



**HAL**  
open science

# Le rôle du fer et du manganèse dans la couleur et l'altération de verres du patrimoine

Camille Muller

► **To cite this version:**

Camille Muller. Le rôle du fer et du manganèse dans la couleur et l'altération de verres du patrimoine. Génie chimique. Université Paris-Est, 2023. Français. NNT : 2023PESC2006 . tel-04394769

**HAL Id: tel-04394769**

**<https://theses.hal.science/tel-04394769>**

Submitted on 15 Jan 2024

**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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST  
École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

## Thèse de doctorat

Présentée pour l'obtention du grade de  
Docteur de l'Université de Paris-Est

**Le rôle du fer et du manganèse dans la couleur et  
l'altération de verres du patrimoine**

Par

**Camille Muller**

soutenue le 16/06/2023

### Composition du jury

<b>Laurence Galois</b>	Rapportrice
<b>Frédéric Hatert</b>	Rapporteur
<b>Odile Majérus</b>	Examinatrice
<b>Emmanuel Fritsch</b>	Examinateur
<b>Claudine Loisel</b>	Examinatrice
<b>Stéphanie Rossano</b>	Directrice de thèse
<b>Ali Bedidi</b>	Encadrant de thèse
<b>Anne Pérez</b>	Encadrante de thèse





# Remerciements

Ces remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux de thèse et qui m'ont accompagné pendant ces années de dur labeur.

Mes premiers remerciements s'adressent à l'équipe de choc qui m'a encadrée et suivie pendant cette thèse. Tout d'abord, un immense merci à Stéphanie Rossano, ma directrice de thèse, d'avoir cru en moi pour réaliser cette thèse et de m'avoir guidée tout du long. En plus de m'avoir transmis ton riche savoir scientifique, tu m'as donné les clés pour être une meilleure personne à travers ton écoute, tes conseils et ton soutien. Mes remerciements ne seront pas assez forts pour exprimer ma gratitude, je sors de ces années de thèse grandie (plus posée et meilleure en rédaction aussi je l'espère) et c'est grâce à toi. Je remercie chaleureusement Anne Pérez, d'avoir rejoint ce navire en cours de périple. En plus d'être une chercheuse inspirante, ta bienveillance sans faille et tes encouragements ont rendu cette thèse plus douce. Nos discussions, professionnelles comme personnelles, ont contribué à la scientifique et la personne que je suis aujourd'hui. J'ai hâte de continuer cette route de la recherche avec vous. Je tenais également à remercier Ali Bedidi, pour toutes ces discussions très enrichissantes, notamment sur les données colorimétriques. Ta rigueur scientifique m'a permis d'y voir plus clair dans la vaste étendue des données de ces travaux, et excel n'a plus de secret pour moi maintenant.

Je souhaite à présent remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie Emmanuel Fritsch d'avoir présidé ce jury, Laurence Galois et Frédéric Hatert d'avoir été rapporteurs et Odile Majérus et Claudine Loisel d'avoir été examinatrices. La discussion qui a suivi la soutenance a été très enrichissante et je vous en remercie. Je souhaite aussi remercier mon comité de suivi, Sophie Cersoy, Anne Chabas et Emmanuel Fritsch pour les échanges constructifs que nous avons eus et pour vos précieux conseils et encouragements.

Cette thèse s'est déroulée au sein du laboratoire Géomatériaux et Environnement, et ces remerciements ne seraient pas complets sans remercier les membres du LGE, présent comme passé, permanents et doctorants, qui font du LGE un magnifique environnement de travail. Un merci tout particulier à Chloé Fourdrin, pour son optimisme et sa gentillesse au quotidien, un jour nous ferons de la RPE, à Giliane Odin pour avoir été mon guide

dans l’océan de l’enseignement et du synchrotron et à Valentina Valbi de m’avoir transmis toutes ces connaissances sur le verre. Un remerciement plus spécial au quatuor que nous formions avec Julie, Jing et Chloé : ces années de thèse n’auraient pas été les mêmes sans vos sourires, et j’ai hâte de vous recroiser. Un grand merci également à Théo Isigkeit, qui en plus d’avoir été un co-bureau hors pair, a toujours su résoudre tous les problèmes quand tout semblait perdu. Une petite pensée aux doctorants qui restent, Mâxim et Nabil, la fin est proche !

Cette thèse est le résultat de nombreuses collaborations et d’échanges avec de nombreux chercheurs. Je souhaite donc remercier les personnes avec qui j’ai pu travailler au cours de ma thèse. Je tiens à remercier Yamin Leprince de m’avoir permis d’effectuer des mesures UV-visible et pour sa disponibilité. Merci à Emmanuel Fritsch ainsi qu’à Gérard Lelong et Maxime Guillaumet pour les essais de mesure des spectres d’absorption optique. Je souhaite aussi remercier Aurélie Verney-Carron pour nous avoir permis d’utiliser son ICP pour les mesures du potassium. Merci à Nicolas Trcera pour son aide et ses conseils lors des mesures XAS sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL. Merci également à Mathieu Duttine pour les analyses Mössbauer sur nos échantillons. Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans vivement remercier Volodya Khomenko, de m’avoir permis de réaliser des mesures UV-visible au sein du M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation à Kiyv. Merci pour ces riches échanges scientifiques que nous avons eus, de m’avoir accueilli pendant cet échange et pour ta gentillesse. J’espère que l’on se recroisera, à Berlin ou ailleurs.

Durant ces années de thèse, j’ai eu la chance d’être épaulée par des gens incroyables que je souhaiterais aussi remercier. Un grand merci à mes copines de toujours, Joanie, Elodie, Madusha, Suzanne, Isabelle (merci d’avoir été en plus ma référence Moyen Âge), Margaux, Camélia, Anne-Cécile, Ingrid et Léa. Scientifiques ou non, vous avez toujours su me comprendre et me faire rire dans les moments de bonheur comme de difficultés. Je suis fière de vous compter dans mes amies. Mention spéciale à Cécile et Maureen, que le chemin de la thèse et des écoles d’été m’a permis de rencontrer.

Enfin, je remercie ma famille, mes parents, mon frère et mon frère, d’avoir supporté mes états d’âme sans jamais m’en vouloir, et plus spécifiquement ma maman et mon grand frère pour avoir pris le temps de relire ces chapitres sans vraiment comprendre dans le (peu) de temps imparti. Ce dernier remerciement ira à Thibault, merci d’avoir été un roc, infaillible et toujours présent malgré ta propre thèse.

