec un détecteur EDS (Energy Dispersive System) ce qui permet d'accéder à la composition chimique élémentaire de l'échantillon.

Le MEB utilisé est un Jeol JSM-5600 LV équipé d'un système EDS Oxford 6587 qui se trouve au LRMH. Le faisceau d'électrons est généré par un filament de

tungstène avec une tension accélératrice de 15 kV, une distance de travail de 20 mm et en vide partiel (17Pa). En vide partiel, sur de petits échantillons, il est possible de s'affranchir de la métallisation de l'échantillon. Les images ont été acquises en mode électrons rétrodiffusés.

L'observation au MEB a permis de comprendre la morphologie des zones altérées. Avec le MEB, il est possible d'observer les échantillons à fort grossissement et donc de faire des pointés très précis pour obtenir une analyse qualitative des zones saines et altérées.

3) Microsonde électronique

La microsonde électronique est une technique d'analyse permettant de quantifier les éléments présents dans nos échantillons. Elle repose sur la mesure de l'intensité des rayons X réémis par les atomes ionisés au point d'impact du faisceau d'électron à la surface de l'échantillon. Ces rayons X sont séparés par diffraction sur un cristal et analysés par un spectromètre dispersif en longueur d'onde (WDS, wavelenght dispersive spectroscopy). Chaque élément présent dans l'échantillon émet des rayons X caractéristiques dont les intensités sont comparées aux intensités des mêmes radiations émises par un échantillon standard de concentration connue pour chaque élément considéré.

La microsonde utilisée est une SX100 Electron Probe Analyser de la marque CAMECA (Service de Microanalyse CAMPARIS, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France) fonctionnant avec une tension de 15 kV et un courant de 4 nA. Les échantillons EV3 et ED1 ont aussi été analysés au GeoForschungsZentrum (GFZ) de Potsdam. La microsonde utilisée alors est une JEOL JxA-8500F, fonctionnant avec une tension de 15 kV et un courant de 4nA. Lors de ces analyses des cartographies élémentaires ont pu être réalisées. Dans les deux cas, les échantillons ont été métallisés au carbone afin de pouvoir être analysés.

Dans le verre sain, 10 analyses ont été effectuées à différents endroits afin de vérifier l'homogénéité du verre. Les 10 points étant homogènes, ils ont été moyennés afin d'obtenir la composition du verre sain. Pour ce qui est de la couche altérée, celle-ci n'étant pas homogène, la composition a été obtenue sans moyennier les valeurs acquises lors des différents points. Pour les échantillons où cela a été possible, une mesure de la composition dans une zone brune a été effectuée.

II- Composition élémentaire :

1) Vitraux historiques

Après la première étape d'observation pour le repérage des zones brunes sur les coupes transversales par microscopie optique, tous les échantillons historiques ont été caractérisés par microsonde électronique (Tab. 4-1). Les compositions des échantillons ont été reportées sur un diagramme ternaire (Fig. 4-2-b). Hormis Toh et Tov qui sont des verres calco-sodiques, il est apparu que les autres étaient tous des vitraux calco-potassiques, ce qui correspond à la majorité des vitraux fabriqués au Moyen Âge (Fig. 4-2-a et b). Les échantillons sont des verres à fortes teneurs en calcium (minimum 10 pds% et jusqu'à plus de 20 pds%). Pour les verres potassiques, les teneurs en phosphore sont notables (au dessus de 1,5 pds%) et dans certain cas dépassent 6 pds%. Les teneurs en manganèse sont variables mais sont majoritairement autour de 1 pds% dans les verres sains.

La zone altérée est très hétérogène et d'un pointé à l'autre la composition peut être vraiment différente. Pour chaque échantillon, l'analyse du point de la couche altéré le plus riche en manganèse parmi les 4 mesurés est présenté. Ces points ont été, dans la mesure du possible, enregistrés dans les zones brunes qui avaient été observée en microscopie optique sur les coupes lorsque ces zones étaient présentes et visibles (Tab. 4-1).

Dans chacun des verres la teneur en calcium, magnésium et potassium diminue fortement. Dans la majorité des échantillons, le phosphore diminue aussi sauf dans l'échantillon PLOG où l'on constate un fort enrichissement (de 3,8 à 8,6 pds%). Dans la majorité des cas la teneur en aluminium augmente aussi légèrement dans la phase altérée. En ce qui concerne le manganèse, établir une tendance est plus complexe : un enrichissement est parfois constaté dans la zone altérée, parfois la teneur reste stable ou diminue. Cependant, avec la microsonde utilisée pour les analyses systématiques, localiser précisément la zone brune repérée précédemment en microscopie optique, était difficile.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cl	SO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Na ₂ O	MgO	F	Total
EV2	Sain	50,8±0,4	1,8±0,1	4,7±0,2	17,2±0,2	16,0±0,2	0,3±0,0	0,3±0,0	0,2±0,1	0,0±0,0	1,0±0,1	0,4±0,0	1,0±0,1	5,0±0,2	0,2±0,2	98,7±0,6
	Altéré	58,0	2,0	3,4	6,5	6,6	0,1	0,4	0,5	0,0	0,8	0,6	0,5	2,3	0,3	82,0
EV3	Sain	58,4±0,4	3,4±0,1	3,1±0,1	5,3±0,1	20,4±0,4	0,1±0,1	0,6±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,6±0,0	0,6±0,1	2,2±0,1	3,0±0,1	0,1±0,1	98,2±0,9
	Altéré	70,2	5,6	1,9	1,1	3,3	0,2	0,1	0,3	0,0	0,7	1,1	0,3	0,2	0,0	84,9
EV1	Sain	52,5±0,4	2,5±0,1	3,2±0,1	16,9±0,5	15,4±0,2	0,1±0,1	0,3±0,0	0,2±0,0	0,0±0,0	1,1±0,1	0,6±0,1	0,7±0,1	4,3±0,2	0,2±0,2	98,1±1,0
	Altéré	69,8	3,9	1,8	1,9	1,2	0,2	0,3	0,5	0,0	1,5	0,9	0,2	0,4	0,1	82,6
ED1	Sain	47,2±0,4	2,7±0,1	2,5±0,1	17,3±0,4	19,1±0,3	0,1±0,0	0,1±0,0	0,2±0,1	0,0±0,0	1,0±0,1	0,4±0,1	0,3±0,1	4,4±0,1	0,1±0,1	95,4±0,8
	Altéré	63,1	4,2	1,4	2,4	2,8	0,1	0,2	0,2	0,0	2,2	0,7	0,1	0,6	0,0	78,0
ED2	Sain	50,4±0,4	3,3±0,6	1,5±0,1	17,6±0,4	17,5±0,3	0,1±0,1	0,1±0,0	0,2±0,1	0,0±0,0	1,3±0,1	0,6±0,3	0,3±0,0	4,3±0,1	0,0±0,1	97,3±0,7
	Altéré	63,9	3,6	2,1	2,7	3,3	0,3	0,2	0,4	0,0	0,6	0,8	0,2	0,4	0,0	78,3
Fc	Sain	48,1±2,0	1,9±0,1	3,3±0,3	21,7±0,4	15,3±0,5	0,1±0,1	0,1±0,0	0,3±0,1	0,0±0,0	0,8±0,1	0,5±0,1	0,4±0,0	3,6±0,1	0,1±0,1	96,2±3,1
	Altéré	45,6	2,8	1,5	2,0	7,3	0,2	0,2	5,7	0,1	1,5	0,7	0,2	7,8	0,2	75,8
Evx	Sain	49,7±0,6	1,2±0,1	6,1±0,3	12,7±0,3	14,2±0,3	0,0±0,0	0,3±0,1	0,1±0,1	0,0±0,0	3,6±1,3	0,4±0,1	2,9±0,2	6,5±0,3	0,2±0,2	97,8±0,7
	Altéré	68,2	1,6	3,0	0,8	1,4	0,1	0,1	0,9	0,0	1,3	0,6	0,8	0,9	0,2	79,8
GG	Sain	57,2±1,2	3,6±0,1	2,7±0,1	3,9±0,2	21,4±0,3	0,1±0,1	0,5±0,0	0,1±0,1	0,1±0,0	0,7±0,1	0,7±0,1	2,8±0,1	3,3±0,1	0,1±0,1	97,3±1,5
	Altéré	61,9	5,1	0,9	1,1	5,2	0,2	0,2	0,2	0,0	0,7	1,2	0,9	0,7	0,1	78,4
EIg	Sain	56,0±0,4	3,4±0,1	2,7±0,1	3,8±0,1	21,4±0,2	0,1±0,1	0,5±0,0	0,2±0,1	0,0±0,0	0,8±0,1	0,7±0,1	3,1±0,1	3,5±0,1	0,2±0,2	96,3±0,5
	Altéré	63,2	4,8	1,0	1,2	5,9	0,2	0,2	0,1	0,0	0,7	1,0	1,8	0,9	0,1	81,2
PLOG	Sain	55,6±0,5	1,3±0,1	3,8±0,1	10,6±0,3	15,9±0,2	0,1±0,1	0,5±0,1	0,1±0,0	0,0±0,0	0,8±0,1	0,5±0,1	3,2±0,1	7,5±0,1	0,0±0,0	99,8±0,4
	Altéré	41,5	1,8	8,6	0,3	15,3	0,3	0,0	0,2	0,0	9,7	0,7	0,7	0,8	0,0	79,3
Toh	Sain	66,9±4,9	0,8±0,1	0,1±0,0	0,3±0,0	12,0±0,4	0,0±0,0	0,1±0,0	0,4±0,1	0,0±0,0	0,3±0,1	0,2±0,1	11,5±0,3	0,2±0,0	0,1±0,1	93,2±5,2
	Altéré	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tov	Sain	71,2±0,5	1,0±0,0	0,1±0,1	0,5±0,0	12,9±0,3	0,1±0,1	0,0±0,0	0,4±0,1	0,1±0,1	0,4±0,1	0,2±0,1	10,5±0,2	0,2±0,0	0,2±0,1	97,8±0,7
	Altéré	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EIb	Sain	51,8±0,5	1,1±0,1	3,7±0,2	15,6±0,3	11,4±0,3	0,2±0,1	0,4±0,1	0,1±0,0	0,0±0,0	0,9±0,1	0,4±0,1	2,8±0,1	7,6±0,2	0,2±0,1	96,3±1,1
	Altéré	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lu	Sain	58,0±0,7	3,3±0,1	2,5±0,1	5,9±0,1	20,1±0,4	0,2±0,1	0,3±0,0	0,1±0,0	0,0±0,0	1,0±0,1	0,8±0,1	1,9±0,1	2,8±0,1	0,2±0,2	97,0±1,0
	Altéré	63,5	5,0	1,6	2,1	7,5	0,2	0,2	0,5	0,0	1,4	1,2	0,5	0,7	0,1	84,5

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cl	SO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Na ₂ O	MgO	F	Total
Ch	Sain	51,2±0,6	1,1±0,1	4,3±0,1	17,7±0,3	14,5±0,4	0,2±0,1	0,4±0,1	0,1±0,1	0,0±0,0	1,0±0,1	0,8±0,1	0,7±0,1	5,0±0,2	0,2±0,2	96,7±0,6
	Altéré	47,0	1,5	2,6	1,2	4,4	0,3	0,1	0,8	0,0	0,7	0,8	0,1	3,5	0,3	63,2
StO	Sain	47,2±3,7	3,0±0,2	1,8±0,2	17,3±0,8	20,4±0,5	0,1±0,1	0,0±0,0	0,2±0,0	0,0±0,0	1,3±0,1	0,4±0,0	0,3±0,0	3,6±0,1	0,1±0,1	95,6±4,8
	Altéré	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LANN	Sain	52,7±0,3	1,1±0,1	4,0±0,1	14,7±0,1	13,0±0,2	0,1±0,1	0,5±0,1	0,1±0,0	0,0±0,0	1,1±0,1	0,6±0,1	3,8±0,1	7,4±0,1	0,1±0,1	99,9±0,44
	Altéré	60,3	1,5	1,9	2,5	1,6	0,2	1,0	0,2	0,0	3,1	0,9	0,3	0,4	0,2	74,1
Rosc	Sain	53,4±0,5	1,2±0,1	4,1±0,1	12,9±0,2	14,2±0,1	0,1±0,1	0,5±0,1	0,1±0,0	0,0±0,0	1,0±0,1	0,4±0,0	3,9±0,1	7,9±0,1	0,1±0,0	99,8±0,6
	Altéré	45,7	1,4	2,6	1,0	2,0	0,2	0,2	0,2	0,0	7,5	0,5	0,4	0,5	0,0	62,2
Inco1	Sain	55,3±0,6	3,0±0,1	3,2±0,1	5,0±0,1	20,6±0,3	0,2±0,1	0,6±0,1	0,2±0,0	0,0±0,0	0,9±0,1	0,9±0,1	3,9±0,1	4,1±0,1	0,1±0,1	98,0±0,9
	Altéré	73,7	5,3	0,5	1,1	0,9	0,5	0,5	0,1	0,0	0,3	1,7	0,6	1,3	0,1	86,6
GUENd	Sain	53,5±0,4	1,1±0,1	3,8±0,1	14,6±0,2	12,9±0,2	0,1±0,1	0,5±0,0	0,1±0,1	0,0±0,0	1,1±0,1	0,6±0,1	3,3±0,1	7,1±0,1	0,1±0,1	98,8±0,7
	Altéré	59,3	1,5	2,5	0,2	2,2	0,4	0,5	0,2	0,1	2,2	0,6	0,2	0,9	0,4	71,2
FDAT3	Sain	55,6±0,4	1,5±0,1	3,7±0,1	10,5±0,2	14,6±0,2	0,1±0,1	0,5±0,0	0,2±0,1	0,0±0,0	0,8±0,1	0,5±0,0	3,7±0,2	7,7±0,1	0,0±0,0	99,4±0,5
	Altéré	66,9	2,5	1,9	2,2	2,6	0,1	0,2	0,1	0,1	1,4	0,9	0,1	2,7	0,0	81,7
PENIa	Sain	55,1±0,4	0,8±0,0	2,6±0,1	14,6±0,1	12,2±0,2	0,1±0,1	0,5±0,0	0,1±0,0	0,0±0,0	1,3±0,2	0,4±0,1	2,5±0,1	7,1±0,1	0,1±0,0	97,4±0,6
	Altéré	65,6	1,2	0,9	0,2	2,3	0,2	0,0	0,2	0,0	2,4	0,6	0,1	4,7	0,1	78,5
Luy	Altéré blanc	64,5	5,3	0,2	1,6	1,9	0,3	0,0	0,3	0,0	0,1	1,2	0,1	0,3	0,0	75,8
	Altéré brun	46,5	4,1	2,6	1,1	5,6	0,3	0,1	0,4	0,0	10,3	0,7	0,0	0,2	0,4	72,3
CSN	Sain	53,1±0,7	1,2±0,1	4,0±0,2	16,4±0,3	10,1±0,2	0,1±0,1	0,4±0,0	0,1±0,0	0,0±0,0	1,2±0,1	0,5±0,0	2,4±0,1	7,0±0,1	0,2±0,2	96,7±1,0
	Altéré	72,2	1,6	1,8	1,8	1,4	0,2	0,1	0,2	0,0	1,2	0,7	0,3	0,9	0,2	84,0

Tableau 4-1 : Analyse élémentaire par microsonde électronique des échantillons de verres de vitraux historiques. Les quantités sont exprimées en poids% d'oxyde. Pour le verre sain, 10 analyses ont été effectuées à différents endroits afin de vérifier l'homogénéité du verre. Les 10 points étant homogènes, ils ont été moyennés. Les compositions des parties altérées sont données pour 1 point. Pour les verres Eib, StO, Tov et Toh la couche altérée n'a pas pu être repérée par le la caméra d'observation de la microsonde pour permettre les analyses.

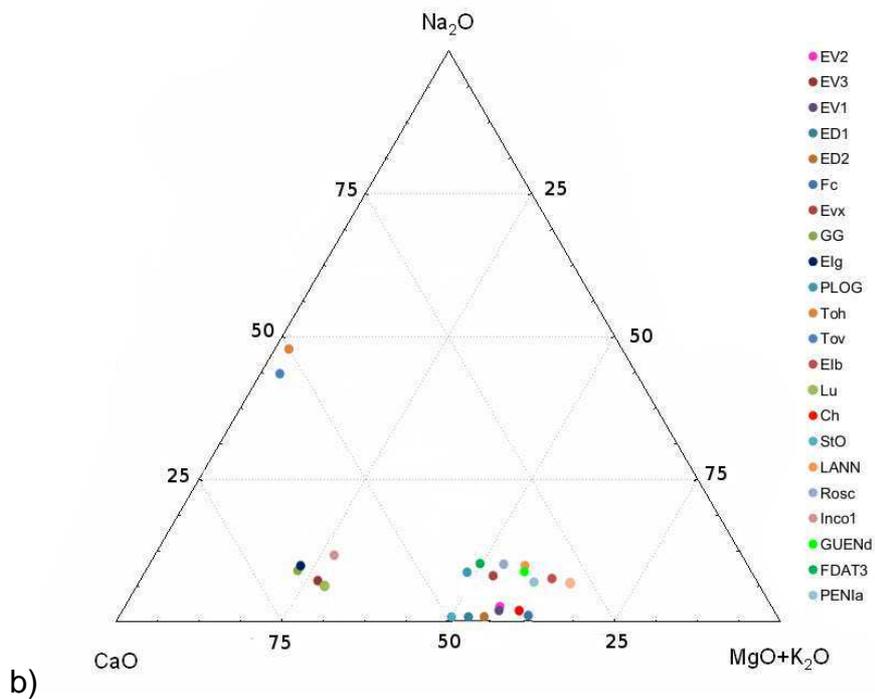
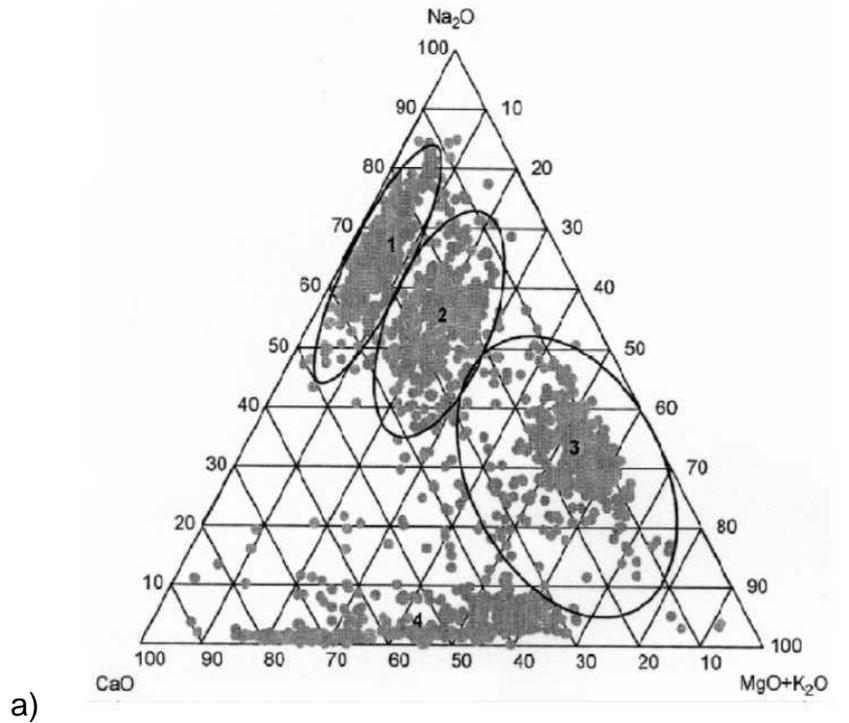


Figure 4-2 : a) Diagramme ternaire CaO/MgO+K₂O/Na₂O tiré de Gratuze et Janssens, 2004. 1 : verres calco-sodiques produits avec du natron ; 2 : verres calco-sodiques produits avec des cendres de végétaux ; 3 : verres mixtes sodo-potassiques ; 4 : verres médiévaux calco-potassiques produits avec des cendres de végétaux forestiers. b) Diagramme ternaire CaO/MgO+K₂O/Na₂O des échantillons de verres de vitraux historiques. Ces échantillons sont tous des verres calco-potassiques typique du Moyen Age, exceptés Toh et Tov qui sont des verres calco-sodiques.

Les échantillons ED1 et EV3 ont pu être analysés avec une microsonde possédant un microscope électronique à balayage permettant un repérage très précis des zones brunes. Pour l'échantillon ED1, des cartographies élémentaires ont même pu être réalisées. Ces cartographies (Fig. 4-3) ont permis de repérer la zone riche en manganèse dans la couche altérée et d'analyser directement cette zone. Les compositions des zones brunes pour ED1 et EV3 sont données dans le tableau 4-2. Pour ces deux échantillons un très fort enrichissement en manganèse est constaté.

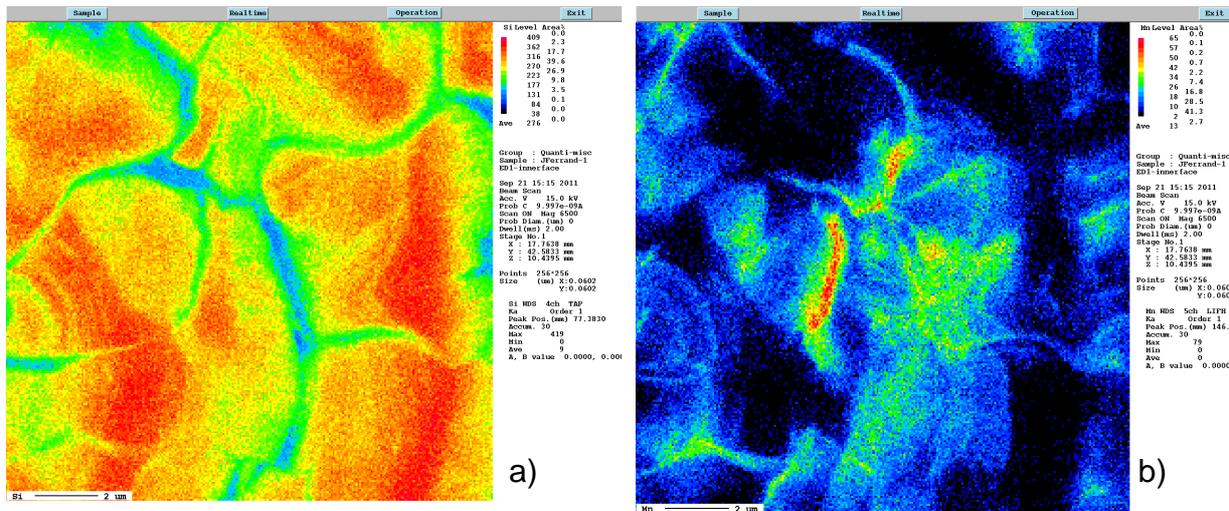


Figure 4-3 : a) Cartographie élémentaire du silicium dans l'échantillon ED1. b) Cartographie élémentaire du manganèse dans l'échantillon ED1. Les zones rouges sont les zones riches en éléments

ED1 Zone brune	Na ₂ O	FeO	K ₂ O	SiO ₂	CaO	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	BaO	MgO	PbO	P ₂ O ₅	Total
	0,0	0,44	2,13	41,73	0,65	14,86	3,72	6,89	0,25	0,69	4,41	1,02	0,72	77,60

EV3 Zone brune	Na ₂ O	FeO	K ₂ O	SiO ₂	CaO	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	BaO	MgO	PbO	P ₂ O ₅	Total
	0,00	1,84	0,18	34,68	1,15	13,39	0,20	3,56	0,00	0,30	0,05	7,38	2,06	64,81

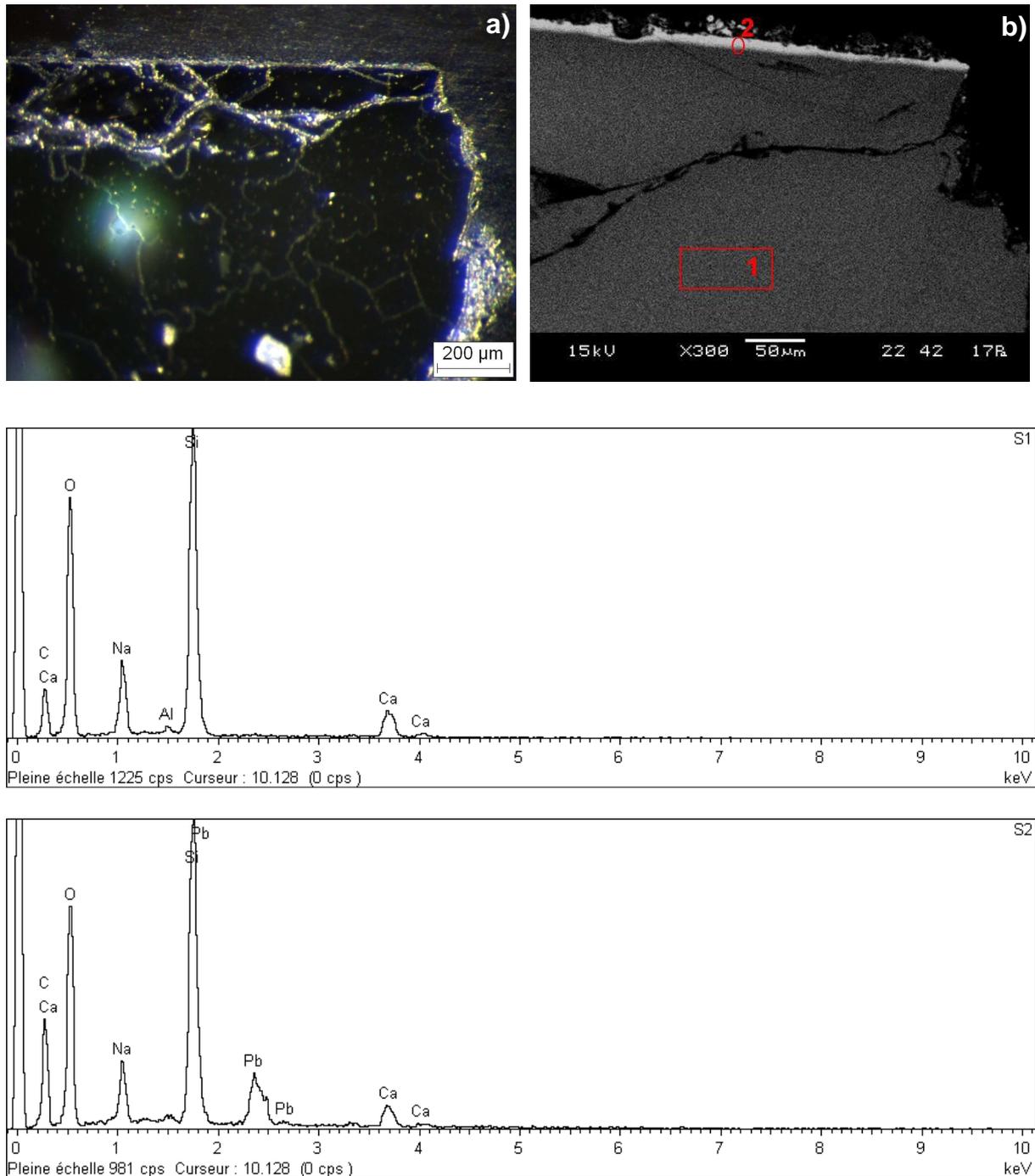
Tableau 4-2 : Analyse élémentaire par microsonde électronique d'une zone brune dans les échantillons ED1 et EV3. Les quantités sont exprimées en poids% d'oxyde. Les zones brunes sont fortement enrichies en manganèse par rapport aux verres sains (qui contiennent 1pds% de MnO pour ED1 et 0,6 pds% pour EV3).

Si l'analyse en microsonde a permis d'obtenir, pour chaque échantillon, la composition du verre sain et quand cela a été possible, une indication de celle de la partie altérée, il était important de vérifier systématiquement si dans les zones brunes il y avait un enrichissement en manganèse. En effet avec la microsonde, il était difficile de pouvoir repérer si les analyses étaient précisément effectuées dans une zone brune. En complémentarité de la microsonde des analyses EDS ont été faites lors de l'observation par MEB qui permet une localisation très précise de ces zones brunes repérée en microscopie optique. Si les analyses EDS ne donnent pas la composition précise, elles permettent en revanche d'en avoir une approche qualitative.

Les figures 4-4 à 4-27 présentent les images au MO et au MEB des différents échantillons ainsi que les spectres EDS correspondants aux analyses faites dans les zones brunes (repérée, quand elles sont présentes, en microscopie optique) et le verre sain. Les deux premières figures (Fig. 4-4 et 4-5) correspondent aux deux verres calco-sodiques sans manganèse ce qui les met à l'écart de la recherche réalisée. Pour le verre Toh, la teneur importante en plomb dans la zone altérée signale une contamination par les eaux de ruissellements et/ou le plomb de sertissage. Les échantillons ayant été choisis dans des zones de verre où il n'y avait pas de grisaille, il est peu probable que cette peinture soit à l'origine de la forte teneur analysée.

Ensuite, on retrouve la grande série des verres calco-potassiques. Dans ce groupe d'échantillons on peut distinguer les verres avec et les verres sans enrichissement en manganèse.

- **Les verres calco-sodiques : Toh et Tov**



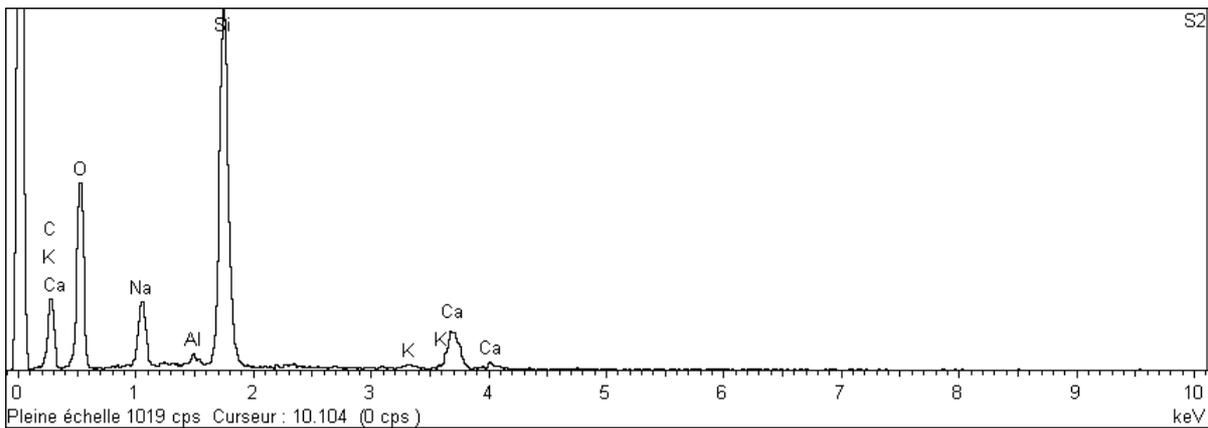
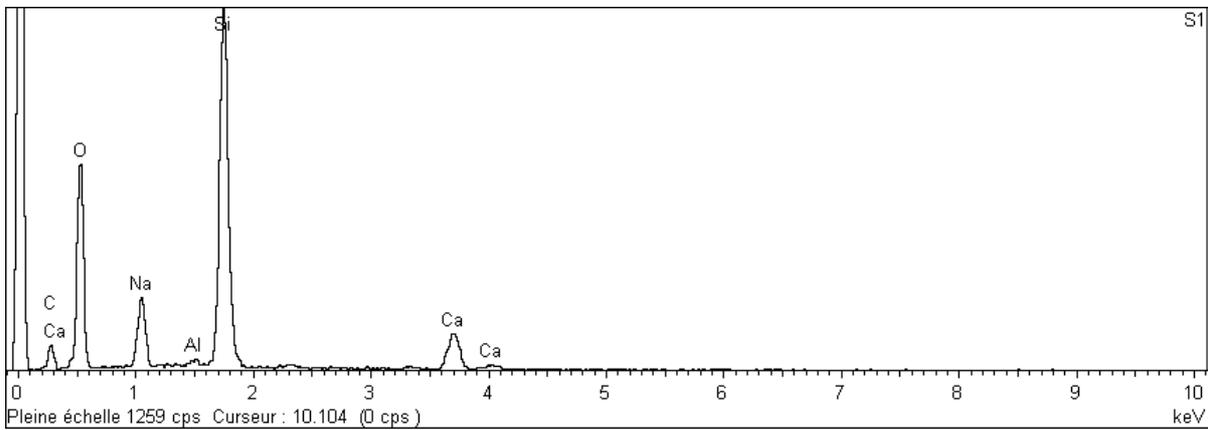
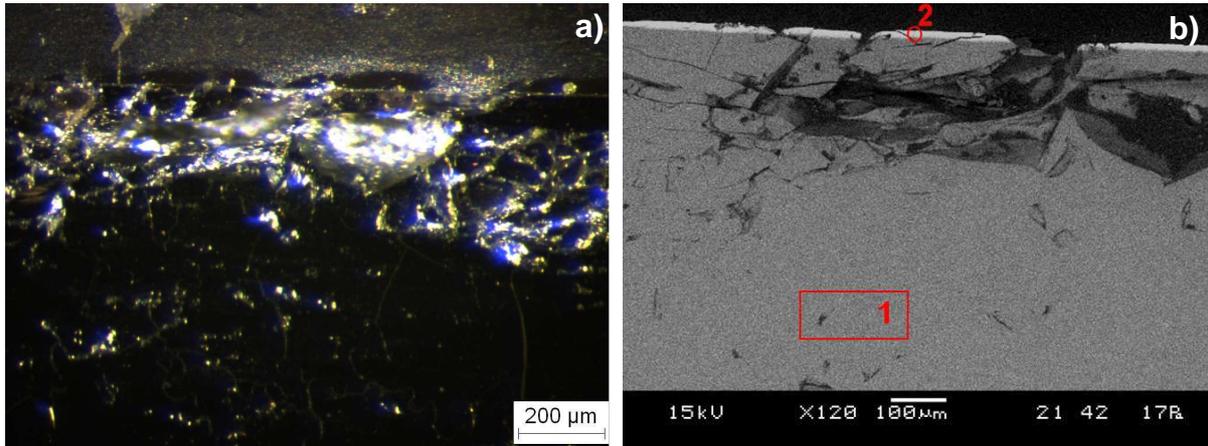


Figure 4-5 : a) Image en MO de l'échantillon Tov. b) Image MEB de l'échantillon Tov correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1). Le spectre S2 correspond à l'analyse de point 2. La couche plus claire ne montre pas d'enrichissement en manganèse.

- **Les verres calco-potassiques**

Dans ce large groupe d'échantillons qui présentent un aspect brun en surface, deux catégories peuvent être identifiées à l'aide des analyses EDS. La première contient les échantillons qui **ne présentent pas** un enrichissement en manganèse dans la zone d'altération par rapport au verre sain (Fig. 4-6 à 4-13). Il est important de noter que dans cette catégorie certains échantillons ne présentent pas de colorations brunes dans la zone d'altération sur les coupes transversales (Fig. 4-6 à 4-10).

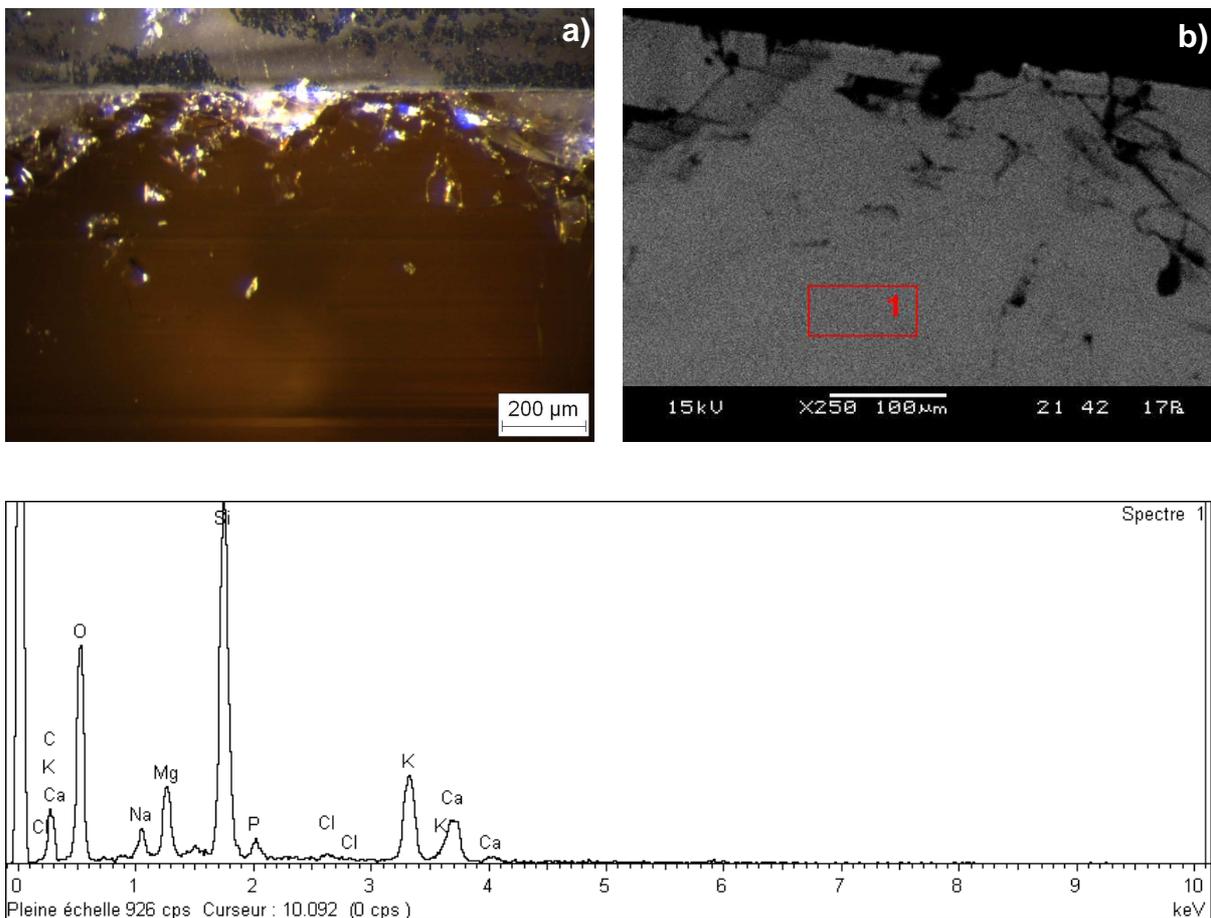


Figure 4-6 : a) Image en MO de l'échantillon E1b. b) Image MEB de l'échantillon E1b correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1). On peut voir sur l'image qu'il n'y a aucune zone altérée. Les taches noires sont seulement des traces sur le verre.

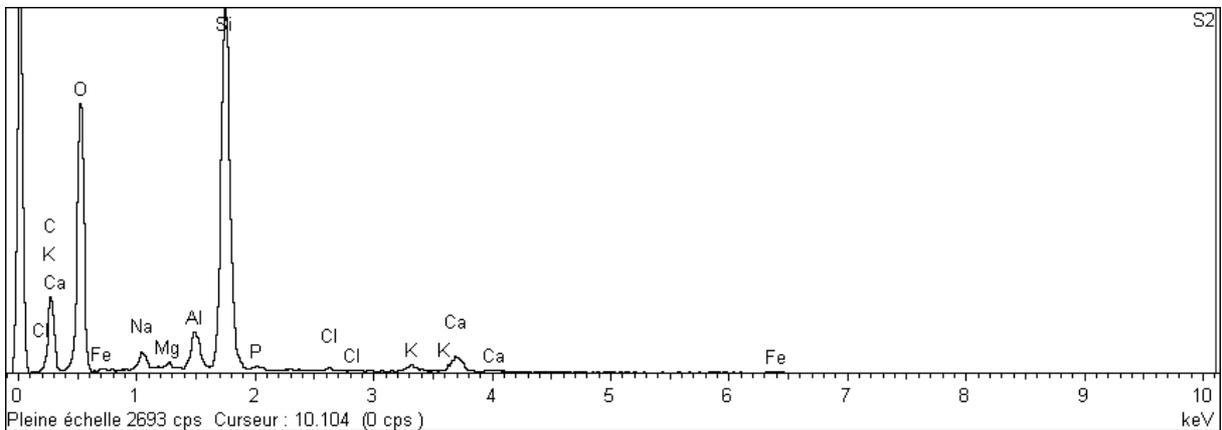
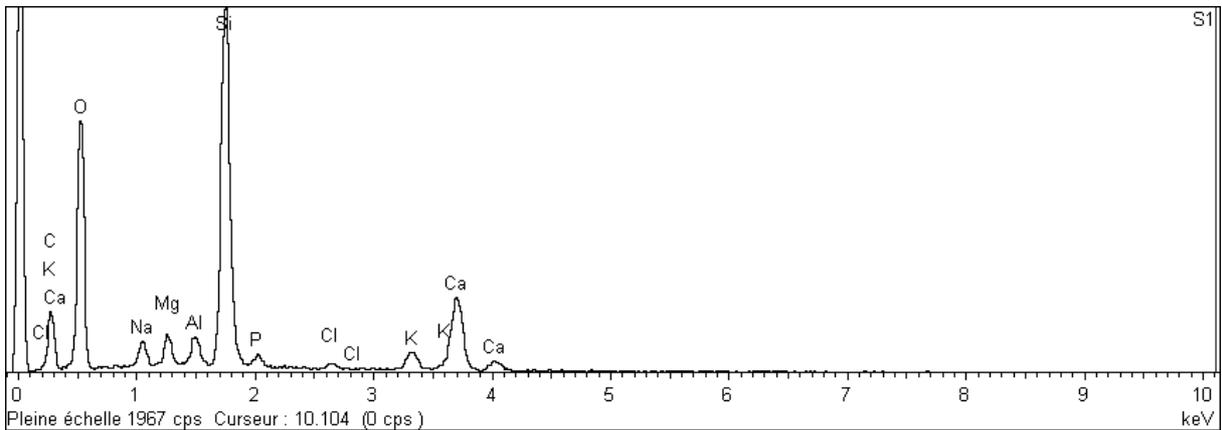
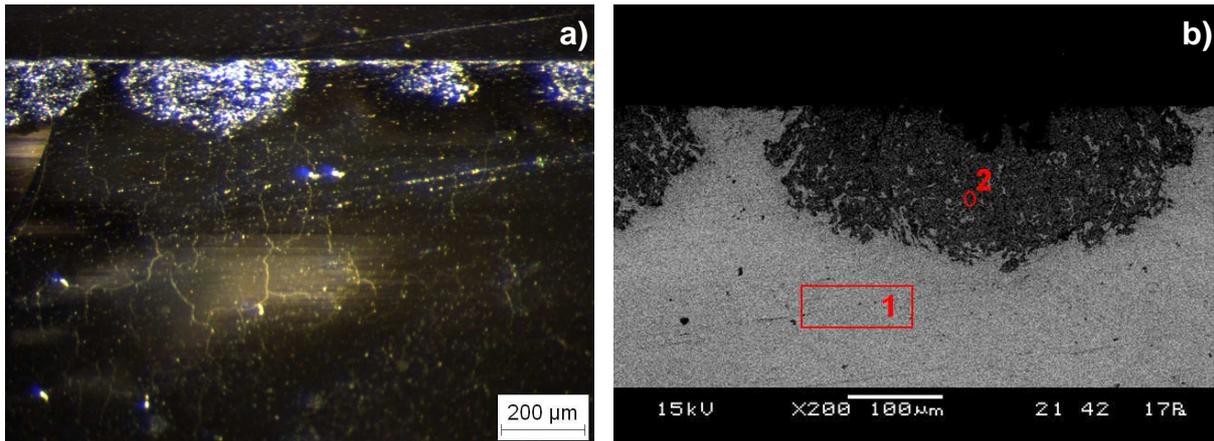


Figure 4-7 : a) Image en MO de l'échantillon Elg. b) Image MEB de l'échantillon Elg correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible.

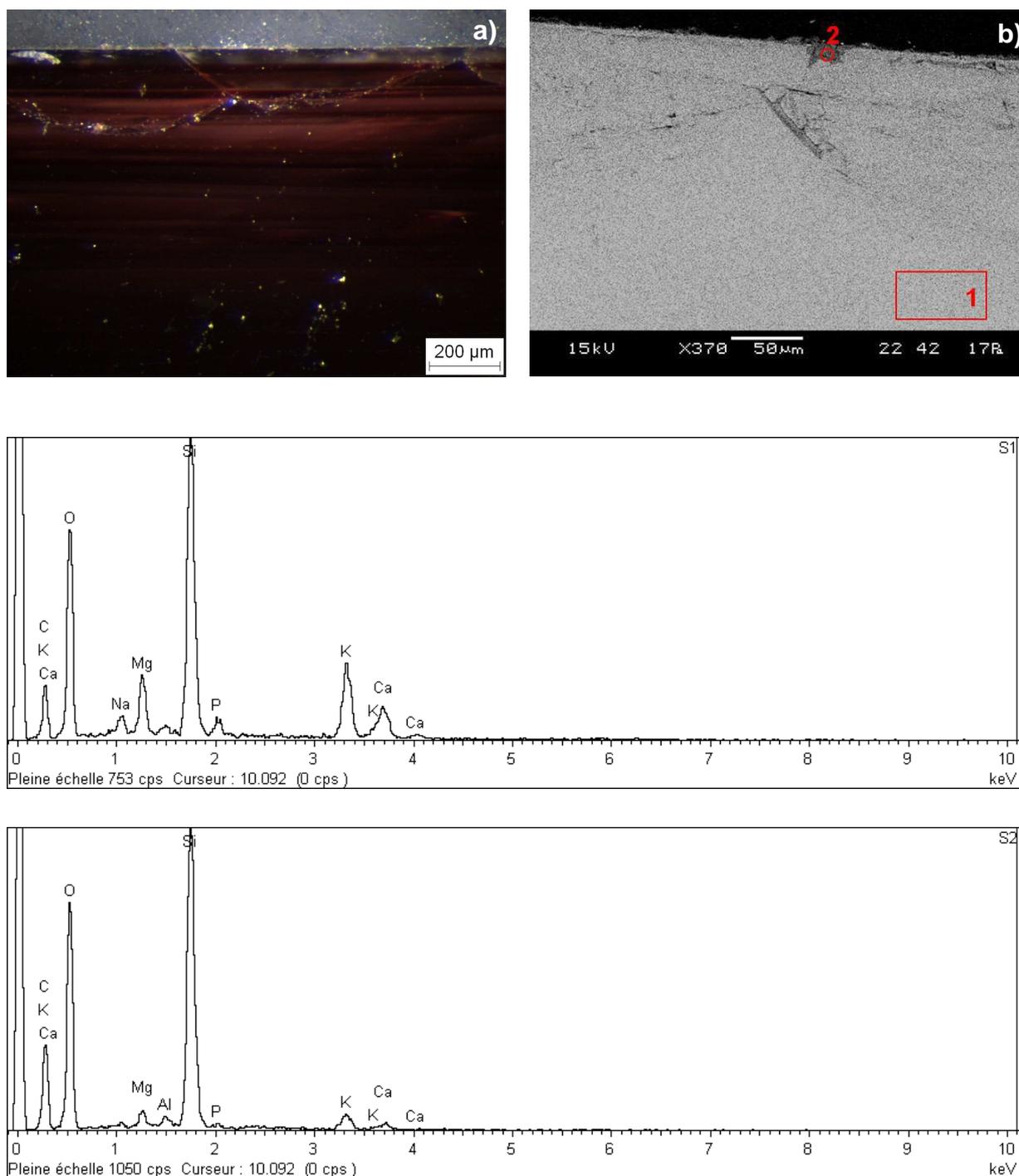


Figure 4-8 : a) Image en MO de l'échantillon CSN. b) Image MEB de l'échantillon CSN correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible.