# Résumé

Les vitraux médiévaux représentent une prouesse artistique, combinant des compétences technologiques et des critères décoratifs complexes. L'obtention de la couleur souhaitée était un défi pour le verrier. Réaliser un verre dit "incolore" était plus technique encore du fait de la présence systématique d'impuretés d'oxydes de fer, conduisant à une coloration verte du verre. Pour contrecarrer cette coloration indésirable, le verrier pouvait ajouter de l'oxyde de manganèse au mélange initial de matières premières. La présence de manganèse conduit aussi à une coloration pourpre et, dans certains cas, à l'apparition de taches brunes à la surface du verre (phénomène de brunissement) lorsque ce dernier s'altère. Une altération du verre est couramment observée dans le cas des vitraux médiévaux mais selon un degré qui varie d'un verre à l'autre.

La présence simultanée et fréquente d'oxydes de fer et de manganèse conduit donc à une large gamme de colorations due aux proportions variables des différents états d'oxydation de ces ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ).

L'objectif de cette thèse est d'apporter des éléments de compréhension sur les rôles du Fe et du Mn sur la coloration et sur l'altération des verres notamment lorsque les paramètres de synthèse varient. Les résultats obtenus dans cette étude expérimentale ont ensuite vocation à être utilisés pour tenter d'obtenir des informations sur les techniques de fabrication des verres anciens et prédire leur durabilité au cours du temps.

Des séries de verres de composition modèle silicaté calco-potassique proche des compositions médiévales ont été synthétisées en faisant varier différents paramètres : présence simultanée ou non de Fe et Mn, variation de la teneur en Fe/Mn, effet de la température de fusion (1200, 1350 et 1500°C) et effet de l'atmosphère de synthèse ( $\text{O}_2$ , air,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ).

La coloration des verres a été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible et colorimétrie, en combinaison avec la spectroscopie d'absorption des rayons X et la spectroscopie Mössbauer. Les différentes méthodes expérimentales ont permis de mettre en relation la couleur/le rédox des ions chromophores, d'étudier le comportement des couples rédox et l'environnement, associés au fer ou au manganèse pris individuellement, en fonction des paramètres de synthèse. Les équilibres rédox ne sont pas équivalents en fonction de la température mais une relation linéaire est observée entre le rédox et la composition

des verres ne contenant que du manganèse. Dans les verres contenant du fer, le rédox est constant sur la gamme 0,5-1,5 pds% FeO. Le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente à basse teneur en fer. Dans les systèmes à deux chromophores, pour une température donnée, l'ajout de MnO à un verre contenant du FeO implique une diminution de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  et une augmentation de la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  par rapport un verre sans Mn, confirmant l'existence d'une réaction redox entre Fe et Mn. Lors de la fabrication d'un verre incolore, la quantité d'oxyde de manganèse nécessaire pour éteindre la coloration due au fer varie en fonction de la température utilisée. L'utilisation de ces résultats permet d'émettre des hypothèses quant aux conditions de synthèse de verres anciens.

Parallèlement à l'étude de la couleur, des expériences d'altération en milieu aqueux ont été réalisées et ont montré que l'ajout de fer ou de manganèse, à hauteur de 1,5 pds% d'oxyde, provoque des changements significatifs des vitesses de dissolution initiales des verres. Cet effet est d'autant plus marqué pour les verres contenant du fer, dont la vitesse de dissolution diminue quand la température de synthèse augmente, et qui s'altèrent beaucoup moins rapidement que les verres contenant du manganèse.

L'ensemble des données expérimentales présentées dans ce travail forme un ensemble inédit de résultats sur la coloration et l'altération de verres contenant du fer et du manganèse simultanément ou non, ainsi que sur les conditions de synthèse des verres incolores.

**Mot-clés :** Couleur, altération, verre silicaté, vitraux, fer, manganèse, conditions de synthèse, spectroscopie

# Abstract

Medieval stained glasses windows represent an impressive artwork, combining technological skills and complex esthetical criteria. An important challenge for the glassmaker was to obtain the intended color. Obtaining a "colorless" glass was even more technical due to the systematic presence of iron oxide impurities, leading to a green coloration of the glass. To counteract this undesirable coloration and to obtain a colorless glass, the glassmaker often introduced manganese oxide to the initial batch of raw materials. The presence of manganese can also lead to a purple coloration and, in some cases, to the appearance of brown spots on the surface of the glass (browning phenomenon), when the glass weathered. Alteration is commonly observed in medieval stained glass, but to a degree that varies from one glass to another.

The simultaneous and frequent presence of iron and manganese oxides leads to a wide range of colorations due to the variable proportions of oxidation states ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) and raises the question of the role of iron and manganese on the stability of glass regarding the alteration process.

The objective of this thesis is to bring elements of comprehension on the role of Fe and Mn on the coloration and on the alteration of glasses especially when the synthesis parameters vary. The results of this experimental study will be used in an attempt to gain information about the manufacturing techniques of ancient glasses and to predict their durability over time.

Series of model glasses with a medieval potash-lime silica composition have been synthesized depending on changing parameters : the variation of Fe/Mn content, the effect of temperature (1200, 1350 and 1500°C) and atmosphere ( $\text{O}_2$ , air,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) have been studied.

The glasses coloration was studied by UV-visible absorption spectroscopy and colorimetry, combined with X-ray absorption spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. The different experimental methods allowed to connect the color/redox of the chromophore ions, to study the behavior of the redox couples and the environment associated with iron or manganese taken individually, depending on the synthesis parameters. The redox equilibria are not equivalent as a function of temperature but a linear relation is observed between the redox and the composition of glasses containing only Mn. In Fe-containing



glasses, the redox is constant over the range 0.5-1.5 wt% FeO. The  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  ratio increases at low iron content. In two-chromophore systems, for a given temperature, the addition of MnO to an FeO-containing glass results in a decrease in  $\text{Fe}^{2+}$  concentration and an increase in  $\text{Fe}^{3+}$  concentration compared to a glass without Mn, confirming the existence of a redox reaction between Fe and Mn. In the production of colorless glass, the amount of manganese oxide required to remove the iron coloration varies according to the temperature used. The results allow us to hypothesize about the conditions of synthesis of ancient glass.

Along with the coloration study, weathering experiments in aqueous media have been performed and have shown that the addition of iron or manganese, even up to 1.5 wt% oxide, cause significant changes in dissolution rates between glasses. This effect is even more pronounced for iron-containing glasses, whose dissolution rate decreases as the synthesis temperature increases, and which weather much less rapidly than manganese-containing glasses.

All the experimental data presented in this work form a new set of results on the coloring and alteration of glasses containing iron and manganese simultaneously, as well as on the synthesis conditions of colorless glasses.

**Keywords :** Color, alteration, silicate glass, stained-glass windows, iron, manganese, synthesis conditions, spectroscopy

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>13</b>
<b>1 Etat de l'art</b>	<b>17</b>
1.1 Définitions du verre et du vitrail au Moyen Âge . . . . .	17
1.1.1 Définition du vitrail . . . . .	17
1.1.2 Définition du verre : quelques notions scientifiques . . . . .	18
1.2 Les compositions du verre au Moyen Âge . . . . .	22
1.2.1 Les textes anciens : sources faibles d'informations . . . . .	22
1.2.2 Les matières premières . . . . .	22
1.2.3 Historique de l'évolution des compositions . . . . .	23
1.2.4 Les compositions au Moyen Âge . . . . .	24
1.2.5 L'étude de la composition des verres médiévaux . . . . .	24
1.3 Techniques de fabrication du verre . . . . .	25
1.3.1 Techniques de façonnage du verre . . . . .	25
1.3.2 Les fours . . . . .	26
1.4 La couleur des verres et des vitraux . . . . .	28
1.5 Processus d'altération des verres et des vitraux . . . . .	31
1.5.1 Mécanismes d'altération du verre en milieu aqueux . . . . .	31
1.5.2 Dissolution à long terme : cinétique globale et facteurs d'altération	33
1.5.3 Les spécificités de l'altération atmosphérique des verres . . . . .	37
1.5.4 Le cas de l'altération des vitraux médiévaux . . . . .	38
<b>2 Échantillons</b>	<b>41</b>
2.1 Séries d'échantillons . . . . .	44
2.1.1 Verres contenant du fer ou du manganèse . . . . .	44
2.1.2 Verres contenant simultanément du fer et du manganèse . . . . .	47
2.1.3 Verres faits sous atmosphère contrôlée . . . . .	47
2.2 Photographies des échantillons . . . . .	48
2.2.1 Les séries Fex . . . . .	48

2.2.2	Les séries Mnx . . . . .	50
2.2.3	Les séries <i>mixtes</i> . . . . .	50
2.2.4	Les verres sous atmosphère oxydante et atmosphère réductrice . . .	52
2.3	Caractérisation des échantillons . . . . .	53
2.3.1	Contrôle des compositions par microsonde électronique . . . . .	53
2.3.2	Basicité optique $\Lambda$ et NBO/T . . . . .	54
2.3.3	Mesure du degré d'oxydation du fer par Mössbauer . . . . .	67
<b>3</b>	<b>Sonde de la couleur par spectroscopie d'absorption optique : principe et exemples</b>	<b>73</b>
3.1	Coloration par les métaux de transition : transitions <i>d-d</i> et transfert de charge . . . . .	74
3.1.1	Spectres d'absorption optique . . . . .	77
3.1.2	Méthodes expérimentales . . . . .	80
3.1.3	Exemple d'un spectre d'absorption optique d'un verre silicaté contenant du fer . . . . .	83
3.1.4	Exemple d'un spectre d'absorption optique d'un verre silicaté contenant du manganèse . . . . .	86
3.2	Colorimétrie . . . . .	89
3.2.1	Principe de la mesure de la couleur . . . . .	89
3.2.2	Définition des coordonnées colorimétriques . . . . .	90
3.2.3	Méthodes expérimentales . . . . .	94
3.2.4	Coordonnées colorimétriques de verres contenant du fer ou du manganèse . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Spectroscopie d'absorption des rayons X : principe et exemples</b>	<b>99</b>
4.1	Généralités . . . . .	99
4.2	Conditions d'enregistrement et analyse des spectres . . . . .	101
4.3	Exemples de pré-seuils <i>K</i> du fer . . . . .	104
<b>5</b>	<b>Étude des systèmes contenant un chromophore : fer ou manganèse</b>	<b>109</b>
5.1	Verres contenant du fer . . . . .	109
5.1.1	Spectres optiques . . . . .	109
5.1.2	Colorimétrie . . . . .	114
5.1.3	Décomposition des spectres . . . . .	119
5.1.4	Pré-seuils <i>K</i> . . . . .	122
5.2	Verres contenant du manganèse . . . . .	125
5.2.1	Spectres optiques . . . . .	125

5.2.2	Colorimétrie . . . . .	130
5.2.3	Décomposition des spectres . . . . .	134
5.3	Discussion : Effet des paramètres de synthèse . . . . .	137
5.3.1	Effet de la composition sur les verres modèles . . . . .	137
5.3.2	Effet de la température de fusion des verres modèles . . . . .	149
5.3.3	Effet de l'atmosphère de synthèse des verres modèles . . . . .	154
5.3.4	Spectroscopie optique vs XAS : informations sur l'environnement du Fe <sup>3+</sup> ? . . . . .	158
<b>6</b>	<b>Étude des systèmes contenant simultanément du fer et du manganèse</b>	<b>163</b>
6.1	Spectres optiques des séries <i>mixtes</i> . . . . .	163
6.2	Colorimétrie . . . . .	168
6.3	Décomposition des spectres . . . . .	170
6.4	Comparaison aux verres contenant un seul élément colorant . . . . .	172
6.5	Discussion . . . . .	178
<b>7</b>	<b>Mécanismes et cinétiques d'altération en milieu aqueux des verres mo- dèles</b>	<b>183</b>
7.1	Réalisation des expériences de dissolution : Protocoles et analyses . . . . .	184
7.1.1	Mise en forme des échantillons . . . . .	184
7.1.2	Expériences en milieu aqueux . . . . .	186
7.1.3	Analyse des solutions des tests de dissolution . . . . .	187
7.1.4	Traitement des données . . . . .	188
7.2	Étude des cinétiques de dissolution d'un panel de verres modèles . . . . .	190
7.2.1	pH . . . . .	190
7.2.2	Concentrations en solution . . . . .	191
7.2.3	Pertes de masse normalisées et vitesses d'hydrolyse . . . . .	191
7.3	Discussion . . . . .	207
7.3.1	Ajout de chromophores dans un verre modèle médiéval : consé- quences sur l'hydrolyse et l'altération . . . . .	208
7.3.2	Profils de dissolution : Indices de la structure ? . . . . .	215
<b>8</b>	<b>Le cas des verres incolores : Application aux verres du patrimoine</b>	<b>221</b>
8.1	Abaques de synthèse de verres incolores (à l'air) . . . . .	225
8.2	Calcul du rédox du manganèse à partir des verres incolores . . . . .	230
8.3	Comparaisons aux vitraux anciens . . . . .	236