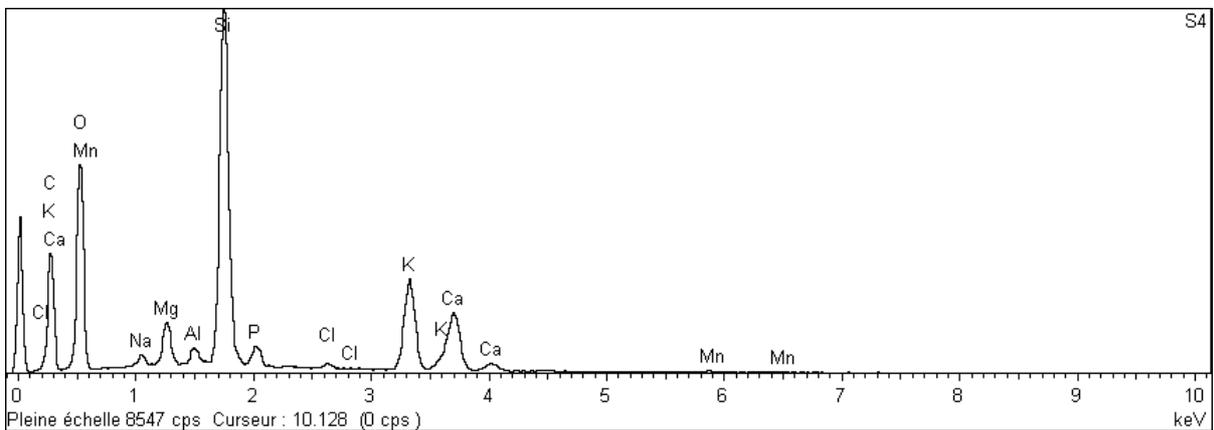
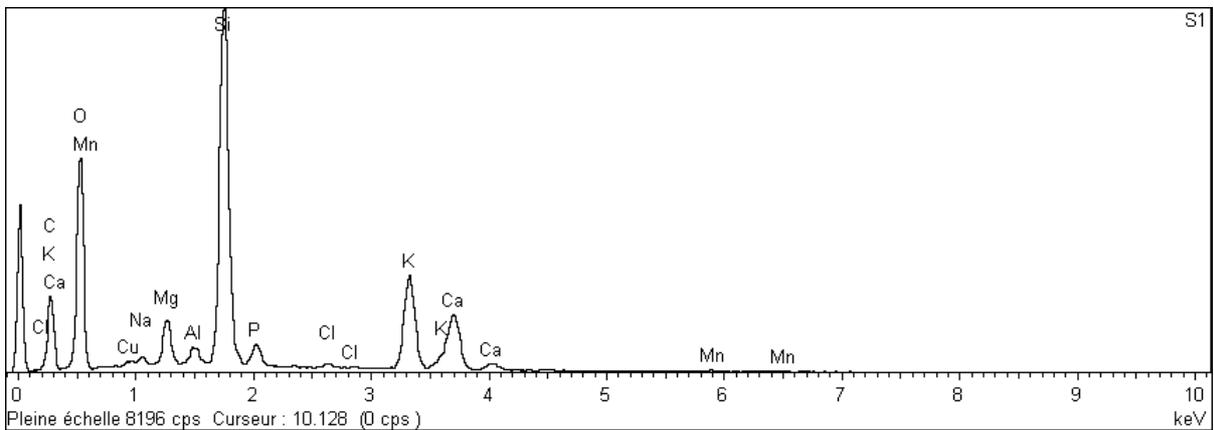
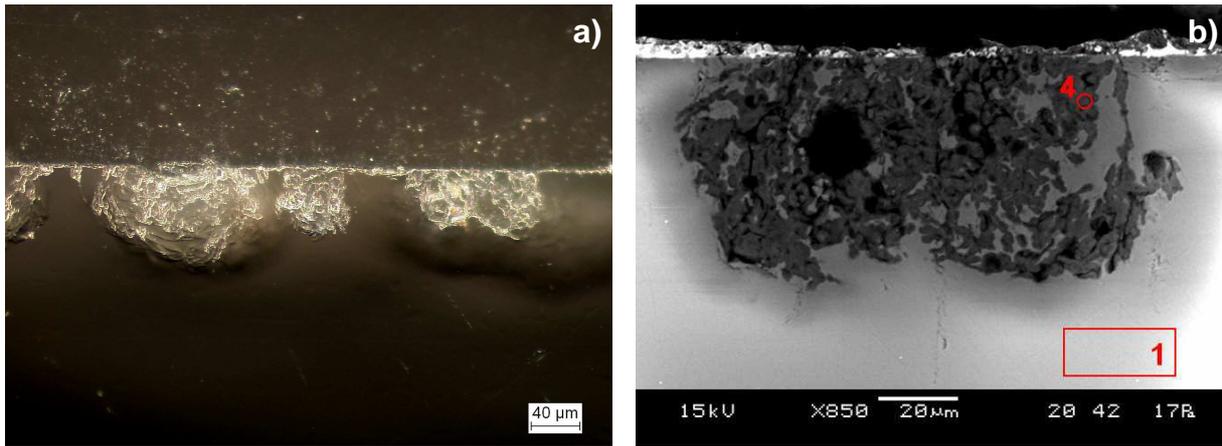


Figure 4-9 : a) Image en MO de l'échantillon EV2. b) Image MEB de l'échantillon EV2 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S4 correspond à l'analyse du point 4. Sur le spectre S4, aucun enrichissement en manganèse n'est visible par rapport au spectre S1 n'est visible.

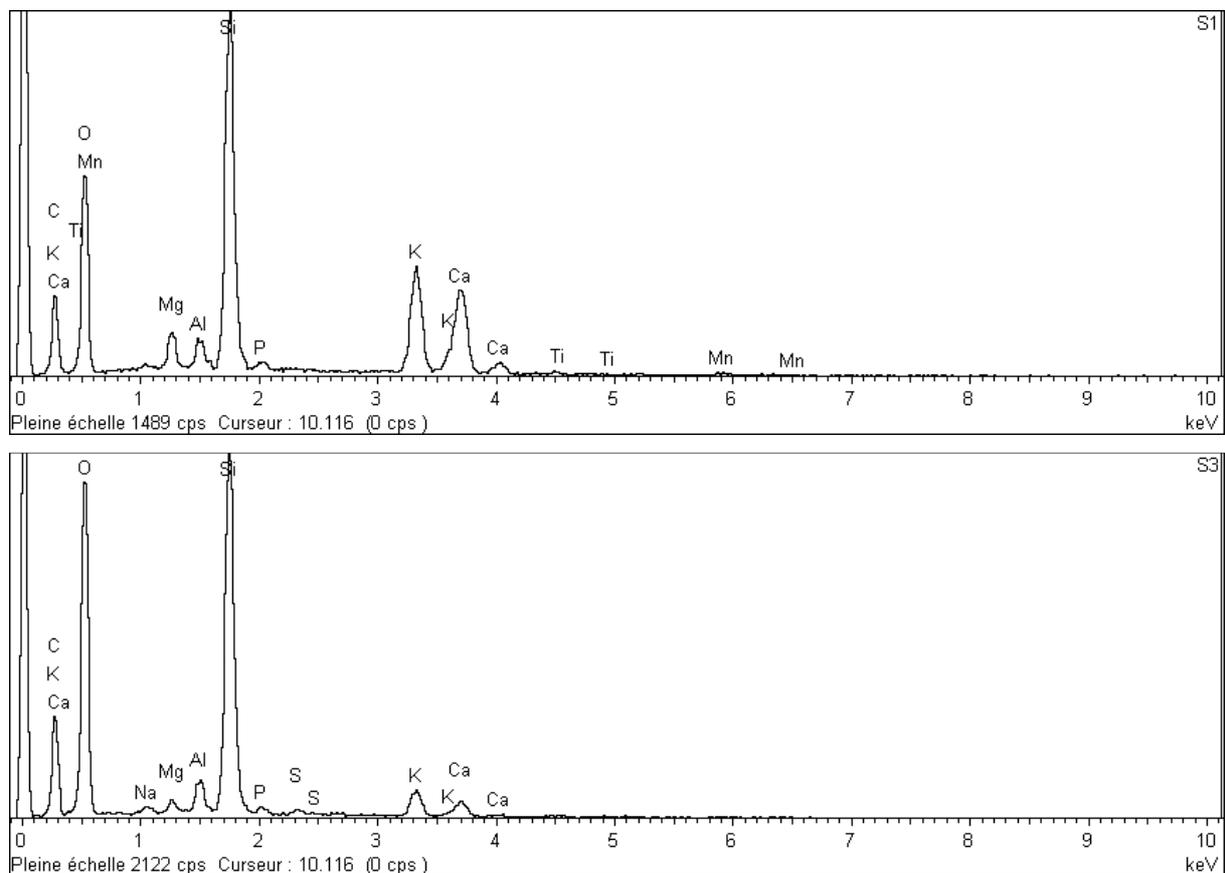
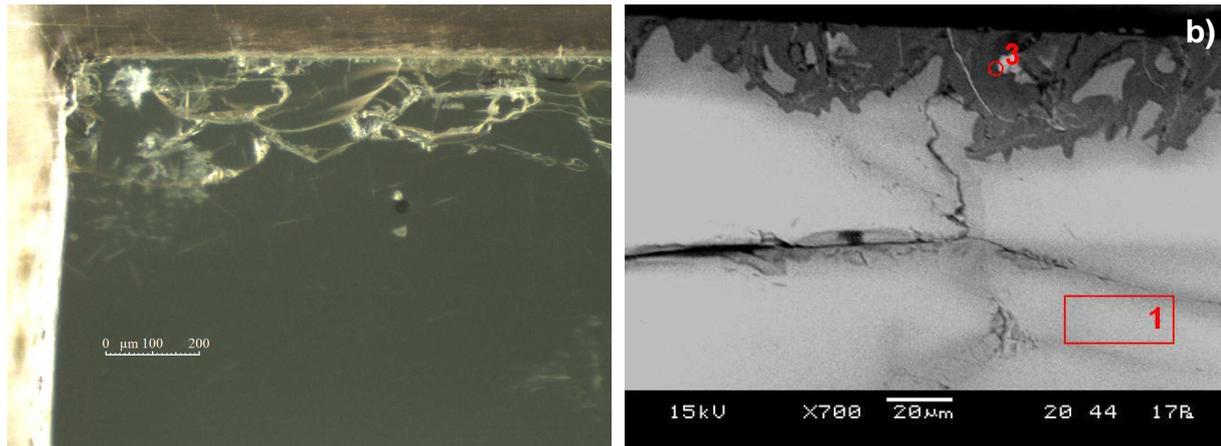


Figure 4-10 : a) Image en MO de l'échantillon StO. b) Image MEB de l'échantillon StO correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible.

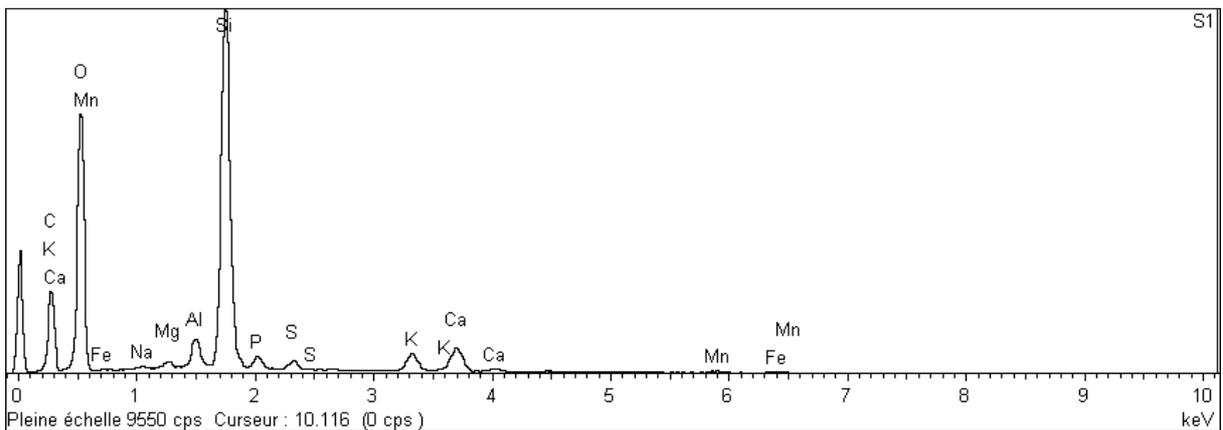
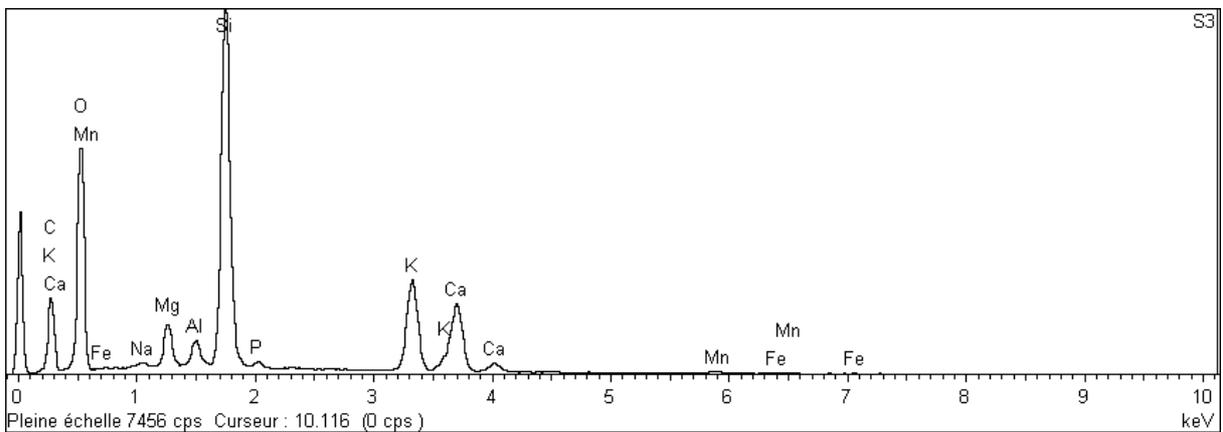
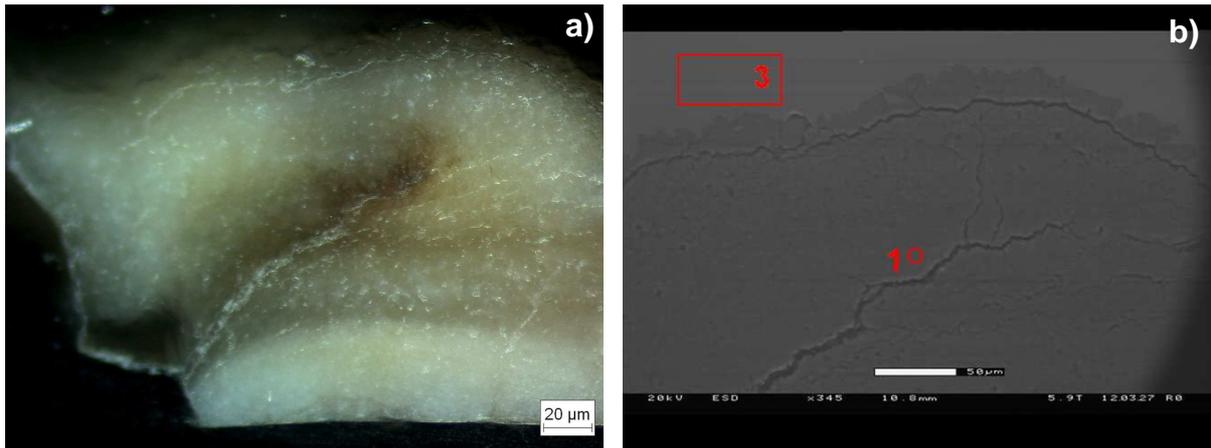


Figure 4-11 : a) Image en MO de l'échantillon ED2. b) Image MEB de l'échantillon ED2 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S3 n'est visible.

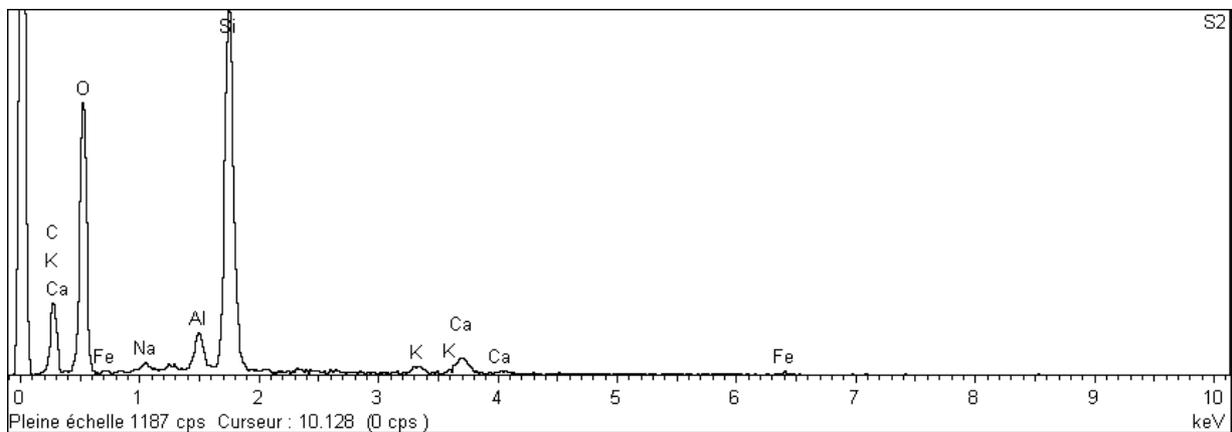
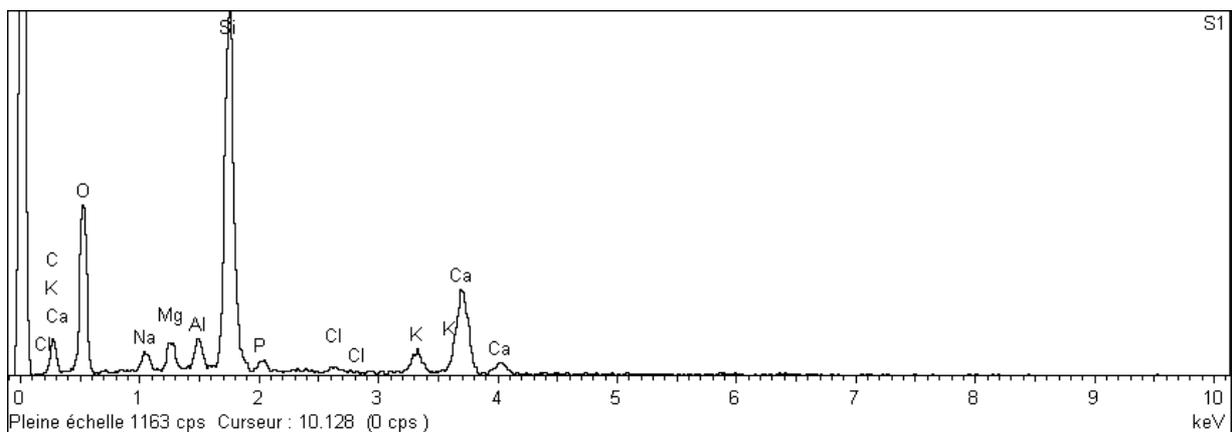
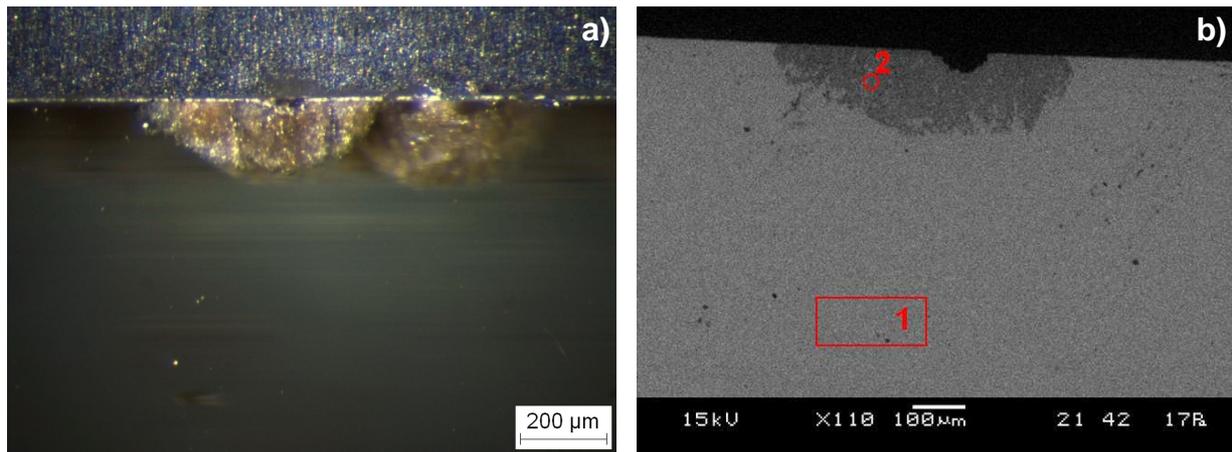


Figure 4-12 : a) Image en MO de l'échantillon GG. b) Image MEB de l'échantillon GG correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible.

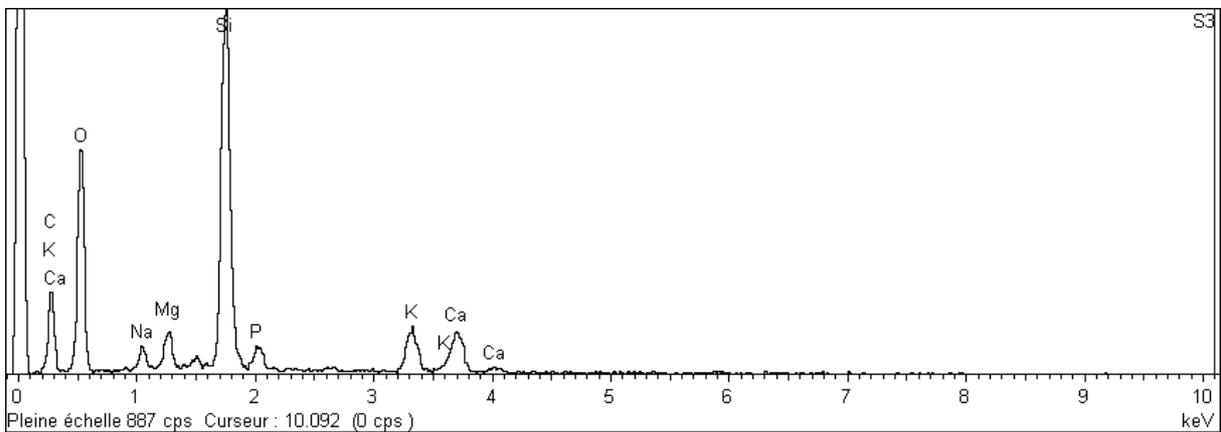
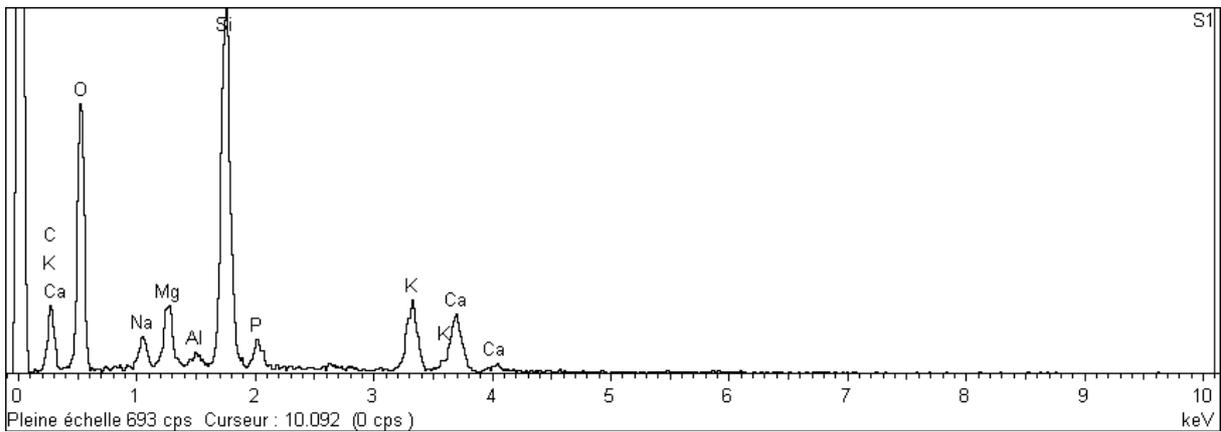
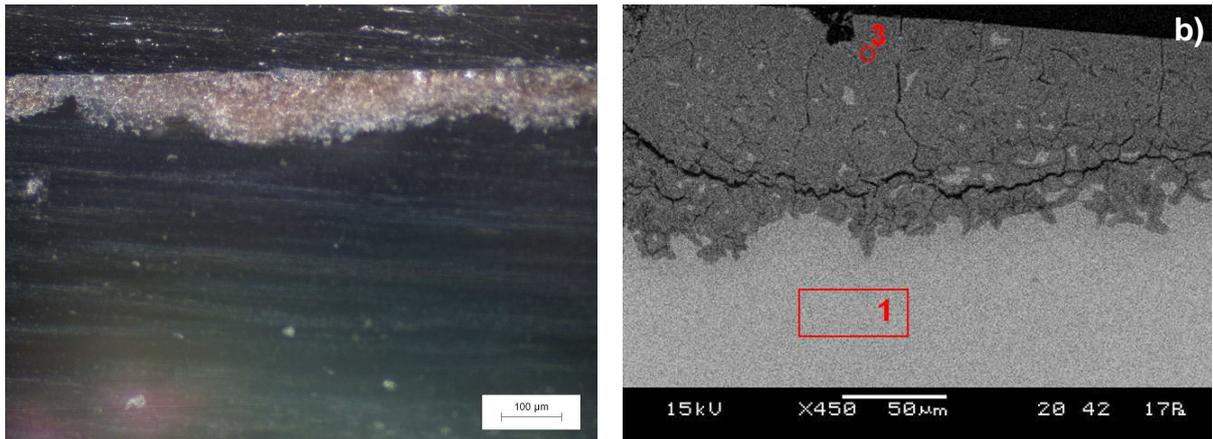


Figure 4-13 : a) Image en MO de l'échantillon Evx. b) Image MEB de l'échantillon Evx correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible. On relève un pic de phosphore important.

La deuxième catégorie comporte les échantillons qui **présentent** un enrichissement en manganèse dans les zones brunes de la couche d'altération par rapport au verre sain (Fig. 4-14 à 4-27) :

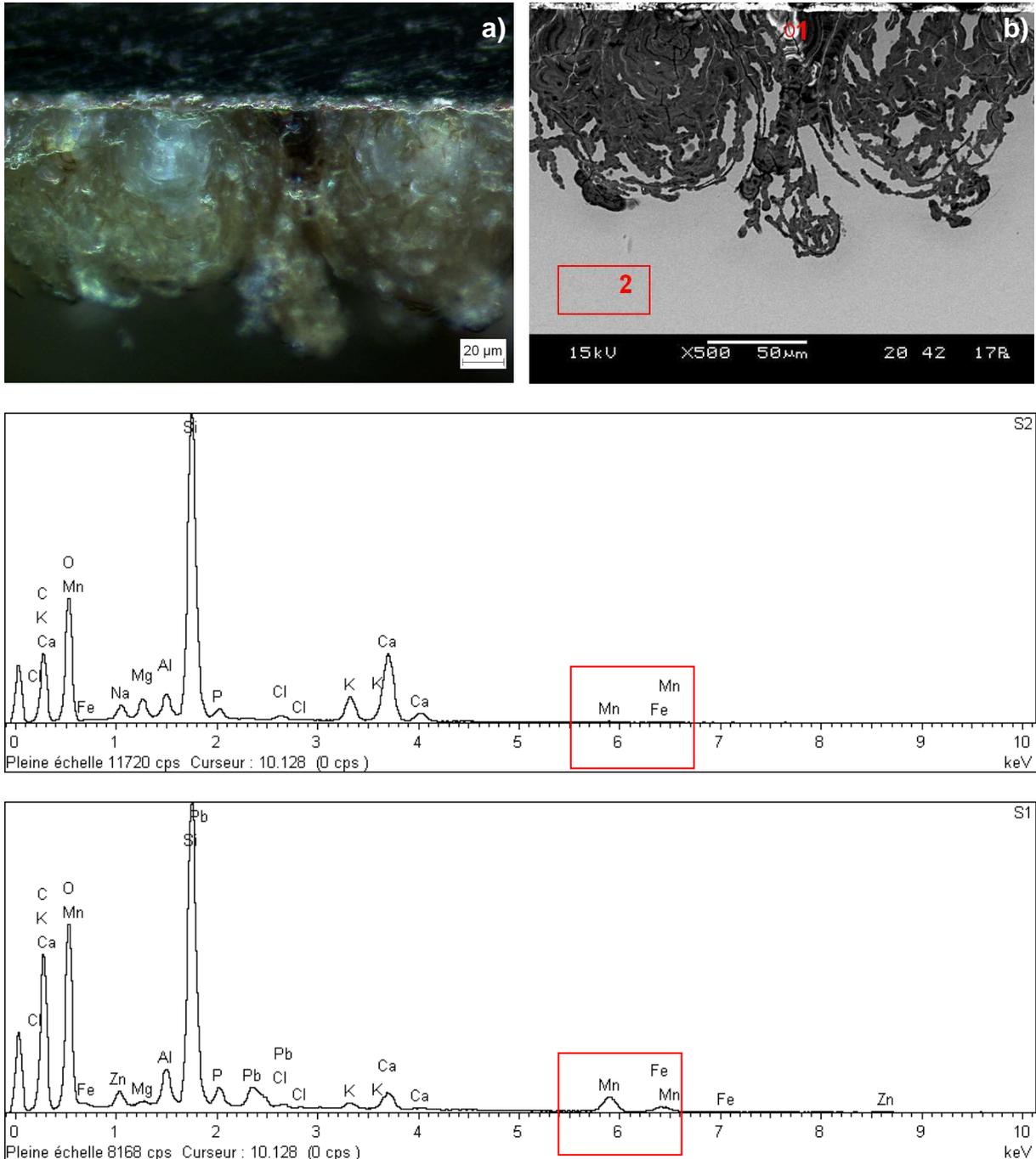


Figure 4-14 : a) Image en MO de l'échantillon EV3. b) Image MEB de l'échantillon EV3 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible.

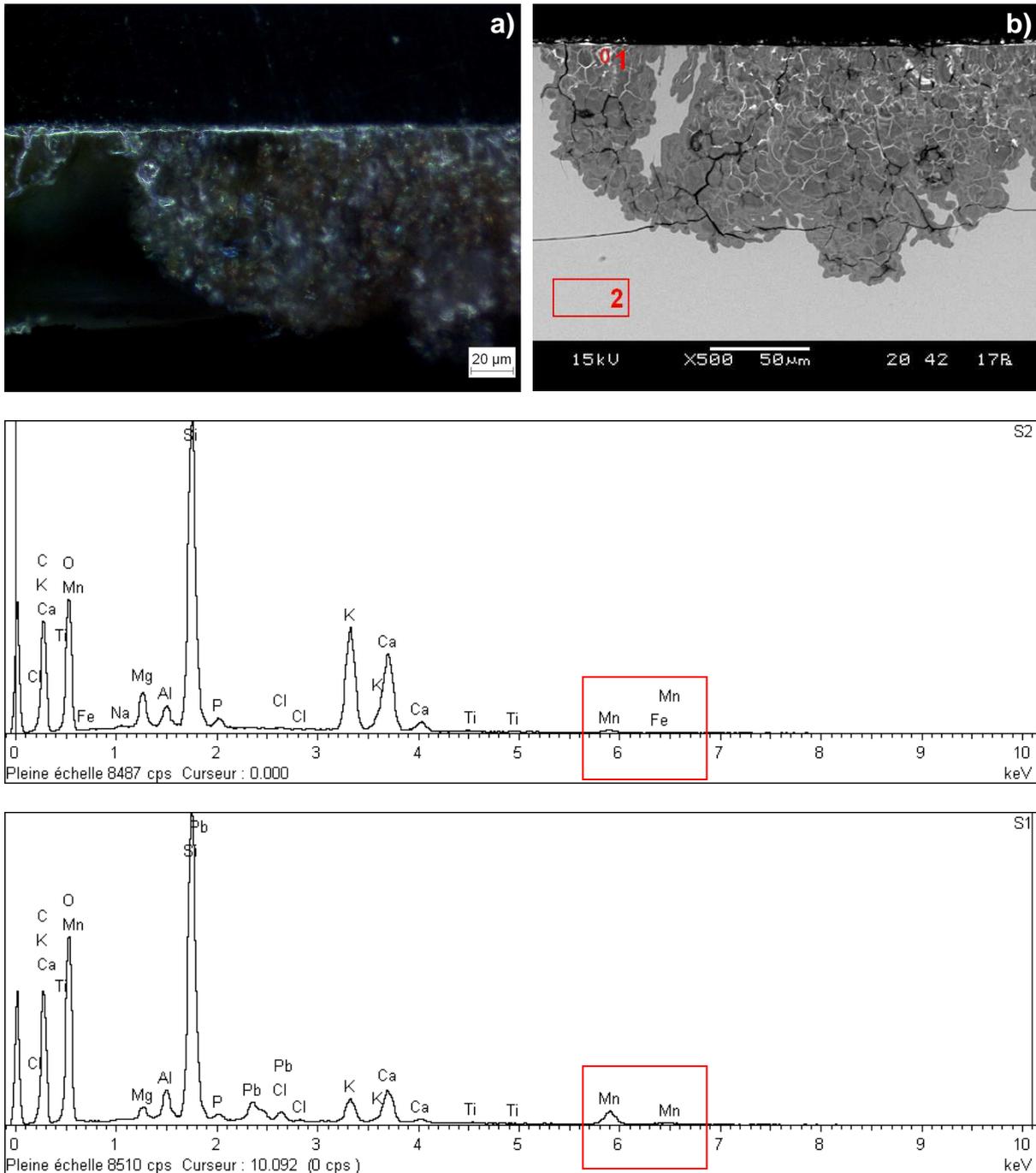


Figure 4-15 : a) Image en MO de l'échantillon ED1. b) Image MEB de l'échantillon ED1 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible.

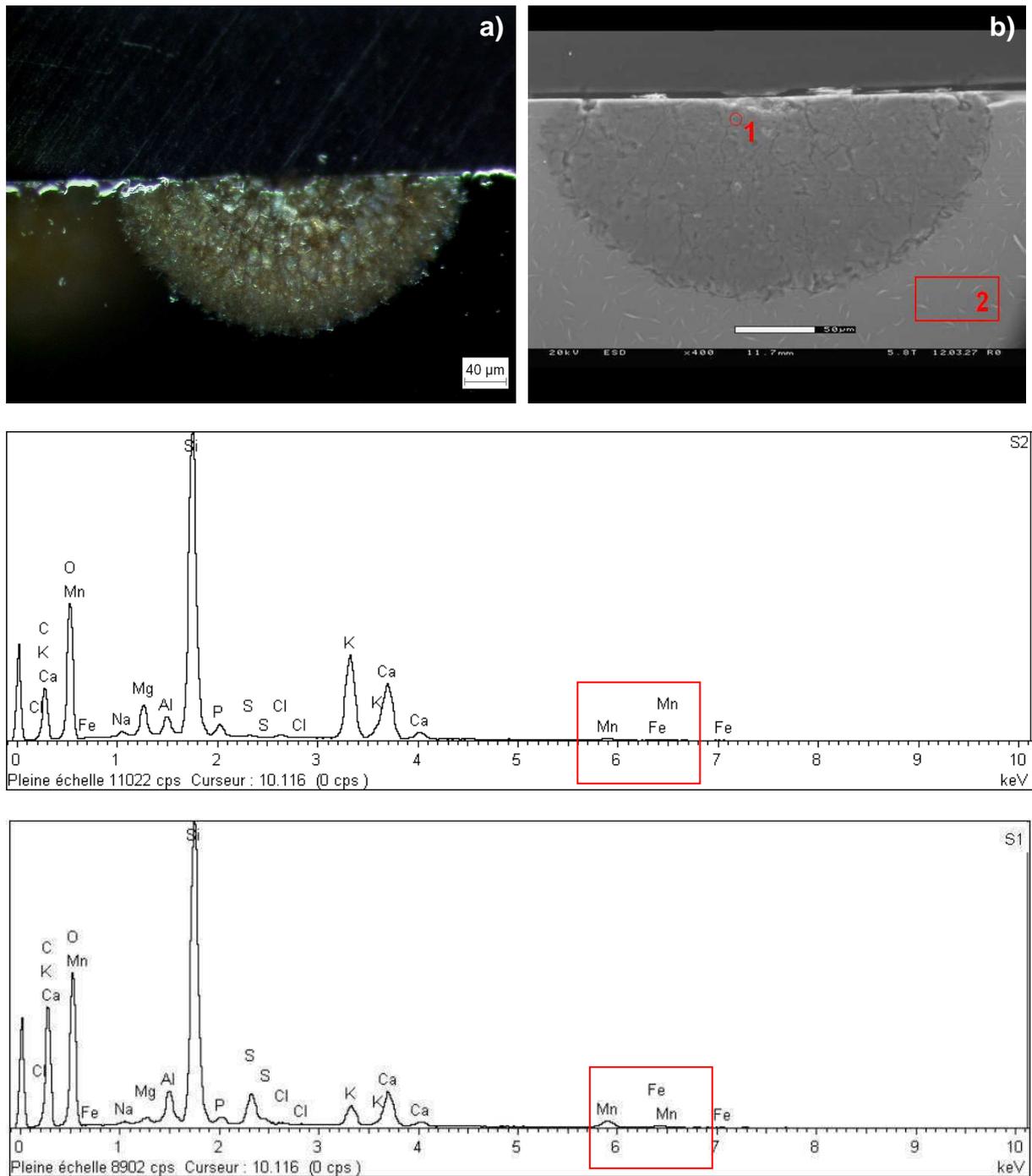


Figure 4-16 : a) Image en MO de l'échantillon EV1. b) Image MEB de l'échantillon EV1 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un petit enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible.

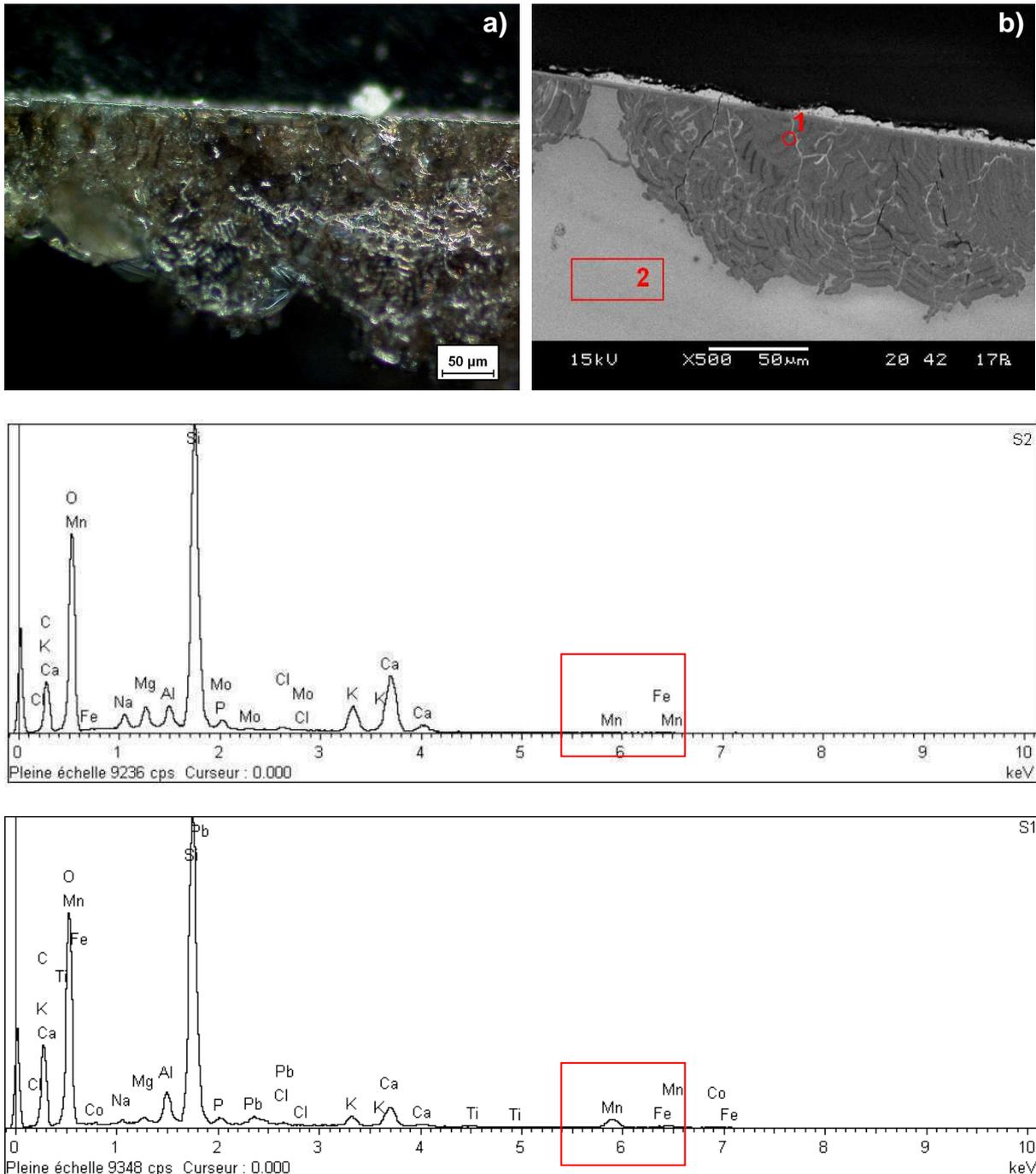


Figure 4-17 : a) Image en MO de l'échantillon Lu. b) Image MEB de l'échantillon Lu correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible.

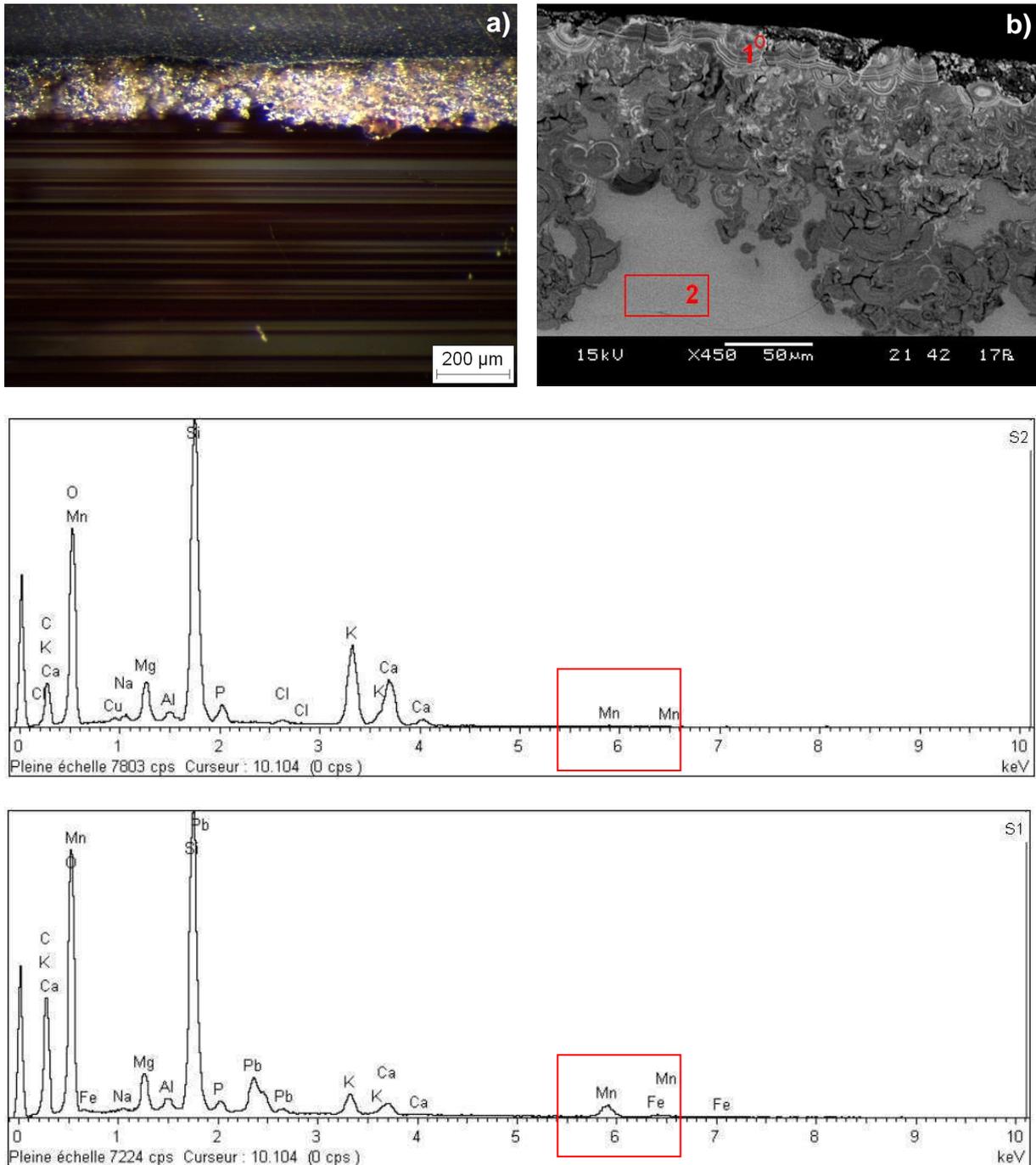


Figure 4-18 : a) Image en MO de l'échantillon Ch. b) Image MEB de l'échantillon Ch correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible.

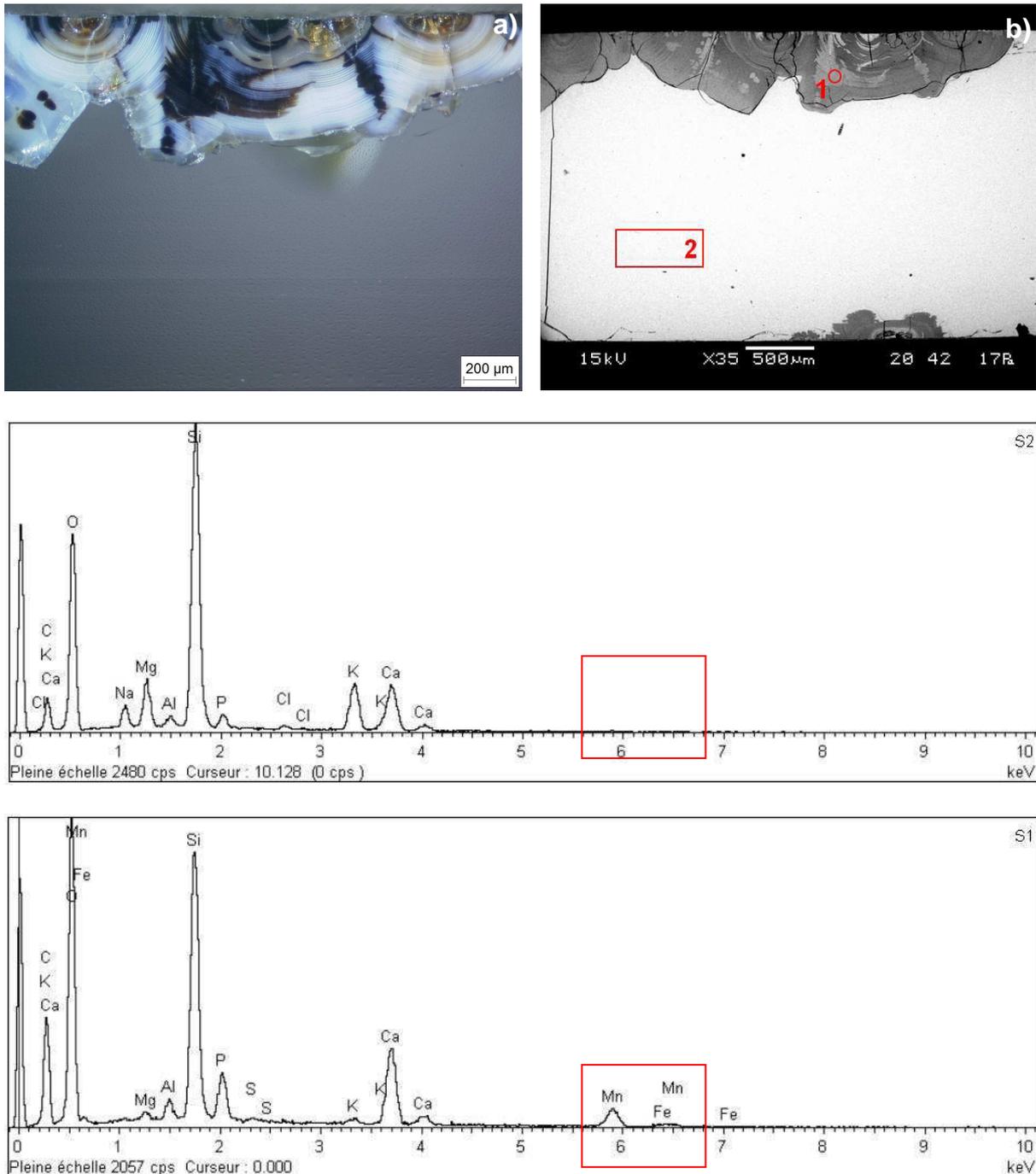


Figure 4-19 : a) Image en MO de l'échantillon PLOG. b) Image MEB de l'échantillon PLOG correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible.