<b>9</b>	<b>Discussion générale et perspectives</b>	<b>241</b>
9.1	Récapitulatif des résultats . . . . .	241
9.2	Retour sur la méthodologie expérimentale . . . . .	245
9.3	Perspectives . . . . .	248
	<b>Annexes</b>	<b>253</b>

# Introduction générale

Dans le domaine des sciences du patrimoine, et plus spécifiquement des verres anciens, la connaissance des procédés technologiques utilisés (les techniques de fabrication employées (Richet, 2007; Davison et Newton, 2008), la température des fours anciens (Gasparetto, 1967; Henderson, 1985; Wedepohl, 1997; Merchant, 1998; Bingham et Jackson, 2008; Paynter, 2008), l’atmosphère des fours anciens (Royce-Roll, 1994; Genga *et al.*, 2008; Bertini *et al.*, 2011; Van Wersch *et al.*, 2016; Hunault *et al.*, 2017), les matières premières employées (Jackson *et al.*, 2005a; Basso *et al.*, 2009; Wedepohl et Simon, 2010; Henderson *et al.*, 2016; Gratuze *et al.*, 2018; Zlámalová Cílová *et al.*, 2021) et l’utilisation de verres recyclés (calcin) (Silvestri et Marcante, 2011; Schibille *et al.*, 2017)) est utile pour comparer les sites de production ou les potentiels échanges commerciaux des verres fabriqués (Foy, 2000; Bianchin *et al.*, 2005a; Foy, 2010; Arletti *et al.*, 2010b, 2012; Gliozzo *et al.*, 2013; Degryse *et al.*, 2014; Kunicki-Goldfinger *et al.*, 2014; Maltoni *et al.*, 2015; Vandini *et al.*, 2018; De Juan Ares *et al.*, 2019).

Cependant, l’accès à ces informations est difficile car très peu d’écrits ont été rédigés au Moyen Âge et très peu ont perduré (Bontemps, 1868; Freestone, 1992). De plus, l’état de conservation des anciens sites verriers apporte peu d’indices sur les technologies anciennes (Davison et Newton, 2008; Schibille et Freestone, 2013; Gliozzo *et al.*, 2015). Par ailleurs, le verre est un matériau amorphe fabriqué à haute température. Si dans les céramiques ou les tesselles historiques, la présence d’infondus fournit des informations sur les matières premières ou les processus de fabrication (Ionescu *et al.*, 2011; Basso *et al.*, 2014; Bertini *et al.*, 2020; Silvestri *et al.*, 2020), l’état fondu à haute température de tous les matériaux composant le verre complexifie l’obtention d’informations sur les conditions de fabrication.

L’étude des compositions chimiques des verres de vitraux permet néanmoins de déterminer des grandes familles de compositions et de donner une idée de la période et du lieu géographique de fabrication, en se basant notamment sur la proportion d’éléments majeurs (Si, Ca, K et Na) (Schalm *et al.*, 2003; Casellato *et al.*, 2003; Arletti *et al.*, 2011b; Ceglia *et al.*, 2015; Stojanović *et al.*, 2015; De Francesco *et al.*, 2022). Les élé-

ments chromophores sont aussi un angle intéressant à approfondir (Carmona *et al.*, 2008; Meulebroeck *et al.*, 2010; Basso *et al.*, 2014; Hunault *et al.*, 2016b). Le fer, par exemple, toujours présent sous forme d'impuretés (Jackson et Smedley, 2004a), confère au verre une teinte verte (présence conjointe de  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ). L'ajout de manganèse colore le verre en pourpre/violet (due au  $\text{Mn}^{3+}$ ) (Möncke *et al.*, 2014). Mais cet élément peut aussi être utilisé comme décolorant, réagissant avec le fer pour donner un verre "incolore" (Jackson, 2005; Gliozzo, 2016; Capobianco *et al.*, 2019; Bidegaray *et al.*, 2020). La présence simultanée de plusieurs cations métalliques colorants dans des degrés d'oxydation variés (notamment  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ou bien  $\text{Mn}^{3+}$ ) génère une large gamme de coloration. Le degré d'oxydation étant un paramètre potentiellement sensible à la température d'un four, ou à l'atmosphère à l'intérieur de ce dernier, l'étude de la couleur des verres est donc un angle d'approche intéressant pouvant permettre d'accéder aux paramètres de synthèse.

Les vitraux médiévaux sont fortement sujets à l'altération (Sterpenich, 1998; Lombardo *et al.*, 2015; Alloteau, 2017). Le principal agent altérant est l'eau en conditions saturées (eau de pluie) ou insaturées (humidité). De manière générale, la réactivité d'un verre au contact de l'eau, la formation d'une couche d'altération (Gin *et al.*, 2012), la nature de cette dernière (Jollivet *et al.*, 2008) et des phases secondaires formées (Gislason et Oelkers, 2003; Ribet et Gin, 2004) dépendent de la composition du verre et implicitement de la structure du réseau vitreux : quantité de silice (Wolff-Boenisch *et al.*, 2004; Cailleateau *et al.*, 2008), nombre d'oxygènes pontants, non-pontants (Bunker, 1994), nature des cations modificateurs (Frankel *et al.*, 2018) ou des éléments colorants (Frugier *et al.*, 2005). Réciproquement, avoir accès à l'histoire de la fabrication d'un verre, de sa composition à son histoire thermique, pourrait permettre de mieux cerner sa structure, et ainsi de mieux prévoir son altération (Sessegolo, 2018). L'amélioration de ces connaissances pourrait notamment permettre d'aborder sous un angle nouveau le phénomène de brunissement des vitraux au manganèse (Ferrand, 2014; Nuyts *et al.*, 2015; Valbi, 2020).

L'objectif de cette thèse est de comprendre le rôle joué par deux éléments chromophores, le fer et le manganèse, individuellement et en interaction, sur la coloration et sur l'altération des verres, à travers l'étude de l'effet de différents paramètres de synthèse. L'ambition de ces travaux est de déduire, de l'étude de la coloration des verres de vitraux, des informations sur les procédés technologiques utilisés pour leur fabrication et des pistes concernant leur durabilité au cours du temps.

Pour ce faire, des séries de verres modèles de composition de base médiévale ont été synthétisés en faisant varier :

- La composition du verre : variation de la teneur en fer et/ou en manganèse
- La température de synthèse du verre : 1200°C, 1350°C et 1500°C
- L'atmosphère à l'intérieur du four : conditions oxydantes (synthèse sous O<sub>2</sub>), sous air et conditions réductrices (synthèse sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>).

A partir de ces échantillons, deux axes de recherches ont été conjointement traités : l'étude de la couleur des verres et l'étude de leur altération.

La spectroscopie d'absorption optique a été employée afin de suivre l'évolution des bandes d'absorption caractéristiques du fer et du manganèse pour étudier l'effet des conditions de synthèse sur la couleur, et donc sur leur rédox. Des décompositions en bandes élémentaires du fer et du manganèse à partir des spectres optiques ont également été effectuées. A partir des spectres expérimentaux, le calcul des coordonnées colorimétriques a permis de caractériser la coloration des échantillons. Conjointement, des analyses en spectroscopie d'absorption X (XAS), couplées à des analyses Mössbauer ont été réalisées pour accéder au rédox du fer et du manganèse dans les verres, et les corrélés à la couleur.

En parallèle, des expériences d'altération en milieu aqueux ont été réalisées sur un panel de verres modèles pour apporter des informations sur le rôle joué par le fer et le manganèse sur la dissolution ainsi que le rôle joué par le degré d'oxydation de ces éléments sur l'altération. Dans cette thèse, nous souhaitons étudier, dans un temps raisonnable, les premiers stades de la dissolution pour nous affranchir des effets d'affinité chimique et minimiser l'influence de la formation du gel (couche d'altération). Nous souhaitons également mesurer facilement le relargage des différents éléments des verres en solution. Nous avons donc choisi de ne pas travailler en phase vapeur mais en phase aqueuse, en condition diluée et loin de l'équilibre pour éviter des effets de saturation et de passivation. Pour favoriser une dissolution incongruente (interdiffusion) pouvant mettre en évidence les différents rôles joués par les éléments du verre et ne pas nous éloigner complètement des conditions réelles d'altération, les expériences ont été réalisées à température ambiante et à un pH neutre.

Les résultats des analyses et expériences listées ci-dessus ont ensuite été discutés et comparés à ceux obtenus pour des vitraux anciens décrits dans la littérature. Pour finir, nous allons utiliser les informations extraites de cette étude pour émettre des hypothèses sur les différents paramètres de synthèse (composition, température, atmosphère) des verres du Moyen Âge.





# Chapitre 1

## Etat de l'art

### 1.1 Définitions du verre et du vitrail au Moyen Âge

#### 1.1.1 Définition du vitrail

Le vitrail désigne non seulement un objet mais aussi une technique. Il est composé de pièces de verres plats reliées et maintenues ensemble par un réseau de plomb. Ces pièces de verres peuvent être colorés dans la masse et/ou peints en surface avec une peinture vitrifiable, appelée grisaille (Pallot-Frossard, 2006), composée d'un pigment (oxydes métalliques), d'un fondant (poudre de verre composé d'oxydes de plomb et de silice) et d'un délayant (vinaigre ou eau gommée) ou encore par l'utilisation d'émaux (couche de verre coloré réduit en poudre appliquée sur le vitrail) (Colomban et Faurel, 2001).

Un exemple de vitrail est présenté sur la figure 1.1.



FIGURE 1.1 – Panneau d'un vitrail de la cathédrale Notre Dame de Strasbourg en Alsace (12-13ème siècle). (Crédit : Stéphanie Rossano).

Au Moyen Âge, le vitrail a une double fonction : une fonction matérielle, avec son rôle de protection et de fenêtre puisqu'il sert à fermer les ouvertures des bâtiments tout

en laissant passer la lumière mais aussi une fonction décorative et ornementative, par les couleurs et les scènes choisies, représentant majoritairement de l'iconographie religieuse à laquelle on a pu parfois associer une fonction spirituelle et didactique (Blondel, 2000).

Le vitrail résulte du travail de deux corps de métier. Tout d'abord, le verrier est l'artisan qui va fabriquer et mettre en forme le verre. Le peintre-verrier ou maître-verrier est celui qui, à partir de patrons appelés cartons, va découper et peindre les pièces de verres et les assembler pour former le vitrail.

### 1.1.2 Définition du verre : quelques notions scientifiques

Que ce soient les verres de vitraux ou les verres utilisés de nos jours, le verre est toujours composé :

- de formateurs de réseau : la silice  $\text{SiO}_2$ , qui forme la base du réseau polymérisé dit "silicaté", composé d'unité silicium en coordination tétraédrique liée par des liaisons covalentes à quatre oxygènes.

- de modificateurs de réseau pouvant jouer différents rôles : soit un rôle de fondant pour abaisser la température de fusion, passant de  $1700^\circ\text{C}$  à  $1100\text{-}1500^\circ\text{C}$  en fonction du pourcentage introduit, soit un rôle de cations compensateurs de charge. Les cations modificateurs sont des alcalins tels que le sodium ou le potassium et des alcalino-terreux tels que le calcium et le magnésium, même si ces derniers peuvent aussi, dans certains cas, avoir pour propriété d'augmenter la résistance chimique. L'ajout de modificateurs entraîne une rupture des liaisons covalentes Si-O qui sont remplacées par des liaisons ioniques plus faibles entre les éléments compensateurs de charge et les oxygènes non-pontants (NBO de l'anglais Non-Bridging Oxygens) ainsi créés :  $\text{O}^-$ - $^+\text{Na}$ ,  $^+\text{K}$ ,  $^{2+}\text{Ca}$ ,  $^{2+}\text{Mg}$ . Ces éléments ont tendance à contribuer à la dépolymérisation du réseau.

- d'éléments intermédiaires : qui agissent comme des formateurs et/ou des compensateurs de charge (aluminium, fer ou manganèse par exemple).