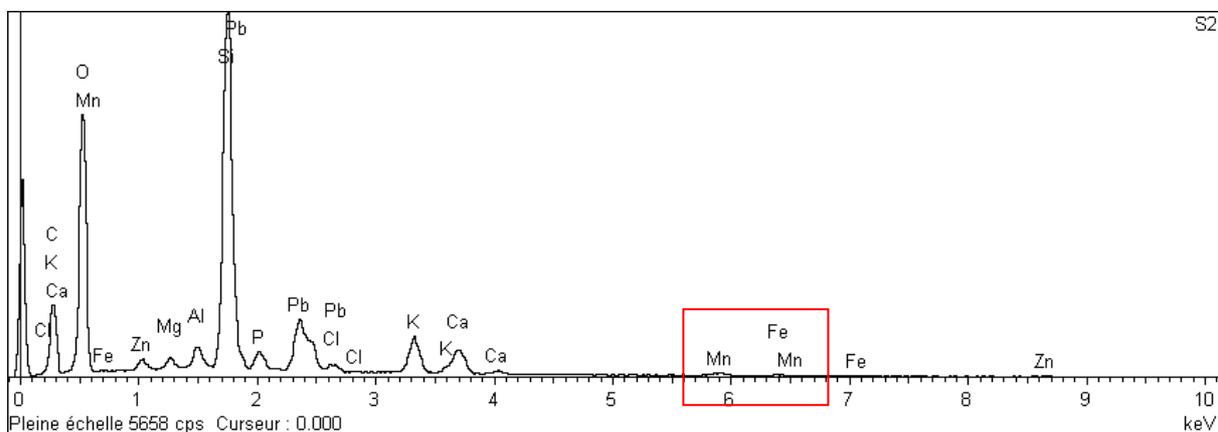
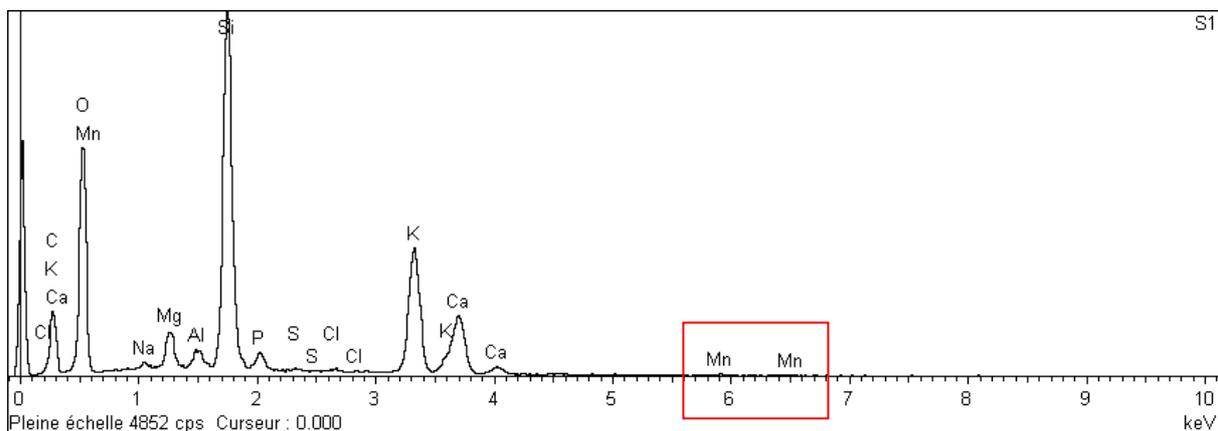
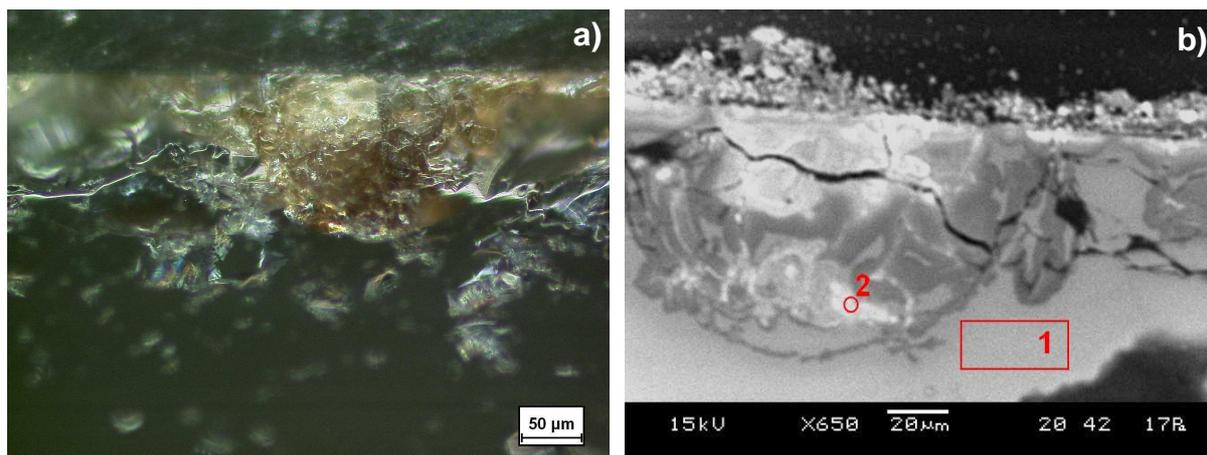


Figure 4-20 : a) Image en MO de l'échantillon Fc. b) Image MEB de l'échantillon Fc correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, un léger enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible.

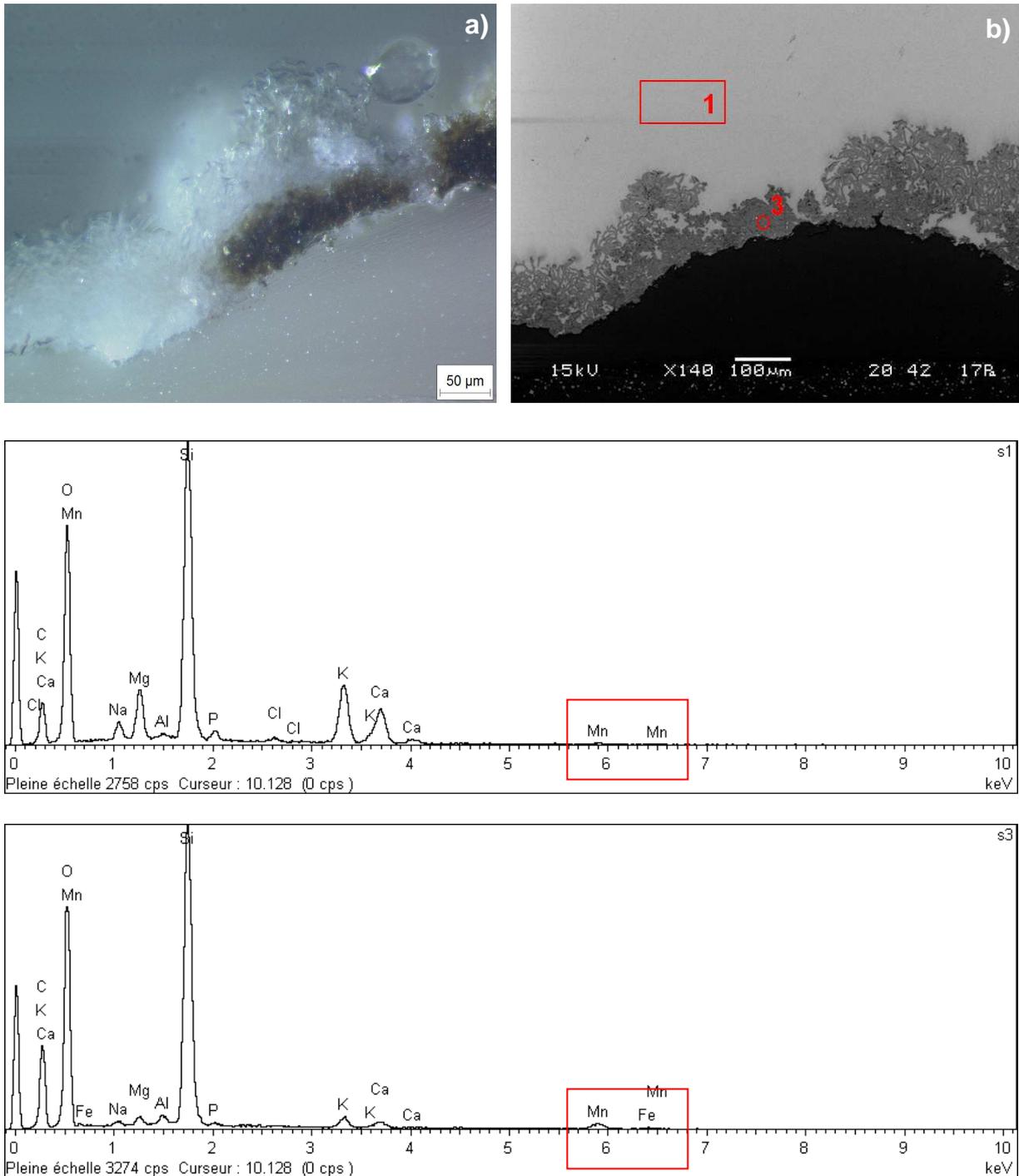


Figure 4-21 : a) Image en MO de l'échantillon PEN1a. b) Image MEB de l'échantillon PEN1a correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible

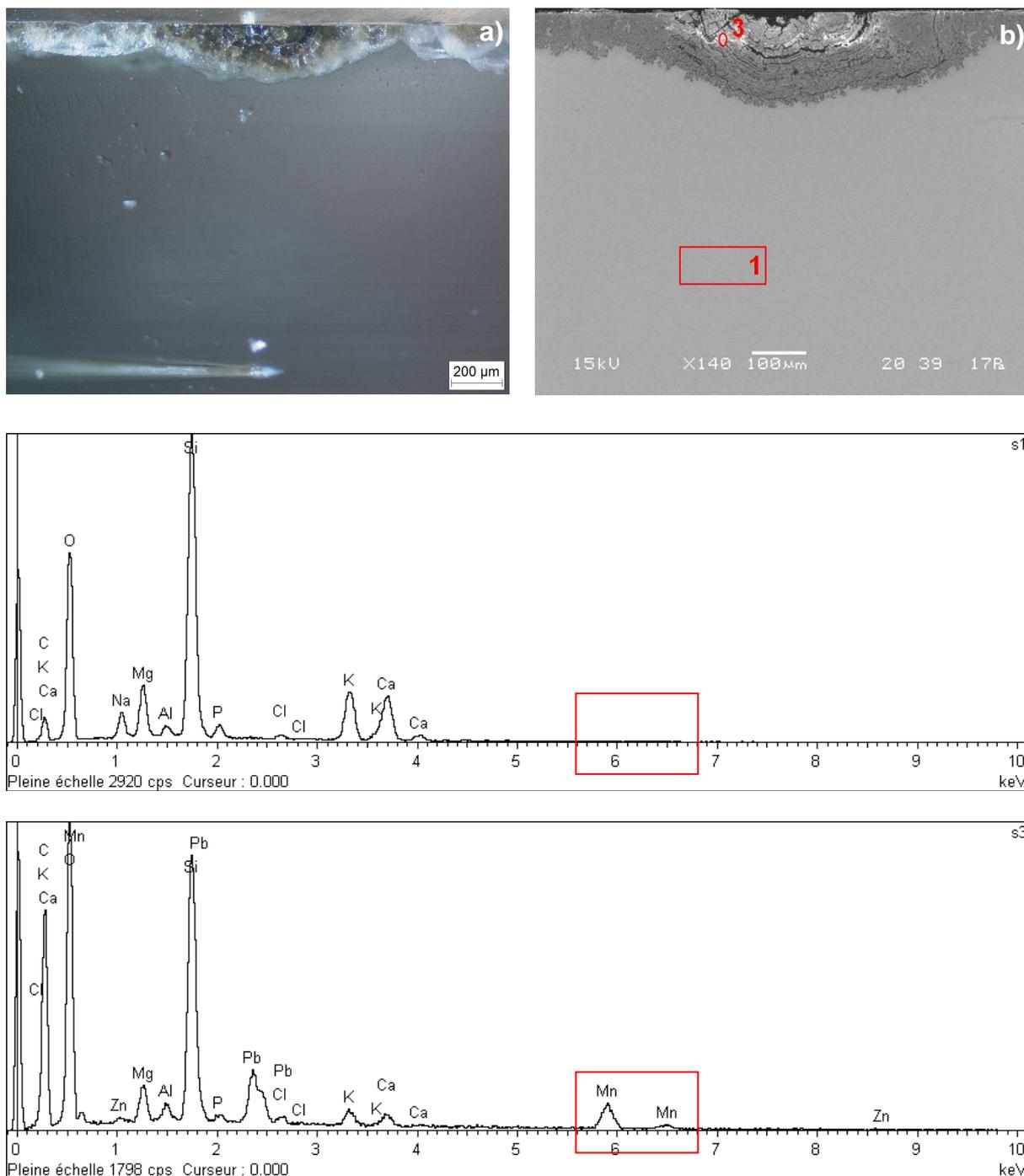


Figure 4-22 : a) Image en MO de l'échantillon FDAT3. b) Image MEB de l'échantillon FDAT3 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible.

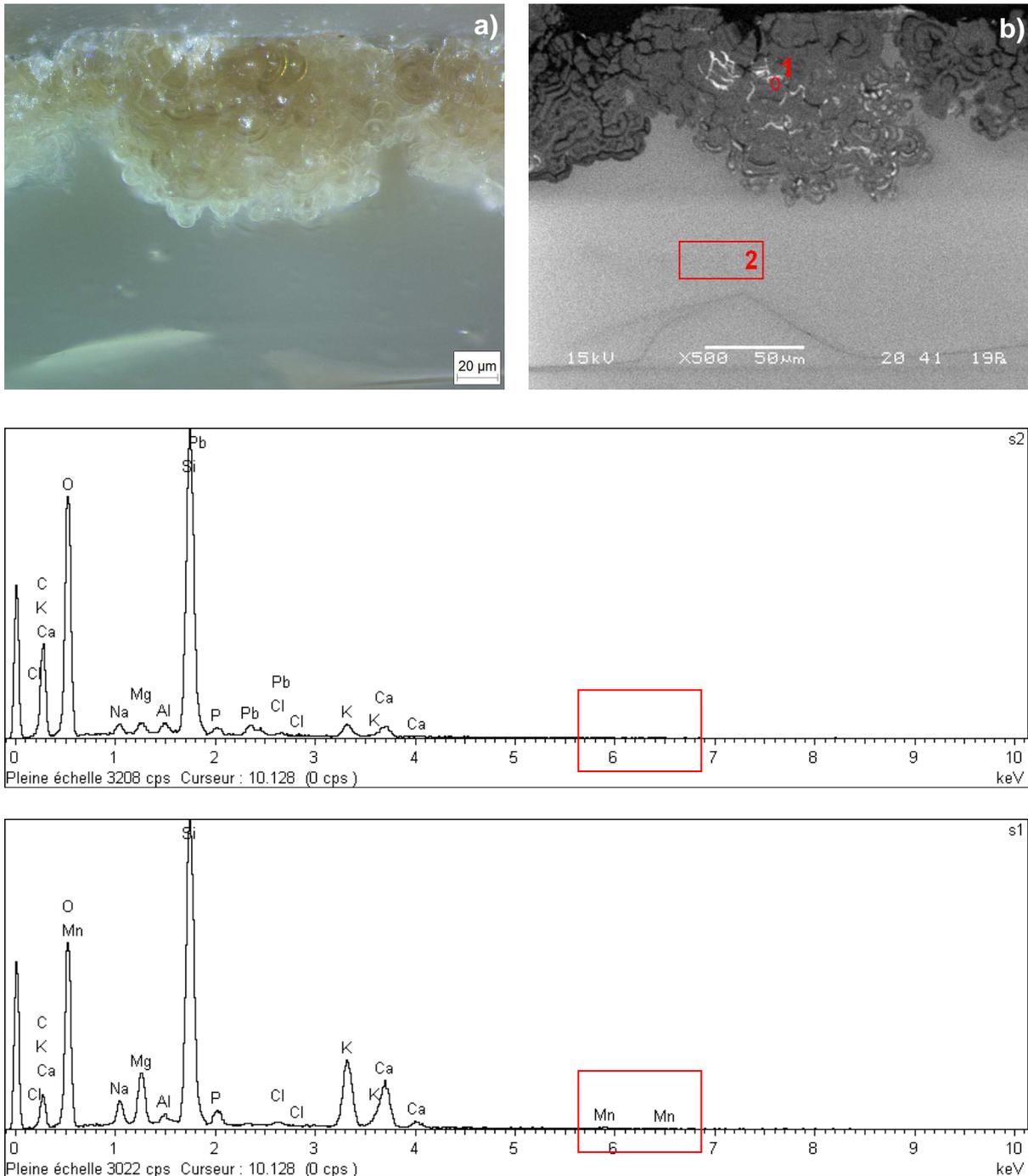


Figure 4-23 : a) Image en MO de l'échantillon GUEND. b) Image MEB de l'échantillon GUEND correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un très léger enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible.

Chapitre IV : Caractérisation des échantillons de verres de vitraux

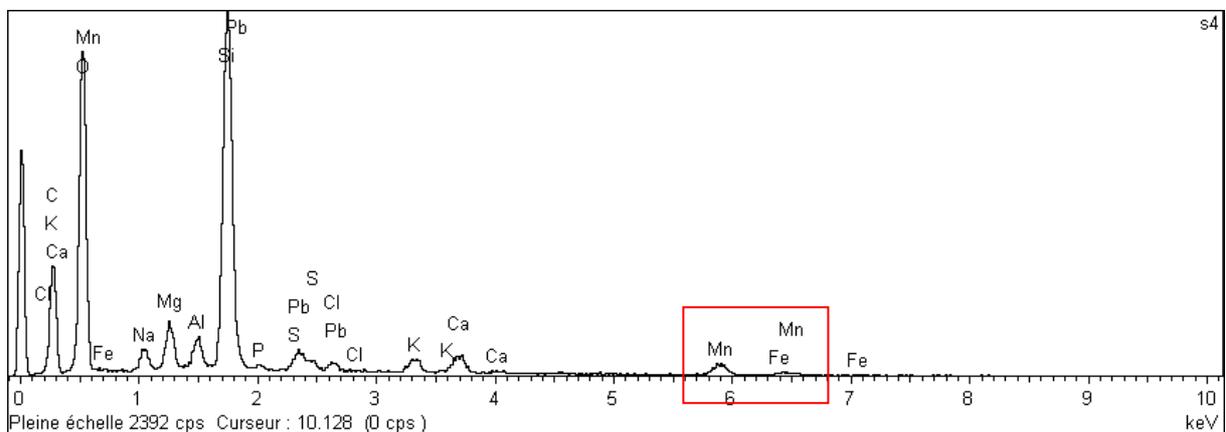
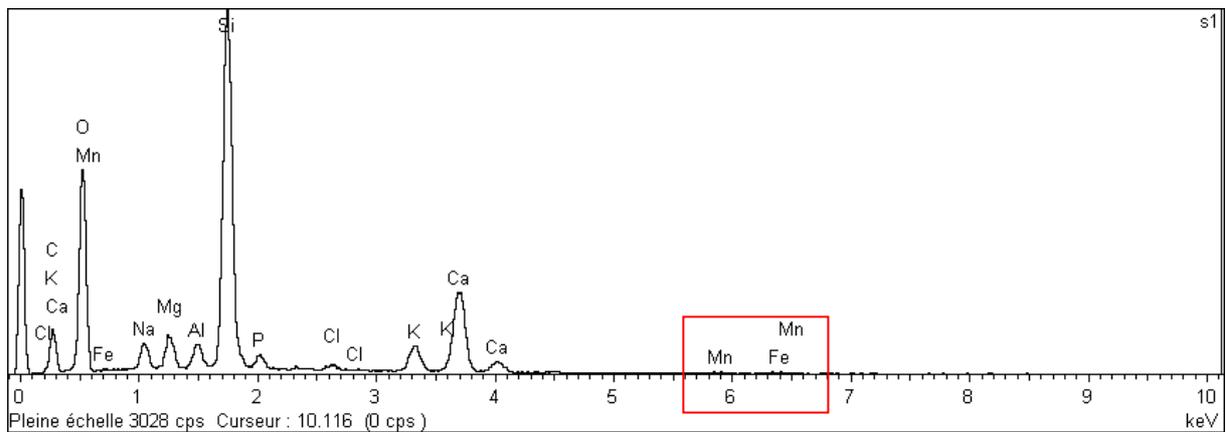
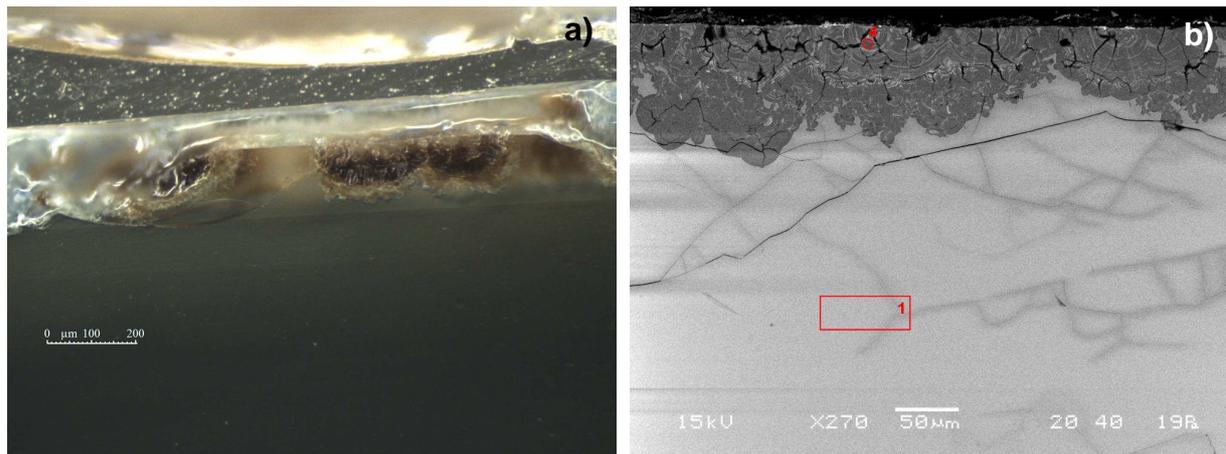


Figure 4-24 : a) Image en MO de l'échantillon Inco1. b) Image MEB de l'échantillon Inco1 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S4 correspond à l'analyse du point 4. Sur le spectre S4, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible.

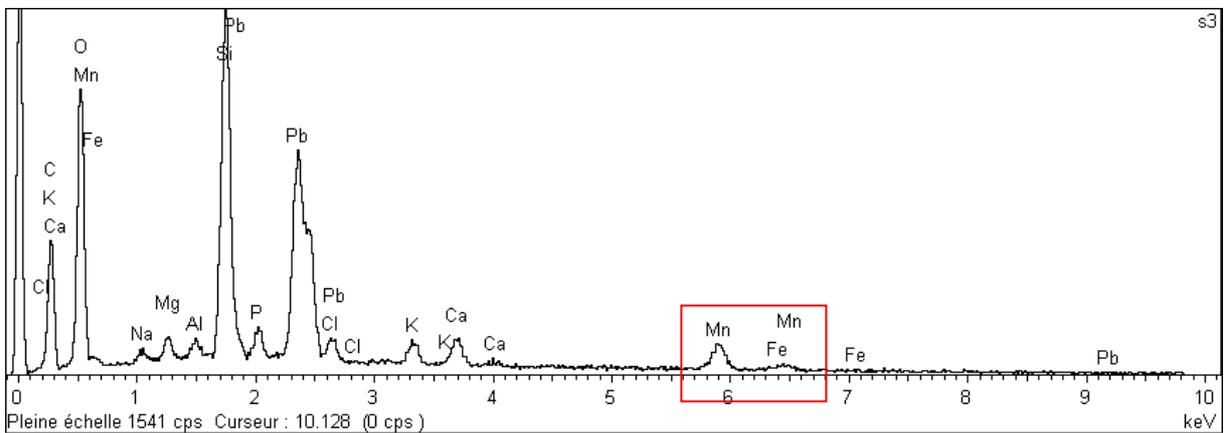
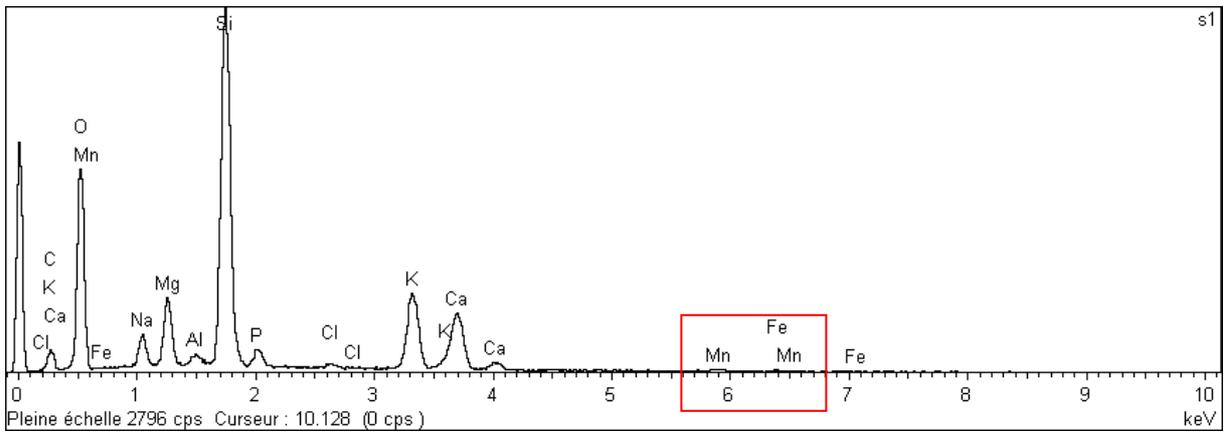
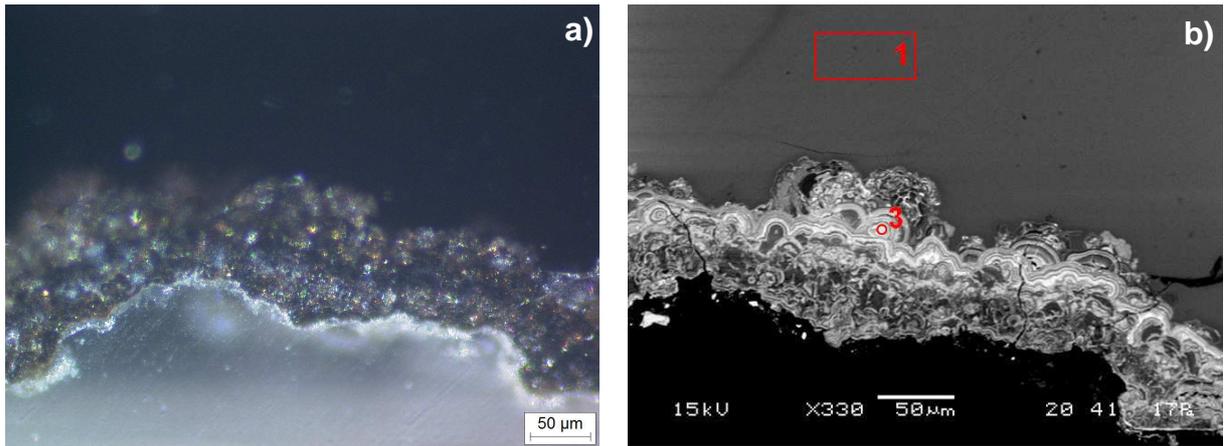


Figure 4-25 : a) Image en MO de l'échantillon Rosc. b) Image MEB de l'échantillon Rosc correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible.

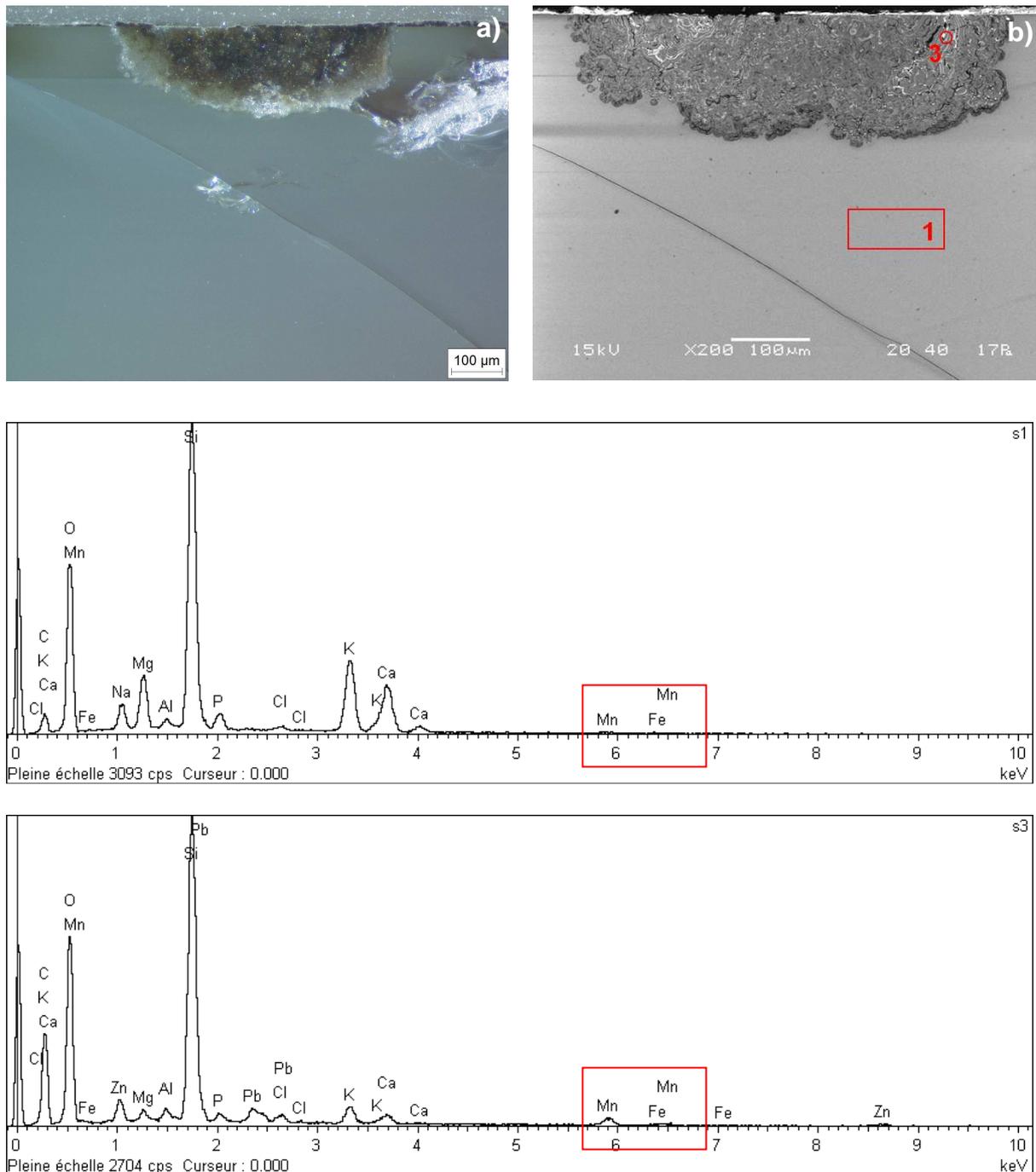


Figure 4-26 : a) Image en MO de l'échantillon LANN. b) Image MEB de l'échantillon LANN correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible.

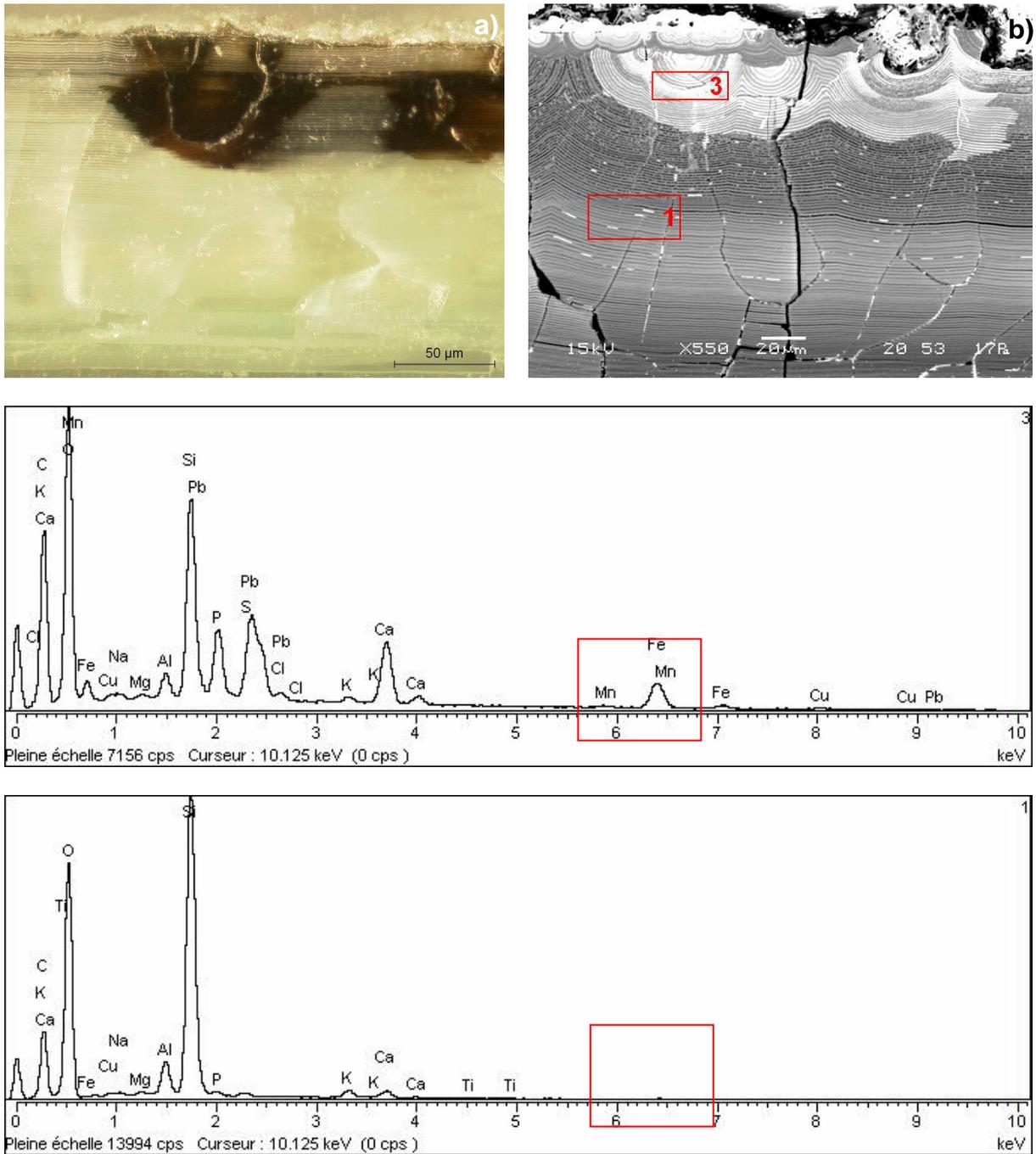


Figure 4-27 : a) Image en MO de l'échantillon Luy. b) Image MEB de l'échantillon Luy correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S3 correspond à l'analyse de la zone 3. Dans cet échantillon il n'y a pas de verre sain. Pour comparaison, le spectre S1 correspond à l'analyse de la zone altérée blanche. En dehors de la zone brune (zone 3), le manganèse n'est pas détecté.

Suite à la comparaison des analyses effectuées en microsonde et des analyses EDS, seuls 14 échantillons de verres de vitraux historiques sur 24 présentent un enrichissement en manganèse dans les zones brunes par rapport au verre sain (ou au reste de la zone altérée) et sont donc retenus comme présentant un phénomène de brunissement dû au manganèse : EV3, ED1, EV1, Lu, Ch, PLOG, Luy, Fc, PENIa, FDAT3, GUENd, Inco1, Rosc et LANN. Les échantillons Ch et Inco1 ne présentent pas d'enrichissement en manganèse au seul regard des analyses microsondes mais celui-ci est visible grâce aux analyses MEB-EDS. Cela souligne donc l'importance de combiner ces deux méthodes d'analyses pour détecter un enrichissement en manganèse. Pour les 14 échantillons retenus, l'enrichissement n'est pas de la même importance, il est même très faible parfois. Dans les 10 autres échantillons, en revanche, il n'y avait absolument aucun enrichissement dans les zones brunes.

L'enrichissement en manganèse dans les zones brunes est un phénomène associé à la pathologie dite du « brunissement » (Müller *et al.*, 1986 ; Cox et Ford, 1993 ; Barbey *et al.*, 1997 ; Sterpenich, 1998) et les résultats présentés dans cette partie amènent à deux conclusions quant à son diagnostic :

Les taches et cratères bruns en surface des vitraux ne sont pas un critère suffisant pour établir la présence d'un brunissement dû au manganèse. En effet, même si du brun est visible en surface, il est possible qu'aucun enrichissement en manganèse ne soit présent. L'origine de la couleur brune dans les cas de non enrichissement n'a pas été explorée dans cette thèse, cependant il n'est pas impossible qu'elle puisse être dû à un encrassement des cratères formés en surface du verre ou simplement à la corrosion de celui-ci. Certaines études évoquent une coloration brune pouvant être due à un enrichissement en plomb et zinc (Vilarigues *et al.*, 2011). Dans le cas de cette recherche, il n'a pas été constaté d'enrichissement en plomb et zinc dans les zones brunes des échantillons. D'autre part, aucune corrélation entre le manganèse et le fer n'a pu être mise en évidence sur le corpus étudié.

L'analyse de la composition du verre et des zones brunes par microsonde et/ou MEB-EDS est une aide précieuse, voir indispensable, pour établir un diagnostic.

2) Vitraux archéologiques

Les 3 échantillons archéologiques R1, R2 et R3 ne présentent plus de verre sain (Chapitre II). La recherche d'un enrichissement en manganèse dans les zones brunes se fait donc par comparaison avec le reste de la couche d'altération. Le tableau 4-3 détaille les résultats d'analyses en microsonde électronique. Ces trois échantillons sont d'un point de vue de leur composition élémentaire assez similaires. Les teneurs en fer, phosphore et aluminium sont toujours plus faibles dans les zones blanches que dans les zones brunes. La teneur en magnésium reste relativement stable dans les deux zones. Les parties altérées blanches ne contiennent pas de manganèse alors que les zones brunes en contiennent plus de 20 pds%. Ces zones riches en manganèse ne sont pas associées à des surconcentrations en calcium, phosphore ou soufre comme il est souvent mentionné dans la littérature pour les verres de vitraux archéologiques (Barbey *et al.*, 1997 ; Sterpenich, 1998, Silvestri *et al.*, 2005-b).

Même si la présence d'un enrichissement en manganèse semble évidente après les analyses en microsonde, il est important de respecter le même protocole pour tous les échantillons et donc d'effectuer les analyses MEB-EDS. Les figures 4-28 à 4-30 présentent les images en MO et en MEB des 3 verres de vitraux archéologiques et les spectres EDS correspondant.

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cl	SO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	Na ₂ O	MgO	F	Total
R1	Altéré blanc	71,6	4,0	1,7	0,1	3,4	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,2	0,4	83,6
	Altéré brun	26,2	1,4	0,8	0,3	3,3	0,5	0,1	0,1	0,0	20,8	1,0	0,0	0,0	0,4	54,9
R2	Altéré blanc	75,0	3,7	3,4	0,4	5,0	0,3	0,2	0,3	0,0	0,1	1,7	0,4	0,2	0,0	90,7
	Altéré brun	40,6	2,0	1,0	0,3	3,8	0,3	0,1	0,1	0,0	22,1	1,2	0,2	0,1	0,0	71,8
R3	Altéré blanc	58,8	3,2	3,0	0,4	3,8	0,3	0,1	0,2	0,0	0,1	1,4	0,4	0,1	0,7	72,5
	Altéré brun	32,4	1,9	1,0	0,3	4,5	0,3	0,1	0,1	0,0	25,0	1,0	0,3	0,1	0,2	67,2

Tableau 4-3 : Analyse élémentaire par microsonde électronique des échantillons de verres de vitraux archéologiques. Les quantités sont exprimées en poids% d'oxyde. Ces échantillons ne contiennent plus de verres sains. Les compositions sont données sur 1 point car les zones altérées sont hétérogènes.

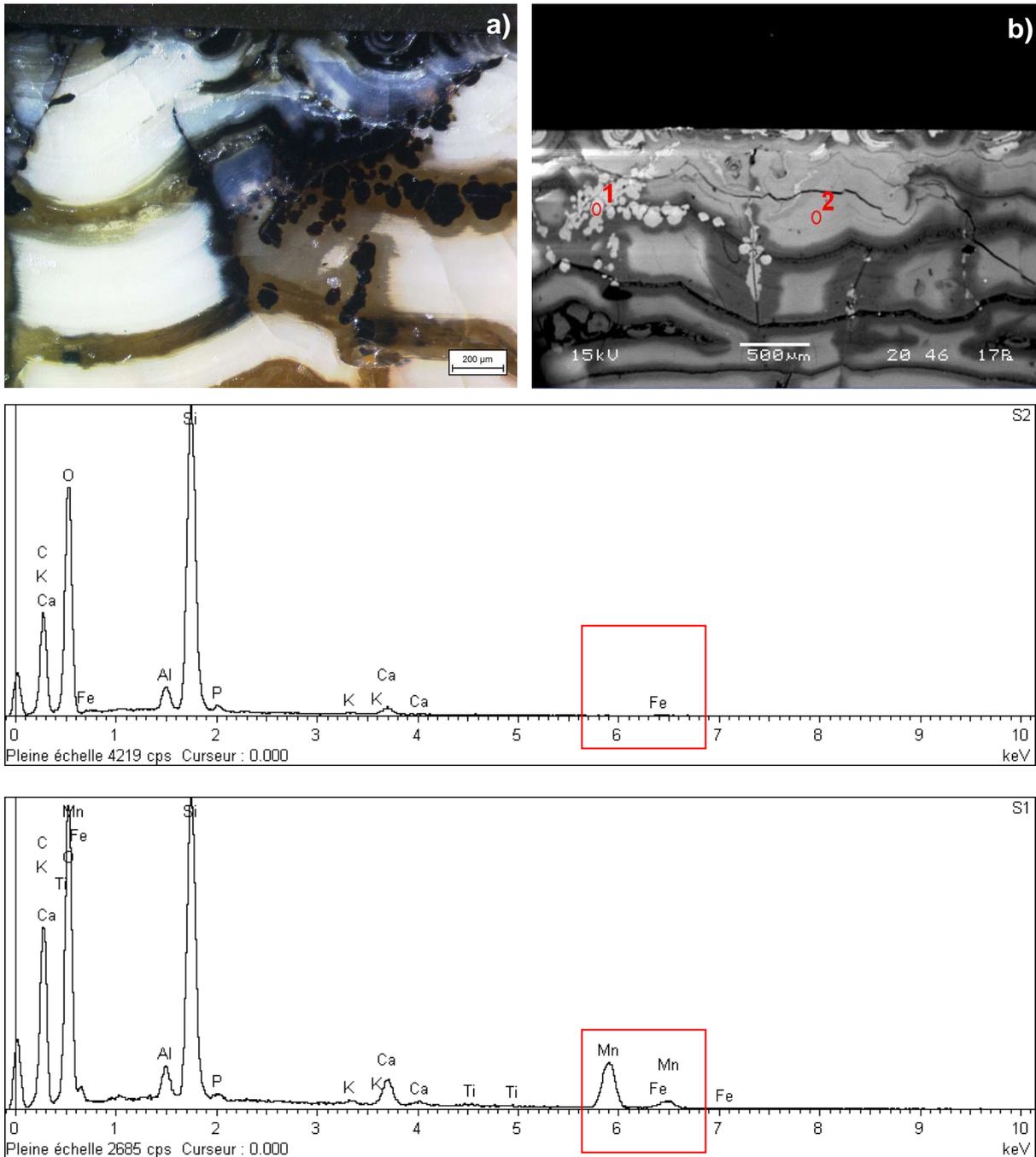


Figure 4-28 : a) Image en MO de l'échantillon R1. b) Image MEB de l'échantillon R1 correspondant à l'image en MO. Les zones noires en MO apparaissent blanches sur l'image MEB et les zones blanches apparaissent en gris clair. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse d'une zone altérée blanche (point 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1 dans une zone noire.

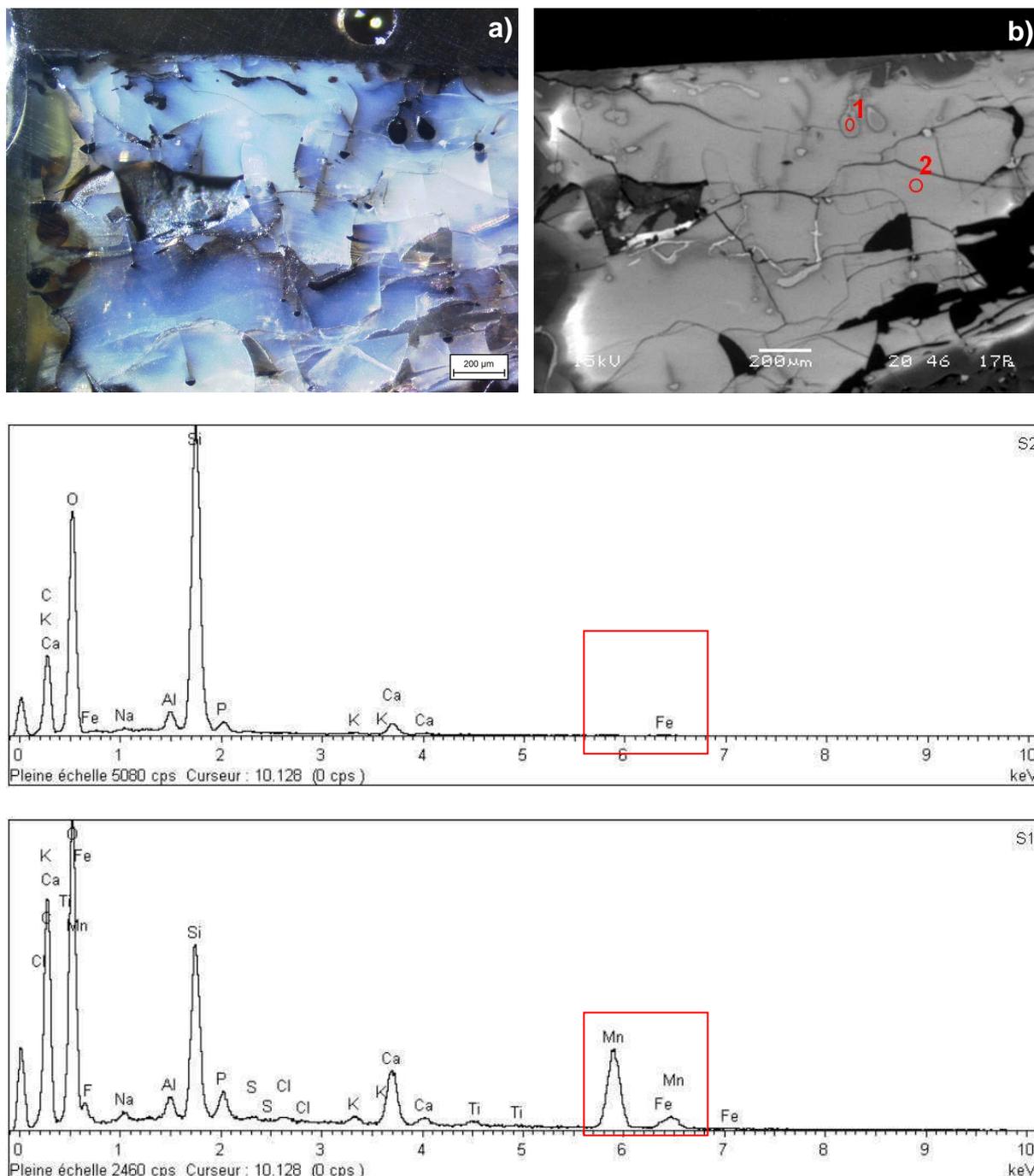


Figure 4-29 : a) Image en MO de l'échantillon R2. b) Image MEB de l'échantillon R2 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse d'une zone altérée blanche (point 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1 dans une zone noire.