La spécificité du verre est son caractère amorphe : il présente un ordre à courte-distance, mais pas à longue distance, au dessus de 10 à 15 Å (Wright, 1988). Le premier modèle pour décrire la structure du verre d'oxydes, théorisé par Zachariasen (1932) et Warren (1934), propose l'hypothèse d'un réseau de tétraèdres de cations liés à 4 oxygènes, connectés par leur sommet (*continuous random network, CRN*). Ce modèle a été confirmé par Huang *et al.* (2012) par microscopie électronique en transmission pour des couches minces de tétraèdres de silice déposées sur une couche de graphène. Cependant, le modèle ne permet pas de décrire la structure du verre lorsque des modificateurs de réseau et/ou des compensateurs de charges sont présents au sein du réseau vitreux. Le modèle de Zachariasen est remplacé par celui proposé par Greaves *et al.* (1981); Greaves (1985), qui

montre que le verre est composé d'un réseau amorphe silicaté traversé par un sous-réseau dit percolant comportant les modificateurs de réseau et compensateurs de charge (*modified random network*, *MRN*). Ces derniers seraient répartis de manière non-aléatoire, puisqu'ils compensent les charges créées par les oxygènes non-pontants (Farnan *et al.*, 1992; Wright, 1994). Pour les verres aluminosilicatés, Greaves et Ngai (1995) ont proposé le modèle *compensated continuous random network* (*CCRN*) : les cations compensent les charges des oxygènes pontants des tétraèdres d'aluminium  $(\text{AlO}_4)^-$ . Dans les deux modèles, les cations modificateurs/compensateurs se répartissent en clusters, qui grossissent pour former un sous-réseau continu une fois le seuil de percolation atteint (Ojovan, 2016). Cette structure a été confirmée dans de nombreux cas, pour des verres ou des mélanges fondus (Le Losq *et al.*, 2017; Ojovan, 2021).

Le réseau vitreux et les éléments constituant ce dernier peuvent être caractérisés à l'aide de différents paramètres : la force de liaison cation-oxygène, la paramètre NBO/T ou encore la basicité optique notamment.

Au sein de ce réseau amorphe, la force de liaison entre l'oxygène et l'élément considéré dépend de ce dernier. Le tableau 1.1 récapitule les distances cation-oxygène dans les verres silicatés extraites de la littérature (notée R), ainsi que la force de liaison  $A = Z/R^2$ , avec Z la valence du cation considéré. Vogel (1972), par les travaux de Dietzel (1942), a pu estimer que pour des valeurs de A supérieures à 1,5, le cation est formateur de réseau alors que pour des valeurs inférieures à 0,4, il est plutôt considéré comme modificateur. Pour une valeur de A entre ces deux bornes, ils sont dit intermédiaires, c'est-à-dire que leur rôle varie en fonction de la composition du verre et des paramètres de synthèse. Les cations alcalins et alcalino-terreux ont des forces de liaison beaucoup plus faibles que celles des formateurs de réseau ou des éléments intermédiaires. Dans le cas du fer et du manganèse, la multitude de degrés d'oxydation et d'environnements possibles entraîne une large gamme de force de liaison tantôt ionique, tantôt semi-covalente. Le rôle structural des éléments de transition est encore mal connu, et ils semblent être plutôt modificateurs ou plutôt formateurs en fonction des paramètres considérés.

TABLE 1.1 – Valence, coordinence, rayon ionique en Å, distance moyenne cation-oxygène  $R = d(M-O)$  à 298 K en Å et force de liaison  $A$  de quelques cations pour des verres et des liquides silicatés, d'après Shannon et Prewitt (1969), Brown *et al.* (1995) et Sterpenich (1998).

Éléments	Valence (Z)	Coordinence	Rayon ionique (en Å)	$R = d(M-O)$ (à 298 K, en Å)	Force de liaison $A = Z/R^2$
Si	4	4	0,26	1,62	1,52
Al	3	4	0,39	1,75	0,98
Ca	2	6	1,00	2,36	0,36
Mg	2	6	0,72	2,08	0,46
K	1	8	1,51	2,87	0,12
Na	1	6	1,02	2,38	0,18
Fe	2	6	0,78	2,14	0,44
		5	0,70	2,06	0,47
		4	0,63	1,99	0,51
	3	6	0,66	2,02	0,75
		5	0,58	1,94	0,8
		4	0,49	1,85	0,88
Mn	2	6	0,83	2,19	0,42
		5	0,75	2,11	0,45
		4	0,66	2,02	0,49
	3	6	0,65	2,01	0,75

Comme dit précédemment, la présence d'éléments modificateurs de réseau conduit à la création d'oxygènes non-pontants (NBO), en provoquant la rupture des liaisons O-T-O (T signifie Tétraèdre ou en anglais Tetrahedra). On peut alors définir le paramètre NBO/T, qui renseigne sur le degré de polymérisation du réseau, d'après l'équation :

$$\frac{\text{NBO}}{\text{T}} = \frac{1}{\text{T}} \sum_{i=1}^i nM_i^{n+} \quad (1.1)$$

Avec T le nombre de cations formateurs en site tétraédrique, n la charge du cation i considéré et  $M_i^{n+}$  le nombre de chaque cation i modificateurs/compensateurs ayant une charge n.

Ainsi, plus le paramètre (NBO)/T est élevé, plus le réseau silicaté sera "ouvert" et donc plus le verre est dépolymérisé.

TABLE 1.2 – Valeurs de basicité optique  $\Lambda_i$  pour quelques oxydes composant les verres, extraits de Duffy (1996).

Oxyde	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	FeO
$\Lambda_i$	0,48	0,60	0,78	1,00	1,15	1,40	1,00	1,00

Un autre paramètre utilisé pour caractériser les verres est la basicité optique  $\Lambda$ . Duffy et Ingram (1976) ont introduit cette notion afin de mesurer la basicité des solides, ici des verres, en fonction de leur composition. Une valeur théorique de basicité optique d'un verre peut être ainsi calculée à partir de la proportion et de la basicité optique de chaque oxyde présent, selon l'équation :

$$\Lambda = \frac{\sum x_i \times n_i \times \Lambda_i}{\sum x_i \times n_i} \quad (1.2)$$

Avec  $x_i$  la fraction molaire de l'oxyde i considéré,  $n_i$  le nombre d'oxygènes dans l'oxyde i considéré et  $\Lambda_i$  la valeur de la basicité optique de l'oxyde i considéré.

Le tableau 1.2 regroupe les différentes valeurs de  $\Lambda$  extraites de la littérature pour quelques oxydes qui peuvent composer un verre. Plus la basicité du verre est élevée, plus le verre sera "oxydé", autrement dit plus la forme oxydée des métaux de transition présents dans le verre sera favorisée.

## 1.2 Les compositions du verre au Moyen Âge

Nous venons de décrire les rôles pouvant être joués par les différents éléments composant un verre, ainsi que l'impact de la composition chimique d'un verre sur sa basicité. Nous allons à présent nous intéresser aux compositions des verres fabriqués au Moyen Âge. Ces dernières sont différentes en fonction de l'époque et/ou de la région considérées. La partie qui va suivre fera un bilan des matières premières utilisées, des différentes compositions possibles et de l'évolution de ces compositions au cours du temps.

### 1.2.1 Les textes anciens : sources faibles d'informations

Pour étudier les compositions de verres et vitraux médiévaux, il semble pertinent d'aller chercher dans les écrits et les recettes datant de cette époque.

La première forme de travail du verre connue à ce jour provient de Mésopotamie. Les premières recettes de fabrication ont été retranscrites sur des tablettes cunéiformes ayant été datées du VII<sup>e</sup>s. av. JC. Bien que les tablettes proviennent du VII<sup>e</sup>s. av. J.-C., les écrits sembleraient être des retranscriptions de textes datant de -1700 à -1600 (Brill, 1972). Ceux-ci attestent d'une grande maîtrise des techniques verrières dès les derniers siècles du second millénaire av. J.-C., puisque ces recettes ont su perdurer pendant mille ans. Cependant, peu de traces écrites ont été retrouvées quant à la fabrication et la composition des verres anciens (Bontemps, 1868). De nombreux textes ont été perdus avec le temps, notamment la partie concernant les arts verriers du traité de Theophilus (1140), dont ils ne restent que quelques passages. Les recettes ont été traduites sans pour autant arriver à la même exactitude que la recette originelle du fait de l'imprécision des textes (Dodwell, 1961; Hawthorne et Smith, 1963; Freestone, 1992).

### 1.2.2 Les matières premières

La source de silice des verres provient majoritairement du sable, bien que le quartz soit aussi une source possible (Casellato *et al.*, 2003; Jackson et Smedley, 2004a). Cependant, du fait de son état massif, ce dernier est difficilement concassable, ce qui rend son utilisation plus complexe, le processus étant très couteux en énergie mécanique. Le verrier utilise plutôt du sable afin de maximiser les échanges thermiques de surface, bien que le verre obtenu avec du quartz soit très pur (peu d'impuretés).

Dans le cas des fondants, des cendres végétales sont volontairement utilisées pour apporter du potassium (origine forestière) (Smedley et Jackson, 2002) ou du sodium (origine marine) (Shortland *et al.*, 2006). L'utilisation de roches friables ou sédimentaires est aussi possible tels que le natron, les limons (sédiments fluviaux contenant des minéraux) et les

argiles. Le natron est un carbonate de sodium trouvé en bordure de point d'eau salée, et très utilisé comme source de sodium. L'ensemble de ces matières premières contiennent logiquement beaucoup d'impuretés (Basso *et al.*, 2009). Les cendres peuvent contenir une teneur non négligeable en calcium ou magnésium. Le calcium peut aussi être introduit sous forme de chaux (CaO, obtenue par la calcination du calcaire). L'ajout de chaux permet d'augmenter la résistance chimique du verre, pour compenser l'augmentation de la solubilité causée par les fondants. Le sable, les cendres et les minéraux contiennent aussi une forte teneur en oxyde métallique, notamment en aluminium et en fer. L'étude de ces impuretés peut ainsi donner des indications sur l'origine des matières premières (Wedepohl et Simon, 2010; Gratuze *et al.*, 2018).

### 1.2.3 Historique de l'évolution des compositions

Les verres romains et du premier Moyen Âge (mérovingiens et carolingiens) sont des verres sodiques, et les fondants provenaient de gisements de natron. Les ateliers occidentaux ne possédaient pas le savoir-faire pour faire fondre le sable, leurs fours ne montant pas assez haut en température. Ils avaient donc besoin d'importer une matière brute (mélange de sable et de calcin) déjà fondue une première fois et possédant ainsi une température de fusion plus faible, pour pouvoir la retravailler. Cette matière brute était produite dans des ateliers primaires du proche et Moyen Orient (verres islamiques) (Du Pasquier, 2005). L'utilisation de matière brute fondue une première fois concerne aussi les ateliers du début du Moyen Âge, notamment dans le Sud de l'Europe, où de nombreux sites d'excavation présentent des masses de verres brutes, de calcin et de bouts de verres sodiques (Foy, 2012, 2015), et ce jusqu'au X<sup>ème</sup> siècle.

Le passage des verres sodiques au natron aux verres contenant de la potasse (du potassium) est arrivé à la fin du premier millénaire (Hunter, 1981; Foy, 2000). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce changement. A la chute de l'Empire romain, les routes commerciales sont coupées, il n'existe donc plus de moyen d'acheminer du natron ou de la matière première "verre" (Harden, 1971; Charleston, 1978; Davison et Newton, 2008). Les verriers ont dorénavant besoin de matières premières à leur portée géographique. Pour les ateliers occidentaux du Nord de l'Europe, qui sont souvent installés en dehors des villes, autrement dit à l'orée des forêts, le fondant principal devient les cendres de végétaux forestiers, notamment de fougères et de hêtres (Foy, 2000; Pacat *et al.*, 2015). Ces cendres sont particulièrement riches en potassium et en calcium. L'implantation des sites verriers de cette époque atteste de cette utilisation des cendres car elle correspond notamment à l'implantation des forêts de hêtres (Foy, 2010). Dans le cas du bassin méditerranéen, le manque de natron minéral oriental a été compensé par l'utilisation de cendres de plantes du littoral marin, très riches en sodium.



### 1.2.4 Les compositions au Moyen Âge

Il existe donc différentes compositions de verres de vitraux qui dépendent directement de la nature des fondants utilisés. On dénombre six familles majoritaires de composition pour les verres médiévaux, en fonction de la teneur en alcalins et alcalino-terreux (figure 1.2).