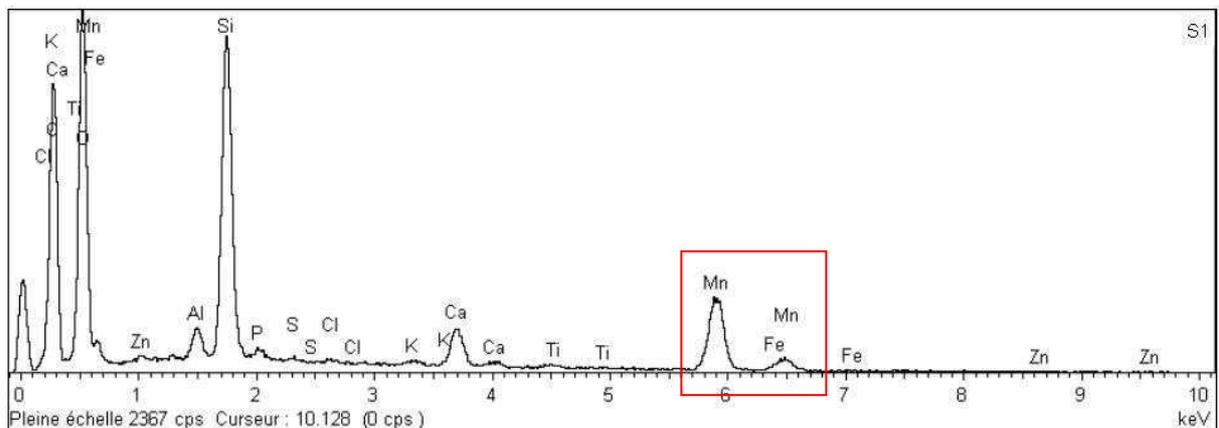
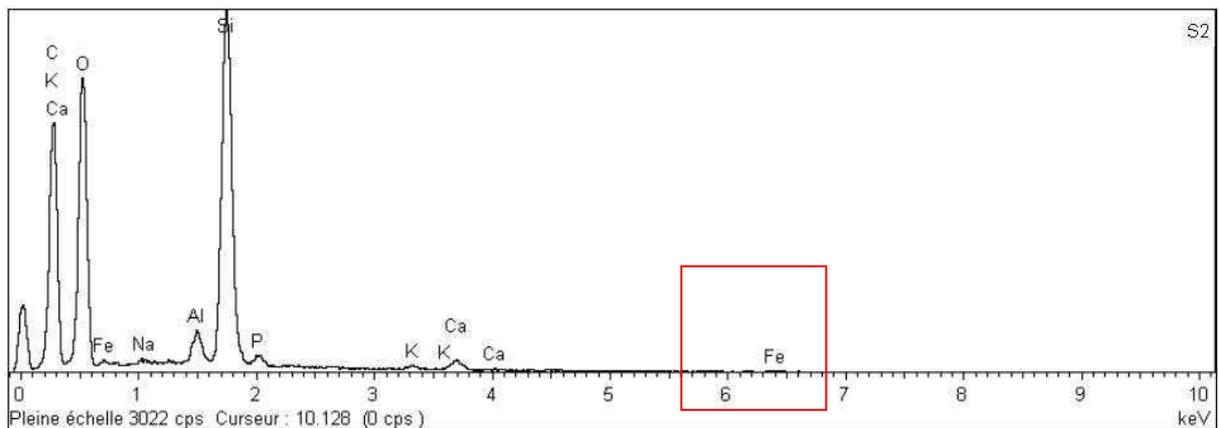
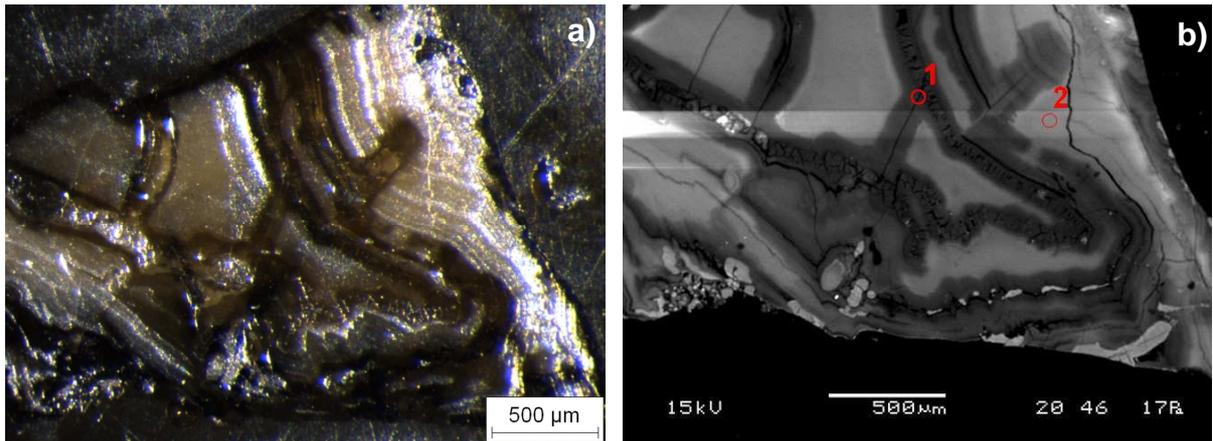


Figure 4-30 : a) Image en MO de l'échantillon R3. b) Image MEB de l'échantillon R3 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse d'une zone altérée blanche (point 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1 dans une zone noire.

La comparaison des analyses microsondes et MEB-EDS montrent que les 3 échantillons archéologiques présentent un fort enrichissement en manganèse dans les zones brunes et ont donc été retenus afin de faire une comparaison avec les échantillons historiques lors de l'étude de la nature de la phase dans ces zones (Chapitre VI).

III- Les différents faciès caractéristiques du brunissement

Les surfaces des échantillons de vitraux historiques réellement touchés par un brunissement dû au manganèse, ainsi que leurs coupes transversales, ont été finement observées en microscopie optique afin d'essayer de déterminer les caractéristiques du ou des faciès des taches brunes.

1) Observation des surfaces des vitraux historiques

En surface le brunissement des vitraux peut prendre plusieurs formes et a plusieurs aspects. En général, les taches brunes sont plutôt circulaires même si parfois leurs contours peuvent avoir un aspect diffus. Lors de l'observation visuelle toutes les taches semblent marron mais à fort grossissement grâce au microscope optique ces mêmes taches présentent plusieurs cernes espacés de manière variable. Ces cernes forment des anneaux de différentes tailles et teintes : du gris au noir en passant par le brun foncé (Fig. 4-31-a et b). En majorité, le centre de ces taches brunes est un cratère, suggérant que l'altération s'est développée autour d'une zone déjà fragilisée de la surface du verre (Fig. 4-31-a et b). Parfois les taches brunes se trouvent juste en dessous de la surface du verre ce qui leur donne un aspect légèrement voilées (Fig. 4-32).



Figure 4-31 : Observation au microscope optique de taches brunes présentant un cratère en leurs centres et autour des cernes concentriques de différentes teintes. a) PEN1a : Face interne ; b) FDAT3 : Face interne.



Figure 4-32 : Observation au microscope optique d'une tache se trouvant sous la surface du verre. Elle a un aspect légèrement voilé. Echantillon GUENd : Face interne.

Des cas plus particuliers tels les échantillons PLOG ou LANN ont pu être observés. Sur ces échantillons les cratères sont entourés d'une auréole blanche avec pour LANN des taches brunes radiaires qui ressortent sur la zone blanche. Ces taches sont de taille et de formes variables (Fig. 4-33-a). Pour l'échantillon PLOG, des cernes très noirs sont mélangés à la tache blanche. La périphérie des taches est d'aspect laiteux (Fig. 4-33-b). Sur PLOG tout comme sur LANN, on peut aussi observer des taches radiaires sur la zone blanche (Fig. 4-33-a et b). Le trait de grisaille visible au-dessus des taches, permet de dire que les taches brunes de PLOG se trouvent en sub-surface du verre.

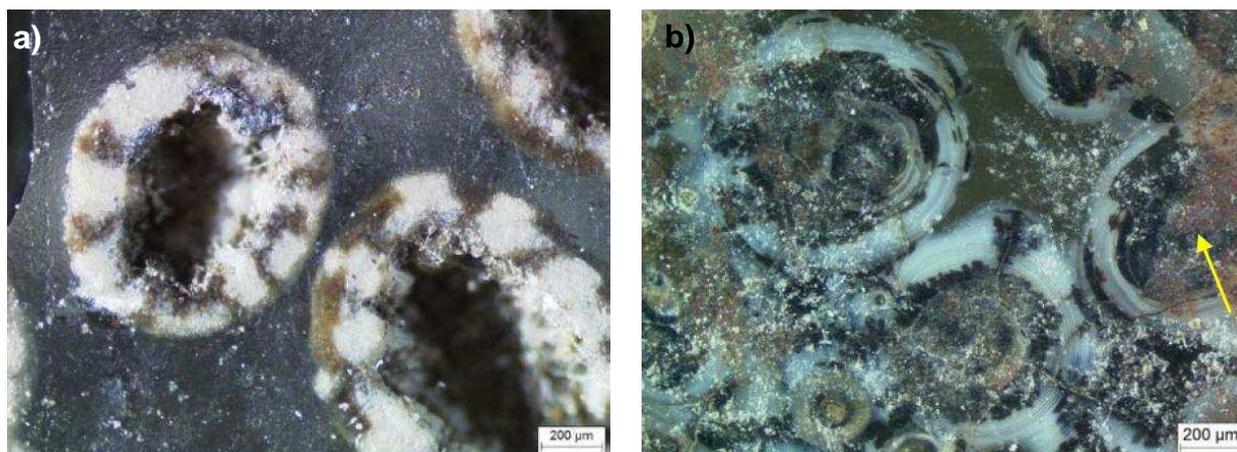


Figure 4-33 : Observation au microscope optique du cas particulier des échantillons LANN et PLOG. La flèche jaune sur l'image de PLOG indique la présence d'un trait de grisaille en surface. a) LANN : Face externe, b) PLOG : Face interne.

Sur l'échantillon INCO1, un autre faciès a été observé. Dans le cas de ce verre, les taches prennent des couleurs vives tout en restant dans les teintes habituelles. La périphérie des taches est constituée d'anneaux ocre et les inclusions de manganèse ont une teinte noire métallique (Fig. 4-34).

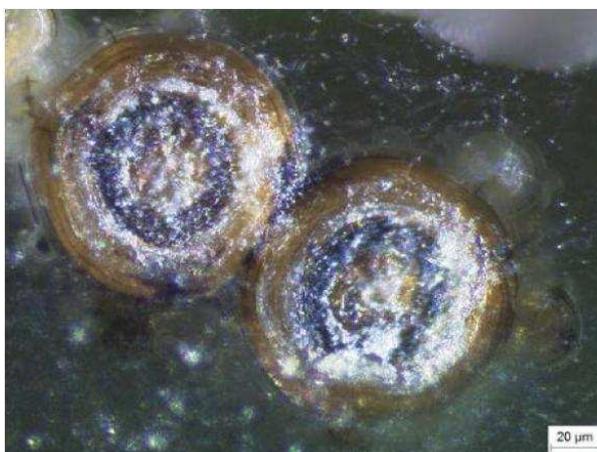


Figure 4-34 : Observation au microscope optique de l'échantillon INCO1. Les taches circulaires ont des couleurs vives tout en restant dans les teintes habituelles (noir, ocre et blanc). Echantillon INCO1 : Face externe.

Enfin sur certains échantillons comme ROSC, il est possible de voir très distinctement les lamines formant des cercles d'altération. En effet sur cet échantillon une alternance de lamines foncées (noires ou brunes) et de lamines claires (souvent blanches) apparaît nettement (Fig. 4-35).

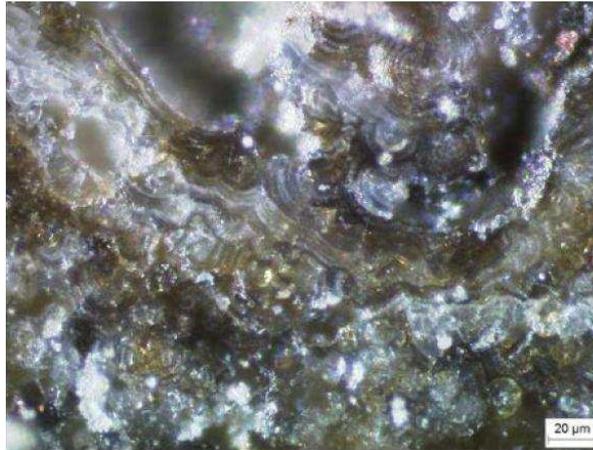


Figure 4-35 : Observation au microscope optique de l'échantillon ROSC. L'alternance de lamines de différentes couleurs formant les cercles d'altérations est bien visible. Echantillon ROSC : Face interne.

Pour résumer, l'observation au microscope optique des surfaces des échantillons met en évidence des faciès différents en ce qui concerne le brunissement avec toutefois des caractéristiques communes. En effet, si la présence d'un cratère au centre des taches brunes et la forme circulaire semblent communes à tous les échantillons, les teintes ainsi que la présence ou non de lamines sont différentes selon les vitraux. De plus, cette observation a permis de mettre en évidence le fait que les taches pouvaient se situer à la surface ou en sub-surface du verre.

2) Observation des coupes transversales

L'observation des coupes transversales des verres permet d'avoir une idée des morphologies des couches d'altération en profondeur. En effet, la coloration brune visible sur la surface ou en sub-surface des échantillons prend aussi place dans le volume du verre. Ces formations peuvent être appelées nodules ou sphères, certains auteurs parlant même de structures dendritiques ou en grappe de raisins (Cagno *et al.*, 2011).

Si des pellicules d'altérations sont présentes sur les deux faces des échantillons, les taches brunes dues au manganèse se trouvent sur la face interne pour EV1, ED1, EV3, Ch, PENIa, FDAT3, ROSC, GUEND et Lu. Pour les

échantillons INCO1 et LANN, elles se trouvent sur la face externe. En revanche pour PLOG, Fc et Luy les taches brunes sont visibles sur les deux faces.

Tout d'abord, l'observation des coupes montre que le brunissement se développe toujours dans la frange de verre altéré. Certains échantillons comme LANN ou FDAT3 présentent en coupe une physionomie comparable à celle de la surface (Fig. 4-36). Pour cet exemple, la complémentarité de l'observation en surface et sur coupe transversale aide à visualiser la morphologie en 3D. Pour LANN, une demie sphère creuse au centre en raison du cratère et des taches radiaires brunes sont facilement observables (Fig. 4-36-a et b). Il en est de même pour l'échantillon FDAT3. La vue en coupe permet de se représenter la sphère d'altération : la couche externe est blanche tandis que le centre (plus proche du cratère) est brun foncé (Fig. 4-36-c et d).

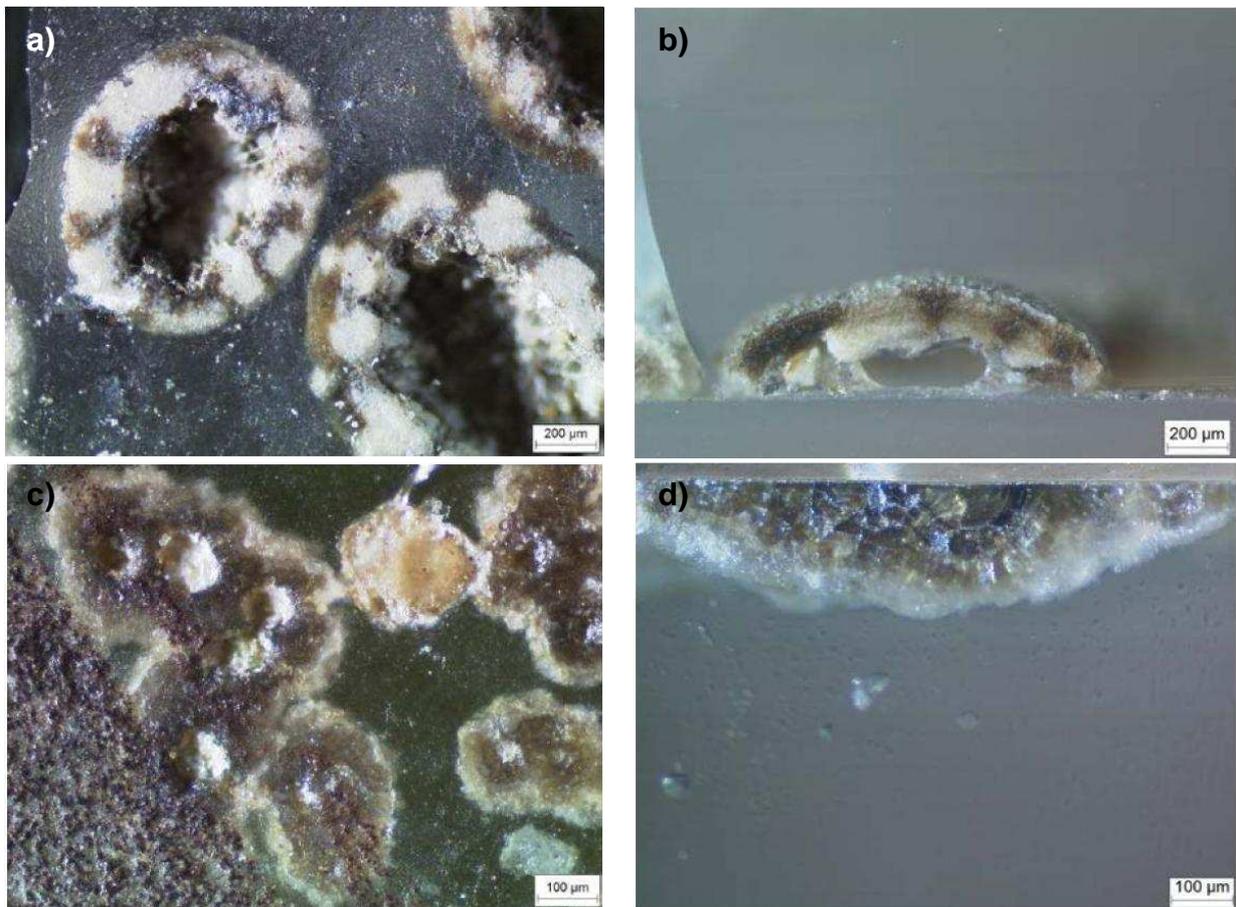


Figure 4-36 : Observation au microscope optique des échantillons LANN et FDAT3 en surface et en coupe transversales. Les morphologies sont assez similaires en surface et en coupe et il est aisé de retrouver en 3D les caractéristiques observées en surface. a) LANN surface : Face externe, b) LANN coupe : Face externe, c) FDAT3 surface : Face interne, d) FDAT3 coupe : Face interne.

Différents faciès ont pu être mis en évidence lors de l'observation des coupes transversales. Le faciès n°1, le plus fréquemment rencontré, présente une couche d'altération continue où l'épaisseur est variable (EV3, ED1, Ch, Lu, FDAT3, PEN1a, GUEND, Inco1, ROSC et Fc). Les taches brunes dans ce faciès sont assez petites et diffuses dans la couche altérée (Fig. 4-37).

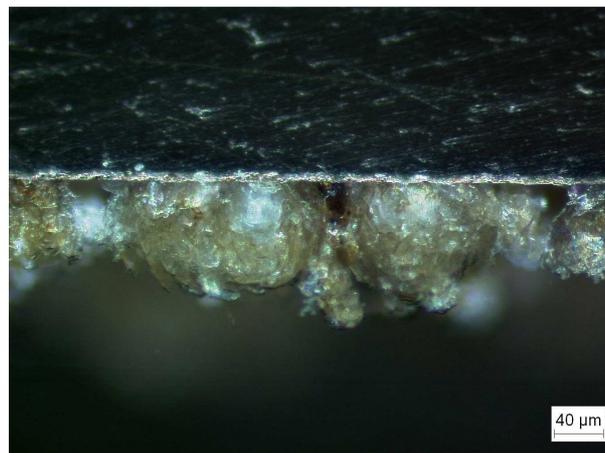


Figure 4-37 : Observation au microscope optique de l'échantillon EV3. Le front d'altération est coalescent et d'épaisseur variable. Les taches brunes sont diffuses dans la couche d'altération. Echantillon EV3 coupe : Face interne.

Le faciès d'altération n°2, qui concerne les échantillons EV1 et LANN, consiste en une altération faite de cratères séparés les uns des autres. Comme pour le faciès précédent, les taches brunes sont éparpillées dans la couche altérée (Fig. 4-38-a et b).

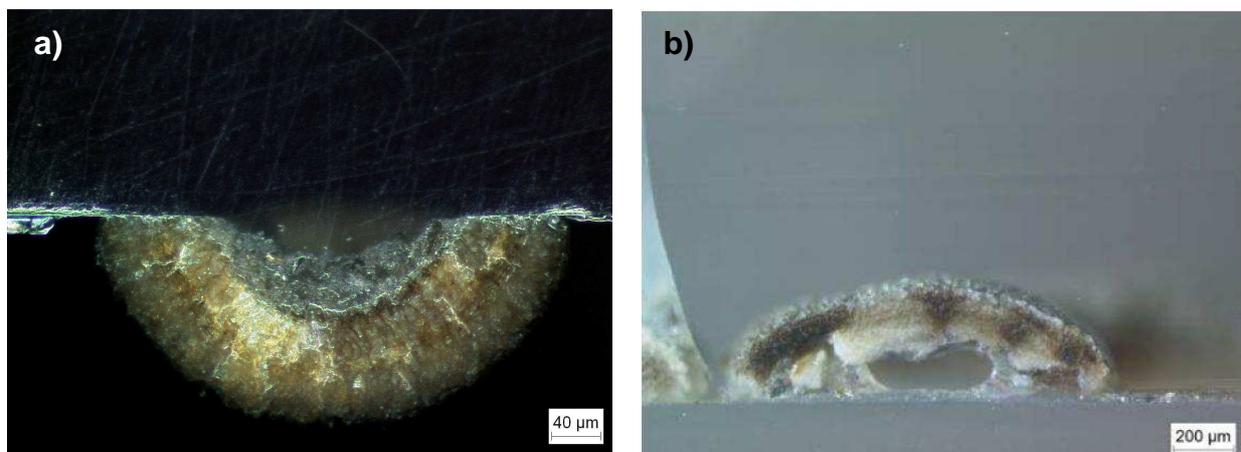


Figure 4-38 : Observation au microscope optique des échantillons EV1 et LANN. Faciès d'altération en cratères isolés. Les taches brunes sont diffuses dans la couche d'altération.
a) EV1 coupe : Face interne, b) LANN coupe : Face externe.

Enfin le dernier faciès d'altération (faciès n°3) observé se présente sous la forme de grandes zones d'altération de couleur blanche avec d'importantes taches brunes, voire noires, très étendues (PLOG et Luy) (Fig. 4-39-a et b). Ce faciès s'étend sur plusieurs centaines de micromètres dans l'épaisseur du verre et dans le cas de Luy il n'y a plus du tout de verre sain. Ce faciès d'altération est semblable à ceux que l'on peut observer sur les verres archéologiques (Sterpenich, 1998 ; Schalm *et al.* 2011,) et notamment sur l'échantillon archéologique R1 (Fig. 4-40).

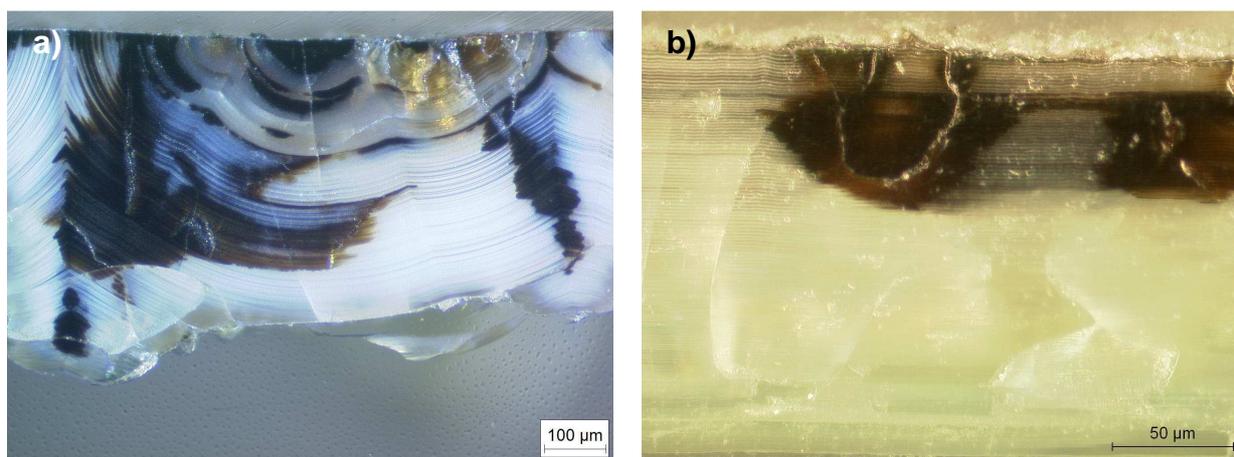


Figure 4-39 : Observation au microscope optique des échantillons PLOG et Luy. Le faciès d'altération est très épais, blanc avec de grosses taches brunes très étendues. Dans le cas de Luy, il n'y a plus de verre sain. a) PLOG coupe : Face interne, b) Luy coupe : Face interne.



Figure 4-40 : Observation au microscope optique de la coupe de l'échantillon R1. Le faciès d'altération est très épais, il n'y a plus de verre sain.

L'observation des coupes transversales de tous les échantillons présentant un phénomène de brunissement a permis de mettre en évidence trois faciès d'altération différents. Cependant, les faciès n°1 et n°2 sont assez semblables : aspect général de la couche d'altération et taches brunes éparpillées dans cette couche. En prenant en considération le fait que l'altération des vitraux sur verrières se développe en 4 principales étapes (Sterpenich, 1998) (cf. Chapitre I ; Fig. 1-2), il est possible de supposer que le faciès n°2 qui correspond à l'étape d'altération en puits, ne soit qu'un stade préliminaire par rapport au faciès n°1, qui lui correspond à l'étape de formation d'une couche continue après coalescence des puits. Il est alors possible de les regrouper en un seul et même type de faciès qui sera appelé dans cette thèse : le Type I (Fig. 4-41-a).

Le faciès de Type II, correspond à un faciès d'altération très étendu avec de taches brunes ou des dendrites. Ce type de faciès se retrouve sur les échantillons PLOG et Luy et les échantillons archéologiques R1, R2 et R3 (Fig. 4-41-b).

Les deux types de faciès sont schématisés dans la figure 4-41-c.

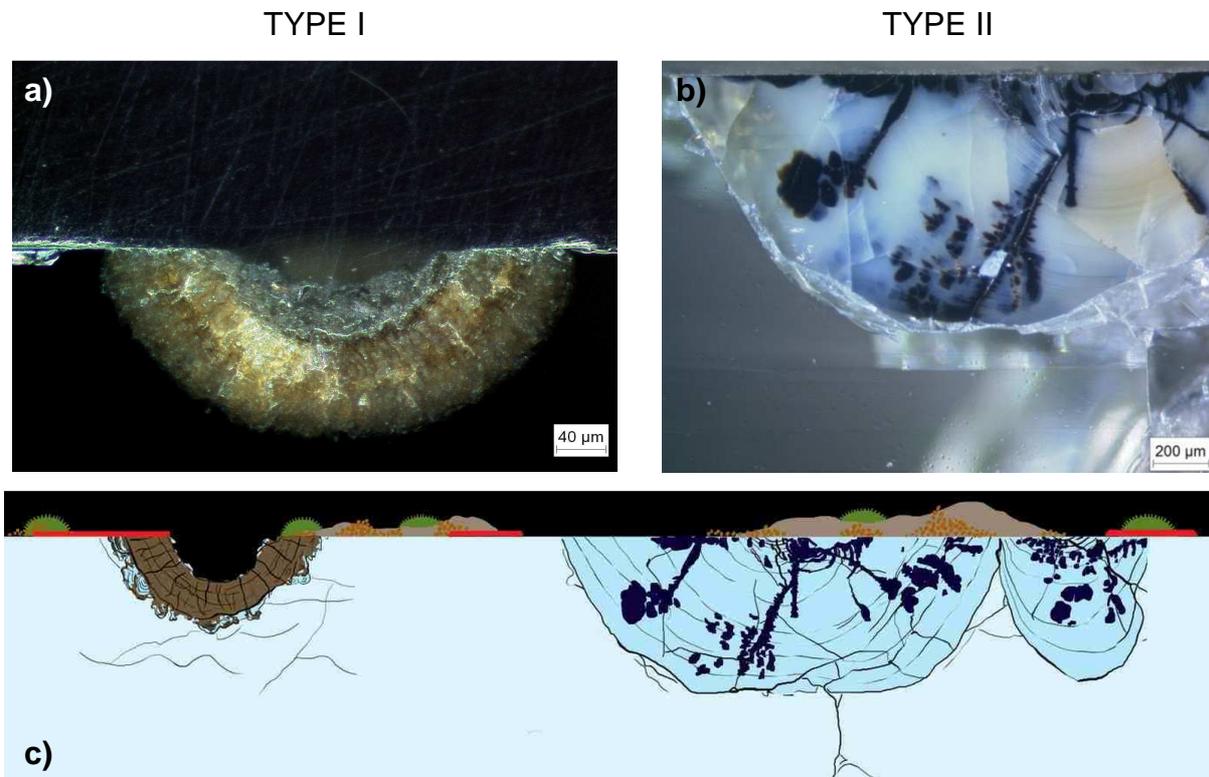


Figure 4-41 : a) Photo en MO de l'échantillon EV3 caractéristique du Type I. b) Image en MO de l'échantillon PLOG caractéristique du Type II. c) Schéma de synthèse des deux Types de faciès caractéristique du phénomène de brunissement (tiré de Venault de Bourleuf, 2012).

Ces différents faciès mettent en évidence la diversité morphologique du phénomène de brunissement lié au manganèse sur les vitraux. L'observation visuelle est une première étape dans l'identification de ce phénomène. Cependant, cette identification s'avère complexe car les faciès d'altération ne sont pas uniques mais multiple d'un échantillon à l'autre. Des caractéristiques communes peuvent cependant servir de premiers critères pour identifier le brunissement dû au manganèse :

- L'opacification du verre par des taches ou nodules bruns/noirs de forme circulaire.
- Présence très fréquente d'un cratère au centre de ces taches.
- Taches ou nodules visibles en surface ou en sub-surface.
- Aspect lisse de la surface

Malgré tout, l'expérience montre que ces critères doivent être confirmés par une analyse de la composition des zones brunes (ainsi que du verre sain) par microsonde ou MEB-EDS, afin de s'assurer de la présence d'un enrichissement en manganèse dans ces zones.

Chapitre V : Etude de la nature des produits d'altération

Obtenir des informations sur la nature des phases porteuses du manganèse dans les zones brunes est très important afin de mieux comprendre le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux et ainsi permettre le développement de traitements plus efficaces pour remédier à cette pathologie. Plusieurs techniques ont été combinées afin d'obtenir une idée générale de sa nature et de la forme du manganèse lors du brunissement des vitraux.

Si les faciès des phases d'altération ont pu être obtenus par l'observation visuelle des surfaces et l'utilisation de la microscopie optique pour l'observation des coupes transversales (cf. Chapitre IV), les informations concernant la nature et la cristallinité des zones brunes ont nécessité l'utilisation de la microscopie électronique en transmission (MET).

Comme décrit précédemment dans la partie III du Chapitre I, si les auteurs s'accordent sur l'état d'oxydation du manganèse dans les vitraux archéologiques (avec un passage d'un état +II dans le verre sain à +IV dans les zones brunes), cela n'est pas le cas pour les vitraux historiques. Un des buts de ce travail a donc été d'essayer de caractériser le plus finement possible le degré d'oxydation du manganèse dans les zones brunes des échantillons historiques en utilisant la spectroscopie d'absorption des rayons X et plus précisément la région du pré-pic et du XANES.

I- Etude de la cristallinité

Compte-tenu de la petite taille des zones brunes, de l'ordre de 10 μm pour les échantillons de Type I à plusieurs centaines de μm pour les échantillons de Type II (Chapitre IV), la cristallinité de la phase a été étudiée en microscopie électronique à transmission en collaboration avec Richard Wirth du GFZ, Potsdam, lors de mon séjour de 2 mois à Berlin financé par une bourse de mobilité internationale de l'université Paris-Est. 5 échantillons représentatifs de mon corpus ont été analysés : EV3, ED1, EV1, Plog et R1.

1) Détails expérimentaux

La microscopie électronique en transmission (MET), est une technique basée sur la transmission d'un faisceau d'électrons à travers un échantillon assez mince (<100 nm) préparés par la technique du faisceau d'ions focalisés, dite FIB (Focused Ion beam) de façon à ce que tous les électrons ne soient pas absorbés par la matière. Cette technique permet une étude de la microstructure de l'échantillon à l'échelle atomique. Elle permet de recueillir des informations sur la morphologie des phases étudiées, sur leur cristallographie et sur leur composition chimique (Wirth, 2009).

Le faisceau électronique interagit avec l'échantillon suivant son épaisseur, sa densité ou sa composition et conduit à la formation d'une image contrastée à partir des faisceaux transmis et diffractés. Deux modes d'observation sont principalement utilisés en MET : le « mode image » et le « mode diffraction ». Dans le « mode image », il est possible d'observer en champ clair ou en champ sombre selon le sens d'évolution de l'échelle de contraste (qui dépend lui-même à la fois du numéro atomique des constituants de l'échantillon, de l'épaisseur de l'objet traversé et de la densité atomique). En champ sombre, les éléments lourds apparaissent plus clairs et les éléments légers plus sombres car moins d'électrons sont détectés. Il faut aussi noter que les zones épaisses de l'échantillon apparaîtront plus claires que les zones fines. Ce mode d'observation peut être comparé au mode électrons rétrodiffusés obtenu au MEB. En champ clair, l'information inverse est visualisée. En « mode diffraction », des informations sur la cristallinité de l'échantillon peuvent être obtenues. Dans ce mode, des figures semblables aux clichés de Laue sont obtenues et permettent de caractériser les cristaux.

Tout comme au MEB, il est possible avec le MET d'obtenir des informations sur la composition chimique sur l'échantillon. Pour cela, le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) est utilisé. Il permet de focaliser le faisceau électronique pour constituer une sonde électronique qui se déplace à la surface de l'échantillon. L'analyse des rayons X émis par l'échantillon sous l'effet de l'interaction avec les électrons permet d'en obtenir la composition chimique. Il est également possible de faire des cartographies chimiques avec le mode STEM.

Pour pouvoir observer les échantillons de vitraux en MET, des coupes ultra minces ont été préparées par FIB. Le principe de base de fonctionnement du FIB est

la pulvérisation d'atomes du matériau cible par bombardement de cette cible avec des ions lourds accélérés afin de découper la zone d'intérêt de l'échantillon à observer. L'efficacité du procédé de pulvérisation est principalement déterminée par la source d'ions qui doit répondre à plusieurs critères : le transfert d'impulsion à une tension donnée doit être maximisé en utilisant des ions lourds et le matériau source doit avoir un point de fusion bas et une faible pression de vapeur. Ces deux conditions sont remplies par le gallium (Wirth, 2004, Wirth, 2009). Les échantillons de vitraux préparés pour le MET par cette technique ont des dimensions typiques de 15x10x0,20 μm . Les lames FIB ont été préparées sur un FEI FIB 200 TEM se trouvant au GeoForschungsZentrum (GFZ) de Potsdam en Allemagne, avec une tension d'accélération du faisceau d'ions Ga de 30 keV. Ce faisceau est focalisé sur une zone choisie à la surface de l'échantillon, puis il est possible de découper les lames ultra minces par la technique du « liftout ». Les détails de cette technique sont largement présentés dans Wirth, 2004 et Wirth, 2009.

Le MET utilisé est un TECNAI F20 XTWIN TEM muni d'un détecteur EDAX Genesis™ se trouvant au GFZ à Potsdam en Allemagne. La tension d'accélération est de 200 kV. La source d'électron est produite par un canon à émission de champ (Field Emission Gun-FEG). Les images en champ sombre et en champ clair et les images « haute résolution » (qui sont des images dont la résolution est de l'ordre de l'atome) ont été acquises en appliquant une fenêtre de filtre d'énergie de 20 eV. Les analyses chimiques et les cartographies ont été réalisées en mode STEM, le faisceau d'électron balayant une zone prédéfinie de l'échantillon choisie par l'opérateur, avec un temps d'acquisition de 60 secondes.

2) Résultats

Les échantillons de vitraux historiques EV3, ED1, PLOG, EV1 et l'échantillon archéologique R1 ont pu être observés par cette technique. Des coupes FIB ont été réalisées dans les zones brunes (Fig. 5-1-a ; b ; c ; d et e). Sur ces images, les zones claires de l'échantillon correspondent aux zones de faibles densités.

L'observation des coupes FIB en microscopie électronique en transmission met en évidence des similitudes entre les zones brunes des verres ED1, EV1 et EV3. En effet sur ces 3 coupes, on observe une alternance de zones claires et de zones

sombres (Fig. 5-1-b ; c et e). Les coupes des échantillons PLOG et R1 sont quant à elles semblables et forment une couche homogène (Fig. 5-1-a et d). Ces premières observations peuvent être reliées aux différents types de faciès d'altération décrits dans le Chapitre IV. En effet d'après les observations en microscopie optique, les vitraux ED1, EV1 et EV3 appartiennent tous les trois au Type I et il apparaît en MET que la morphologie de leurs zones brunes sont semblables. Le même constat peut être fait pour les échantillons PLOG et R1 : PLOG appartient au Type II, type de faciès se rapprochant de celui observé dans les échantillons archéologiques dont fait partie R1 et il apparaît que la morphologie de leurs zones brunes est similaire en MET.

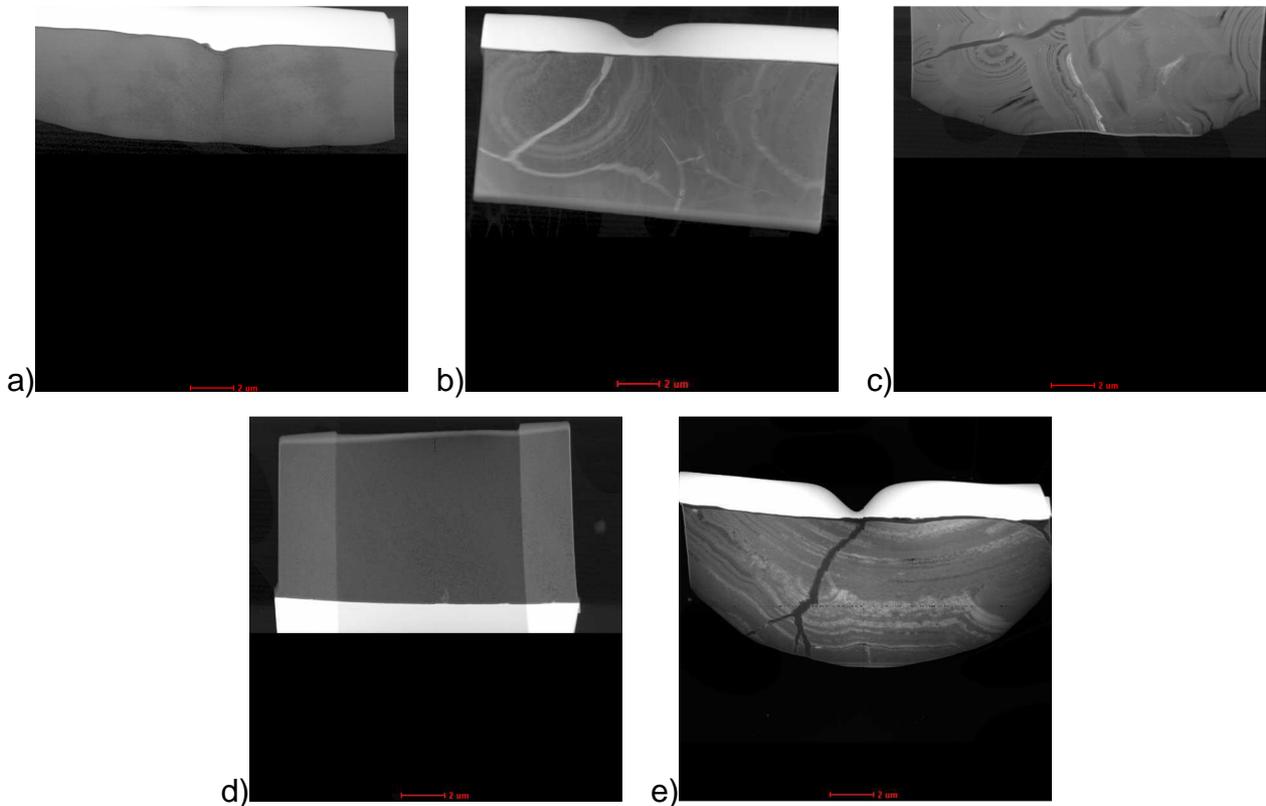


Figure 5-1 : Vue d'ensemble en MET des coupes FIB réalisées dans les zones brunes des échantillons de vitraux. a) R1 ; b) ED1 ; c) EV1 ; d) PLOG ; e) EV3. La zone blanche correspond à la plaque de platine sur laquelle est collée la coupe. Les zones claires sur l'échantillon correspondent aux zones de faibles densités.

La figure 5-2 présentent les images MET des zones brunes des échantillons de Type I (EV1, EV3 et ED1). Les structures observées sont similaires d'un échantillon à l'autre (Fig. 5-2-a, b et c) avec la présence de nombreuses lamines. Sur ces images les zones les plus claires sont les zones contenant les éléments lourds.

Ce type de morphologie composé de fissures et de lamines a déjà été observé dans les zones altérées d'échantillons de verres vitreux médiévaux dans de précédentes études (Gentaz, 2001 ; Lombardo *et al.*, 2013).

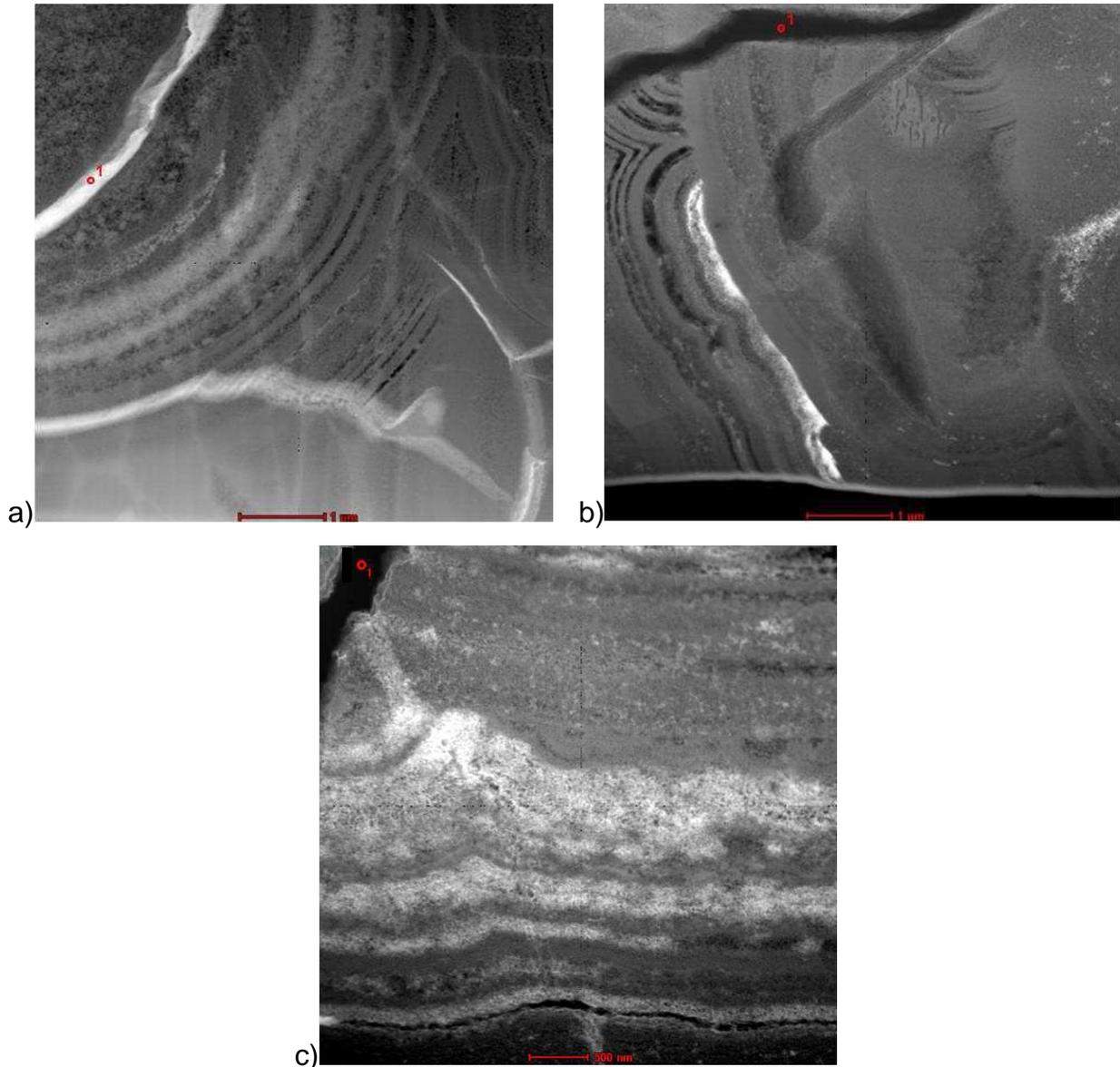


Figure 5-2 : Images MET des zones brunes des échantillons de Type I : a) ED1, b) EV1 et c) EV3. Ces zones présentent une alternance de zones claires et sombres en lamines. Sur chaque échantillon, le point 1 signale la position des fissures.

Pour l'échantillon ED1 des cartographies élémentaires ont été réalisées afin de localiser les éléments (Fig. 5-3). Il apparaît que le manganèse se localise principalement dans les zones claires de l'échantillon et dans la fissure. Dans cette fissure, il y a aussi beaucoup de calcium, de potassium et de plomb.

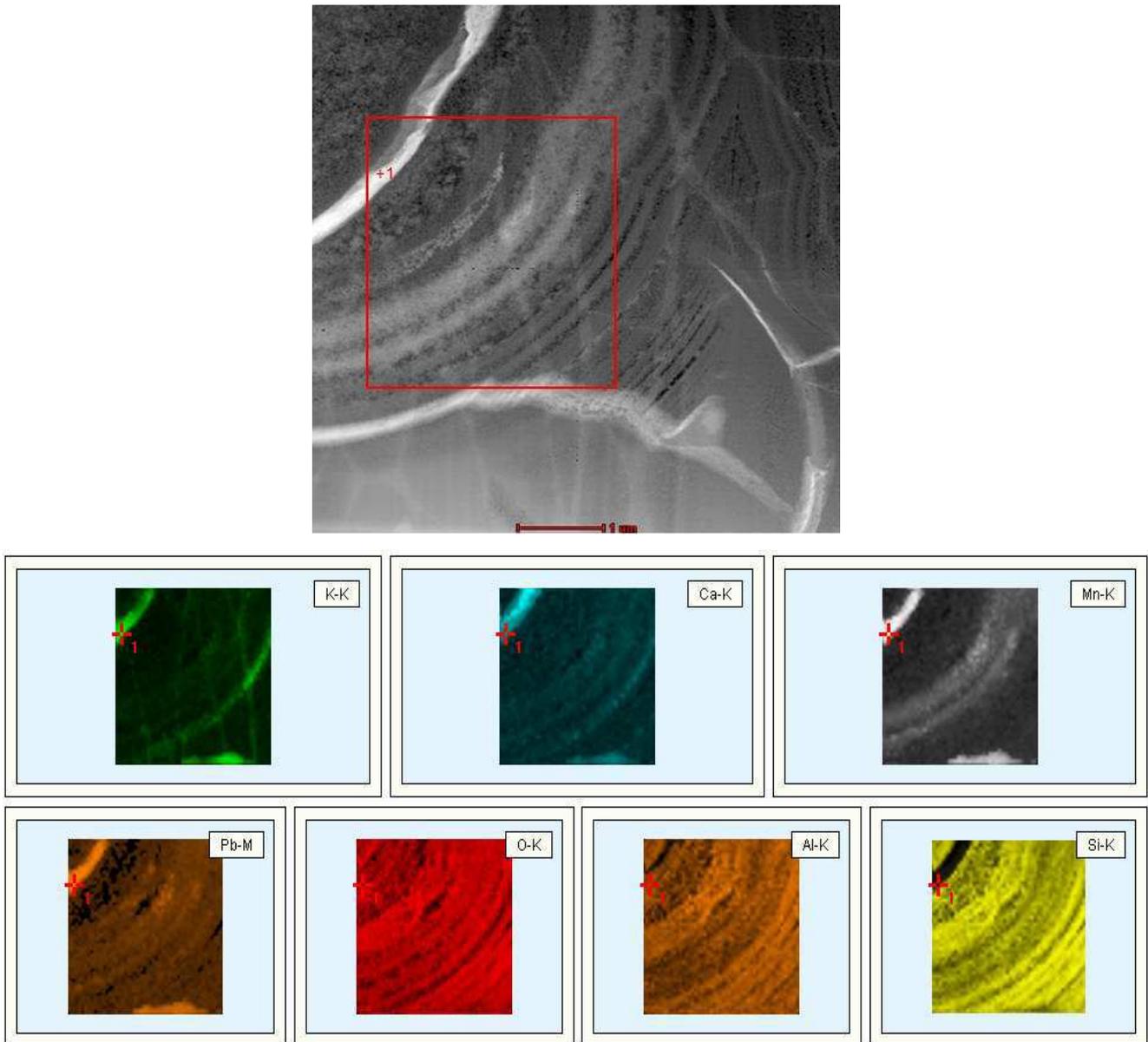


Figure 5-3 : Cartographies élémentaires réalisées sur l'échantillon ED1. La zone cartographiée est délimitée par le carré rouge. Le point 1 signale la position de la fissure qui est riche en manganèse, en calcium, potassium et plomb.

Dans la zone brune de l'échantillon ED1, dans les zones où le manganèse est concentré, il y a peu de silicium et d'aluminium. Quant au calcium et au potassium, ils sont principalement concentrés dans la fissure et très peu concentrés dans le reste de la zone analysée, ce qui est en accord avec les mesures obtenues à la microsonde dans la zone brune de ED1 (cf. Chapitre IV) et avec les résultats de Lombardo *et al.* (2013).

Pour ces trois échantillons, une recherche de franges de diffraction dans les zones riches en a été effectuée manganèse afin d'identifier plus précisément la phase porteuse du Mn.

Quelques zones organisées, distinguées par la présence de franges de diffraction, ont été détectées pour ED1 et EV3 (Fig. 5-4 et 5-5). Cependant il est apparu très difficile de localiser des cristaux.

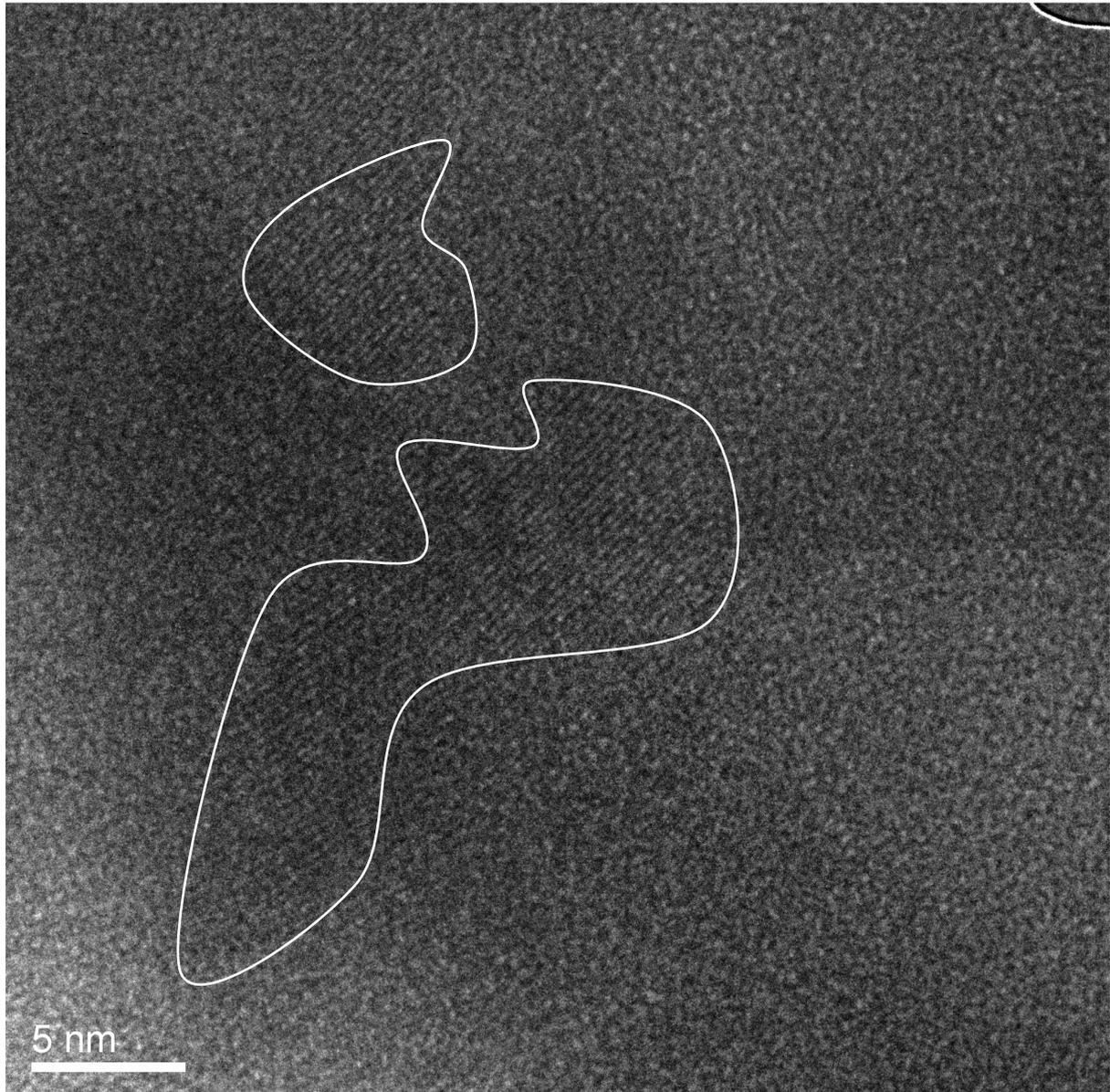


Figure 5-4 : Image haute résolution de l'échantillon ED1. Les zones présentant des franges de diffraction sont délimitées par un trait blanc. La majeure partie de l'échantillon est amorphe ou mal organisée.

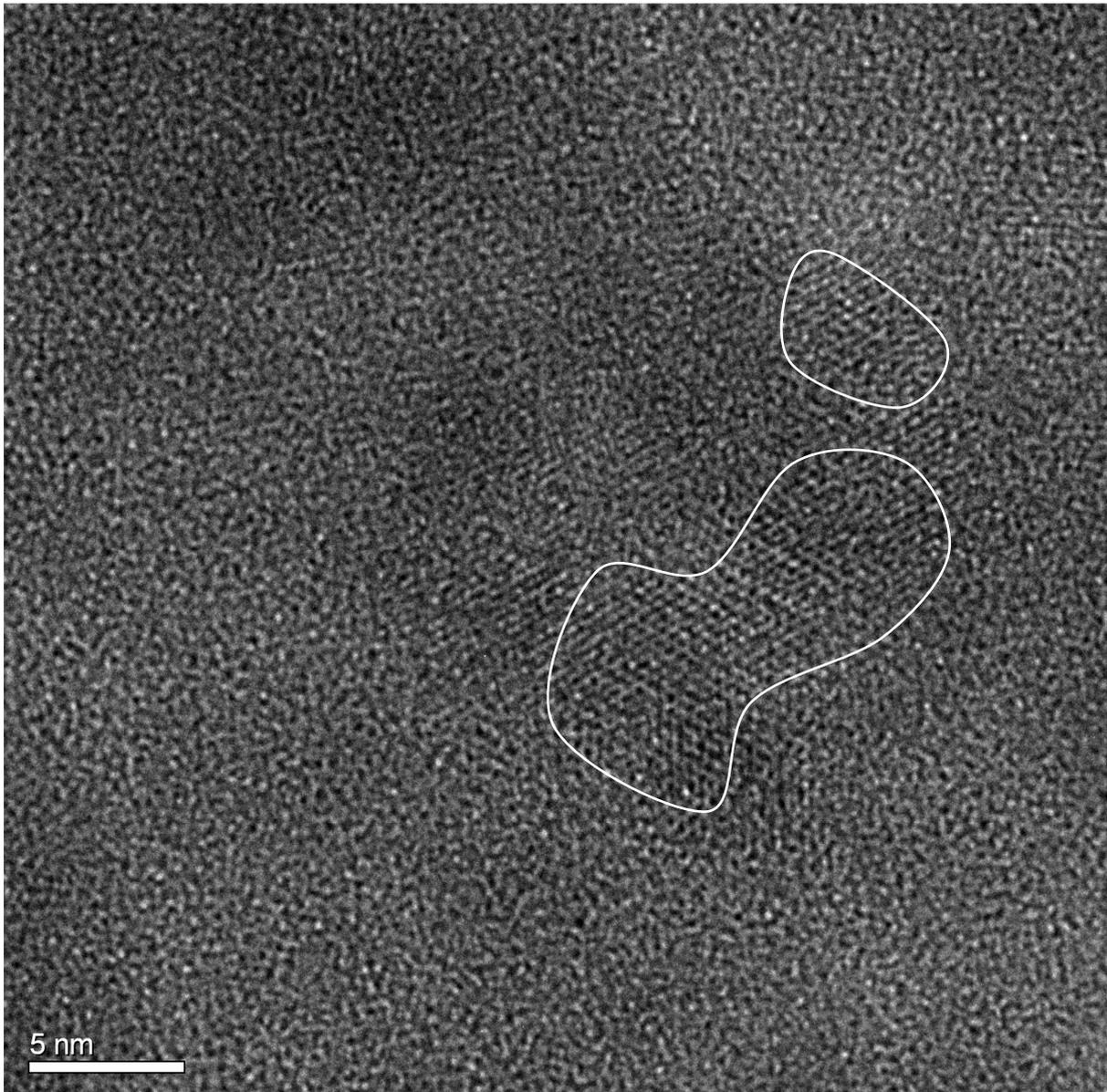


Figure 5-5 : Image haute résolution de l'échantillon EV3. Des franges de diffractions sont visibles et sont entourées d'un trait blanc sur l'image. Les zones présentant des franges de diffraction sont délimitées par un trait blanc. La majeure partie de l'échantillon est amorphe ou mal organisée.

Majoritairement ces zones brunes sont amorphes et si la présence de nano cristaux a été détectée, grâce à la présence de franges de diffraction, il n'a pas été possible d'identifier leurs natures. EV1 quant à lui semble être complètement amorphe car aucune frange de diffraction n'a été détectée.

Pour l'échantillon ED1, deux clichés de diffraction ont été réalisés : un dans la fissure (Fig. 5-6) et l'autre dans la zone la plus riche en manganèse (Fig. 5-7). Le

cliché de diffraction obtenu dans la fissure (Fig. 5-6) correspond à des cristaux de carbonate de calcium.

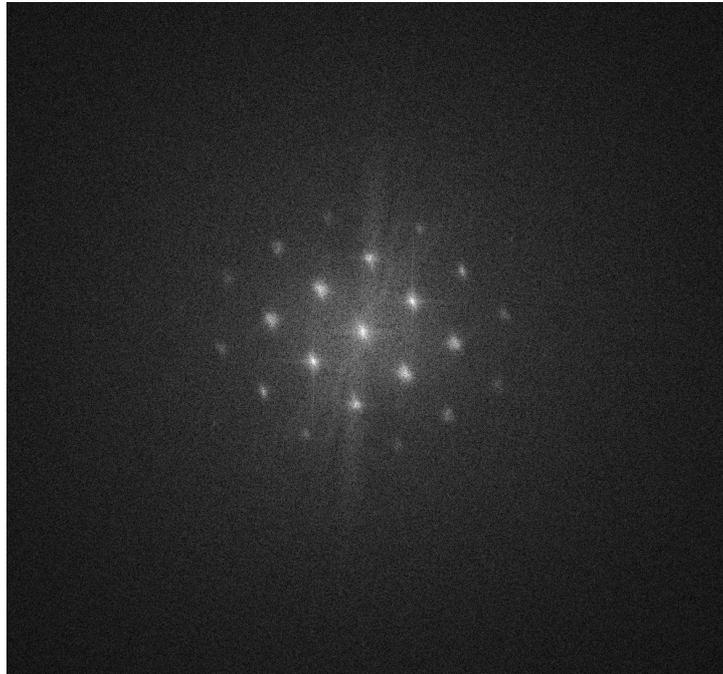


Figure 5-6 : Cliché de diffraction de l'échantillon ED1 acquis dans la fissure riche (signalée par le point 1 sur la figure 6-2-a) en plomb, manganèse, calcium et potassium.

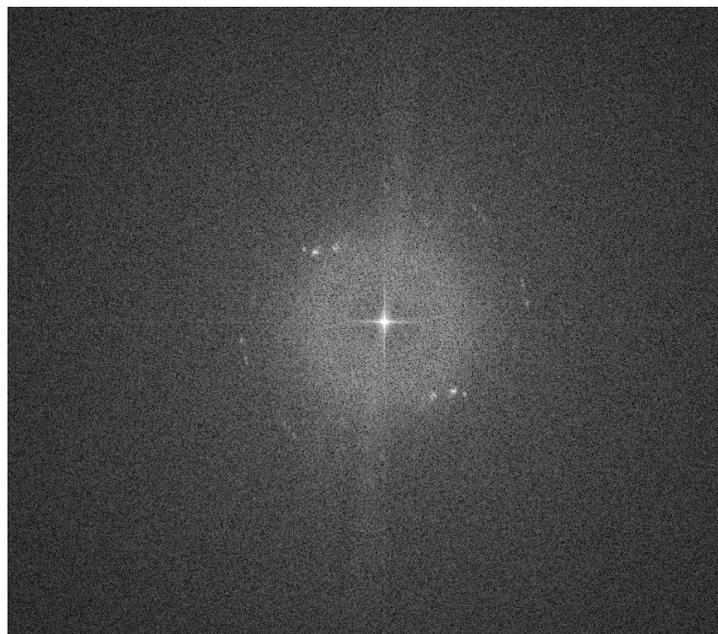


Figure 5-7 : Cliché de diffraction de l'échantillon ED1 acquis dans la zone altérée riche en manganèse.

En revanche, dans la zone où le manganèse est majoritairement localisé, le cliché de diffraction obtenu ne permet pas d'identifier le nanocrystal qui l'a généré et ne permet donc pas l'identification de la phase porteuse du manganèse (Fig. 5-7).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Lombardo *et al.* (2013), qui observent une phase altérée majoritairement amorphe mais une présence importante de cristaux dans les fissures (carbonate de calcium entre autres).

L'échantillon historique PLOG, appartenant au Type II, et l'échantillon archéologique R1, présente tous deux une morphologie similaire dans les zones brunes (Fig. 5-8-a et b). Ces dernières apparaissent beaucoup plus homogènes que celles des échantillons appartenant au Type I. En effet, les lamines ne sont pas présentes ici.

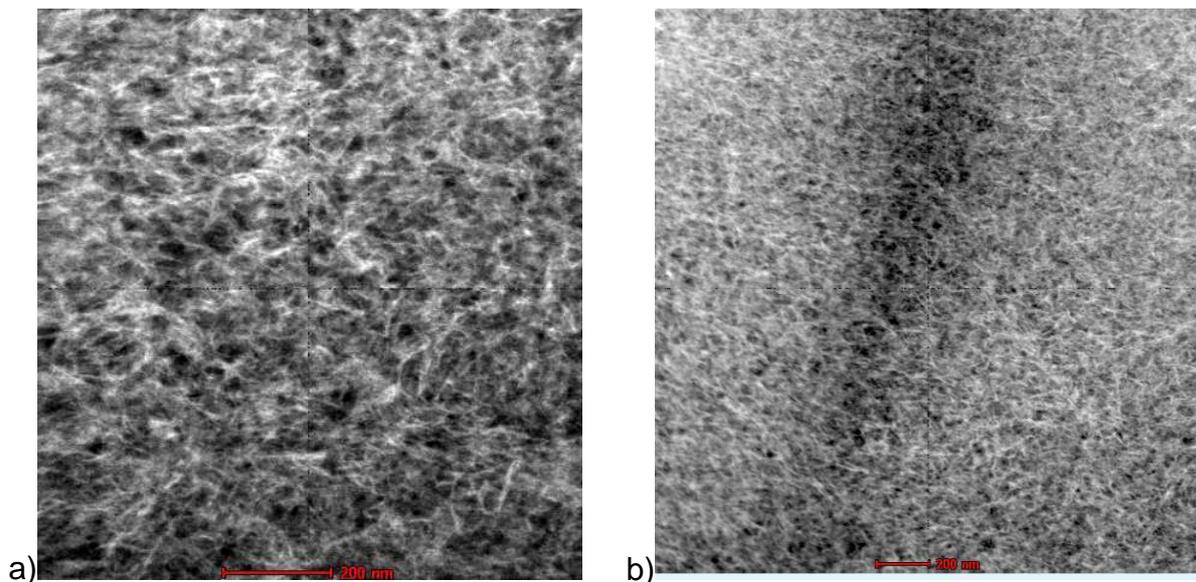


Figure 5-8 : Image MET de a) l'échantillon archéologique R1 et b) de l'échantillon historique PLOG. Les morphologies des zones brunes de ces échantillons sont plus homogènes que celle des échantillons de Type I. Il n'y a pas d'alternance de lamines. Sur ces images les zones les plus claires sont les plus riches en éléments lourds.

Pour ces deux échantillons aussi, très peu de zones contenant des nanocristaux ont été détectées. Le manganèse est réparti sur l'ensemble de la coupe sans zone préférentielle. L'ensemble est là encore majoritairement amorphe comme en atteste les clichés de diffraction réalisés (Fig. 5-9-a et b).

Il aurait été intéressant d'utiliser la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy-Loss Spectroscopy), technique qui permet d'obtenir des informations sur la chimie et la cristallographie au voisinage d'un atome dans un milieu condensé (Garvie *et al.*, 1995) pour obtenir des informations sur le degré d'oxydation du manganèse dans ces zones. Cependant, il a été montré que le faisceau pouvait entraîner des changements importants dans la structure de nombreux matériaux inorganiques comme le changement d'oxydation de l'élément sondé ou la décomposition de l'échantillon (Loginov et Brown, 1992 ; Garvie et Craven, 1994) et qu'il fallait donc l'utiliser avec précautions. Lors des observations de la morphologie des zones brunes en MET, la faisceau laissait des traces à la surface des coupes FIB et cela pour les 5 échantillons (Type I ou II, échantillons historiques ou archéologiques). Ces zones sont donc des zones fragiles et très réactives, et la technique du EELS n'a pas été utilisée ici, afin d'éviter d'obtenir des résultats faussés.

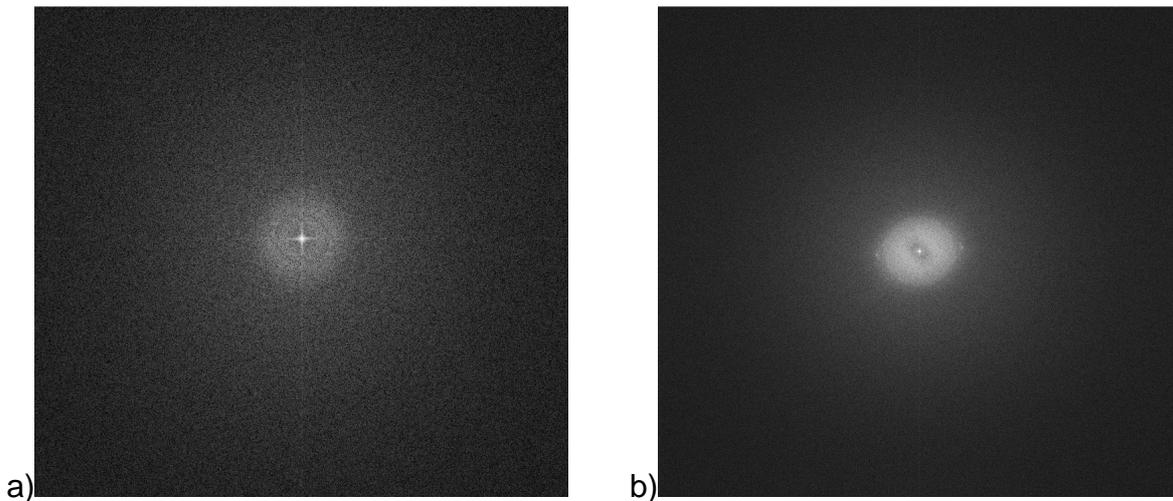


Figure 5-9 : Cliché de diffraction de a) l'échantillon historique PLOG et b) de l'échantillon archéologique R1. Dans les deux cas les zones analysées étaient majoritairement amorphes

Pour obtenir des informations sur le degré d'oxydation du manganèse dans les zones brunes, la spectroscopie d'absorption des rayons X a été utilisée.

II- Degré d'oxydation et environnement du manganèse dans les phases d'altération

Les phases d'altération étant de petite taille et ne diffractant pas, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du Mn pour obtenir des informations sur la phase porteuse du Mn. En effet, il a été montré que le XANES pouvait apporter différentes informations sur l'élément cible et notamment sur le degré d'oxydation comme dans le cas du fer (Wilke *et al.*, 2001 ; Galois *et al.*, 2001 ; Wilke *et al.*, 2005). Le degré d'oxydation du manganèse a aussi fait l'objet de plusieurs travaux notamment par l'étude de la position du front d'absorption (Bargar *et al.*, 2000 ; McKeown et Post, 2001 ; Guest *et al.*, 2002 ; McKeown *et al.*, 2003) : qualitativement la position du seuil d'absorption se déplace vers les hautes énergies avec l'augmentation de valence du manganèse. Mais depuis quelques années, la zone du pré-pic est beaucoup plus exploitée pour déterminer le degré d'oxydation du manganèse et la géométrie du site (Quartieri *et al.*, 2002 ; Glatzel *et al.*, 2004 ; Farges, 2005 ; Chalmin *et al.*, 2009) : il a été mis en évidence que le degré d'oxydation du manganèse et la géométrie du site influent respectivement sur la position et l'intensité du pré-pic.

1) Dispositif expérimental et conditions opératoires

Le principe de cette technique, déjà utilisée pour caractériser l'état d'oxydation du manganèse dans les verres synthétiques, est détaillé dans le Chapitre III.

Pour réaliser les expériences d'absorption des rayons X, il est nécessaire d'utiliser un rayonnement très intense que seuls les synchrotrons sont capables de produire. Nous avons obtenu deux sessions expérimentales sur le synchrotron SOLEIL en mars 2011 et en juillet 2012. La demande de temps de faisceau avait auparavant été posée plusieurs fois mais la pression des utilisateurs sur la ligne LUCIA est telle qu'il est très difficile d'obtenir du temps d'expérience. Lors de la première session, nous avons demandé à bénéficier d'un monochromateur à deux cristaux Si(311) pour leur meilleure résolution (0,197 eV au seuil K du manganèse pour Si(311) et 0,943 eV pour Si(111)). Malheureusement, ce cristal n'était pas

disponible au moment de notre session utilisateur et nous avons dû utiliser, à la dernière minute, des cristaux Si(111). Nous avons également été accueillis comme utilisateurs experts sur la ligne PHOENIX du synchrotron Suisse en juillet 2011. Les données enregistrées pendant ce temps de commissioning de la ligne n'ont pas pu être exploitées en raison des problèmes techniques importants rencontrés.

Les mesures présentées dans ce travail ont donc été réalisées au synchrotron SOLEIL à Gif sur Yvette, sur la ligne LUCIA (Flank *et al.*, 2006), avec un courant de 400 mA et une énergie des électrons injectés de 2,75 GeV. Les spectres d'absorption X et les cartographies de distribution élémentaire ont été enregistrées en mode fluorescence, en utilisant un monochromateur de type « deux cristaux » Si(111) ou Si(311).

Avec le monochromateur Si(111), les spectres ont été enregistrés entre 6500 et 6630 eV avec un pas de 1 eV dans la région avant le pré-pic (6500-6535 eV), un pas de 0,1 eV dans la région du pré-pic (6535-6550 eV), un pas de 0,3 dans la région du XANES (6550-6575 eV) et un pas de 0,5 eV entre 6575 et 6630 eV. Pour chaque point le temps de comptage était de 3 secondes. La taille du faisceau était de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$. Afin d'augmenter le ratio signal/bruit, six spectres ont été enregistré pour chaque point et moyennés entre eux.

Avec le monochromateur Si(311) les spectres ont été enregistrés entre 6500 et 6630 eV avec un pas de 2 eV dans la région avant le pré-pic (6500-6530 eV), un pas de 0,1 eV dans la région du pré-pic (6530-6550 eV), un pas de 0,5 eV entre 6550 et 6580 eV et un pas de 1 eV entre 6580 et 6630 eV. Pour chaque point le temps de comptage était de 1 seconde. Le faisceau utilisé était défocalisé à $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ et pour éviter les phénomènes de photoréduction, le faisceau a été atténué en mettant une fente de $50 \mu\text{m}$ et 3 feuilles de graphite de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur chacune, entre l'échantillon et le faisceau. Ici trois spectres ont été enregistrés pour chaque point et moyennés entre eux.

Les spectres expérimentaux ont été normalisés et traités avec le programme ATHENA du groupe de programmes Iffeffit (Ravel et Newville, 2005).

2) Références cristallines

Afin d'être à même d'interpréter les spectres d'absorption des rayons X au seuil K du Mn des phases brunes présentes sur les échantillons de verres de vitraux, un ensemble de références cristallines contenant du Mn sous différents environnements et différents degrés d'oxydation ont été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales que nos échantillons. En effet, bien qu'il existe plusieurs études détaillées sur les composés cristallisés contenant du Mn par cette technique, beaucoup ont été réalisées avec un monochromateur Si(111) (McKeown *et al.*, 2003 ; Itai *et al.*, 2008 ; Saratovsky *et al.*, 2009 ; Feng *et al.*, 2010) ou un monochromateur Si(220) (Farges, 2005 ; Reiche et Chalmin, 2008 ; Chalmin *et al.*, 2009) mais très peu ont été réalisées avec un Si(311) (McKeown et Post, 2001 ; Arletti *et al.* 2013).

L'étude des composés de référence contenant du manganèse est essentielle avant de s'intéresser au manganèse dans les phases brunes du vitrail, qui sont des phases de natures inconnues. Cette étude permet d'établir des critères permettant de faire la distinction entre les différents composés de référence, tels la forme et la position du pré-pic ou la forme du spectre XANES.

Les composés de références utilisés lors de cette thèse ont été fournis par François Farges du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN), Bruno Lanson de l'Institut des Sciences de la Terre à Grenoble (ISTerre) et Jean Claude Boulliard de l'Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés à Paris (IMPMC). Les 13 composés de références contenant du manganèse sont donnés dans le tableau 5-1. Ils ont été caractérisés en diffraction des rayons X pour vérification de leur nature grâce à un diffractomètre D8 Advance de la marque Bruker, avec un tube rayon X à anode de cuivre et un montage Bragg situé au LGE.

Nom	Formule	Coordinnence	Degrés d'oxydation	Références
Rhodochrosite	MnCO ₃	[⁶ Mn]	Mn(II)	Effenberger <i>et al.</i> , 1981
Manganosite	MnO	[⁶ Mn]	Mn(II)	Waychunas, 1991
Jacobsite	MnFe ₂ O ₄	[⁶ Mn]+[⁴ Mn]	Mn(II)	Smyth et Bish, 1998
Braunite	Mn ²⁺ Mn ³⁺ ₆ SiO ₁₂	[⁸ Mn]+3x[⁶ Mn]	Mn(II/III)	De Villiers, 1975
Hausmannite	Mn ₃ O ₄	[⁴ Mn]+[⁶ Mn]	Mn(II /III)	Satomi, 1961
Bixbyite	Mn ₂ O ₃	2x[⁶ Mn]	Mn(III)	Dachs, 1956
Groutite	MnOOH	[⁶ Mn]	Mn(III)	Dent Glasser et Ingram, 1968
Manganite	MnOOH	[⁶ Mn]	Mn(III)	Kholer <i>et al.</i> , 1997
Purpurite	MnPO ₄	[⁶ Mn]	Mn(III)	Eventoff <i>et al.</i> , 1972
Birnessite (biogénique)	(Na _{0,3} Ca _{0,1} K _{0,1})(Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₂ O ₄ .1,5H ₂ O	[⁶ Mn]	Mn(III/IV)	Post et Veblen, 1990
Chalcophanite	ZnMn ₃ O ₇ .3H ₂ O	[⁶ Mn]	Mn(III/IV)	Post et Appleman, 1988
Hollandite	BaMn ₈ O ₁₆	2x[⁶ Mn]	Mn(IV)	Post <i>et al.</i> , 1982
Pyrolusite	MnO ₂	[⁶ Mn]	Mn(IV)	Waychunas, 1991

Tableau 5-1 : Composés cristallins de références contenant du manganèse.

Le choix des références cristallines a été effectué de manière à avoir des échantillons contenant du Mn dans différents environnements (carbonate, phosphate, oxyde...) et avec le moins de sites possibles accessibles au Mn, afin de limiter l'effet de ce dernier paramètre sur la position du seuil et la forme des pré-pics.

Les spectres de trois références cristallines contenant du manganèse sous forme Mn²⁺, Mn³⁺ et Mn⁴⁺ ont été enregistrés avec un monochromateur Si(111) et sont représentés sur la figure 5-10-a et sont comparés à ceux enregistrés avec un monochromateur Si(311) (Fig. 5-10-b). Bien que les cristaux de Si(311) permettent d'enregistrer des spectres mieux résolus, les spectres XANES sont très proches dans les deux cas. Pour cette région de l'espace, l'utilisation de Si(311) ne se justifie pas pleinement.

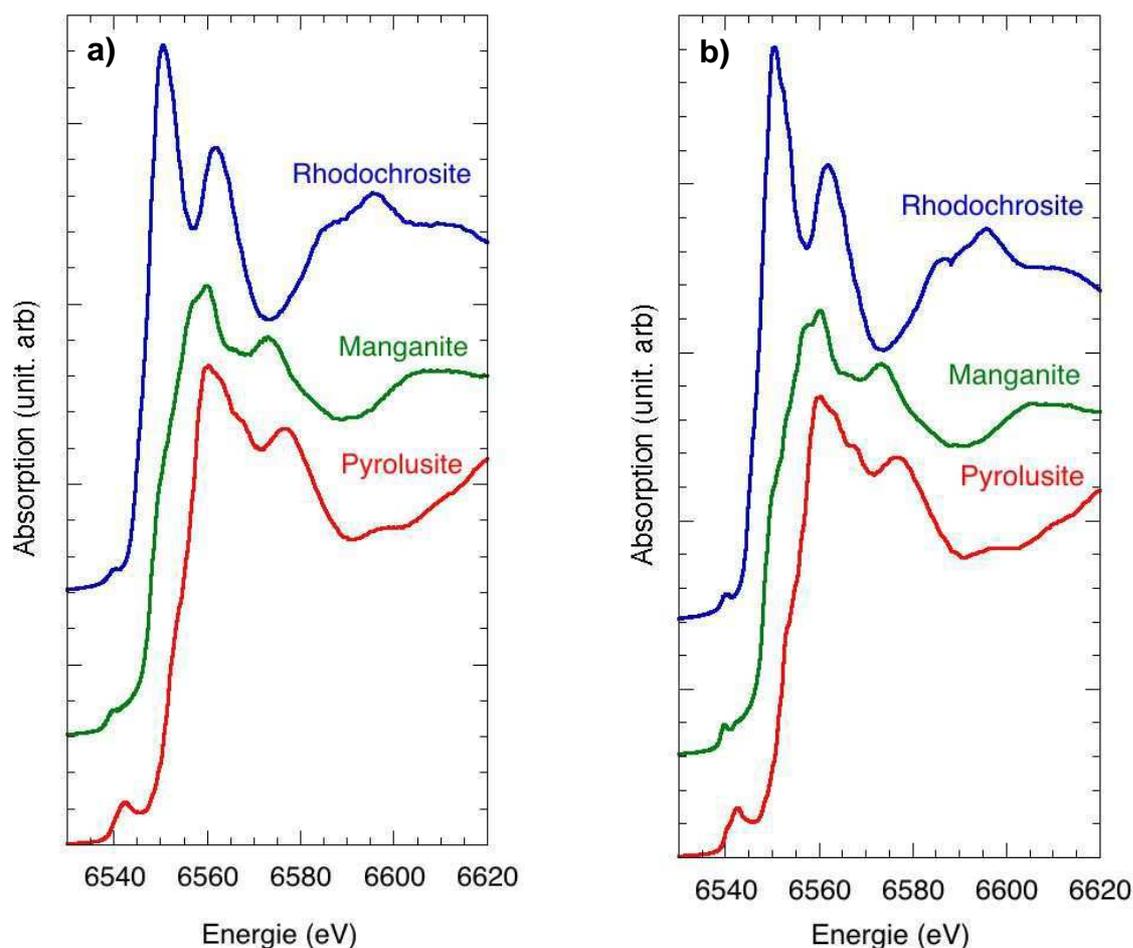


Figure 5-10 : Spectres d'absorption X au seuil K du manganèse pour 3 références cristallines contenant du Mn^{2+} (Rhodochrosite, $MnCO_3$), du Mn^{3+} (Manganite, $MnOOH$) et du Mn^{4+} (Pyrolusite, MnO_2). a) Les spectres ont été enregistrés avec un monochromateur Si (111) ; b) avec un Si (311).

En revanche, dans la région du pré-pic (Fig. 5-11), les spectres enregistrés avec le Si(311) sont beaucoup plus résolus et permettent de distinguer la structure fine des pré-pics, et notamment de celui du Mn^{3+} . Les pré-pics dus au Mn^{3+} et au Mn^{2+} étant très proches en énergie (en moyenne 6540,7 eV pour le centroïde du Mn^{2+} et 6541 eV pour celui du Mn^{3+}) (Farges, 2005 ; Chalmin *et al.*, 2009), il est très difficile de les différencier avec le Si(111). En revanche, grâce au Si(311), il est aisé de distinguer que la forme du pré-pic dû au Mn^{2+} est différente de celle du pré-pic dû au Mn^{3+} . Le pré-pic du Mn(II) est composé d'une bande symétrique localisée autour de 6540 eV. Le pré-pic des composés contenant du Mn(III) possède deux composantes : la première localisée à basse énergie (6540 eV) et très proche de la position du pré-pic du Mn(II) ; la seconde est plus petite et est localisée à plus haute énergie (6542 eV), proche de la position du pré-pic de Mn(IV). Le pré-pic du Mn(IV),

quant à lui, possède une composante principale très intense à 6542 eV et une petite composante à 6540,5 eV.

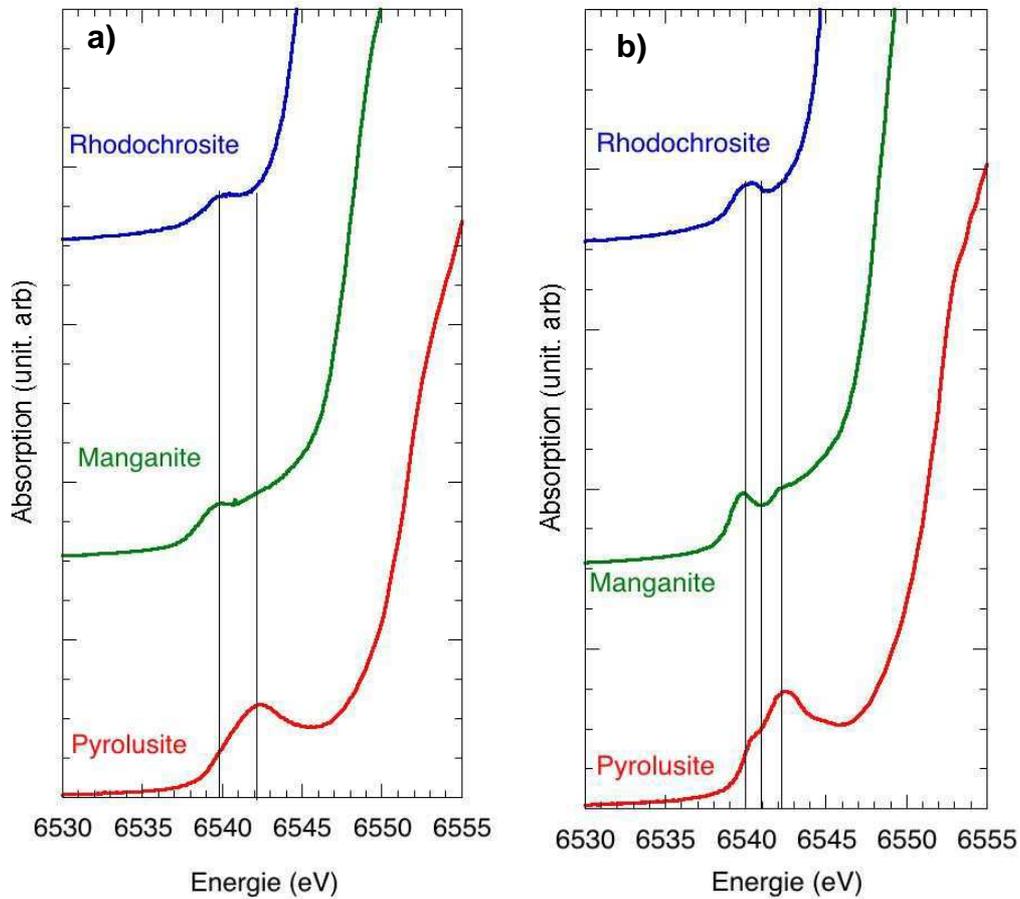


Figure 5-11 : Spectres d'absorption X au seuil K du manganèse (région du pré-pic) pour 3 références cristallines contenant du Mn^{2+} (Rhodochrosite, $MnCO_3$), du Mn^{3+} (Manganite, $MnOOH$) et du Mn^{4+} (Pyrolusite, MnO_2). a) Les spectres ont été enregistrés avec un monochromateur Si(111) ; b) avec un Si (311).

Le monochromateur Si(311) est donc celui qui possède la meilleure résolution et est donc le mieux adapté pour discriminer les différents degrés d'oxydation du manganèse.

Les spectres d'absorption X des 13 composés de référence enregistrés au seuil *K* du manganèse avec le monochromateur Si(311) sont présentés dans la figure 5-12-a. La figure 5-12-b présente un zoom sur la région du pré-pic des spectres de la figure 5-12-a. Pour les composés contenant du Mn(II) (Rhodochrosite, Manganosite et Jacobsite) et pour ceux contenant du Mn(IV) (Pyrolusite et

Hollandite), les traits pleins marquent la position du maximum des composantes principales des pré-pics. Pour les composés contenant du Mn(III) (Bixbyite, Groutite, Manganite et Purpurite), le trait plein marque la position du creux entre les deux structures du pré-pic.

En prenant en compte tous ces paramètres, il est possible d'observer pour ces composés cristallins, un décalage vers les hautes énergies de la position des pré-pics avec l'augmentation du degré d'oxydation du manganèse. L'influence de la coordinence du manganèse sur le pré-pic est minimisée par le choix de composés étant tous de coordinence six ou un mélange d'une coordinence six avec une autre.

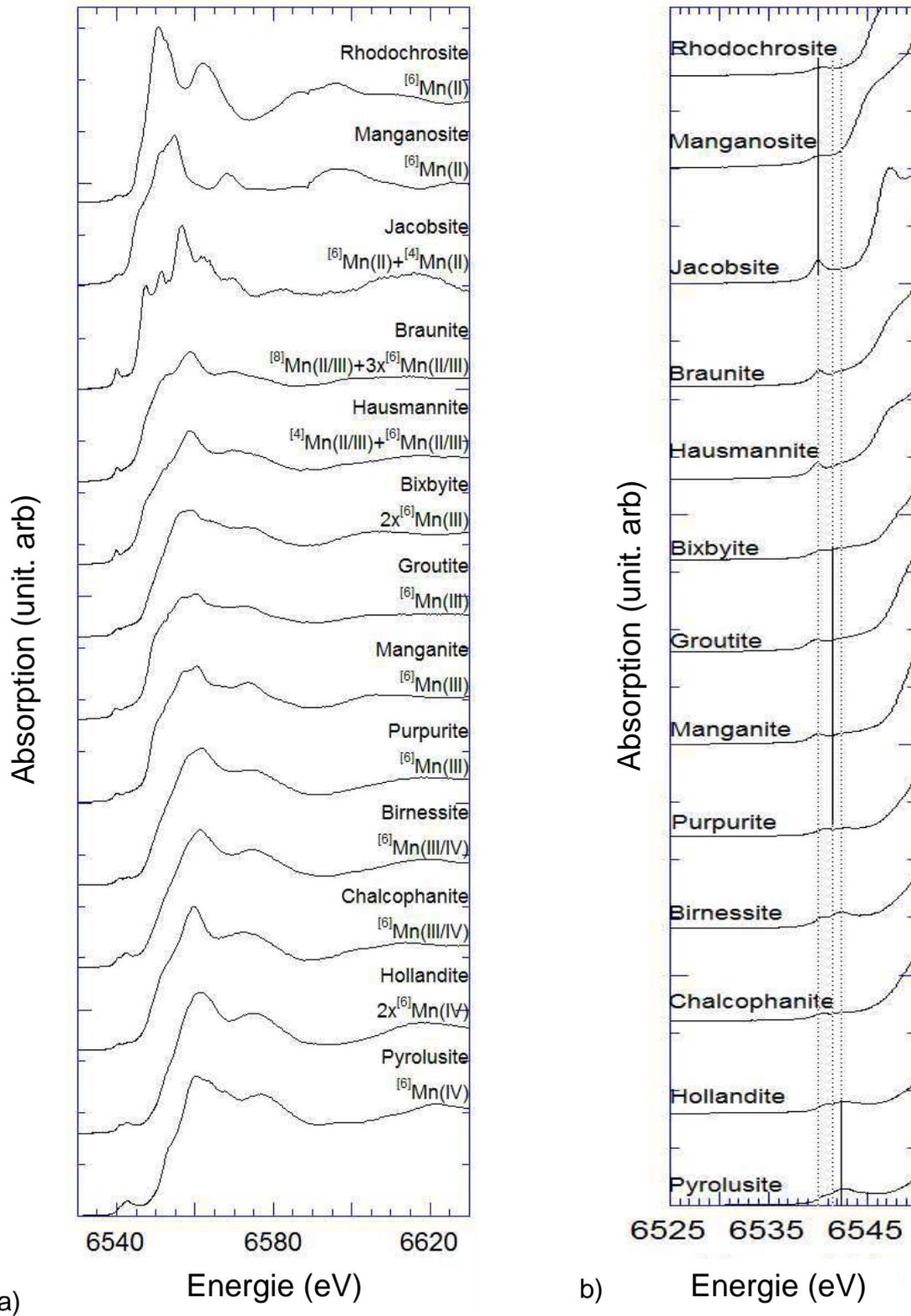


Figure 5-12 : a) Spectres XANES des 13 composés cristallins de référence contenant du manganèse sous différents états d'oxydation. b) Zoom sur la région du pré-pic. Les traits pleins marquent la position du maximum des pré-pics dans le cas de Mn(II) et Mn(IV) et le minimum entre les deux maxima de Mn(III).

3) Le problème de la photoréduction : optimisation des conditions expérimentales

La forte réactivité des zones brunes riches en manganèse sous le faisceau électronique du MET a de nouveau été observée sous le faisceau synchrotron. Lors des expériences réalisées avec le monochromateur Si(311) nous avons observé l'existence d'un fort phénomène de photoréduction. Celui-ci se traduit par un décalage des spectres XANES vers les basses énergies (réduction du manganèse d'un degré d'oxydation plus élevé vers un degré d'oxydation plus faible) et une modification de leur forme (disparition de certaines structures) ce qui traduit une modification de la phase analysée.

Ce phénomène de photoréduction s'est avéré instantané lors des expériences réalisées avec le monochromateur Si(111) ce qui conduisit à la détection de Mn(II) dans tous les échantillons et dans toutes les phases (verre sain, zone altérée et zone brune). Le flux au travers d'un monochromateur Si(311) est moins important que celui d'un Si(111) et cela a permis de mettre en évidence l'existence du phénomène lors de l'acquisition des données. Les conditions expérimentales ont alors pu être optimisées pour éviter la photoréduction. La figure 5-13 présente les spectres successifs enregistrés sur un même point dans une zone brune de l'échantillon PLOG avec différentes conditions d'enregistrement.

Pour éviter la photoréduction complète de l'échantillon en ce point, le faisceau a été atténué pour enregistrer les premiers spectres. Puis le flux a progressivement été augmenté sur l'échantillon. Trois conditions d'enregistrement ont été testées : i) le faisceau a été défocalisé de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ à $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ (Fig. 5-13-spectre noir), ii) en plus de la défocalisation, une fente de $50 \mu\text{m}$ a été ajoutée pour filtrer le faisceau avant son arrivée sur l'échantillon (Fig. 5-13-spectres rouge et bleu) et iii) le faisceau a été encore un peu plus atténué en ajoutant aux conditions ii) 3 feuilles de graphite de $500 \mu\text{m}$ chacune (Fig. 5-13-spectre vert). Dans le cas i), le flux arrivant sur l'échantillon (à 6500 eV , 25^{ème} harmonique) était de $2,2 \text{ ph/mm}^2/\text{s}$ alors que dans le cas iii) il était seulement de $0,044 \text{ ph/mm}^2/\text{s}$. Avec les conditions iii), aucune photoréduction n'est observée même après 4 scans, ce qui permet de les moyennner entre eux afin d'augmenter le rapport signal/bruit (Fig. 5-13-spectre vert). Le pré-pic présente deux structures caractéristiques du Mn(III). Dans les conditions d'enregistrement ii), le premier scan collecté (Fig. 5-13-spectre rouge) est décalé

vers les basses énergies par rapport au spectre vert et la disparition de structures est observée y compris dans le pré-pic. Il y a donc photoréduction du manganèse de Mn(III) vers Mn(II) et modification de la structure de la phase dès le premier passage du faisceau. Cette tendance est confirmée avec les spectres enregistrés ensuite dans les mêmes conditions (Fig. 5-13-spectre bleu) : ils traduisent une photoréduction plus importante qu'à l'enregistrement du scan précédent. Enfin avec les conditions i), le spectre est encore un peu plus décalé vers les basses énergies (Fig. 5-13-spectre noir) : le manganèse est totalement photoréduit.

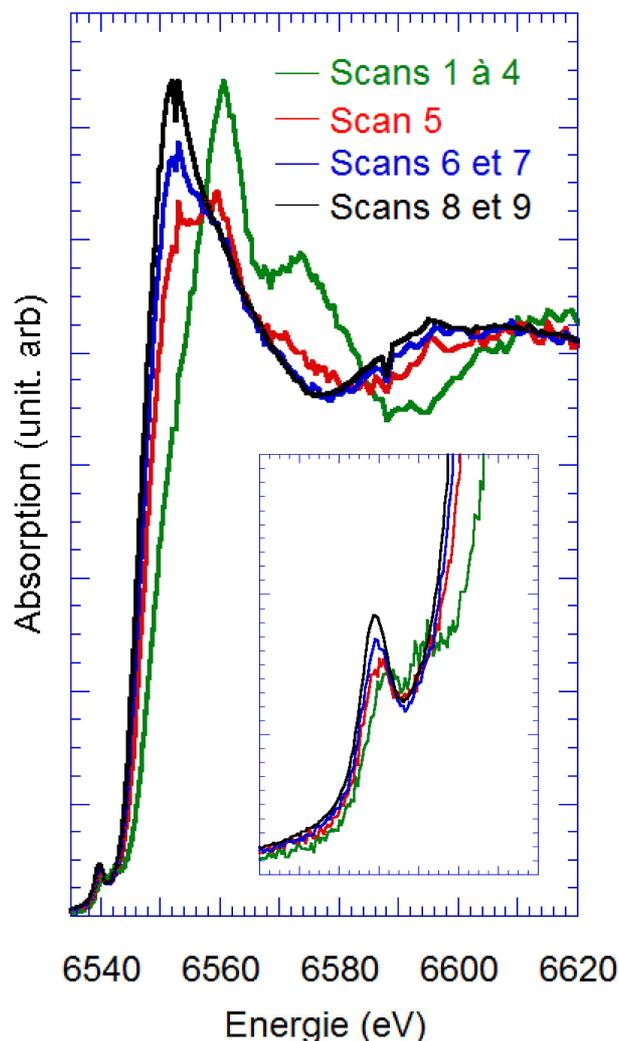


Figure 5-13 : Phénomène de photoréduction du manganèse. Spectres XANES enregistrés sur un même point d'une zone brune de l'échantillon PLOG avec différentes conditions d'enregistrement : i) la défocalisation du faisceau de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ à $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ uniquement (spectre noir) ; ii) la défocalisation plus l'ajout d'une fente pour filtrer le faisceau avant son arrivée sur l'échantillon (spectre rouge et bleu) ; iii) la combinaison défocalisation et ajout d'une fente plus l'ajout de 3 feuilles de graphite de $500 \mu\text{m}$ afin de filtrer encore un peu le faisceau (spectre vert). Les conditions iii) sont les plus optimales pour éviter la photoréduction.

Lors de ces mesures, la réversibilité du phénomène de photoréduction a été observée. La figure 5-14 présente les spectres XANES enregistrés dans une zone brune de l'échantillon archéologique R1.

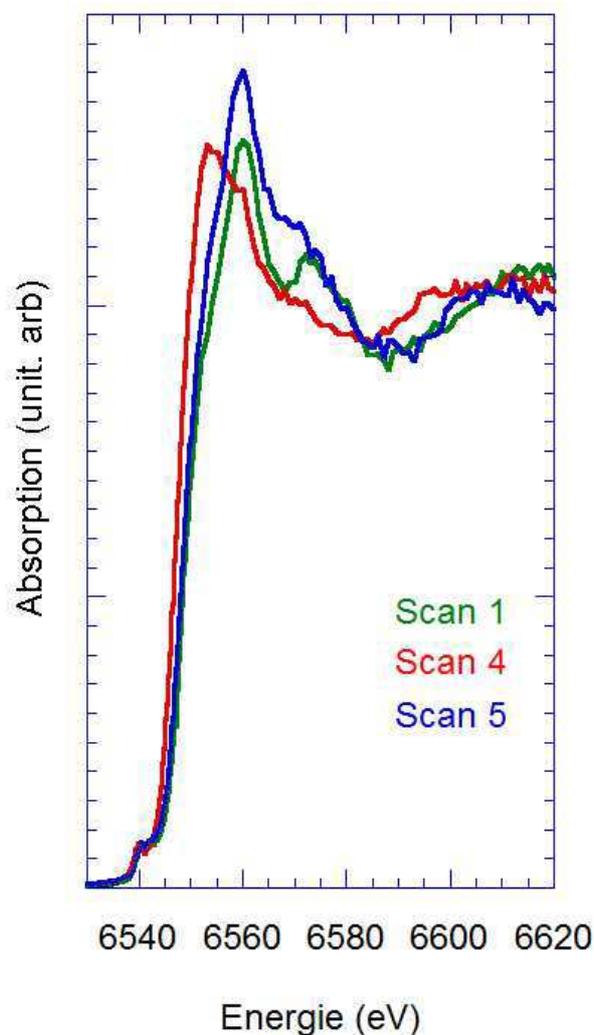


Figure 5-14 : Réversibilité du phénomène de photoréduction du manganèse. Spectres XANES enregistrés dans une zone brune de l'échantillon archéologique R1. Le scan 1 et le scan 4 sont le premier et le dernier scan enregistrés lors d'une même série de mesures. Le seuil du scan 4 est décalé vers les faibles énergies par rapport au seuil du scan 1, signe d'un phénomène de photo réduction. Le scan 5 a été enregistré au même point 6 heures après le scan 4. Le seuil du scan 5 est décalé vers les hautes énergies par rapport au seuil du spectre du scan 4, ce qui témoigne de la réversibilité du phénomène de photoréduction.

Une première série de 4 scans a été enregistrée. A chaque scan, le spectre était un peu plus décalé vers les basses énergies témoignant de la photoréduction du manganèse. Sur la figure 5-14, seul le premier et le quatrième scan sont représentés. Le scan 5 a été enregistré au même point 6 heures après le scan 4. Le

seuil du scan 5 est décalé vers les hautes énergies par rapport au seuil du spectre du scan 4, ce qui témoigne de la réversibilité du phénomène de photoréduction. Il faut noter que le scan 5 n'est pas revenu à la même position que le scan 1. Il est possible d'envisager qu'avec un délai d'enregistrement entre le scan 4 et le scan 5 plus important, le scan 5 serait superposable au scan 1 ce qui signifierait que le manganèse aurait retrouvé son état d'oxydation initial.

Pour éviter au maximum le phénomène de photoréduction, nous avons donc choisi de travailler dans les conditions expérimentales iii). Ceci a pour conséquence directe un flux de photons très faibles et la statistique des spectres a été beaucoup détériorée. De plus, l'utilisation d'un faisceau défocalisé de $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ a fortement restreint le nombre d'échantillons pouvant être étudiés de par la taille des zones très riches en manganèse qui bien souvent est inférieure à $10 \mu\text{m}^2$, surtout pour les échantillons du Type I. D'autre part, le faible flux de photons ne permet pas de mesurer des spectres EXAFS de bonne qualité. Seules les régions du XANES et du pré-pic ont donc été enregistrées.

4) Degré d'oxydation et environnement du manganèse dans les zones brunes des vitraux

Les résultats présentés sont ceux obtenus pour les 4 échantillons de vitraux contenant des zones brunes suffisamment étendues ($> 10 \mu\text{m}^2$) : l'échantillon de vitrail historique EV3 qui est caractéristique du Type I. Les échantillons de vitraux historiques Luy et PLOG, tous deux caractéristiques du type II et l'échantillon archéologique R1.

Pour les 4 échantillons, des cartographies de distribution élémentaires des éléments chimiques (Si, K, Mn et Fe) ont été enregistrées à 7400 eV dans le but de localiser les points riches en manganèse, la couche altérée et quand cela était possible, le verre sain (Luy et R1 étant complètement altérés) (Fig. 5-15 à 5-18). Les zones brunes dans l'échantillon EV3 étant petites ($10 \mu\text{m}$) et difficiles à localiser dans la couche d'altération, il a été nécessaire d'utiliser les images réalisées en MO et en MEB pour localiser précisément la zone à cartographier (Fig. 5-15-a et b). Cela n'a pas été nécessaire pour les autres échantillons.

Pour les cartographies présentées ici, seules celles de l'échantillon EV3 couvrent à la fois la zone altérée et le verre sain (Fig. 5-15). La zone d'altération du vitrail PLOG étant épaisse de plusieurs centaines de microns, la frontière entre le verre altéré et le verre sain était aisée à localiser sans avoir besoin de cartographies et pour cet échantillon les cartes servaient essentiellement à situer les points riches en manganèse dans les zones brunes de la phase altérée (Fig. 5-16). Le silicium est présent à la fois dans le verre sain et dans le verre altéré, et sa cartographie permet de délimiter les échantillons. En ce qui concerne EV3, la cartographie du potassium (Fig. 5-15) permet de différencier le verre sain qui est une zone riche en potassium (rouge- orangé sur la carte), du verre altéré qui en est dépourvu (bleu sur la carte). Pour les 3 échantillons historiques, les zones riches en manganèse sont localisées dans les parties altérées des verres, proche de la surface et aucune corrélation avec le fer n'est observée (Fig. 5-15 à 5-17). En revanche, pour l'échantillon archéologique R1, la répartition du manganèse est corrélée avec celle du fer (Fig. 5-18).

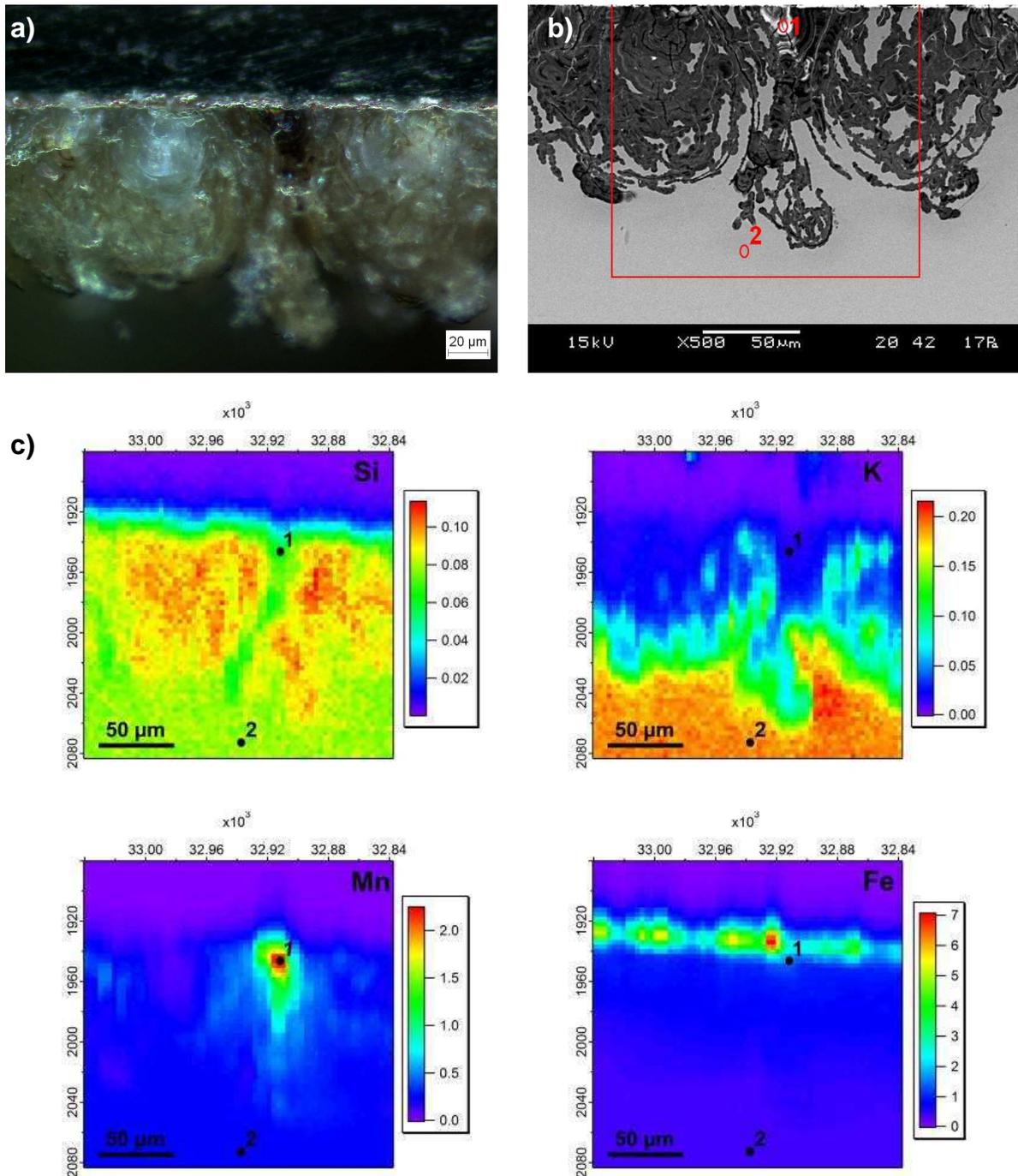


Figure 5-15 : a) Image en MO de l'échantillon EV3 ; b) Image MEB correspondant à l'image en MO. Le rectangle rouge délimite la zone cartographiée en fluorescence X ; c) Cartographies de fluorescence X du Si, K, Mn et Fe de l'échantillon historique EV3. Le dégradé de couleurs indique les zones les plus appauvries (bleues) et les plus riches (rouges) en élément chimique. La cartographie de distribution du K permet de localiser le verre sain tandis que celle du Mn permet de localiser les zones riches en manganèse pour lesquelles les spectres XANES ont été mesurés. La cartographie du Si permet de délimiter l'échantillon et celle du Fe de repérer une éventuelle corrélation entre le manganèse et le fer. Le point 1 correspond au point riche en manganèse. Le point 2 est localisé dans le verre sain.

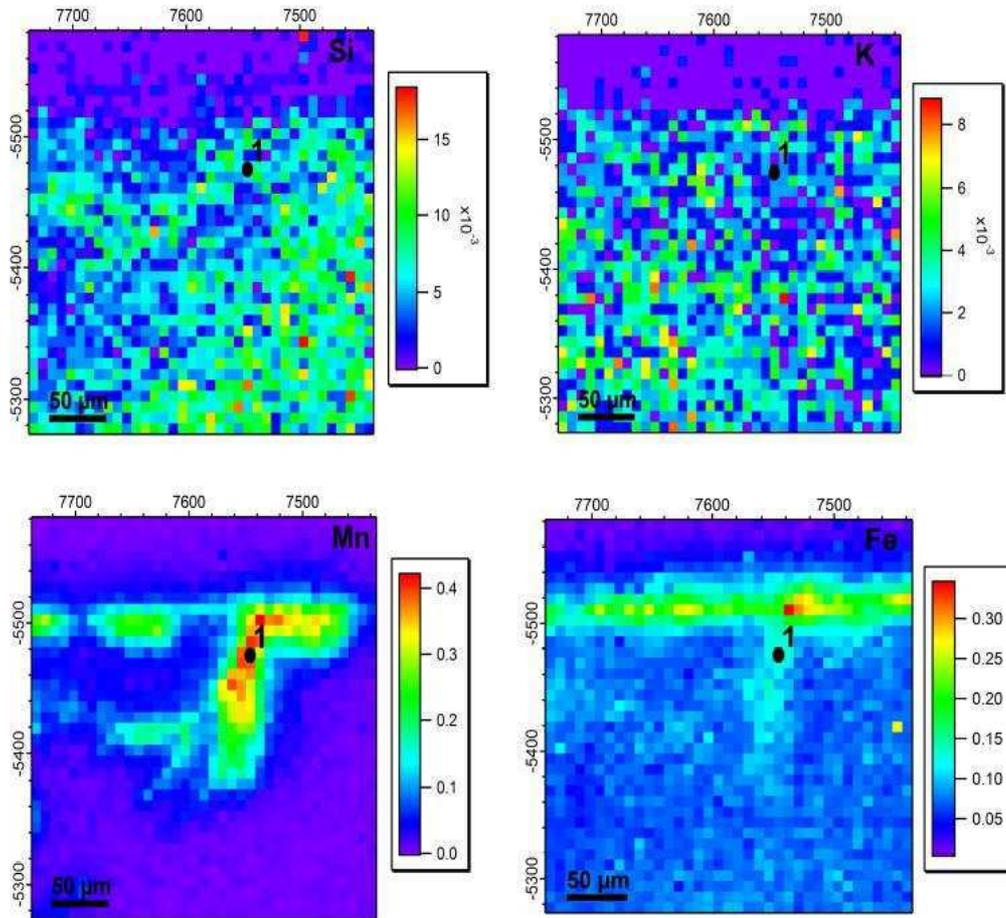


Figure 5-16 : Cartographies de fluorescence X du Si, K, Mn et Fe pour l'échantillon historique PLOG. Le dégradé de couleurs indique les zones les plus appauvries (bleues) et les plus riches (rouges) en élément chimique. La distribution homogène en K mais de faible concentration est corrélée avec la distribution en Si et montre que cette région est complètement altérée. La cartographie du Mn permet de localiser les zones riches en manganèse et celle du Fe permet de déterminer une éventuelle corrélation entre le manganèse et le fer. Le point 1 correspond au point riche en manganèse sur lequel les spectres XANES ont été enregistrés.

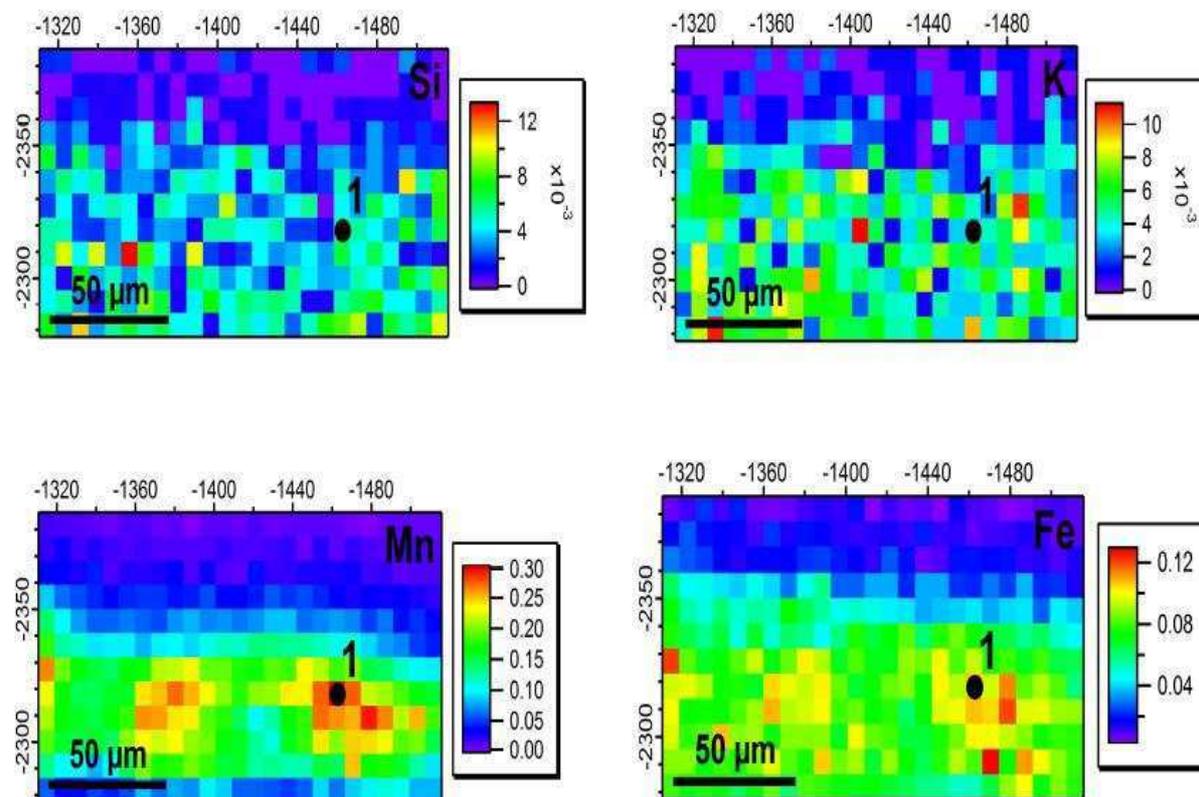


Figure 5-17 : Cartographies de fluorescence X du Si, K, Mn et Fe pour l'échantillon historique Luy. Le dégradé de couleurs indique les zones les plus appauvries (bleues) et les plus riches (rouges) en élément chimique. La corrélation entre la distribution du K et du Si montre que la zone est complètement altérée. La cartographie du Mn permet de localiser les zones riches en manganèse et celle du Fe permet de déterminer une éventuelle corrélation entre le manganèse et le fer. Le point 1 correspond au point riche en manganèse sur lequel les spectres XANES ont été enregistrés.

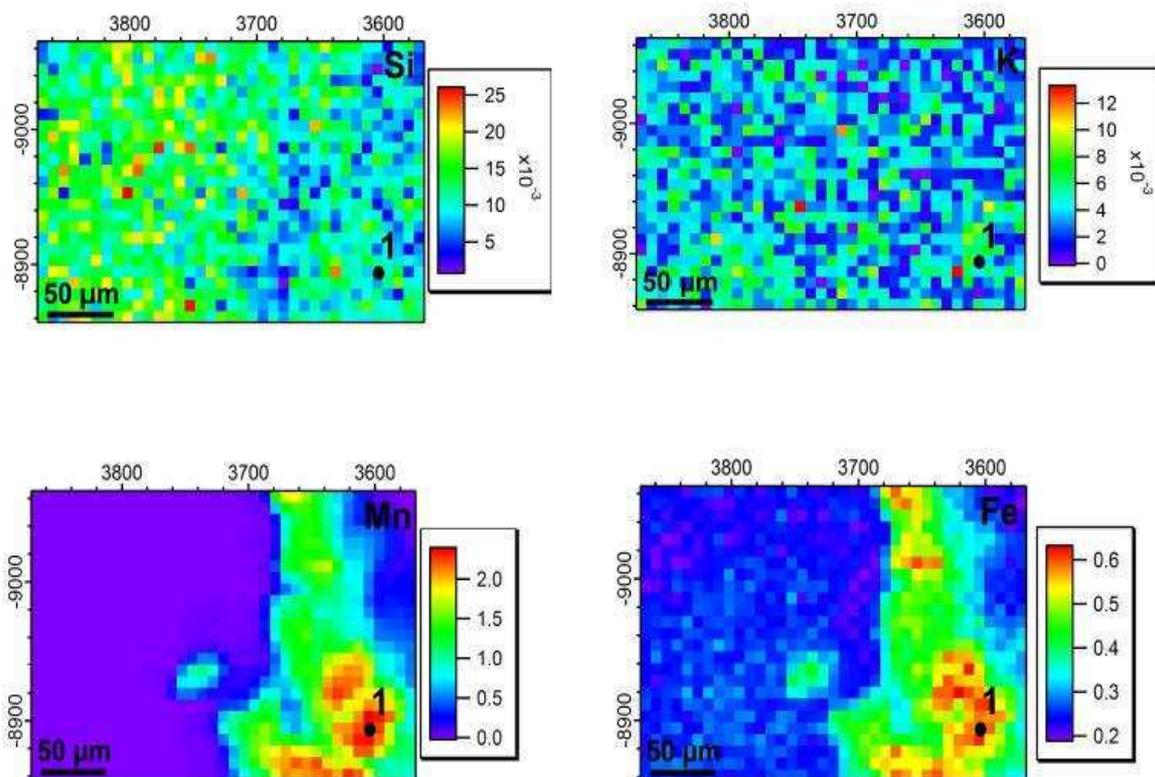


Figure 5-18 : Cartographie de fluorescence X du Si, K, Mn et Fe pour l'échantillon archéologique R1. Le dégradé de couleurs indique les zones les plus appauvries (bleues) et les plus riches (rouges) en élément chimique. La corrélation entre la distribution du K et du Si montre que la zone est complètement altérée. La cartographie du Mn permet de localiser les zones riches en manganèse et celle du Fe permet de déterminer une éventuelle corrélation entre le manganèse et le fer. Le point 1 correspond au point riche en manganèse sur lequel les spectres XANES ont été enregistrés.

Des spectres XANES du verre frais des échantillons PLOG et EV3 ont été enregistrés à différents endroits de la zone saine. Il est apparu que tous les spectres, quel que soit l'échantillon, étaient identiques et caractéristiques d'une prédominance de Mn(II). Ce résultat rejoint celui présenté dans le Chapitre III pour les verres synthétiques et est en accord avec la spéciation du manganèse trouvée dans des verres de composition variable mais synthétisés à haute température (Long *et al.*, 1998 ; McKeown *et al.*, 2003 ; De Ferri *et al.*, 2010 ; Arletti *et al.* 2013). Cependant il est impossible au seul regard des spectres XANES du verre sain, d'exclure la présence d'une faible quantité de Mn(III) (cf. Chapitre III). Un spectre XANES représentatif de la zone non altérée d'un vitrail historique est représenté sur la figure 5-19-a. La statistique est beaucoup moins bonne que celle obtenue sur les verres

synthétiques (cf. Chapitre III) du fait des conditions expérimentales choisies pour éviter la photoréduction dans les zones altérées.

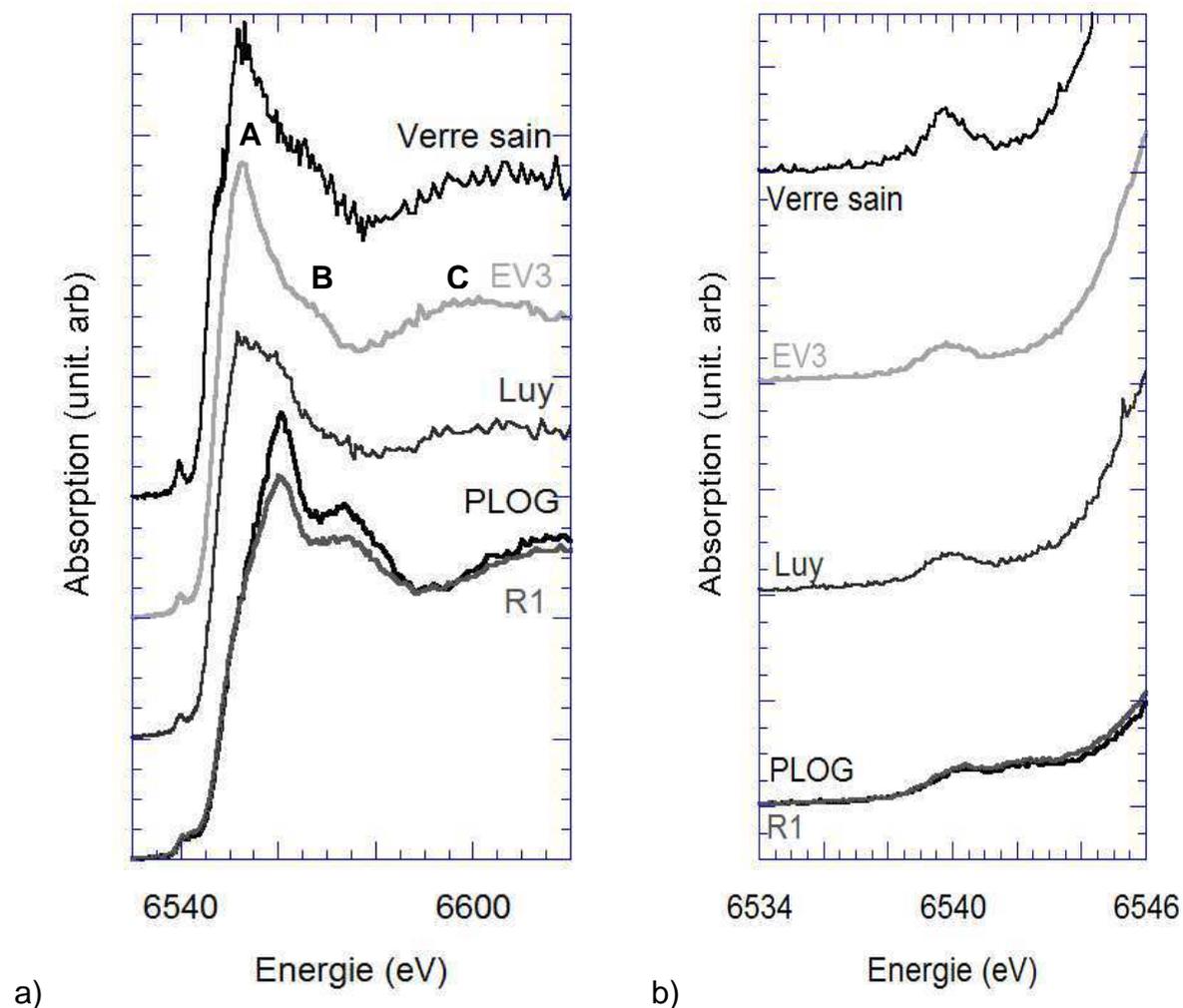


Figure 5-19 : Comparaison des spectres XANES normalisés d'un verre sain, caractéristique de ceux enregistrés sur les échantillons de verres de vitraux médiévaux, avec les spectres XANES des points riches en manganèse des 3 vitraux historiques (EV3, Luy et PLOG) et du vitrail archéologique R1. a) Vue d'ensemble des spectres XANES. b) Zoom sur la région des pré-pics. Les spectres sont arbitrairement décalés selon l'axe des ordonnées afin de faciliter la lecture. Les structures principales des spectres XANES sont signalées par les lettres A, B et C.

Les spectres XANES des points riches en manganèse dans la zone altérée des échantillons historiques, localisés grâce aux cartographies chimiques, sont présentés dans la figure 5-19-a et comparé au spectre XANES de l'échantillon archéologique R1. La figure 5-19-b, montre un zoom sur la région du pré-pic de ces

mêmes spectres. Malgré la faible statistique, des différences significatives peuvent être observées la fois dans la région du XANES et dans celle du pré-pic.

Le pré-pic de l'échantillon historique EV3 se trouve à la même position que celui du verre sain (6540 eV) mais son intensité plus faible et son élargissement du côté des hautes énergies suggèrent qu'une partie du Mn est sous forme Mn(III). Cette tendance est confirmée par un déplacement du seuil du spectre EV3 vers les hautes énergies, signe d'une augmentation du degré d'oxydation du manganèse. Le pré-pic du spectre Luy peut sembler au premier abord identique à celui du spectre EV3. Cependant la naissance d'une seconde composante dans le pré-pic aux alentours de 6542 eV, caractéristique d'un état d'oxydation Mn(III), est visible. De plus, le seuil du spectre de Luy est plus décalé vers les hautes énergies que celui d'EV3, ce qu'il est possible d'interpréter comme une augmentation de la part de manganèse présente sous la forme Mn(III). Cette deuxième composante est beaucoup plus intense sur le spectre de l'échantillon historique PLOG. En effet, le pré-pic de ce spectre est caractéristique d'un pré-pic d'un composé contenant du Mn(III) (avec deux composantes : une principale à 6540 eV et une moins intense à 6542 eV) (Chalmin, 2003 ; Farges, 2005). Ces observations suggèrent que le degré d'oxydation du manganèse dans les zones brunes des verres historiques augmente dans l'ordre suivant : verre sain < EV3 < Luy < PLOG, allant d'une prédominance de la forme Mn(II) à une prédominance de la forme Mn(III). Une détermination du degré d'oxydation moyen des échantillons EV3 et Luy, en suivant les protocoles établis par Farges (2005) et par Chalmin et al. (2009) est difficilement envisageable compte-tenu du faible rapport signal/bruit et de la structure complexe du pré-pic obtenu avec un monochromateur Si(311).

En parallèle des variations observées sur la forme des pré-pics et la position du seuil, la forme des XANES change également. Les 3 principales structures des XANES sont signalées par les lettres A, B et C. Le pic A se situe à la même énergie (6550 eV) pour les spectres EV3 et Luy, même si sur ce dernier il est élargi. En revanche, sur le spectre PLOG, le pic A est décalé de 10 eV vers les hautes énergies. Le pic B, n'est pas présent sur le spectre Luy mais l'est sur les spectres EV3 et PLOG. Cependant, ce pic est beaucoup plus intense sur le spectre PLOG et est décalé vers les hautes énergies par rapport au pic B du spectre EV3. Enfin le pic C est présent sur les trois spectres mais tout comme pour le pic A, un décalage vers

les hautes énergies est observé pour le spectre PLOG. Toutes ces différences indiquent une modification de l'environnement à courte et moyenne distance du Mn.

En ce qui concerne l'échantillon archéologique R1, son spectre d'absorption des rayons X (pré-pic + XANES) (Fig. 6-19-a) apparaît être identique à celui de l'échantillon historique PLOG, et contient donc également en majorité du Mn(III).

La présence de Mn(III) dans un vitrail historique (déterminée grâce au EELS) avait été documentée dans une étude antérieure menée par Barbey et collaborateurs (Barbey *et al.*, 1997). Cependant l'étude de Cagno *et al.* (2011), concluent grâce à la spectroscopie XANES, à la présence de Mn(IV) dans les vitraux historiques.

Pour ce qui concerne les vitraux archéologiques, les études antérieures (Doménech-carbo *et al.*, 2001 ; Silvestri *et al.*, 2005-b ; Doménech-carbo *et al.*, 2006 ; Schalm *et al.*, 2011) concluent à la présence de Mn(IV). Les désaccords entre ces travaux pourraient être expliqués par des conditions d'altération différentes pour les différents échantillons ce qui mènerait à des phases d'altération de nature différente. En effet, si l'on considère que les vitraux historiques appartenant au Type I (tel EV3) sont dans un état d'altération moins avancé (altération moins étendue) que ceux appartenant au Type II (tels Luy et PLOG) et que ces derniers sont eux-mêmes moins altérés que les vitraux archéologiques, alors il est possible d'envisager que le degré d'oxydation du manganèse dans les zones brunes, évolue avec l'état d'altération du verre.

La différence de degré d'oxydation du manganèse entre notre échantillon archéologique R1 et les échantillons étudiés dans la littérature (Doménech-carbo *et al.*, 2001 ; Silvestri *et al.*, 2005-b ; Doménech-Carbo *et al.*, 2006 ; Schalm *et al.*, 2011) peuvent également s'expliquer par un stade d'altération moins avancé de R1 par rapport aux échantillons archéologiques des précédentes études. Si l'échantillon R1 est plus ancien (fin du VIII^e /début de IX^e siècle) que les échantillons étudiés par Schalm *et al.* (2011) (XIV^e-XVII^e siècle) et ceux de Doménech-Carbo *et al.* (2006) (XIII^e-XIX^e siècle), il est possible qu'il soit resté moins longtemps enfoui ou que la nature du sol d'enfouissement ai été moins « agressive » envers le verre.

Au regard des méthodes d'analyses utilisées dans ce travail et des résultats obtenus, il est possible de proposer l'existence de plusieurs phases porteuses du manganèse dans les zones brunes. La nature des ces phases dans les échantillons étudiés dans cette thèse est différente de celle des échantillons des études

précédentes (Cagno *et al.*, 2011 ; Schalm *et al.*, 2011). Cette différence peut s'interpréter par le fait que les échantillons ne sont pas les mêmes, donc les modes d'altération et le stade d'altération sont peut être différents. Cela pourrait aussi expliquer que les échantillons dans l'étude de Cagno *et al.* (2011) et Schalm *et al.* (2011) n'ont pas le même comportement sous le faisceau que les échantillons de vitraux étudiés dans cette thèse. En effet, si Cagno *et al.* (2011) signalent avoir observé un phénomène de photoréduction sur leurs échantillons, le seul fait de défocaliser le faisceau à $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ semble avoir permis d'éviter ce phénomène. Le problème de la photoréduction n'est pas évoqué dans la publication de Schalm *et al.*, (2011) ce qui laisse penser qu'il n'a pas été observé. Ces deux faits traduisent une réactivité des produits d'altérations dans leurs échantillons beaucoup moins importante que celle des échantillons de cette thèse, ce qui appuie l'hypothèse que la nature des ces produits d'altération est différente en fonction des échantillons.

Schalm *et al.* (2011) pour les vitraux archéologiques d'une part et Cagno *et al.* (2011) pour les vitraux historique d'autre part, ont conclu, sur la base de la similarité des spectres XANES, que la phase porteuse de manganèse dans les zones brunes de leurs échantillons était de la pyrolusite (MnO_2), ce qui n'est pas le cas dans cette thèse. Il s'avère que les spectres XANES de PLOG et R1 sont très proches du spectre de la purpurite qui est un phosphate de manganèse (MnPO_4) (Fig. 5-20-a). Les structures A, B et C du spectre de la purpurite et celles des spectres des échantillons de verre de vitraux sont aux mêmes énergies (6560 eV, 6575 eV et 6618 eV respectivement) et les pré-pics sont identiques (Fig. 5-20-b) au niveau de la forme et de la position. Le pré-pic du spectre de la pyrolusite a une forme nettement différente de celle des autres spectres, quant aux structures B et C, elles sont légèrement décalées vers les hautes énergies par rapport aux autres spectres.

Cette tendance est confirmée par les analyses en microsonde électronique réalisées sur l'échantillon PLOG : dans la zone brune, l'enrichissement en manganèse est corrélé à un fort enrichissement en phosphore par rapport au verre sain (cf. Chapitre IV, Tab. 4-1) mais elle ne l'est pas pour R1 qui ne présente aucune corrélation entre phosphore et manganèse.

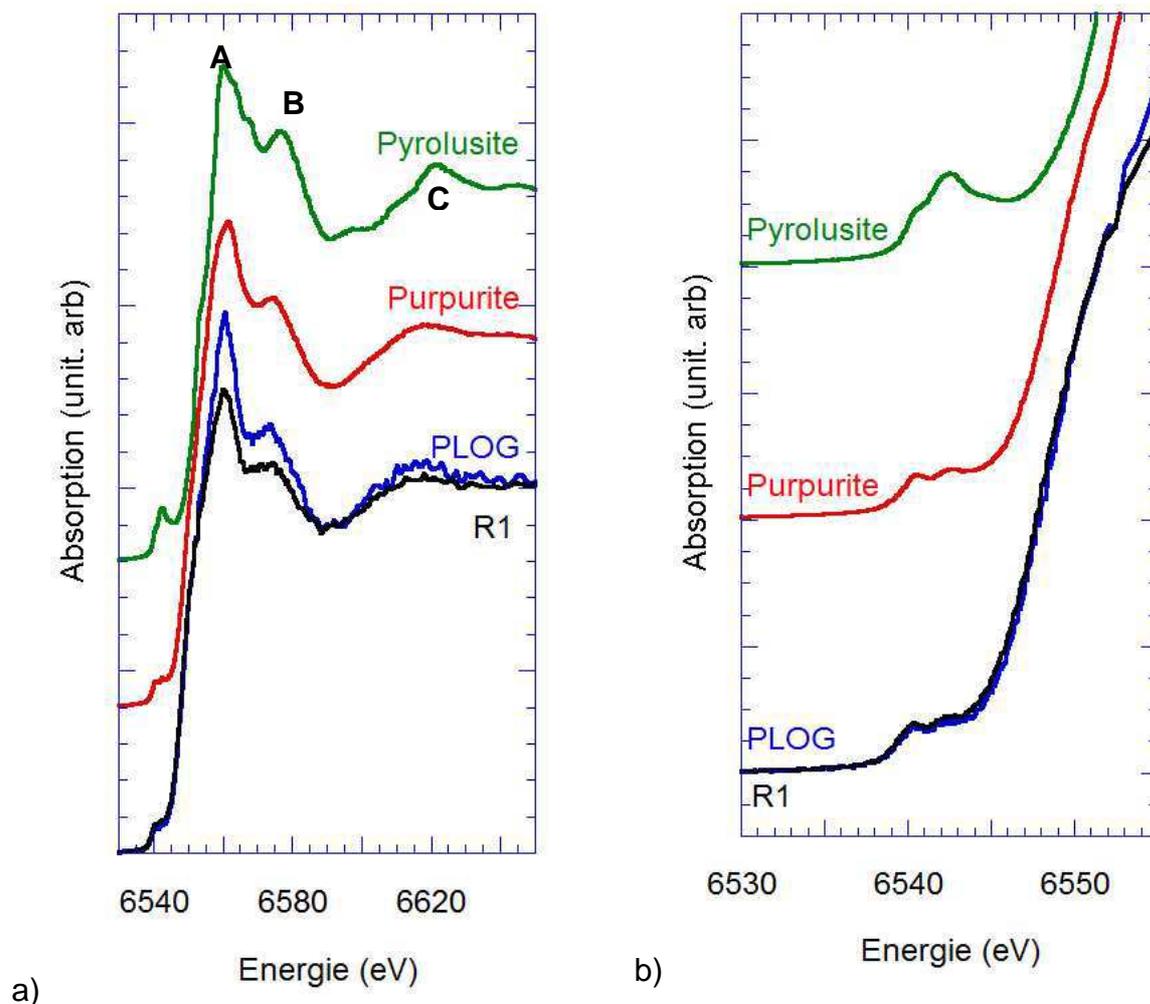


Figure 5-20 : Spectres XANES de la pyrolusite (MnO_2) et de la purpurite ($MnPO_4$) avec pour comparaison le spectre du vitrail historique PLOG et celui du vitrail archéologique R1. a) Vue globale des spectres. b) Zoom sur la région des pré-pics. Les structures des XANES sont signalées par les lettres A, B et C.

Ces résultats montrent que la méthode « fingerprint » (qui consiste à identifier une phase inconnue en se basant uniquement sur les ressemblances de son spectre avec ceux de composés connus) est une méthode à utiliser avec prudence. Si elle peut aider à une première interprétation de la nature de la phase porteuse de manganèse dans les échantillons de verres de vitraux, cette méthode ne permet en aucun cas d'être catégorique. Il serait nécessaire de déterminer l'environnement du manganèse (le nombre et la nature de ses voisins) en enregistrant par exemple le signal EXAFS des phases d'altération pour obtenir une confirmation. Cela n'a pas été possible dans le cadre de cette thèse car le faible flux de photons dû aux différents filtres utilisés pour faire les mesures en s'affranchissant de la photoréduction ne permettait pas d'obtenir de bonnes données.

Chapitre VI : Bactéries et brunissement

De précédentes études ont émis l'hypothèse que les bactéries pouvaient avoir une influence dans le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux (Perez y Jorba *et al.*, 1980 ; Oriol *et al.*, 2007). En effet, à partir de certains vitraux brunis, des bactéries ont été isolées et identifiées comme capable d'oxyder le manganèse. Dans l'étude d'Oriol *et al.*, un léger brunissement a même été obtenu sur des verres synthétiques modèles à partir de ces bactéries. Cependant les études sur ce sujet sont ponctuelles et concernent une petite quantité d'échantillons.

Dans le but d'en savoir plus sur cette possible influence bactérienne, une partie des travaux de cette thèse a été consacrée au développement d'un protocole de réactivation et d'isolement des bactéries à partir de vitraux anciens, puis à des essais de reproduction d'un phénomène de brunissement, uniquement d'origine bactérienne, sur des verres modèles synthétiques.

I- Isolement de souches bactériennes à partir de vitraux

1) Optimisation de la formation d'oxyde de manganèse sur milieu gélosé

Avant de commencer la réactivation et l'isolement des bactéries à partir des vitraux anciens, la première étape fût de développer un milieu gélosé permettant de mettre en évidence la capacité des bactéries à oxyder le manganèse. Pour cela deux souches bactériennes de *Pseudomonas putida* identifiées comme oxydantes du manganèse (Villalobos *et al.*, 2005 ; Villalobos, 2006 ; Nealson, 2006 ; Miyata *et al.*, 2007) ont été achetées dans le commerce : *Pseudomonas putida* ATCC 23483 et *Pseudomonas putida* DSMZ 295.

Quatre milieux développés à partir de deux recettes différentes (Bromfield et ATCC Broth 279) ont été testés en faisant varier différents paramètres: formes du manganèse utilisées, concentration du manganèse, ajout du manganèse avant ou après autoclavage dans le milieu. Les compositions des milieux Bromfield et ATCC Broth 79 sont données dans le tableau 6-1. Les quatre milieux testés, ainsi que le récapitulatif des différentes conditions de préparation sont présentés dans le tableau 6-2.

Bromfield (pour 1L)	ATCC Broth 279 (pour 1L)
K_2HPO_4 0,05g ; $(NH_4)_2SO_4$ 0,1g ; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,02g ; $Ca_3(PO_4)_2$ 0,1g ; Levure 0,05g ; Agar 15,0g	$MnCO_3$ 1,0g ; $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0,15g ; Levure 0,075g ; Citrate de Sodium 0,15g ; $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ 0,05g, Agar 10,0g

Tableau 6-1: Composition des milieux gélosés Bromfield et ATCC Broth 279.

Nom	Milieu de base	Forme du Mn	Concentration en gramme par litre	pH	Moment de l'ajout du Mn
Bromfield-Mn	Bromfield-Mn	$MnSO_4$	0,04	6,0	Après autoclavage
	Bromfield-Mn	$MnSO_4$	0,08	6,0	Après autoclavage
ATCC Broth 279	Broth 279 ATCC	$MnCO_3$	1,0	6,8	Avant autoclavage
	Broth 279 ATCC	$MnCO_3$	2,0	6,8	Avant autoclavage
Recette A.F	Bromfield-Mn	$MnCO_3$	1,0	6,0	Après autoclavage
	Bromfield-Mn	$MnCO_3$	2,0	6,0	Après autoclavage
ATCC modifié	Broth 279 ATCC	$MnCO_3$	1,0	6,8	Après autoclavage
	Broth 279 ATCC	$MnCO_3$	2,0	6,8	Après autoclavage

Tableau 6-2 : Tableau récapitulatif des différentes conditions de préparation des milieux gélosés utilisés pour la mise en évidence de l'oxydation du manganèse.

Pour chacun des quatre milieux, deux concentrations différentes en manganèse ont été testées. Au total, pour chacune des bactéries (*Pseudomonas putida* ATCC 23483 et *Pseudomonas putida* DSMZ 295), huit milieux gélosés ont donc été expérimentés afin de trouver les conditions optimales d'apparition de la couleur brune attestant l'oxydation du manganèse.

	<i>Pseudomonas putida</i> ATCC 23483	<i>Pseudomonas putida</i> DSMZ 295
Bromfield		
ATCC Broth 269		
Recette A.F		
ATCC modifié		

Tableau 6-3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur les différents milieux gélosés testés pour mettre en évidence l'oxydation du manganèse. Le brunissement dû à l'oxydation du manganèse est très clairement visible sur le milieu « recette A.F. » avec la bactérie *Pseudomonas putida* ATCC 23483.

Les différents résultats obtenus lors de ces essais sont synthétisés dans le tableau 6-3. Les milieux ont été mis à incuber à 26°C pendant 96 heures. Les résultats ont été inégaux et il en est ressorti que le milieu « recette A.F. » est le milieu qui montre la couleur brune la plus importante et cela quel que soit la concentration de manganèse qu'il contient. Un très léger brunissement de la gélose a aussi été obtenu sur le milieu Bromfield contenant 0,04 g.L⁻¹ de manganèse. Lors de ces tests, il est apparu que la bactérie *Pseudomonas putida* ATCC 23483 est la plus active quant à l'oxydation de manganèse car quasiment aucun brunissement n'a été obtenu avec la souche *Pseudomonas putida* DSMZ 295 et cela même sur le milieu « recette A.F ». A partir de ces observations, c'est donc le milieu « recette

A.F » qui a été retenu comme milieu gélosé à utiliser pour mettre en évidence la capacité à oxyder le manganèse des bactéries isolées sur les vitraux anciens. La concentration en manganèse ne semblant pas avoir d'incidence sur la capacité des bactéries à oxyder le manganèse, c'est la teneur minimum en MnCO_3 (1g.L^{-1}) qui a été retenue.

2) Réactivation et isolement des bactéries sur les vitraux anciens

Comme dans l'étude d'Orial *et al.*, la réactivation des souches bactériennes présentes sur les échantillons de vitraux médiévaux a été réalisée afin de pouvoir ensuite essayer de les isoler. Le but de ces travaux était de mettre en évidence la présence ou non de bactéries pouvant oxyder le manganèse et être impliquées dans le brunissement des vitraux médiévaux.

Un protocole de réactivation selon différentes voies a été mis au point afin d'optimiser le nombre de bactéries réactivées. Une fois les souches réactivées et isolées, elles ont été mises en culture sur le milieu gélosé « recette A.F. » optimisé pour mettre en évidence l'oxydation de manganèse dans le cas des voies de réactivation 2 et 3 et dans le cas de la voie 1 le milieu Bromfield a été utilisé.

a. Protocole de réactivation et prélèvement

Trois voies de réactivations ont été mises au point afin de pouvoir récupérer le maximum de bactérie sur les échantillons de vitraux historiques. Pour les deux premières voies (voie 1 et voie 2), les échantillons EV1, EV3 et ED1 ont été coupés en morceaux d'environ 1 cm^2 et des triplicats ont été faits. La troisième voie (voie 3) de réactivation a été mise en place sur les échantillons PLOG, PENIa, LANN, FDAT3, GUENd, Inco1 et Rosc.

- Voie1 : La première voie de réactivation choisie est la réactivation en enceinte humide sur lit de vermiculite à température ambiante, pendant 6 semaines (Fig. 6-1). Les échantillons ne sont pas posés directement au contact de la vermiculite humide mais sur des petits supports près de la surface. Les faces

internes et externes des échantillons ont préalablement été identifiées. Au bout des 6 semaines, des prélèvements de bactéries par contact sur le milieu gélosé sont effectués. En premier lieu, des milieux généraux (type gélose nutritive) permettant la croissance des bactéries sont utilisés, puis une fois les bactéries isolées sur ces milieux, elles sont mises en culture sur le milieu « recette A.F. » à 26°C pendant 15 jours.



Figure 6-1 : Photographie de l'enceinte humide avec lit de vermiculite. Les échantillons sont posés sur des supports face externe vers le lit de vermiculite. Lors des 6 semaines de réactivation l'enceinte est fermée.

- Voie 2 : La deuxième voie de réactivation consiste en un barbotage de chaque échantillon dans 10mL d'eau stérile pendant 1 journée sous agitation. Cela permet de réactiver plus rapidement les bactéries que dans l'enceinte humide. Ensuite pour chacun des échantillons, 0,1mL de bouillon est récupéré et étalé sur la gélose nutritive pour faire croître les bactéries. Les géloses nutritives sont mises à incuber à 26°C pendant 96h. Puis comme pour la voie 1, une fois les bactéries isolées, elles sont mises en culture sur le milieu « recette A.F. » pendant 15 jours à 26°C.

- Voie 3 : Pour cette voie les échantillons de vitraux sont grattés sur une surface d'environ 1 cm² et environ 1 mm d'épaisseur à l'aide d'une fraise Dremel® (Fig. 6-2). Ensuite la poudre de verre est mise en solution dans 10mL d'eau physiologique puis 100µL sont immédiatement déposés sur la gélose nutritive. Comme pour les autres voies de réactivation, le milieu « recette A.F. » est utilisé pour mettre en évidence la capacité des bactéries à oxyder le manganèse.

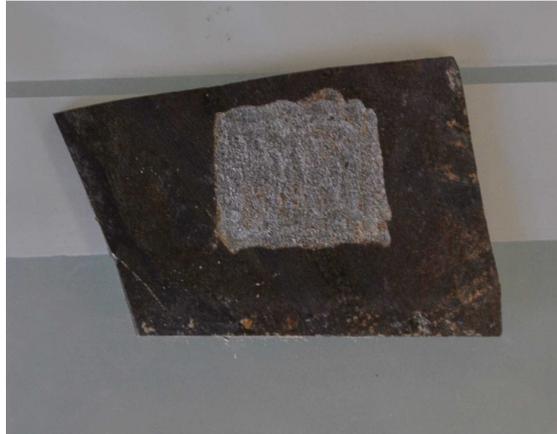


Figure 6-2 : Echantillon de vitrail historique LANN. Le carré gris d'environ 1 cm² est l'endroit où la surface du vitrail a été grattée à l'aide d'une fraise Dremel®.

b. Résultats

La réactivation des bactéries s'est avérée être une étape particulièrement difficile. En effet, les échantillons utilisés sont des échantillons qui ont été déposés en atelier depuis plusieurs années et les bactéries présentes à leurs surfaces sont entrées en latence. En fonction des échantillons, la réactivation des bactéries a été plus ou moins efficace et la quantité et la diversité des colonies ont été différentes.

La réactivation par la voie 1 s'est avérée être la moins efficace du point de vue du nombre de bactéries récupérées. En effet, le mode d'application sur milieu gélosé par contact, a permis la croissance de quelques colonies mais surtout un gros développement de moisissure, rendant difficile l'isolement des colonies. Les rares colonies qu'il a été possible d'isoler (petites colonies rouges, grosses colonies blanches) n'ont pas donné de brunissement sur le milieu Bromfield.

Les voies de réactivation 2 et 3 ont été les plus efficaces. Les résultats obtenus pour ces voies de réactivation sont présentés dans le tableau 6-4. Ces deux voies ont permis de récupérer un nombre intéressant de colonies tout en limitant le développement des moisissures.

Nom d'échantillon	Voie de réactivation	Bactéries (sur milieu gélose nutritive)	Moisissures (sur milieu Malt/Agar)	Critères macroscopiques pour isoler les bactéries	Bactéries (sur milieu recette A.F.)
ED1	Voie2	++	+	- Petites colonies jaunes - Grandes colonies jaunes -Grandes colonies crèmes - Grandes colonies blanches - Petites colonies roses - Grandes colonies brunes	négatif
EV1	Voie2	+++	++	- Petites colonies jaunes - Grandes colonies jaunes - Petites colonies roses - Grandes colonies brunes - Grandes colonies blanches - Colonies brillantes	négatif
EV3	Voie 2	+++	+	- Petites colonies roses - Colonies brillantes	négatif
PLOG	Voie 3	+++	-	- Grandes colonies blanches	négatif
PEN1a	Voie 3	+++	-	- Colonies dentelées - Colonies transparentes	négatif
LANN	Voie 3	+++	+	- Grandes colonies blanchâtres	négatif
FDAT3	Voie 3	++	-	- Colonies transparentes	négatif
GUENd	Voie 3	++	-	- Colonies transparentes	négatif
Inco1	Voie 3	+++	-	- Grandes colonies blanches	négatif
Rosc	Voie 3	++	-	- Colonies transparentes	négatif

Tableau 6-4 : Tableau présentant les résultats obtenus pour les voies de réactivation 2 et 3. L'importance du nombre de bactéries et de moisissures obtenues sur la gélose nutritive est représentée par les signe +. Le signe – signifie qu'il n'y avait pas de présence de moisissures. Les critères macroscopiques d'isolation sont donnés à titre indicatif.

Comme indiqué dans le tableau 5-4, aucune des bactéries isolées à partir des échantillons historiques étudiés, n'a oxydé le manganèse sur le milieu gélosé « recette A.F. ». Deux hypothèses peuvent être faites quant à cela : soit des bactéries pouvant oxyder le manganèse étaient présentes quand les vitraux étaient encore en place sur les verrières mais après le dépôt en atelier, elles se sont épuisées et il n'a pas été possible de les réactiver. Soit sur ces échantillons il n'y a jamais eu de bactéries pouvant oxyder le manganèse et il n'y a donc pas eu d'influence bactérienne entraînant du brunissement.

Aux vues des résultats, il est impossible d'émettre des hypothèses quant à l'influence que les bactéries peuvent avoir sur le phénomène de brunissement dû au manganèse, ni sur la nature de celles-ci.

Il serait intéressant de reproduire ces expériences sur un panel d'échantillons plus important. En effet, comme cela est précisé dans la publication d'Orial *et al.*, cette influence n'est pas systématique et est très compliquée à mettre en évidence de part le fait de l'ancienneté des échantillons. En raison de cette ancienneté, les prélèvements de bactéries à la surface de vitraux encore en place sur des verrières sont une possibilité qu'il faudrait explorer.

II- Altération de verres modèles en présence de bactéries : essai de reproduction du phénomène de brunissement

Sur les verres modèles incolores contenant du phosphore, des essais de reproductibilité du phénomène de brunissement en présence de bactérie ont été réalisés. Deux bactéries différentes ont été utilisées pour ces expériences : la souche isolée lors de l'étude faite par Orial *et al.* en 2007 (qui sera appelée G17 ici) et *Pseudomonas putida* achetée chez ATCC.

1) Pré-altération des verres en enceinte climatique

Avant de mettre les verres modèles en présence des bactéries pour essayer de reproduire le phénomène de brunissement, une pré-altération en enceinte climatique (MTC Weiss) a été réalisée. Cette étape est importante car elle permet de

modifier la surface du verre et de créer des « points d'accroche » pour les bactéries afin qu'elles puissent se développer et puiser dans le verre les nutriments dont elles ont besoin pour leur croissance.

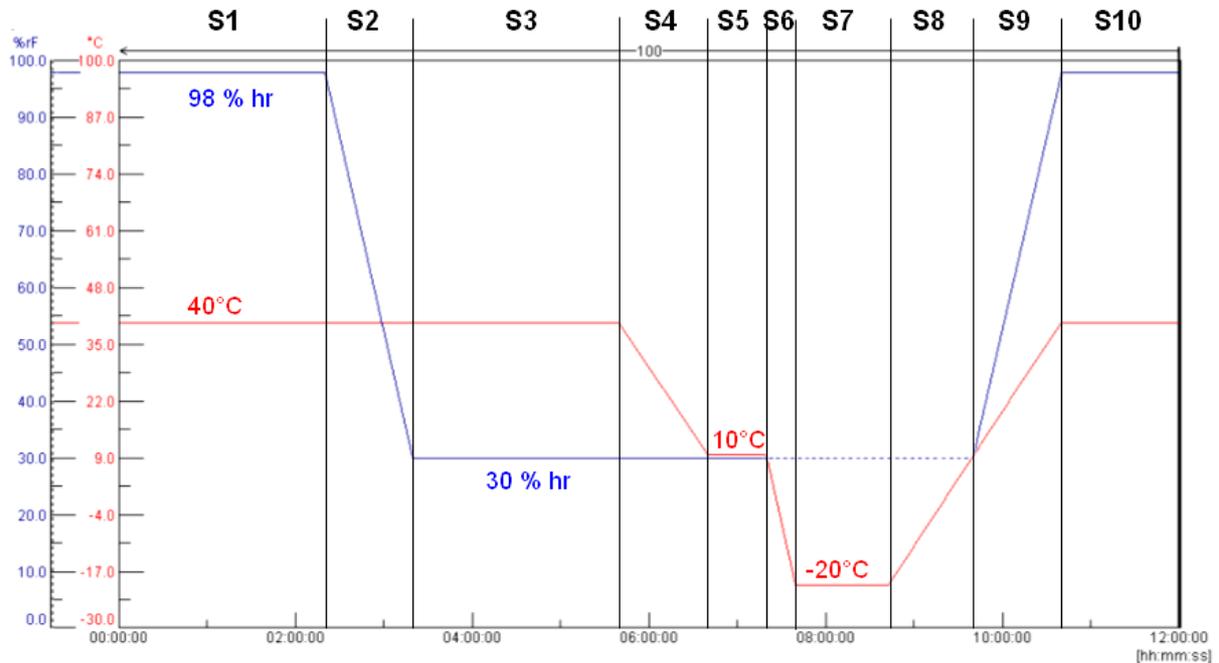


Figure 6-3 : Programme de l'enceinte climatique pour l'altération des verres modèles réalisés par le Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC. Ce programme permet des cycles de 12 heures où la température et l'humidité relative (hr) varient.

Les verres modèles ont donc été mis en enceinte climatique pendant trois mois, où ils ont subi des cycles où la température et l'humidité variaient. Le programme utilisé a été mis en place par le Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung ISC à Würzburg en Allemagne, pour altérer des verres silicatés de compositions proches de celles des verres modèles utilisés dans cette thèse (Fig. 6-3). Avant de mettre les verres dans l'enceinte, la surface a été observée : elle était lisse avec la

présence de quelques bulles pour tous les échantillons (Fig. 6-4-a). Au bout des trois mois, la surface des verres a de nouveau été observée en microscopie optique afin de s'assurer qu'elle était altérée. Des microfissures (Fig. 6-4-b) et des phénomènes d'irisation (Fig. 6-4-c) ont pu être observés, témoignant d'une altération à la surface du verre.

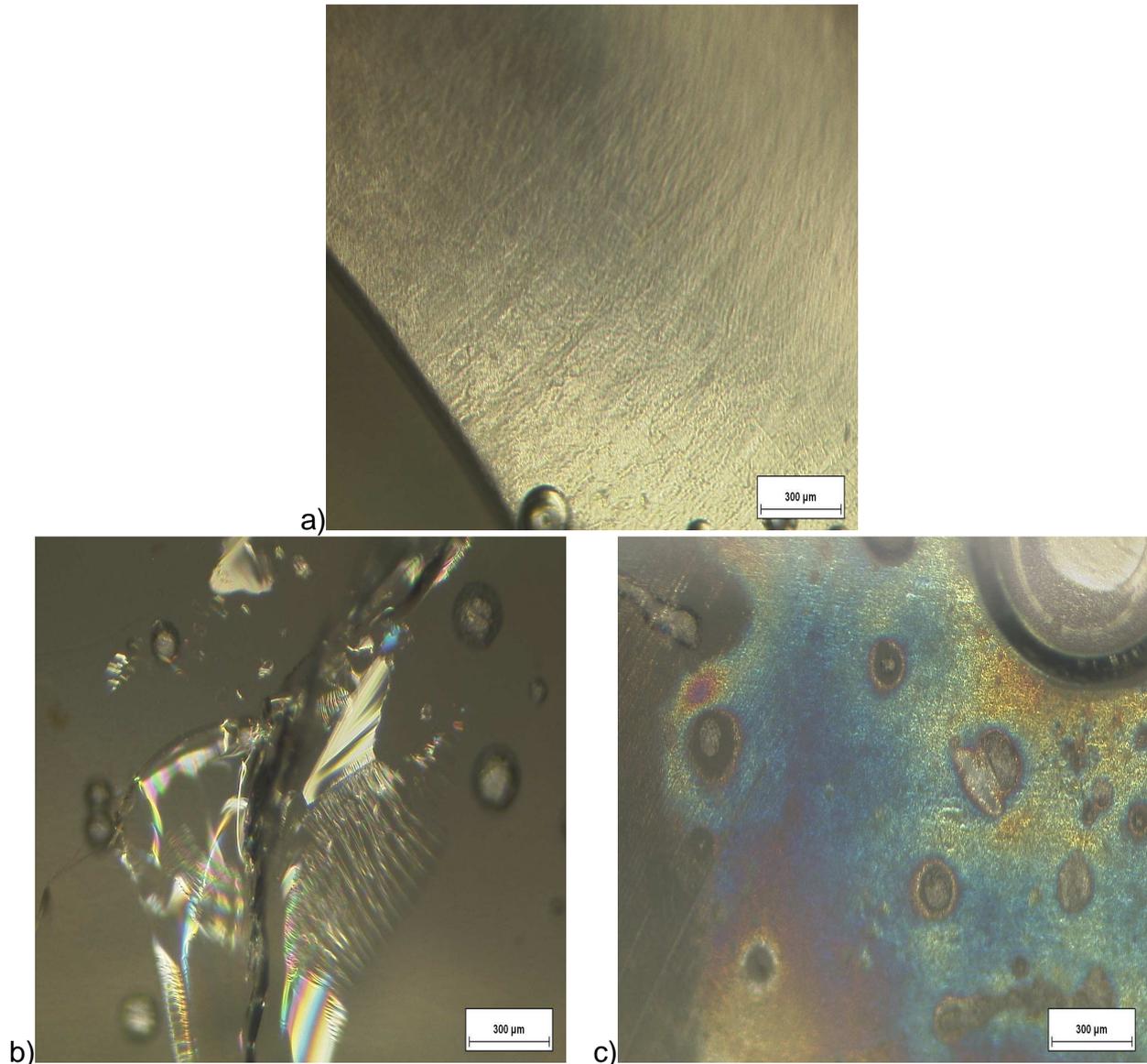


Figure 6-4 : Observation en microscopie optique de la surface des verres modèles a) avant altération en enceinte climatique ; b) Microfissures, c) Irisations observées à la surface des verres modèles après altération en enceinte climatique.

2) Essais de reproduction du phénomène de brunissement

Afin de créer un milieu propice au développement des bactéries, les essais de reproduction du phénomène de brunissement par les bactéries ont été réalisés en

enceinte humide (c'est-à-dire dans une boîte fermée dans laquelle était ajoutée de l'eau). Les verres modèles pré-altérés ont été mis pendant 4 semaines dans une enceinte contenant de la vermiculite et de l'eau stérile, et posés sur des supports afin de ne pas être directement en contact avec la vermiculite. Afin de garder l'humidité constante dans l'enceinte, 10 mL d'eau stérile ont été ajoutés toutes les 48 heures. Les deux bactéries (G17 et *Pseudomonas putida*) ont été appliquées à la surface des verres à l'aide d'une anse.

Les morceaux de verres synthétiques modèles ont été photographiés avant que les bactéries ne soient appliquées sur leurs surfaces (Fig. 6-5). Une partie de ces verres a donc été mis en contact avec la souche G17 et l'autre partie avec *Pseudomonas putida*.

Au bout de 4 semaines, et cela quelle que soit la souche bactérienne utilisée, une légère opacification du verre a été obtenue. Cependant elle n'était due qu'au fait que les bactéries avaient séché sur la surface des échantillons. Pour 2 des échantillons mis en contact avec la souche G17, de petites taches brunes sont apparues sur leurs surfaces. Mais un examen attentif de ces taches à la loupe binoculaire (Leica MZ 16) a permis d'identifier ces taches brunes comme étant de simples moisissures (Fig. 6-6). L'apparition des moisissures est un phénomène très courant lors des expériences en microbiologie.



Figure 6-5 : Photographie d'un échantillon de verre synthétique modèle avant application de bactérie à sa surface. Ce verre est incolore et ne présente aucune tache à sa surface.

Durant cette thèse, il a été impossible d'obtenir un phénomène de brunissement à partir de l'action de bactéries identifiées comme oxydant le manganèse. Deux facteurs peuvent être à l'origine de ce résultat : i) la composition du verre et ii) la durée des expériences. En effet, les verres modèles synthétisés ont certes des compositions simplifiées par rapport aux vitraux du Moyen Âge, mais ce sont des verres qui contiennent encore près de 60 pds% de silicium, ce qui les rend assez durables. Le facteur temps est aussi un paramètre important car le phénomène de brunissement dû au manganèse est une pathologie qui a pu se développer sur plusieurs siècles, sur des verres ayant un état d'altération certainement plus avancé que ce qu'il a été possible de reproduire en enceinte climatique. En effet, plus les verres sont altérés, plus les éléments chimiques indispensables au développement des bactéries sont disponibles et dans le cas où celles-ci auraient une influence sur le brunissement, cette disponibilité est un paramètre clé.

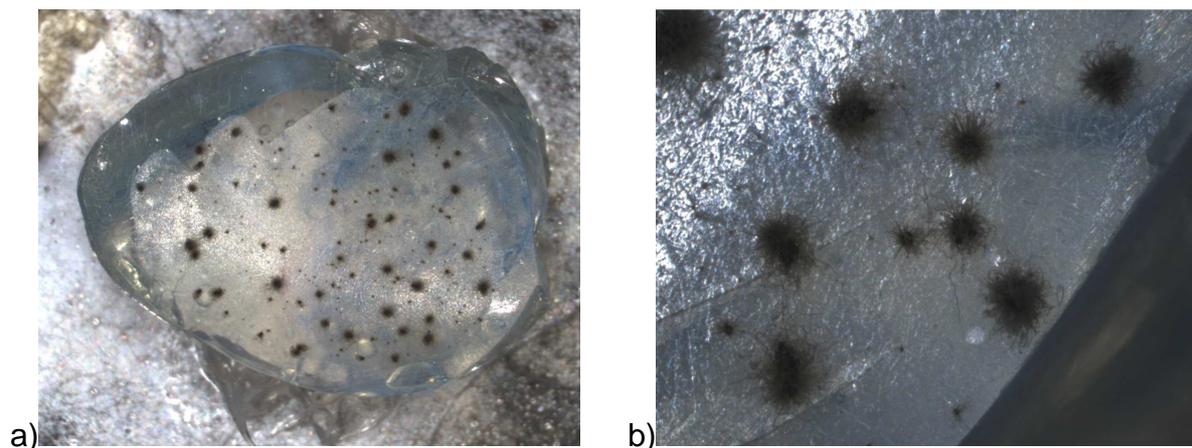


Figure 6-6 : a) Observation sous la loupe binoculaire d'un verre modèle synthétique après 4 semaines de contact avec la souche G17. Des petites taches brunes dues à la présence de moisissures sont visibles. b) Grossissement x90 de la surface du verre.

Il serait intéressant de réitérer ces expériences sur des verres moins durables, avec une composition peut être moins proche de celle des vitraux médiévaux, mais permettant une pré-altération plus importante et donc une croissance plus aisée des bactéries sur leurs surfaces.

Chapitre VII : Discussion, conclusion et perspectives

Le brunissement des vitraux médiévaux est une pathologie qui entraîne une perte de lisibilité de l'œuvre importante et qui est aujourd'hui étudiée dans plusieurs pays européens (Allemagne, Portugal, Belgique...) (Müller *et al.*, 1986 ; Müller 1999 ; Cagno *et al.*, 2011 ; Schalm *et al.*, 2011 ; Vilarigues *et al.*, 2011, Nuyts *et al.*, 2013). L'enjeu des études sur le sujet est de pouvoir mettre en place un protocole de restauration qui permettrait de sauvegarder ce patrimoine médiéval.

La première étape de cette thèse a été de réunir un corpus d'échantillons sur lesquels travailler. En effet, les vitraux en place ne sont pas aisément accessibles et même une simple observation de près nécessite des autorisations spéciales et la mise en place d'échafaudages. D'autre part, il existe peu d'échantillons « libres » atteints de cette pathologie et recensés. Quand des fragments de vitraux de l'époque médiévale sont repérés, il se pose alors le problème de l'identification ou du diagnostic de la pathologie du brunissement.

Sur les 24 échantillons historiques sélectionnés au démarrage de cette étude, seuls 14 se sont avérés réellement touchés par la pathologie, c'est à dire brunis du fait de la présence d'un enrichissement en manganèse. Sur les dix échantillons restants, l'origine de la coloration brune n'a pas été étudiée mais elle pourrait être causée par de la saleté s'accumulant dans les cratères ou par un enrichissement dans la zone altérée d'éléments tels que le plomb ou le zinc (cf. Chapitre IV). La simple observation visuelle des surfaces de verre n'est donc pas suffisante pour poser le diagnostic de brunissement, et ce même pour l'œil exercé d'un conservateur/restaurateur. L'étude systématique des échantillons de cette thèse (échantillons non atteints inclus) avait pour objectifs i) d'accroître la base de données de documentation du LRMH et ii) de déterminer/proposer des critères d'identification les plus fiables possibles de la pathologie de brunissement.

L'observation et la caractérisation des 24 échantillons mis à notre disposition ont permis de montrer que le seul critère fiable de la présence du phénomène de brunissement est l'enrichissement relatif en manganèse dans la zone brune relativement à la concentration en manganèse du verre sain correspondant. En effet, si des caractéristiques communes concernant les faciès des taches brunes ont pu être mises en évidences (opacification du verre, cratère au centre de la tache... cf. Chapitre IV), il ressort surtout une grande diversité de morphologies qui ne permet pas une identification visuelle sûre du brunissement en microscopie optique, technique la plus simple à mettre en œuvre. L'enrichissement en manganèse dans

les phases brunes peut être mis en évidence qualitativement par microscopie électronique à balayage couplée à un analyseur (MEB-EDS). L'analyse quantitative a été réalisée pour cette étude par des mesures en microsonde électronique. Si ces techniques d'analyse sont aisément accessibles actuellement, elles demandent une préparation des échantillons qui interdit donc de les appliquer à des vitraux en place sur des édifices, à moins de travailler sur des micro-prélèvements, faits à la fois sur la surface d'une tache brune et sur une surface de verre sain de la même pièce afin de pouvoir faire une comparaison de la teneur en manganèse. En pratique et dans le cas où le problème de prélèvement de l'échantillon de vitrail serait résolu, il faut aussi prendre en compte que les techniques de MEB-EDS et de microsonde électronique sont réalisées sur des appareillages coûteux et qui ne sont souvent pas disponibles ailleurs que dans des laboratoires scientifiques, ce qui les rend difficiles d'accès aux restaurateurs/conservateurs. Une alternative pourrait consister à développer des techniques d'analyse portables, tel l'appareil de micro-fluorescence X existant au Centre de Recherche et de Conservation des Musées de France (C2RMF), qui permet d'obtenir la composition chimique d'œuvres sans nécessiter de contact avec celles-ci. Cet appareil ne permet pas de détecter les éléments légers en dessous de l'aluminium, donc d'obtenir la composition totale du verre, mais pour comparer les teneurs en manganèse dans les zones brunes et dans le verre sain, elle pourrait s'avérer suffisante. Cependant, avec ce genre de techniques d'analyses portables, la taille du faisceau est actuellement trop importante par rapport à la taille des zones à analyser.

Il faut éventuellement envisager que le nombre d'échantillons étudiés dans cette thèse ne soit pas suffisant pour établir des critères plus simples d'identification de la pathologie de brunissement. Un recensement plus large de verres atteints pourrait permettre de mettre en évidence un critère de composition du verre sain, un critère géographique ou de contexte climatologique particulier, une combinaison de critères (présence de fissure et composition particulière), ou d'autres critères qui ne nous viennent pas à l'esprit faute d'avoir un corpus d'échantillons suffisants. Dans cet objectif, il est important de continuer à recenser les vitraux atteints en faisant un diagnostic avéré de la pathologie afin de permettre la mise en évidence de tendances statistiques. Le travail sur des pièces de verres isolées est utile pour mettre en place une batterie analytique et mieux connaître les produits d'altération mais le manque d'informations sur certaines pièces, dont l'origine et l'âge exact ne

sont pas connus, est également un frein à la mise en place des critères de diagnostic.

La question du diagnostic du brunissement dû au manganèse est donc complexe, mais au-delà de cette problématique une interrogation demeure : quel traitement pour cette pathologie ? Cette question n'a pas été abordée directement dans cette thèse mais elle est cruciale et sous-jacente puisque le but premier de la compréhension du phénomène est de permettre la mise en place de traitements efficaces et durables, respectueux de l'environnement et non nocifs pour l'opérateur qui applique le traitement.

Le travail sur les phases d'altération effectué dans cette thèse a confirmé les résultats de la littérature à savoir que cette pathologie s'exprime par la présence d'une zone brune enrichie en manganèse sous un degré d'oxydation plus élevé que dans le verre sain (Barbey *et al.*, 1997 ; Cagno *et al.*, 2011 ; Schalm *et al.*, 2011). Cependant, les résultats du Chapitre III montrent que si la majorité du manganèse est sous forme Mn(II) dans le verre sain, la présence d'une faible quantité de Mn(III) ne peut être exclue. Ce résultat amène plusieurs questions : est-ce le Mn(II) qui est oxydé puis précipite pour former les zones brunes comme l'évoque couramment les études antérieures (Barbey *et al.*, 1997 ; Watkinson *et al.*, 2005 ; Cagno *et al.*, 2011 ; Schalm *et al.* 2011)? Ou est-ce le Mn(III), à la base dilué dans toute la matrice vitreuse, qui lors de l'altération est extrait du réseau de silice et précipite pour former des zones brunes enrichies en manganèse ?

Malgré l'absence de réponses définitives à ces questions, ce sont majoritairement des traitements « réducteurs » qui sont utilisés par les restaurateurs pour traiter les verres atteints. Pendant ma thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler en collaboration avec Elisabeth Venault de Bourleuf, restauratrice de vitraux et stagiaire de master 2 au LRMH en 2012 sur la problématique du traitement des verres atteints de brunissement. Dans le cadre de son Master Professionnel en Conservation-Restauration des Biens Culturels, Elisabeth Venault de Bourleuf a réalisé une revue des traitements existants ainsi que des essais d'application sur différents vitraux médiévaux originaires de Bretagne et de Grande Bretagne (Venault de Bourleuf, 2012 ; Venault de Bourleuf, 2013). J'ai participé au suivi du travail et à la caractérisation des échantillons avant et après traitement. Les résultats se sont avérés inégaux en fonction des échantillons. En effet un même traitement peut être efficace en éclaircissant les zones brunes sur un échantillon alors que sur un autre il

sera totalement inefficace. C'est également ce qui a été observé sur un vitrail de la cathédrale de Strasbourg (Fig. 7-1). Les deux visages indiqués par une flèche étaient brunis et ont été traités. Après traitement, le visage de droite (flèche orange) a retrouvé un peu de transparence tandis que celui de gauche (flèche jaune) n'a pas vu son état s'améliorer. Dans certains cas de vitraux traités, le phénomène de brunissement a disparu temporairement et a réapparu après un certain temps. L'explication de ces différences de réactivité est à trouver dans l'analyse des phases d'altération et leur occurrence dans la masse du vitrail.



Figure 7-1 : Détail d'un vitrail de la cathédrale Notre Dame de Strasbourg (Alsace). Panneau a1 de la baie 28. Crédit photo @ S. Rossano. Les deux visages étaient brunis avant application du traitement. Après traitement, le visage désigné par la flèche orange a retrouvé une certaine transparence, tandis que celui désigné par la flèche jaune est resté brun.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse sur la caractérisation de la phase brune peuvent apporter un début de réponse pour expliquer les différents comportements observés au cours des traitements. La spectroscopie d'absorption des rayons X a mis en évidence que l'état d'oxydation du manganèse dans les phases brune pouvait varier d'un échantillon à l'autre (cf. Chapitre VI de ce travail). D'autre part, cette variabilité dans l'état d'oxydation du manganèse semble être corrélée à l'avancement de l'altération du verre. Il n'y aurait donc pas une mais plusieurs formes de brunissement dû au manganèse. Ce résultat pourrait expliquer pourquoi un même traitement peut avoir des effets différents sur des échantillons différents. La comparaison entre échantillons historiques et échantillons archéologiques a également été un plus dans cette étude. Les résultats existants dans la littérature avaient conclu à la présence de Mn(IV) sous une forme attribuée à

du MnO₂ dans certains vitraux historiques (Cagno *et al.*, 2011) et dans des vitraux archéologiques (Schalm *et al.*, 2011). Durant cette thèse, il a été montré que dans l'échantillon archéologique R1 qui a été analysé, le manganèse est sous forme Mn(III) et que la phase porteuse n'a pas la signature de pyrolusite (MnO₂). Cependant, compte tenu de la réactivité des phases brunes dans nos échantillons et du fort phénomène de photoréduction qui a été observé, l'hypothèse d'une photoréduction instantanée du Mn(IV) en Mn(III) ne peut être exclue et cela même malgré les précautions prises lors de l'enregistrement des spectres lors de cette thèse.

Ces résultats soulèvent donc un point important qui rejoint la conclusion précédemment exposée sur la mise en place de critères de diagnostic fiable. Il faut absolument augmenter le corpus d'échantillons étudiés, et dans la mesure du possible les analyser dans des conditions expérimentales similaires (utilisation du même monochromateur et du même flux de photons arrivant sur l'échantillon) afin de pouvoir conclure sur la variabilité de cette phase porteuse du manganèse. Les études précédentes concluaient plutôt à l'existence d'une phase unique et identique d'un échantillon à l'autre. Cela pourrait être le cas si l'état d'altération est le même pour chaque verre de leur corpus d'échantillons. La mise en place de critères d'identification apparaît de nouveau cruciale.

La réversibilité du traitement observée dans certains cas pourrait être expliquée par la très forte réactivité des produits d'altération. En effet, le phénomène de photoréduction mis en évidence lors des expériences d'absorption des rayons X était également réversible et cela à des échelles de temps très courtes.

Une identification précise de la nature des phases porteuses de manganèse dans les zones brunes est donc nécessaire pour pouvoir élaborer des traitements adaptés en fonction de la nature des phases à traiter. Mais comme l'ont montré les résultats obtenus dans cette thèse, ces phases sont difficiles à caractériser du fait de i) leur caractère amorphe, faiblement cristallisé ou fortement désordonné, ii) de leur petite taille, et iii) de leur forte réactivité.

Pour aller plus loin dans cette compréhension, une voie possible pourrait être de se pencher sur les mécanismes de formation de ces phases porteuses de manganèse à partir de verres synthétiques de compositions simplifiés ou modèles des verres médiévaux. Cette approche a été esquissée dans ce travail avec l'étude

de l'influence des microorganismes sur l'apparition des phases brunes. Des verres synthétiques ont en effet été fabriqués, vieillis artificiellement et bioaltérés. Les résultats n'ont pas été à la hauteur de nos espérances et ce pour plusieurs raisons. Les compositions ont été choisies pour se rapprocher au plus de celles des verres médiévaux. Ce faisant, les verres synthésisés sont probablement trop durables compte tenu du temps à disposition dans le cadre d'une thèse. Il serait utile de choisir des verres peu durables dans un premier temps pour tester la faisabilité des expériences et ce même si les compositions s'éloignent des cas réels. Un facteur difficilement estimable est en effet le temps qu'il a fallu à ces vitraux multiséculaires pour s'altérer. Dans un souci d'efficacité, l'attention a été focalisée sur l'influence du vivant (Chapitre V), facteur souvent évoqué comme jouant un rôle dans l'apparition de ces zones brunes (Perez y Jorba *et al.*, 1980 ; Oriol *et al.*, 2007). Si les études dans la littérature montrent que dans le milieu naturel l'aspect biotique est important (Gallien *et al.*, 2001 ; Müller *et al.*, 2001 ; Garcia-Vallès *et al.*, 2003 ; Carmona *et al.*, 2006-a) et justifient la pertinence d'étudier l'influence de ce facteur, il aurait probablement fallu se pencher sur des facteurs plus conventionnels dans un premier temps.

Le comportement du manganèse lors de l'altération chimique du verre n'a en effet jamais été étudié. Quelques mesures ont été faites sur des échantillons historiques et archéologiques pour suivre l'évolution de sa concentration (Sterpenich, 1998), quelques études s'attachent à chercher la source du manganèse en se focalisant sur l'origine interne ou externe de cet élément (Doménech-Carbo *et al.*, 2001 ; Watkinson *et al.*, 2005) mais aucune étude d'altération avec réel suivi du manganèse n'a été conduite. Pourtant, comme évoqué plus tôt dans cette discussion, des questions fondamentales au problème du brunissement restent sans réponses : quel est réellement le comportement du manganèse dans la zone d'altération ? Est-il oxydé ou non ? Est-ce qu'il migre et est remobilisé dans la couche altérée ou part-il en solution ? Des essais d'altération de verres synthétiques, de composition simplifiée, en solution doivent être envisagés pour comprendre le comportement du manganèse : mesure de la teneur en manganèse dans la solution altérante et étude en MEB-EDS de la pellicule d'altération formée. Ces études sont en cours au LGE et sont un préalable indispensable. Enfin le dernier facteur à prendre en compte est que dans un souci d'être au plus près des conditions d'exposition des vitraux médiévaux, nous avons voulu travailler en milieu humide et

pas en immersion. Ceci a considérablement compliqué le suivi des expériences et a probablement ralenti leur avancement. Dans un souci d'efficacité, il aurait probablement été préférable de travailler en milieu aqueux.

Ce travail de thèse est le premier consacré entièrement à la compréhension du phénomène de brunissement dû au manganèse. Il existe en effet une autre thèse dont le sujet porte sur cette pathologie mais les échantillons utilisés étaient uniquement des vitraux archéologiques et elle s'intéressait surtout aux méthodes pour traiter et enlever ce brunissement (Weber, 2005). Au cours de ce travail nous avons choisi d'explorer différents aspects du problème : étude de la réaction entre fer et manganèse au moment de la formation du verre, influence du vivant, caractérisation des phases d'altération, traitements possibles.

Ceci nous a conduit à faire des choix qui n'ont pas toujours permis d'aboutir à des résultats concluants mais qui nous ont permis d'affiner les questions et de mieux cerner la méthodologie à suivre dans l'avenir pour avancer dans la compréhension du phénomène.

Bibliographie

A

Achurra L.E., Lacassie J.P., Le Roux J.P., Marquardt C., Belmar M., Ruiz-del-Solar J. et Ishman S.E. (2009) Manganese nodules in the Miocene Bahía Inglesa Formation, north-central Chile: Petrography, geochemistry, genesis and palaeoceanographic significance. *Sedimentary Geology*, 217, p 128-139.

Advocat T., Crovisier J.L., Vernaz E., Ehret G. et Charpentier H. (1991-a) Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media: mechanisms and rate as function of pH. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 212, p 57-64.

Advocat T., Crovisier J.L. et Vernaz E. (1991-b) Corrosion du verre nucléaire R7T7 à 90°C : passage d'une dissolution sélective à congruente par élévation du pH. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 313, p 407-412.

Ardelean I., Ilonca Gh., Simon V., Cozar O., Ioncu V. et Filip S. (1996) Magnetic properties of $x\text{MnO} \cdot (1-x)[\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}]$ glasses. *Solid State Communications*, 98, p 651-653.

Arletti R., Giacobbe C., Quartieri S., Sabatino G., Tigano G., Triscari M. et Vezzalini G. (2010) Archaeometrical investigation of Silician early byzantine glass: chemical and spectroscopic data. *Archaeometry*, 52, p 99-114.

Arletti R., Quartieri S. et Freestone I.C. (2013) A XANES study of chromophores in archaeological glass. *Applied Physics A*, 111, p 99-108.

Ashley-Smith J. (1999) *Risk assessment for object conservation*. London, Butterworth Heinemann, 358p.

B

Barbey P., Sterpenich J. et Libourel G. (1997) Altération des vitraux: produits d'altération, états d'oxydation du manganèse, effets des traitements de surface. *Conservation d'un patrimoine commun : 2^{ème} colloque du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques*, p 61-71.

Bargar J.R., Tebo B.M. et Villinski J.E. (2000) In situ characterization of Mn(II) oxidation by spores of the marine *Bacillus* sp. strain SG-1. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 64(16), p 2775-2778.

Barton J. et Guillemet C. (2005) *Le Verre, Science et Technologie*, collection Science des Matériaux, EDP Science, Paris, 440 p.

Basso E., Messiga B. et Riccardi M.P. (2008) Stones from medieval glassmaking: a suitable waste product for reconstructing an early stage of the meltin process in the MT Lecco glass factory. *Archaeometry*, 50, p 822-834.

- Basso E., Riccardi M.P, Messiga B., Mendera M., Gimeno D., Garcia-Valles M., Fernandez-Turiel J.L., Bazzocchi F., Aulinas M. et Tarozzi (2009) Composition of the base glass used to realize the stained glass windows by Duccio di Buoninsegna (Siena Cathedral, 1288-1289 AD): A geochemical approach. *Materials Characterization*, 60(12), p 15545-15554.
- Bettembourg J.-M. (1976) Composition et altération des verres de vitraux anciens. *Verres et Réfractaires*, 30, 1, p 36-42.
- Bettembourg J.-M (1991) Composition et durabilité des grisailles. *Science et Technologie de la Conservation et de la Restauration des Œuvres d'Art du Patrimoine*, n°2, p 47-55.
- Bettembourg J.-M. et Perez y Jorba M. (1991) Opacification des verres médiévaux. Rôle du manganèse. *Technique et science. Les arts du verre : acte du colloque de Namur, 20-21 octobre 1989. Bibliothèque de la faculté de philosophie et lettres, Namur : Presses Universitaires*, p 119-125.
- Bianchin S., Brianese N., Casellato U., Fenzi F., Guerriero P., Vigato P.A., Nodari L., Russo U., Galgani M. et Mendera M. (2005) Medieval and renaissance glass technology in Valdesa (Florence). Part 2: vitreous finds ans sands. *Journal of Cultural Heritage*, 6, p 39-54.
- Biron I. (2001) Évolution des compositions chimiques et dégradation des verres. *Il colore nel medioevo : arte, simbolo, tecnica : la vetrata in occidente dal IV all'XI secolo : atti delle giornate di studi, Lucca, 23-24-25 septembre 1999 / a curi di Francesca Dell'Acqua e Romano Silva*, p 247-256.
- Bogomolova L.D., Grechko E.G., Krasil'Nikova N.A. et Sakharov V.V. (1985) EPR of Mn²⁺ ions in heavy metal fluoride glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 69, p 299-307.
- Bouchard-Abouchacra M. (2001) *Evaluation des capacités de la microscopie Raman dans la caractérisation minéralogique et physico-chimique des matériaux archéologiques : Métaux, vitraux et pigments*. Thèse de doctorat, Muséum National d'Histoire Naturelle, Spectroscopie/Archaeometrie/Minéralogie, 357p.
- Brandi C. (2001) *Théorie de la restauration*. Paris, Monum, Editions du patrimoine, 208p.
- Brown G.E. Jr, Farges F. et Calas G. (1995) X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. *Reviews in Mineralogy*, 32, p 317-410.
- Bu W.R., Shi X.F., Peng J.T. et Qi L. (2003) Geochemical characteristics of seamount ferromanganese nodules from mid-Pacific Ocean. *Chinese Science Bulletin*, 48, p 98-105.
- Bunker B.C., Arnold G.W. et Beauchamp E.K. (1983) Mechanisms for alkali leaching in mixed-Na-K silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58, p 295-322.
- Bunker B.C. (1994) Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179, p 300-308.
- Burns R.G. (1993) *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press, 551p.

C

- Cagno S., Nuyts G., Bugani S., De Vis K., Schalm O., Caen J., Helfen L., Cotte M., Reischig P. et Janssens K. (2011) Evaluation of manganese-bodies removal in historical stained glass windows via *SR- μ -XANES/XRF* and *SR- μ -CT*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, p 99-106.
- Caple C. (2000) *Conservation skills Judgement, Method and Decision Making*. London, Routledge, 232p.
- Carabatos-Nedelec C. (2001) Raman scattering of glass in *Handbook of Raman spectroscopy*, ed. Lewis & Edwards, Marcel Dekker inc.,New York, p 423-468.
- Carmona N., Laiz L., Gonzalez J.M., Garcia-Heras M., Villegas M.A. et Saiz-Jimenez C. (2006-a) Biodeterioration of historic stained glasses from Cartuja de Miraflores (Spain). *International Biodeterioration & Biodegradation*, 58, p 155-161.
- Carmona N., Villegas M.A., et Fernandez Navarro J.M. (2006-b) Study of glasses with grisailles from historic stained glass windows of the cathedral of Leon (Spain). *Applied Surface Science*, 252, p 5936-5945.
- Casellato U., fenzi F., Guerriero P ;, Sitran S., Vigato P;A., Russo U., Galgani M., Mendera M. et Manasse A. (2003) Medieval and renaissance glass technology in Vadesa (Florence). Part 1 : raw materials, sands and non-vitreous finds. *Journal of Culturage Heritage*, 4, p 337-353.
- Chabas A., Gentaz L., Lombardo T., Sinigre R., Falcone R., Verità M. et Cachier H. (2010) Wet and dry atmospheric deposition on TiO₂ coated glass. *Environmental Pollution*, 158, p 3507-3512.
- Chalmin E. (2003) *Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur*. Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, Géomatériaux, 382p.
- Chalmin E., Farges F. et Brown G.E (2009) A pre-edge analysis of Mn *K*-edge XANES spectra to help determine the speciation of manganese in minerals and glasses. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 157, p 111-126.
- Clark D. E., Pantano C. G. Jr et Hench L. L. (1979-a) General review of Corrosion and weathering of glass. Corrosion of glass, *Book for Industry and the Glass Industry, New York*, p 1-6.
- Clark D. E., Pantano C. G. Jr et Hench L. L. (1979-b) Corrosion of glass by aqueous solutions. Corrosion of glass, *Book for Industry and the Glass Industry, New York*, p 22-39.
- Clark D. E., Pantano C. G. Jr et Hench L. L. (1979-c) Weathering. Corrosion of glass, *Book of Industry and the Glass Industry, New York*, p 40-54.

Cooper, G. I., Cox, G. A., et Perutz, R. N (1993) Infra-red micro spectroscopy as a complementary technique to electron-probe microanalysis for the investigation of natural corrosion on potash glasses. *Journal of Microscopy*, 170, p 111–18.

Cox G. A., Heavens O. S., Newton R. G. et Pollard A. M. (1979) A study of the weathering behavior of medieval glass from York Minster. *Journal of Glass Studies*, 21, p 54-75.

Cox G. A. et Ford B. A. (1993) The long-term corrosion of glass by groundwater. *Journal of Materials Science*, 28, p 5637-5647.

D

Dachs H. (1956) Die Kristallstruktur des Bixbyits $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 107, p 370-395.

De Bardi M., Wiesinger R. et Schreiner M. (2013) Leaching studies of potash–lime–silica glass with medieval composition by IRRAS. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 360, p 57-63.

De Ferri L., Arletti R., Ponterini G. et Quartieri S. (2011) XANES, UV-VIS and luminescence spectroscopic study of chromophores in ancient HIMT glass. *Europeen Journal of Mineralogy*, 23, p 969-980.

De Villiers J.P.R (1975) The Crystal Structure of Braunite with Reference to Its Solid-solution Behavior. *American Mineralogist*, 60, p 1098-1104.

Dent Glasser L.S. et Ingram L. (1968) Refinement of the Crystal Structure of Groutite, α - MnOOH . *Acta Crystallographica*, B24, p 1233-1236.

Doménech-Carbo A., Doménech-Carbo, M.T. et Osete-Cortina L. (2001) Identification of manganese (IV) centers in archaeological glass using microsample coatings attached to polymer film electrodes. *Electroanalysis*, 13(11), p 927-935.

Doménech-Carbo M.T., Doménech-Carbo, A., Osete-Cortina L. et Sauri-Peris M.C. (2006) A study on corrosion processes of archaeological glass from the Valencian region (Spain) and its consolidation treatment. *Microchimica Acta*, 154, p123-142.

Donald S.B., Swink A.M et Schreiber H.D. (2006) High-iron ferric glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p 539-543.

Douglas R. W. et El-Shamy T. M. M. (1967) Reactions of glasses with aqueous solutions. *Journal of American Ceramic Society*, 50, p 1-8.

Drewello R. et Weissmann R. (1997) Microbially influenced corrosion of glass. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 47, p 337-346.

E

Effenberger H., Mereiter K, et Zemann J. (1981) Crystal structure refinements of magnesite, rhodochrosite, siderite, smithsonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Zeitschrift fur kristallographie*, 156, p 233–243.

Eramo G. (2005) The melting furnace of the Derrière Sairoche glassworks (Court, Swiss, Jura): heat-induced mineralogical transformations and their technological significance. *Archaeometry*, 47, p 571- 592.

Eventoff W., Martin R. et Peacor D.R (1972) The crystal structure of heterosite. *American Mineralogist*, 57, 45-51.

F

Farges F. (2005) *Ab initio* and experimental pre-edge investigations of the Mn K-edge XANES in oxide-type materials. *Physical review B*, 71 155109.

Farges F., Chalmin E., Vignaud C., Pallot-Frossard I., Susini J., Bargar J., Brown Jr G.E. et Menu M. (2005) Archaeological applications of XAFS: prehistorical paintings and medieval glasses. *Physica Scripta*, 115, p 885-887.

Farges F., Etcheverry M.P., Scheidegger A. et Grolimund D. (2006) Speciation and weathering of copper in ‘‘copper red ruby’’ medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century). *Applied Geochemistry*, 21, p 1715-1731.

Favez O., Cachier H., Chabas A., Ausset P. et Lefèvre R. (2006) Crossed optical and chemical evaluations of modern glass soiling in various European environments. *Atmospheric Environment*, 40, p 7192–7204.

Feng X.H., Zhu M., Ginder-Vogel M., Ni C., Parikh S.J. et Sparks D.L. (2010) Formation of nano-crystalline todorokite from biogenic Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, p 3232-3245.

Flank A.-M., Cauchon G., Lagarde P., Bac S., Janousch M., Wetter R., Dubuisson J.-M., Idir M., Langlois F., Moreno T. et Ventelon D. (2006) LUCIA, a microfocus soft XAS beamline. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 246, p 269-274.

Foy D. (1989) *Le verre médiéval et son artisanat en France méditerranéenne*. CNRS EDITIONS. 467p.

Freestone I.C., Ponting M. et Hughes M.J. (2002) The origins of Byzantine glass from Maroni Petrera, Cyprus. *Archaeometry*, 44, p 257-272.

G

Gallien J.-P., Gouget B., Carrot F., Oriol G. et Brunet A. (2001) Alteration of glasses by micro-organisms. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 181, p 610-615.

Galoisy L., Calas G. et Arrio M.A. (2001) High-resolution XANES spectra of iron in minerals and glasses: structural information from the pre-edge region. *Chemical Geology*, 174, p 307-319.

Garcia-Vallès M., Gimeno-Torrente D., Martinez-Manent S. et Fernandez-Turiel J.L. (2003) Medieval stained glass in a Mediterranean climate: Typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products. *American Mineralogist*, 88, p 1996-2006.

Garvie L.A.J. et Craven A.J. (1994) Electron-beam-induced reduction of Mn⁴⁺ in manganese oxides as revealed by parallel EELS. *Ultramicroscopy*, 54, p 83-92.

Garvie L.A.J., Buseck P.R. et Craven A.J. (1995) Electron-loss near-edge structure (ELNES) as a probe of valence and coordination number. *Canadian Mineralogist*, 33, p 1157-1166.

Gentaz L. (2011) *Simulation et modélisation de l'altération des verres de composition médiévale dans l'atmosphère urbaine*. Thèse de doctorat, Université Paris Est – Créteil, Sciences de l'univers et de l'environnement, 264p.

Gentaz L., Lombardo T., Chabas A., Loisel C. et Verney-Carron A. (2012) Impact of neocrystallisations on the SiO₂-K₂O-CaO glass degradation due to atmospheric dry depositions. *Atmospheric Environment*, 55, p 459-466.

Gerber G.B., Léonard A. et Hantson Ph. (2002) Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, p 25-34.

Glatzel P., Bergmann U., Yano J., Visser H., Robblee J.H., Gu W., de Groot F.M., Christou G., Pecoraro V.L., Cramer S.P. et Yachandra V.K. (2004) The electronic structure of Mn in oxides, coordination complexes, and the oxygen-evolving complex of photosystem II studied by resonant inelastic scattering. *Journal of American Chemical Society*, 126(32), p 9946-9959.

Goldstein J., Newbury D., Echlin P., Joy D., Fiori C. et Lifshin E. (1981) *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York and London: Plenum Press. 689p.

Guest C.A., Schulze D.G., Thompson I.A. et Huber D.M. (2002) Correlating manganese X-ray absorption near-edge structure spectra with extractable soil manganese. *Soil Science Society of America Journal*, 66, p 1172-1181.

Guillemard D. et Laroque C. (1999) *Manuel de conservation préventive. Gestion et contrôle des collections*. Dijon, OCIM, DRAC Bourgogne, 75p.

Bibliographie

Grangeon S. (2008) *Cristallochimie des phyllo-manganates nanocristallins désordonnés. Implications pour l'absorption d'éléments métalliques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Géochimie-Géophysique-Géomécanique, 207p.

Gratuze B. et Janssens K. (2004) Provenance analysis of glass artefacts. *Chapter 15 in Non-destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials*, K. Janssens, R. Van Grieken, (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p 663-712.

H

Hench L.L. et Clark D.E. (1978) Physical chemistry of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 28, 1, p 83-105.

Hu W.X., Jin Z.J. , Yao S.P., Lu X.C., Chen Z.L., Zhang X.J. et Zhou H.Y. (2002) Discovery of low-mature hydrocarbon in manganese nodules and ooze from the Central Pacific deep sea floor. *Chinese Science Bulletin*, 47, p 939-944.

I

Itai T., Takahashi Y., Uruga T., Tanida H. et Iida A. (2008) Selective detection of Fe et Mn species at mineral surfaces in weathered granite by conversion electron yield X-ray absorption fine structure. *Applied Geochemistry*, 23, p 2667-2675.

Isard J. O., Allnatt A. R. et Melling P. J. (1982) An improved model of glass dissolution. *Physics and Chemistry of Glasses*, 23, p 185-189.

J

Jackson C.M. (2005) Making colourless glass in the Roman period. *Archaeometry*, 47, p 763-780.

Jakubovics N.S. et Jenkinson H.F. (2001) Out the iron age: new insights into the critical role of manganese homeostasis in bacteria. *Microbiology*, 147, p 1709-1718.

K

Kido L., Müller M. et Rüssel C. (2005-a) High temperature spectroscopy of manganese et chromium doped glasses with the basic composition $16\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-74\text{SiO}_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, p 523-529.

Kido L., Müller M. et Rüssel C. (2005-b) Evidence of redox relaxation during thermal treatment of soda lime silica glasses doped with chromium and manganese. *Chemistry of Materials*, 17, p 3929-3934.

Kohler T., Armbruster T. et Libowitzky E. (1997) Hydrogen Bonding and Jahn–Teller Distortion in Groutite, $\alpha\text{-MnOOH}$, and Manganite, $\gamma\text{-MnOOH}$, and Their Relations to the Manganese Dioxides Ramsdellite and Pyrolusite. *Journal of Solid State Chemistry*, 133, p 486-500.

Kowada Y., Adachi H., Tatsumisago M. et Minami T. (1995) Electronic states of transition metal ions in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 192-193, p 316-320.

Krumbein W. E., Gorbushina A. A., et Palinska K. (1997) Microbiogenic surface changes of ancient glass, model glass and glass sensors. *2ème Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la Conservation des Monuments Historiques. Conservation commune d'un patrimoine commun*, p 39-45.

Kukkadapu R.K, Li H., Smith G.L., Crum J.D., Jeoung J.-S., Poisl W.H. et Weinberg M.C. (2003) Mössbauer and optical spectroscopic study of temperature and redox effects on iron local environments in a Fe-doped (0.5 mol% Fe₂O₃) 18Na₂O–72SiO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317, p 301-318.

Kunicki-Goldfinger J.J., Freestone I.C., McDonald I., Hobot J.A., Gilderdale-Scott H. et Ayers T. (2014) Technology, production and chronology of red window glass in the medieval period – rediscovery of a lost technology. *Journal of Archaeological Science*, 41, p 89-105.

L

Lafond J. (1978) *Le vitrail : origine, technique, destinées*. Fayard. 245p.

Lautier C. (2000) Les débuts du jaune d'argent dans l'art du vitrail ou le jaune d'argent à la manière d'Antoine de Pise. *Bulletin Monumental*, 158-2, p 89-107..

Libourel G., Barbey P., et Chaussidon M. (1994) L'altération des vitraux. *La recherche*, vol. 25, n°262, p168-188.

Loginov Y.Y. et Brown P.D. (1992) 100 keV electron-beam induced decomposition of II-IV compounds. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, 132, p 323-337.

Lombardo T., Ionescu A., Lefevre R.-A., Chabas A., Ausset P. (2005) Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment: measurements and modelling. *Atmospheric Environment*, 39, p 989-997.

Lombardo T., Gentaz L., Verney-Carron A., Chabas A, Loisel C, Neff D. et Leroy E. (2013) Characterisation of complex alteration layers in medieval glasses. *Corrosion Science*, 72, p 10-19.

Long B.T., Peters L.J., Schreiber H.D. (1998) Solarization of soda-lime-silicate glass containing manganese. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 239, p 126-130.

Lopez E., Römich H., Cornelis C., Jacobs P. et Tennent N.H. (2002) Special corrosion phenomena on glass objects. *Hyalos, Vitrum, Glass – 1st Int. Conf. On History, Technology and Conservation of Glass and Vitreous Materials in the Hellenic World*, Athens, p 251-255.

M

- McKeown D.A. et Post J.E. (2001) Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy. *American Mineralogist*, 86, p 701-713.
- McKeown D.A., Kot K.K., Gan H. et Pegg I.L. (2003) X-ray absorption studies of manganese valence and local environment in borosilicate waste glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 328, p 71–89.
- Melcher M. et Schreiner M. (2005) Evaluation procedure for leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses with medieval composition by scanning electron microscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, p 1210-1225.
- Melcher M. et Schreiner M. (2006) Leaching studies on naturally weathered potash-lime-silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p 368-379.
- Mirti P., Davit P., Gulmini M. et Saguì L. (2001) Glass Fragments from the Crypta Balbi in Rome: the Composition of Eighth-century Fragments. *Archaeometry*, 43, p491-502.
- Mirti P., Davit P. et Gulmini M. (2002) Colourants and opacifiers in seventh and eighth century glass investigated by spectroscopic techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, p 221-229.
- Miyata N., Tani Y., Sakata M. et Iwahori K. (2007) Microbial manganese oxide formation and interaction with toxic metal ions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 104, p 1-8.
- Montenero A., Friggeri M., Giori D.C., Belkhiria N. et Pye L.D. (1986) Iron-soda-silica glasses: preparation, properties and structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84, p 45-60.
- Müller, W., Pouillon, H., Bochynek, G., et Mehner, H. (1986) Extreme Dunklungen von Glasmalerein. *Glastechnische Berichte*, 59(4), p 96–102.
- Müller W., Torge M. et Adam K. (1995) Primary stabilization factor of the corrosion of historical glasses: the gel layer. *Glass Science and Technology*, 68, 9, p 285-292.
- Müller W. (1999) Altérations des vitraux du Moyen Âge. *Monument historiques et environnement : recherches franco-allemandes sur la conservation de la pierre et du vitrail 1988-1996 : programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques*, p 312-329.
- Müller E., Drewello U., Drewello R., Weissmann R. et Wuertz S. (2001) In situ analysis of biofilms on historic window glass using confocal laser scanning microscopy. *Journal of Cultural Heritage*, 2, p 31-42.
- Munier I. (2000) *Impact de la pollution atmosphérique sur l'altération de verres-modèles de faible durabilité*. Thèse de doctorat, Université Paris XII, 319p.

N

- Nealson K.H. (2006) The manganese-oxidizing bacteria. *Prokaryotes*, 5, p 222-231.
- Newton R. (1975) The weathering of medieval window glass. *Journal of Glass Studies*, 17, p 161-168.
- Newton R. et Davison S. (1989) *Conservation of glass*. Ed. Butterworth Heinemann, 318p.
- Nuyts G., Cagno S., Hellemans K., Veronesi G., Cotte M., Janssens K. (2013) Study of the early stages of Mn intrusion in corroded glass by means of combined SR FTIR/ μ XRF imaging and XANES spectroscopy. *Procedia Chemistry*, 8, p 239-247.

O

- Orial G., Warscheid T., Bousta F. et Loisel C. (2007). Incidence bactérienne dans les phénomènes de brunissement des vitraux anciens. *L'actualité chimique*, n°312-313, p 34-39.

P

- Pallot-Frossard I. (1997) Etudes sur les vitraux des cathédrales de Tours et de Meissen. *Conservation d'un patrimoine commun : 2^{ème} colloque du Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques*, p 21-22.
- Paul A. (1977) Chemical durability of glasses; a thermodynamic approach. *Journal of Materials Science*, 12, p 2246-2268.
- Perez y Jorba M., Dallas J.P., Bauer C., Bahezre C. et Martin J.C. (1980) Deterioration of stained glass by atmospheric corrosion and micro-organisms. *Journal of Materials Science*, 15, p 1640-1647.
- Perez y Jorba M., Dallas J.P., Collongues R., Bahezre C., et Martin, J.C. (1984) La corrosion atmosphériques d'un verre du Moyen Âge. Rôle du phosphore dans le mécanisme d'altération. *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 5, p 121-130.
- Perez y Jorba M. (1991) Composition et altération des grisailles anciennes. *Science et Technologie de la Conservation et de la Restauration des Œuvres d'Art du Patrimoine*, n°2, p 43-45.
- Perez y Jorba M., Mazerolles L., Michel D., Rommeluere M. Et Bahezre J.C. (1993) Etude du processus d'altération des vitraux de la cathédrale de Tours. Analyse des verres. Rôle des éléments mineurs. Etude des grisailles. *1^{er} Colloque du Programme franco-allemand pour la Conservation des Monuments Historiques*, p 213-220.
- Petit J.-C., Della Mea G., Dran J.-C., Magonthier M.-C., Mando P. A. et Paccagnella A. (1990) Hydrated-layer formation during dissolution of complex silicate glasses and minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, p 805-815.

Bibliographie

Pinto, A. (1991) Le problème du manganèse oxydé dans les verres anciens: recherche et expérimentation. *Vitrea*, 7, p27–33.

Pline l'Ancien; Histoire Naturelle, Tome Second, Livre XXXV et XXXVI, ch. LXVII, Traduction française : É. LITTRÉ [En ligne].
<http://remacle.org/bloodwolf/erudits/plineancien/livre35.htm>

Post J.E., Von Dreele R.B. et Buseck P.R. (1982) Symmetry and cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane, and priderite. *Acta Crystallographica*, B38, p 1056-1065.

Post J.E. et Appleman D.E. (1988) Chalcophanite, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$: New crystal-structure determinations. *American Mineralogist*, 73, p 1401-1404.

Post J.E. et Veblen D.R. (1990) Crystal structure determinations of three synthetic birnessites using TEM and the Rietveld method. *American Mineralogist*, 75, p 477-489.

Post J.E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96, p 3447-3454.

Q

Quartieri S., Triscari M., Sabatino G., Boscherini F. et Sani A. (2002) Fe and Mn K-edge XANES study of ancient Roman glasses. *European Journal of Mineralogy*, 14, p 749–756.

R

Ravel B. et Newville M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, p 537-541.

Reiche I. Et Chalmin E. (2008) Synchrotron radiation and cultural heritage : combined XANES/XRF study at Mn K-edge of blue, grey or black coloured palaeontological and archaeological bone material. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, p 799-806.

Riegl A. (1984) *Le culte moderne des monuments, son essence et sa genèse*. Paris, Editions du Seuil, 119p.

Robinet L. (2006) *The role of organic pollutants in the alteration of historic soda silicate glasses*. Thèse de doctorat, The University of Edinburgh/Université Paris VI-Pierre et Marie Curie, Materials Chemistry, Physical Chemistry and Analytical Chemistry, 225 p.

Römich H., Leissner J. et Böhm T. (1998) Monitoring of environmental effects with glass sensors. *Proceedings of the UN/ECE Workshop on Quantification of Effects of Air Pollutants on 24-27 mai 1998*, p 165-171.

S

Sabbatini L., Tarantino M.G., Zambonin P.G. et De Benedetto G.E. (2000) Analytical characterization of paintings on pre-Roman pottery by means of spectroscopic techniques. Part II: Red, brown and black colored shards. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 366, p 116-124.

Saratovsky I., Gurr S.J. et Hayward M.A. (2009) The structure of manganese oxide formed by the fungus *Acremonium* sp. Strain KR21-2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, p 3291-3300.

Satomi K. (1961) Oxygen positional parameters of tetragonal Mn_3O_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*, 16, p 258-266.

Schalm O., Janssens K. et Caen J., (2003) Characterization of the main causes of deterioration of the grisaille paint layers in 19th century stained-glass windows by J.-B. Capronnier. *Spectrochimica Acta Part B* 58 p 589–607.

Schalm O., Caluwé D., Wouters H., Janssens K., Verhaeghe F., et Pieters M. (2004) Chemical composition and deterioration of glass excavated in the 15th-16th century fishermen town of Raversijde (Belgium). *Spectrochimica Acta Part B*, 59, p 1647-1656.

Schalm O., Janssens K., Wouters H. et Caluwé D. (2007) Composition of 12-18th century window glass in Belgium : Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings. *Spectrochimica Acta Part B*, 62, p 663-668.

Schalm O., Proost K., De Vis K., Cagno S., Janssens K., Mees F., Jacobs P. et Caen J. (2011). Manganese staining of archaeological glass: the characterization of Mn-rich inclusions in leached layers and a hypothesis of its formation. *Archaeometry*, 53, p 103-122.

Scholze H. (1982) Chemical durability of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52, p 91-103.

Silvestri A., Molin G. et Salviulo G. (2005-a) Roman and medieval glass from the Italian area : bulk characterization and relationships with production technologies. *Archaeometry*, 47, p 797-816.

Silvestri A., Molin G. et Salviulo G. (2005-b) Archaeological glass alteration products in marine land-based environments: morphological, chemical et microtextural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, p 1338-1349.

Smets B.M.J. et Lommen T.P.A. (1983) The role of molecular water in the leaching of the glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 24, p 35-36.

Smets B. M. J. et Tholen M. G. W. (1985) The pH dependence of the aqueous corrosion of glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 26, p 60-63.

Smyth J.R. et Bish D.L. (1988) *Crystal structure and cation sites of the rock-forming minerals*. Boston, Allen & Unwin, 305p.

Bibliographie

Sterpenich J. (1998) *Altération des vitraux médiévaux : contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement*. Thèse de Doctorat, Université Henry Poincaré Nancy 1, Géosciences, 463 p.

Sterpenich J. et Libourel G. (2001) Using stained glass windows to understand the durability of toxic waste matrices. *Chemical Geology* 174, p 181–193.

Sterpenich J. et Libourel G. (2006) Water diffusion in silicate glasses under natural weathering conditions: evidence from buried medieval stained glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, p 5446–5451.

Sterpenich J. (2008) Crystal-chemistry of alteration products of vitrified wastes: Implications on the retention of polluting elements. *Waste Management*, 28, p 120-131.

T

Taran M.N. et Langer K. (2001) Electronic absorption spectre of Fe²⁺ ions in oxygen-based rock-forming minerals at temperatures between 297 and 600 K. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, p 199-210.

Tebo B.M., Bargar J.R., Clement B.G., Dick G.J., Murray K.J., Parker D., Verity R. et Webb S.M. (2004) BIOGENIC MANGANESE OXIDES : Properties and Mechanisms of Formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, p 287-328.

Tebo B.M., Johnson H.A., McCarthy J.K. et Templeton A.S. (2005) Geomicrobiology of manganese(II) oxidation. *Trends in Microbiology*, 13, p 421-428.

Teo B.K. (1986) *EXAFS: Basics Principles and Data Analysis*. Berlin, Heilderberg, New York, Tokyo: Springer Verlag, 349 p.

Terczynska-Madej A., Cholewa-Kowalska K. et Laczka M. (2010) The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions. *Optical materials*, 32, p 1456-1462.

Théophile (1977) *Presbyteri et monachi, libri 3 seu diversarum artium shedula* (Theophile prêtre et moine : essais sur divers arts), Nogent-le-Roi : J. Laget ; P. Daviaud ; Librairie des Arts et Métiers.

Thulasiramudu A. et Buddhudu S. (2006) Optical characterization of Mn²⁺, Ni²⁺ and Co²⁺ ions doped zinc lead borate glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 102, p 212-227.

Touray J.-C. (1980) *La dissolution des minéraux, aspects cinétiques*. Edition Masson, 109p.

V

Van der Linden V., Cosyns P., Schalm O., Cagno S., Nys K., Janssens K., Nowak A., Wagner B. et Bulska E. (2009) Deeply coloured and black glass in the northern provinces of the Roman Empire: differences and similarities in chemical composition before and after AD 150. *Archaeometry*, 51, p 822-844.

Van Die A., Leenaers A.C.H.I., Blasse G. et Van der Weg W.F. (1988) Germanate glasses as hosts for luminescence of Mn^{2+} and Cr^{3+} . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 99, p 32-44.

Venault de Bourleuf E. (2012) *Caractérisation du phénomène de brunissement sur les vitraux et optimisation des méthodes de traitement*, Mémoire de master Professionnel Conservation-Restauration des Biens Culturels, spécialité vitrail, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, juin 2012.

Venault de Bourleuf E. (2013) Caractérisation du phenomena de brunissement du vitrail et evaluation de traitement de reduction. *CeROArt [en ligne]*, mis en ligne le 11 mai 2013, <http://ceroart.revues.org/3237>.

Verità M. (2002) Modern and ancient glass: nature, composition and deterioration mechanisms. In *Materials of cultural heritage in their environment*, Edipuglia 8, p 119-132.

Verney-Carron A. (2008) *Etude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires*. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Géosciences, 298p.

Vignaud C., Salomon H., Chamin E., Geneste J.-M. et Menu M. (2006) Le groupe des « bisons adossés » de Lascaux. Etude de la technique de l'artsite par l'analyse des pigments. *L'anthropologie*, 110, p 482-499.

Vilarigues M. et Da Silva R.C. (2004) Ion beam and infrared analysis of medieval stained glass. *Applied Physics A*, 79, p 373-378.

Vilarigues M., Redol P., Machado A., Rodrigues P.A., Alves L.C. et de Silva R.C. (2011) Corrosion of 15th and early 16th century stained glass from the monastery of Batalha studied with external ion beam. *Materials Characterization*, 62, p 211-217.

Villalobos M., Bargar J. et Sposito G. (2005) Trace Metal Retention on Biogenic Manganese Oxide Nanoparticles. *Elements*, 1, p 223-226.

Villalobos M., Lanson B., Manceau A., Toner B. et Sposito G. (2006) Structural model for the biogenic Mn oxide produced by *Pseudomonas putida*. *American Mineralogist*, 91, p 489-502.

W

Watkinson D.E., Weber L. et Anheuser K. (2005) Staining of archaeological glass from manganese-rich environments. *Archaeometry*, 47, p 69-82.

Bibliographie

Ward P. (1986) *The nature of conservation, a race against time*. Marina del Rey, The Getty conservation Institute, 68p.

Waychunas G.A. (1991) Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides, in *Oxide Minerals. Review in Mineralogy*, 25, p 11-68.

Weber L.G. (2005) *Examination and Removal of Staining from Archaeological Glass*. Thèse de Doctorat, Staatliche Akademie der Bildenden Künste Stuttgart, 236p.

Wedepohl K.H. (1995) The composition of the continental crust. *Geochemica and Cosmochimica Acta*, 59, p 1217-1232.

White W.B., Matsumure M., Linnehan D.G., Furukawa T. et Chandrasekhar B.K. (1986) Absorption and luminescence of Fe³⁺ in single-crystal orthoclase. *American Mineralogist*, 71, p 1415-1419.

Wilke M., Farges F., Petit P.E., Brown G.E. et Martin F. (2001) Oxidation state and coordination of Fe in minerals : an Fe K XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 65, p 713-730.

Wilke M., Partzsch G.M., Bernhardt R. et Lattard D. (2005) Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chemical Geology*, 220, p 143-161.

Wirth R. (2004) Focused ion beam (FIB): a novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *Journal of Mineralogy*, 16, p 863-877.

Wirth R. (2009) Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*, 261, p 217-229.

Wolf S., Kessler C.M., Stern W.B. et Gerber Y. (2005) The composition and manufacture of early medieval coloured window glass from Sion (Valais, Switzerland) — A Roman glass-making tradition or innovative craftsmanship? *Archaeometry*, 47, p 361-380.

Y

Yamashita M., Yao Z., Matsumoto Y., Utagawa Y., Kadono K; et Yazawa T. (2004) X-ray irradiation-induced coloration of manganese in soda-lime silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 333, p 37-43.

Yano J. et Yachandra V. K. (2009) X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis Research*, 102, p 241-254.

Youssefi A. et Paul A. (1978) Influence of complexing agents and nature of buffer solution on the durability of glass. Part 2. Effect of EDTA, ethyl alcohol, and sugar in the leach solution *Glass Technology*, 19, p 166-170.

Z

Zarzycki J. (1982) *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 391 p.

Index des figures

- Figure 0-1 : LES NOES-PRES-TROYES (Aube, 10). Détail du visage de la Vierge sur le panneau de l'Annonciation (vitrail du XVe s.) avant restauration. Opacification du verre communément appelé « brunissement ». La lecture du vitrail est rendue difficile de par l'abondance de taches brunes. - 12 -
- Figure 1-1 : Détail d'un vitrail de la cathédrale Notre Dame de Strasbourg (Alsace). Panneau a1 de la baie 28. Crédit photo @ S. Rossano. - 19 -
- Figure 1-2 : Schémas de développement de l'altération et de la micro fracturations des vitraux sur verrières (Sterpenich, 1998). - 29 -
- Figure 2-1 : Four vertical du laboratoire LGE de l'Université Paris-Est-Marne-la-Vallée ayant servi à la synthèse des verres modèles sous atmosphère réductrice ou oxydante. - 39 -
- Figure 2-2 : Représentation schématique du protocole de synthèse des verres modèles. T_{fin} représente la température finale de synthèse, soit 1200, 1300, 1400 ou 1500°C. - 40 -
- Figure 2-3 : Observation à la loupe binoculaire des 3 vitraux archéologiques de Rouen. En haut de l'image, se trouve l'échantillon R1, au milieu R2 et enfin en bas, R3. Chacun des verres est entièrement altéré et il ne reste plus de verre sain. - 49 -
- Figure 3-1 : Diagramme de chromaticité permettant de représenter les coordonnées chromatiques x et y de chaque échantillon dans le système CIE-xyY. La courbe bleue représente le lieu des points de couleur pure (spectrum locus) et la limite de la vision humaine. Le carré rouge représente l'illuminant. - 55 -
- Figure 3-2 : Zoom du diagramme de chromaticité dans la zone proche de l'illuminant. Les numéros représentent les différents échantillons (Tab. 3-1). - 55 -

- Figure 3-3 : Spectres d'absorption optique dans les domaines allant du proche infrarouge à l'ultraviolet des échantillons 1 (sans Mn), 5 (verre incolore) et 8 (sans fer). - 57 -
- Figure 3-4 : Spectres d'absorption optique dans les domaines allant du proche infrarouge à l'ultraviolet des échantillons 5 (verre incolore synthétisé à 1500°C) et 11 (verre incolore synthétisé à 1500°C). - 60 -
- Figure 3-5 : Allure d'un spectre d'absorption de rayons X au seuil k du manganèse, après normalisation. Ici les 3 régions du spectre (pré-pic, XANES et EXAFS) sont représentées..... - 66 -
- Figure 3-6 : a) Spectres d'absorption des rayons X dans la région du XANES et b) zoom sur la région du pré-pic pour les échantillons synthétisés sous atmosphère variable (Tab. 3-4 et Tab. 3-5). - 67 -
- Figure 4-1 : Schéma représentant un MEB équipé d'un système EDS. (Gentaz, 2011) - 72 -
- Figure 4-2 : a) Diagramme ternaire $\text{CaO/MgO+K}_2\text{O/Na}_2\text{O}$ tiré de Gratuze et Janssens, 2004. 1 : verres calco-sodiques produits avec du natron ; 2 : verres calco-sodiques produits avec des cendres de végétaux ; 3 : verres mixtes sodopotassiques ; 4 : verres médiévaux calco-potassiques produits avec des cendres de végétaux forestiers. b) Diagramme ternaire $\text{CaO/MgO+K}_2\text{O/Na}_2\text{O}$ des échantillons de verres de vitraux historiques. Ces échantillons sont tous des verres calco-potassiques typique du Moyen Age, exceptés Toh et Tov qui sont des verres calco-sodiques..... - 77 -
- Figure 4-3 : a) Cartographie élémentaire du silicium dans l'échantillon ED1. b) Cartographie élémentaire du manganèse dans l'échantillon ED1. Les zones rouges sont les zones riches en éléments..... - 78 -
- Figure 4-4 : a) Image en MO de l'échantillon Toh. b) Image MEB de l'échantillon Toh correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1

n'est visible. Le pic correspondant au plomb signale une contamination par les eaux de ruissellement et/ou le plomb de sertissage..... - 80 -

Figure 4-5 : a) Image en MO de l'échantillon Tov. b) Image MEB de l'échantillon Tov correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1). Le spectre S2 correspond à l'analyse de point 2. La couche plus claire ne montre pas d'enrichissement en manganèse..... - 81 -

Figure 4-6 : a) Image en MO de l'échantillon Elb. b) Image MEB de l'échantillon Elb correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1). On peut voir sur l'image qu'il n'y a aucune zone altérée. Les taches noires sont seulement des traces sur le verre. - 82 -

Figure 4-7 : a) Image en MO de l'échantillon Elg. b) Image MEB de l'échantillon Elg correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible..... - 83 -

Figure 4-8 : a) Image en MO de l'échantillon CSN. b) Image MEB de l'échantillon CSN correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible. - 84 -

Figure 4-9 : a) Image en MO de l'échantillon EV2. b) Image MEB de l'échantillon EV2 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S4 correspond à l'analyse du point 4. Sur le spectre S4, aucun enrichissement en manganèse n'est visible par rapport au spectre S1 n'est visible..... - 85 -

Figure 4-10 : a) Image en MO de l'échantillon StO. b) Image MEB de l'échantillon StO correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible. - 86 -

Figure 4-11 : a) Image en MO de l'échantillon ED2. b) Image MEB de l'échantillon ED2 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S3 n'est visible. - 87 -

Figure 4-12 : a) Image en MO de l'échantillon GG. b) Image MEB de l'échantillon GG correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible..... - 88 -

Figure 4-13 : a) Image en MO de l'échantillon Evx. b) Image MEB de l'échantillon Evx correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, aucun enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 n'est visible. On relève un pic de phosphore important..... - 89 -

Figure 4-14 : a) Image en MO de l'échantillon EV3. b) Image MEB de l'échantillon EV3 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible. - 90 -

Figure 4-15 : a) Image en MO de l'échantillon ED1. b) Image MEB de l'échantillon ED1 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible. - 91 -

Figure 4-16 : a) Image en MO de l'échantillon EV1. b) Image MEB de l'échantillon EV1 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un petit enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible. - 92 -

Figure 4-17 : a) Image en MO de l'échantillon Lu. b) Image MEB de l'échantillon Lu correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible..... - 93 -

Figure 4-18 : a) Image en MO de l'échantillon Ch. b) Image MEB de l'échantillon Ch correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible..... - 94 -

Figure 4-19 : a) Image en MO de l'échantillon PLOG. b) Image MEB de l'échantillon PLOG correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un net enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible..... - 95 -

Figure 4-20 : a) Image en MO de l'échantillon Fc. b) Image MEB de l'échantillon Fc correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du point 2. Sur le spectre S2, un léger enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible..... - 96 -

Figure 4-21 : a) Image en MO de l'échantillon PENIa. b) Image MEB de l'échantillon PENIa correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible..... - 97 -

Figure 4-22 : a) Image en MO de l'échantillon FDAT3. b) Image MEB de l'échantillon FDAT3 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible..... - 98 -

Figure 4-23 : a) Image en MO de l'échantillon GUENd. b) Image MEB de l'échantillon GUENd correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse du verre sain (zone 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1. Sur le spectre S1, un très léger enrichissement en manganèse par rapport au spectre S2 est visible. - 99 -

Figure 4-24 : a) Image en MO de l'échantillon Inco1. b) Image MEB de l'échantillon Inco1 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S4 correspond à l'analyse du point 4. Sur le spectre S4, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible..... - 100 -

Figure 4-25 : a) Image en MO de l'échantillon Rosc. b) Image MEB de l'échantillon Rosc correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible..... - 101 -

Figure 4-26 : a) Image en MO de l'échantillon LANN. b) Image MEB de l'échantillon LANN correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du verre sain (zone 1) et le spectre EDS S3 correspond à l'analyse du point 3. Sur le spectre S3, un enrichissement en manganèse par rapport au spectre S1 est visible..... - 102 -

Figure 4-27 : a) Image en MO de l'échantillon Luy. b) Image MEB de l'échantillon Luy correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S3 correspond à l'analyse de la zone 3. Dans cet échantillon il n'y a pas de verre sain. Pour comparaison, le spectre S1 correspond à l'analyse de la zone altérée blanche. En dehors de la zone brune (zone 3), le manganèse n'est pas détecté..... - 103 -

Figure 4-28 : a) Image en MO de l'échantillon R1. b) Image MEB de l'échantillon R1 correspondant à l'image en MO. Les zones noires en MO apparaissent blanches sur l'image MEB et les zones blanches apparaissent en gris clair. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse d'une zone altérée blanche (point 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1 dans une zone noire.... - 107 -

- Figure 4-29 : a) Image en MO de l'échantillon R2. b) Image MEB de l'échantillon R2 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse d'une zone altérée blanche (point 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1 dans une zone noire. - 108 -
- Figure 4-30 : a) Image en MO de l'échantillon R3. b) Image MEB de l'échantillon R3 correspondant à l'image en MO. Le spectre EDS S2 correspond à l'analyse d'une zone altérée blanche (point 2) et le spectre EDS S1 correspond à l'analyse du point 1 dans une zone noire. - 109 -
- Figure 4-31 : Observation au microscope optique de taches brunes présentant un cratère en leurs centres et autour des cernes concentriques de différentes teintes. a) PENIa : Face interne ; b) FDAT3 : Face interne. - 111 -
- Figure 4-32 : Observation au microscope optique d'une tache se trouvant sous la surface du verre. Elle a un aspect légèrement voilé. Echantillon GUEND : Face interne. - 111 -
- Figure 4-33 : Observation au microscope optique du cas particulier des échantillons LANN et PLOG. La flèche jaune sur l'image de PLOG indique la présence d'un trait de grisaille en surface. a) LANN : Face externe, b) PLOG : Face interne..... - 112 -
- Figure 4-34 : Observation au microscope optique de l'échantillon INCO1. Les taches circulaires ont des couleurs vives tout en restant dans les teintes habituelles (noir, ocre et blanc). Echantillon INCO1 : Face externe. - 112 -
- Figure 4-35 : Observation au microscope optique de l'échantillon ROSC. L'alternance de lamines de différentes couleurs formant les cercles d'altérations est bien visibles. Echantillon ROSC : Face interne. - 113 -
- Figure 4-36 : Observation au microscope optique des échantillons LANN et FDAT3 en surface et en coupe transversales. Les morphologies sont assez similaire en surface en en coupe et il est aisé de retrouver en 3D les caractéristiques observées en surface. a) LANN surface : Face externe, b) LANN coupe : Face externe, c) FDAT3 surface : Face interne, d) FDAT3 coupe : Face interne. - 114 -

Figure 4-37 : Observation au microscope optique de l'échantillon EV3. Le front d'altération est coalescent et d'épaisseur variable. Les taches brunes sont diffuses dans la couche d'altération. Echantillon EV3 coupe : Face interne.- 115

-

Figure 4-38 : Observation au microscope optique des échantillons EV1 et LANN. Faciès d'altération en cratères isolés. Les taches brunes sont diffuses dans la couche d'altération. a) EV1 coupe : Face interne, b) LANN coupe : Face externe.

..... - 115 -

Figure 4-39 : Observation au microscope optique des échantillons PLOG et Luy. Le faciès d'altération est très épais, blanc avec de grosses taches brunes très étendues. Dans le cas de Luy, il n'y a plus de verre sain. a) PLOG coupe : Face interne, b) Luy coupe : Face interne..... - 116 -

Figure 4-40 : Observation au microscope optique de la coupe de l'échantillon R1. Le faciès d'altération est très épais, il n'y a plus de verre sain..... - 116 -

Figure 4-41 : a) Photo en MO de l'échantillon EV3 caractéristique du Type I. b) Image en MO de l'échantillon PLOG caractéristique du Type II. c) Schéma de synthèse des deux Types de faciès caractéristique du phénomène de brunissement (tiré de Venault de Bourleuf, 2012). - 117 -

Figure 5-1 : Vue d'ensemble en MET des coupes FIB réalisées dans les zones brunes des échantillons de vitraux. a) R1 ; b) ED1 ; c) EV1 ; d) PLOG ; e) EV3. La zone blanche correspond à la plaque de platine sur laquelle est collée la coupe. Les zones claires sur l'échantillon correspondent aux zones de faibles densités. - 123 -

Figure 5-2 : Images MET des zones brunes des échantillons de Type I : a) ED1, b) EV1 et c) EV3. Ces zones présentent une alternance de zones claires et sombres en lamines. Sur chaque échantillon, le point 1 signale la position des fissures. - 124 -

Figure 5-3 : Cartographies élémentaires réalisées sur l'échantillon ED1. La zone cartographiée est délimitée par le carré rouge. Le point 1 signale la position de la fissure qui est riche en manganèse, en calcium, potassium et plomb. - 125 -

- Figure 5-4 : Image haute résolution de l'échantillon ED1. Les zones présentant des franges de diffraction sont délimitées par un trait blanc. La majeure partie de l'échantillon est amorphe ou mal organisée. - 126 -
- Figure 5-5 : Image haute résolution de l'échantillon EV3. Des franges de diffractions sont visibles et sont entourées d'un trait blanc sur l'image. Les zones présentant des franges de diffraction sont délimitées par un trait blanc. La majeure partie de l'échantillon est amorphe ou mal organisée. - 127 -
- Figure 5-6 : Cliché de diffraction de l'échantillon ED1 acquis dans la fissure riche (signalée par le point 1 sur la figure 6-2-a) en plomb, manganèse, calcium et potassium..... - 128 -
- Figure 5-7 : Cliché de diffraction de l'échantillon ED1 acquis dans la zone altérée riche en manganèse..... - 128 -
- Figure 5-8 : Image MET de a) l'échantillon archéologique R1 et b) de l'échantillon historique PLOG. Les morphologies des zones brunes de ces échantillons sont plus homogènes que celle des échantillons de Type I. Il n'y a pas d'alternance de lamines. Sur ces images les zones les plus claires sont les plus riches en éléments lourds. - 129 -
- Figure 5-9 : Cliché de diffraction de a) l'échantillon historique PLOG et b) de l'échantillon archéologique R1. Dans les deux cas les zones analysées étaient majoritairement amorphes..... - 130 -
- Figure 5-10 : Spectres d'absorption X au seuil *K* du manganèse pour 3 références cristallines contenant du Mn^{2+} (Rhodochrosite, $MnCO_3$), du Mn^{3+} (Manganite, $MnOOH$) et du Mn^{4+} (Pyrolusite, MnO_2). a) Les spectres ont été enregistrés avec un monochromateur Si (111) ; b) avec un Si (311)..... - 135 -
- Figure 5-11 : Spectres d'absorption X au seuil *K* du manganèse (région du pré-pic) pour 3 références cristallines contenant du Mn^{2+} (Rhodochrosite, $MnCO_3$), du Mn^{3+} (Manganite, $MnOOH$) et du Mn^{4+} (Pyrolusite, MnO_2). a) Les spectres ont été enregistrés avec un monochromateur Si(111) ; b) avec un Si (311)..... - 136 -

Figure 5-12 : a) Spectres XANES des 13 composés cristallins de référence contenant du manganèse sous différents états d'oxydation. b) Zoom sur la région du pré-pic. Les traits pleins marquent la position du maximum des pré-pics dans le cas de Mn(II) et Mn(IV) et le minimum entre les deux maxima de Mn(III)..... - 138 -

Figure 5-13 : Phénomène de photoréduction du manganèse. Spectres XANES enregistrés sur un même point d'une zone brune de l'échantillon PLOG avec différentes conditions d'enregistrement : i) la défocalisation du faisceau de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ à $9 \times 9 \mu\text{m}^2$ uniquement (spectre noir) ; ii) la défocalisation plus l'ajout d'une fente pour filtrer le faisceau avant son arrivée sur l'échantillon (spectre rouge et bleu) ; iii) la combinaison défocalisation et ajout d'une fente plus l'ajout de 3 feuilles de graphite de $500 \mu\text{m}$ afin de filtrer encore un peu le faisceau (spectre vert). Les conditions iii) sont les plus optimales pour éviter la photoréduction..... - 140 -

Figure 5-14 : Réversibilité du phénomène de photoréduction du manganèse. Spectres XANES enregistrés dans une zone brune de l'échantillon archéologique R1. Le scan 1 et le scan 4 sont le premier et le dernier scan enregistrés lors d'une même série de mesures. Le seuil du scan 4 est décalé vers les faibles énergies par rapport au seuil du scan 1, signe d'un phénomène de photo réduction. Le scan 5 a été enregistré au même point 6 heures après le scan 4. Le seuil du scan 5 est décalé vers les hautes énergies par rapport au seuil du spectre du scan 4, ce qui témoigne de la réversibilité du phénomène de photoréduction..... - 141 -

Figure 5-15 : a) Image en MO de l'échantillon EV3 ; b) Image MEB correspondant à l'image en MO. Le rectangle rouge délimite la zone cartographiée en fluorescence X ; c) Cartographies de fluorescence X du Si, K, Mn et Fe de l'échantillon historique EV3. Le dégradé de couleurs indique les zones les plus appauvries (bleues) et les plus riches (rouges) en élément chimique. La cartographie de distribution du K permet de localiser le verre sain tandis que celle du Mn permet de localiser les zones riches en manganèse pour lesquelles les spectres XANES ont été mesurés. La cartographie du Si permet de délimiter l'échantillon et celle du Fe de repérer une éventuelle corrélation entre le

manganèse et le fer. Le point 1 correspond au point riche en manganèse. Le point 2 est localisé dans le verre sain..... - 144 -

Figure 5-16 : Cartographies de fluorescence X du Si, K, Mn et Fe pour l'échantillon historique PLOG. Le dégradé de couleurs indique les zones les plus appauvries (bleues) et les plus riches (rouges) en élément chimique. La distribution homogène en K mais de faible concentration est corrélée avec la distribution en Si et montre que cette région est complètement altérée. La cartographie du Mn permet de localiser les zones riches en manganèse et celle du Fe permet de déterminer une éventuelle corrélation entre le manganèse et le fer. Le point 1 correspond au point riche en manganèse sur lequel les spectres XANES ont été enregistrés..... - 145 -

Figure 5-17 : Cartographies de fluorescence X du Si, K, Mn et Fe pour l'échantillon historique Luy. Le dégradé de couleurs indique les zones les plus appauvries (bleues) et les plus riches (rouges) en élément chimique. La corrélation entre la distribution du K et du Si montre que la zone est complètement altérée. La cartographie du Mn permet de localiser les zones riches en manganèse et celle du Fe permet de déterminer une éventuelle corrélation entre le manganèse et le fer. Le point 1 correspond au point riche en manganèse sur lequel les spectres XANES ont été enregistrés..... - 146 -

Figure 5-18 : Cartographie de fluorescence X du Si, K, Mn et Fe pour l'échantillon archéologique R1. Le dégradé de couleurs indique les zones les plus appauvries (bleues) et les plus riches (rouges) en élément chimique. La corrélation entre la distribution du K et du Si montre que la zone est complètement altérée. La cartographie du Mn permet de localiser les zones riches en manganèse et celle du Fe permet de déterminer une éventuelle corrélation entre le manganèse et le fer. Le point 1 correspond au point riche en manganèse sur lequel les spectres XANES ont été enregistrés..... - 147 -

Figure 5-19 : Comparaison des spectres XANES normalisés d'un verre sain, caractéristique de ceux enregistrés sur les échantillons de verres de vitraux médiévaux, avec les spectres XANES des points riches en manganèse des 3 vitraux historiques (EV3, Luy et PLOG) et du vitrail archéologique R1. a) Vue d'ensemble des spectres XANES. b) Zoom sur la région des pré-pics. Les

spectres sont arbitrairement décalés selon l'axe des ordonnées afin de faciliter la lecture. Les structures principales des spectres XANES sont signalées par les lettres A, B et C..... - 148 -

Figure 5-20 : Spectres XANES de la pyrolusite (MnO_2) et de la purpurite ($MnPO_4$) avec pour comparaison le spectre du vitrail historique PLOG et celui du vitrail archéologique R1. a) Vue globale des spectres. b) Zoom sur la région des pré-pics. Les structures des XANES sont signalées par les lettres A, B et C. ... - 152 -

Figure 6-1 : Photographie de l'enceinte humide avec lit de vermiculite. Les échantillons sont posés sur des supports face externe vers le lit de vermiculite. Lors des 6 semaines de réactivation l'enceinte est fermée. - 158 -

Figure 6-2 : Echantillon de vitrail historique LANN. Le carré gris d'environ 1 cm^2 est l'endroit où la surface du vitrail a été grattée à l'aide d'une fraise Dremel®.- 159 -

Figure 6-3 : Programme de l'enceinte climatique pour l'altération des verres modèles réalisés par le Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC. Ce programme permet des cycles de 12 heures où la température et l'humidité relative (hr) varient..... - 162 -

Figure 6-4 : Observation en microscopie optique de la surface des verres modèles a) avant altération en enceinte climatique ; b) Microfissures, c) Irisations observées à la surface des verres modèles après altération en enceinte climatique. - 163 -

Figure 6-5 : Photographie d'un échantillon de verre synthétique modèle avant application de bactérie à sa surface. Ce verre est incolore et ne présente aucune tache à sa surface. - 164 -

Figure 6-6 : a) Observation sous la loupe binoculaire d'un verre modèle synthétique après 4 semaines de contact avec la souche G17. Des petites taches brunes dues à la présence de moisissures sont visibles. b) Grossissement x90 de la surface du verre. - 165 -

Figure 7-1 : Détail d'un vitrail de la cathédrale Notre Dame de Strasbourg (Alsace).
Panneau a1 de la baie 28. Crédit photo @ S. Rossano. Les deux visages étaient
brunis avant application du traitement. Après traitement, le visage désigné par la
flèche orange a retrouvé une certaine transparence, tandis que celui désigné par
la flèche jaune est resté brun. - 171 -

Index des tableaux

- Tableau 1-1 : Exemple de divers oxydes colorants utilisés pour la coloration dans la masse vitreuse (Bouchart-Abouchacra, 2001, modifié)..... - 21 -
- Tableau 2-1 : Composition théorique des verres synthétiques modèles avec variation des teneurs en fer (1-x) et manganèse (x), en poids % d'oxyde, avec x= 1,5 ; 0,9 ; 0,7 ; 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,1 ; 0. Ces verres sont utilisés pour tester l'influence de la teneur de ces deux éléments sur la coloration du verre et l'influence de la température de fabrication du verre. - 37 -
- Tableau 2-2 : Compositions théoriques des verres synthétiques modèles avec et sans phosphore, en poids % d'oxyde..... - 38 -
- Tableau 2-3 : Photographies des échantillons de vitraux étudiés. Dans la première colonne se trouve le nom des échantillons et leur origine, dans la deuxième colonne, les vues des faces se trouvant à l'intérieur de l'édifice et dans la troisième colonne, les faces se trouvant à l'extérieur de l'édifice. - 48 -
- Tableau 3-1 : Echantillons synthétisés dans une atmosphère (Atm.) d'air et à une température (T) de 1500°C avec des teneurs en manganèse et fer qui varient de 0 pds% MnO – 1,5 pds % FeO à 1,5 pds % MnO – 0 pds % FeO. Les teneurs en MnO et FeO sont les teneurs initiales..... - 53 -
- Tableau 3-2 : Composition élémentaire des verres 1, 5, 6 et 8 déterminée par microsonde électronique. Pour chaque verre, 10 analyses ont été effectuées à différents endroits afin de vérifier l'homogénéité du verre. Les 10 points étant homogènes, ils ont été moyennés..... - 56 -
- Tableau 3-3 : Verres de composition fixe synthétisés à différentes températures et sous air..... - 59 -
- Tableau 3-4 : Verres ne contenant pas de fer synthétisés sous différentes conditions atmosphériques à 1500°C..... - 62 -

Tableau 3-5 : Echantillons de même composition que le verre incolore synthétisés à 1500°C (verre 5) sous différentes atmosphères.	- 63 -
Tableau 4-1 : Analyse élémentaire par microsonde électronique des échantillons de verres de vitraux historiques. Les quantités sont exprimées en poids% d'oxyde. Pour le verre sain, 10 analyses ont été effectuées à différents endroits afin de vérifier l'homogénéité du verre. Les 10 points étant homogènes, ils ont été moyennés. Les compositions des parties altérées sont données pour 1 point. Pour les verres Eib, StO, Tov et Toh la couche altérée n'a pas pu être repérée par la caméra d'observation de la microsonde pour permettre les analyses.	- 76 -
Tableau 4-2 : Analyse élémentaire par microsonde électronique d'une zone brune dans les échantillons ED1 et EV3. Les quantités sont exprimées en poids% d'oxyde. Les zones brunes sont fortement enrichies en manganèse par rapport aux verres sains (qui contiennent 1pds% de MnO pour ED1 et 0,6 pds% pour EV3).	- 78 -
Tableau 4-3 : Analyse élémentaire par microsonde électronique des échantillons de verres de vitraux archéologiques. Les quantités sont exprimées en poids% d'oxyde. Ces échantillons ne contiennent plus de verres sains. Les compositions sont données sur 1 point car les zones altérées sont hétérogènes.....	- 106 -
Tableau 5-1 : Composés cristallins de références contenant du manganèse. ...	- 134 -
Tableau 6-1: Composition des milieux gélosés Bromfield et ATCC Broth 279. ...	- 155 -
Tableau 6-2 : Tableau récapitulatif des différentes conditions de préparation des milieux gélosés utilisés pour la mise en évidence de l'oxydation du manganèse.....	- 155 -
Tableau 6-3 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus sur les différents milieux gélosés testés pour mettre en évidence l'oxydation du manganèse. Le brunissement dû à l'oxydation du manganèse est très clairement visible sur le milieu « recette A.F. » avec la bactérie <i>Pseudomonas putida</i> ATCC 23483.-	156

-

Tableau 6-4 : Tableau présentant les résultats obtenus pour les voies de réactivation 2 et 3. L'importance du nombre de bactéries et de moisissures obtenues sur la gélose nutritive est représentée par les signe +. Le signe – signifie qu'il n'y avait pas de présence de moisissures. Les critères macroscopiques d'isolation sont donnés à titre indicatif..... - 160 -

Le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux : critères d'identification et nature de la phase d'altération.

Les vitraux du Moyen Âge, dont les pièces de verre contiennent du manganèse, sont fréquemment atteints d'une pathologie communément appelée «brunissement». Ce phénomène, qui se traduit par la présence de taches brunes riches en manganèse en surface ou subsurface du verre limitant le passage de la lumière et gênant la lisibilité de l'œuvre, est peu documenté et son occurrence parmi les vitraux n'est pas précisément connue. Un des problèmes majeurs pour ce qui concerne la conservation/restauration des œuvres est l'absence de traitements efficaces et durables pour cette pathologie. En France actuellement, l'absence de traitement est donc préconisée, ce qui ne satisfait ni les architectes, ni les conservateurs, ni les restaurateurs. La connaissance approfondie des processus physico-chimiques à l'origine du phénomène de brunissement est donc nécessaire pour proposer des réponses aux questions et aux attentes des conservateurs/restaurateurs. Au cours de cette thèse un panel de 24 échantillons de verres de vitraux historiques et de 3 échantillons archéologiques ont été étudiés par des méthodes microscopiques et spectroscopiques afin i) d'établir des critères d'identification du phénomène de brunissement dû au manganèse et ii) d'obtenir des informations sur la nature des phases brunes et sur le degré d'oxydation du manganèse dans ces phases. Parallèlement à l'étude des échantillons anciens, des verres modèles de composition proche de celle des vitraux médiévaux ont été synthétisés avec deux objectifs : i) la compréhension de la réaction entre le manganèse et le fer et de l'influence des paramètres de fabrication sur la couleur des verres et ii) l'étude de l'influence que peuvent avoir les bactéries dans le développement du phénomène de brunissement.

Mots-clés : manganèse, vitraux, oxydation, brunissement, XANES.

The browning phenomenon of medieval stained glass windows: identification criteria and nature of the alteration phase.

The medieval stained glass windows, which glass composition contain manganese, are often affected by an alteration commonly designated as "browning". This phenomenon results in the presence of Mn-rich brown spots at the surface or subsurface of the glass thus limiting the passage of light and hindering the interpretation of the artwork. Poorly documented, the occurrence of browning among stained glass windows is not precisely described. Currently, one of the major problems in terms of conservation and restoration is that long-term treatments are not available. In these conditions, the recommendations are not to treat the affected glasses, a solution that satisfies neither the architects nor the curators, nor the restorers. In order to answer the questions and expectations of curators and restorers the comprehension of this phenomenon is essential. In this work, a panel of 24 historical and 3 archaeological stained glass samples were studied by microscopic and spectroscopic methods in order to i) establish reliable criteria for identifying the browning phenomenon due to manganese and ii) obtain information on the nature of the dark phases and the oxidation state of manganese in these phases. In parallel with the study of ancient samples, synthetic glasses with medieval-like compositions were synthesized for: i) understanding the reaction between manganese and iron, as well as the influence of the process parameters on the color of glasses and ii) studying the influence of bacteria in the development of the browning phenomenon.

Keywords: manganese, stained glass windows, oxidation, browning, XANES.