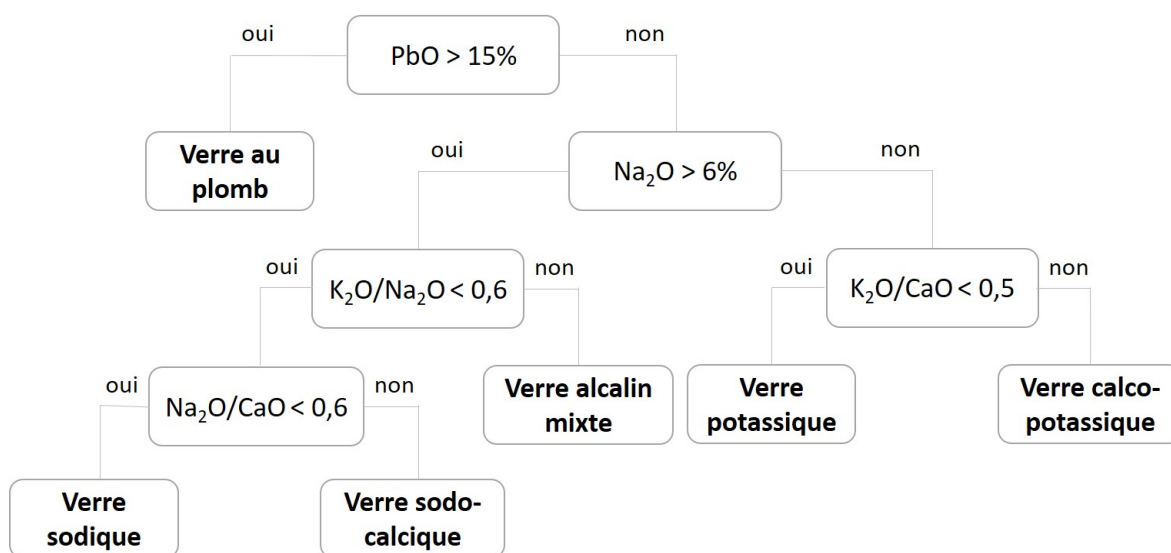


FIGURE 1.2 – Composition type des vitraux du Moyen Âge, extraites de Schalm *et al.* (2003) et Tournié (2009).

Les verres sodiques sont surtout retrouvés dans le bassin méditerranéen et dans le sud de l'Europe, tandis que les verres potassiques et calco-potassiques proviennent majoritairement du Nord de l'Europe. En ce qui concerne les verres alcalin-mixtes (ou sodopotassiques) et sodocalciques, ces derniers pourraient résulter de l'utilisation de calcin sodique (provenant d'ateliers primaires ou juste de verres recyclés), refondus et mélangés aux matières premières potassiques et/ou calciques présentes sur place (Stern et Gerber, 2004; Genga *et al.*, 2008).

### 1.2.5 L'étude de la composition des verres médiévaux

Puisque peu de traces écrites ont été retrouvées, l'analyse chimique de la composition des verres médiévaux peut apporter un éclairage quant aux technologies ou aux matières premières utilisées. Bien que l'on n'ait pas pas connaissance des matériaux utilisés originellement, une étude des éléments chimiques composant le verre permet néanmoins de déterminer la quantité relative des éléments, les uns par rapport aux autres. Par exemple, savoir si un verre contient majoritairement du sodium ou du potassium apportera des in-

dices sur sa zone géographique de fabrication. Les études portant sur la question renvoient notamment à des techniques d'analyses chimiques telles que la microsonde (ou EPMA pour Electron Probe micro-Analysis), la microscopie à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDS en anglais pour Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Spectroscopy), ou encore les techniques PIXE-PIGE (pour *Particle-Induced X-ray Emission* et *Particle-Induced Gamma-ray Emission*) (Casellato *et al.*, 2003; Van der Werf *et al.*, 2009; Basso *et al.*, 2009; Arletti *et al.*, 2011a; Silvestri *et al.*, 2014; Paynter *et al.*, 2015; Stojanović *et al.*, 2015; Van Wersch *et al.*, 2016; Maltoni et Silvestri, 2018; Bertini *et al.*, 2020; De Francesco *et al.*, 2022).

## 1.3 Techniques de fabrication du verre

### 1.3.1 Techniques de façonnage du verre

Le verre est fabriqué à des températures élevées, pour éviter la présence d'infondus. De façon générale, le processus de fabrication d'un verre se déroule ainsi : le verrier mélange tous les composants nécessaires à l'élaboration du verre avant la mise au four à haute température. Plus spécifiquement pour les verres fabriqués au Moyen Âge (Henderson, 2000), le mélange des matières premières est suivi d'un frittage autour de 800°C pour amorcer la fusion des matières premières. Le mélange est ensuite entièrement fondu en augmentant la température jusqu'à 1000-1400°C (la valeur de celle-ci sera étudiée plus en détails ultérieurement). Après quelques heures, une fois le mélange fondu bien homogène, ce dernier, appelé pâte de verre, est travaillé pour obtenir la forme souhaitée. Il est ensuite refroidi très vite, c'est ce qu'on appelle la trempe. Cette trempe est suivie ou non d'un recuit en fonction de l'utilisation finale du verre. Le recuit permet de relâcher les contraintes de tension et de compression au sein du verre. Il existe deux techniques de travail du verre au Moyen Âge pour la production de verre plat (Richet, 2007) :

- le soufflage en plateau ou cive (figure 1.3.a.) : le verrier souffle la paraison, masse de verre en fusion cueillit dans le creuset du four, de façon à former une boule et forme une ouverture à son extrémité. Par rotation très rapide du pontil, canne sur laquelle est accrochée la paraison, cette boule évolue vers un cylindre creux sous l'effet des forces de balancement, pour finir par s'aplatir circulairement. Le verre présente alors des petits cercles concentriques. Cette technique est caractéristique de Normandie et d'Angleterre.
- le soufflage en manchon (figure 1.3.b.) : le verrier souffle une bulle cylindrique et forme deux ouvertures, une à chaque extrémité. Puis le cylindre de verre est ouvert

sur toute sa longueur pour ensuite être déplié sur une surface plane afin de former une feuille rectangulaire. Cette technique est caractéristique des productions de l'espace germanique, comme l'Alsace, la Lorraine, l'Allemagne, la Bohême ou encore de l'Italie du Nord telle que Venise.

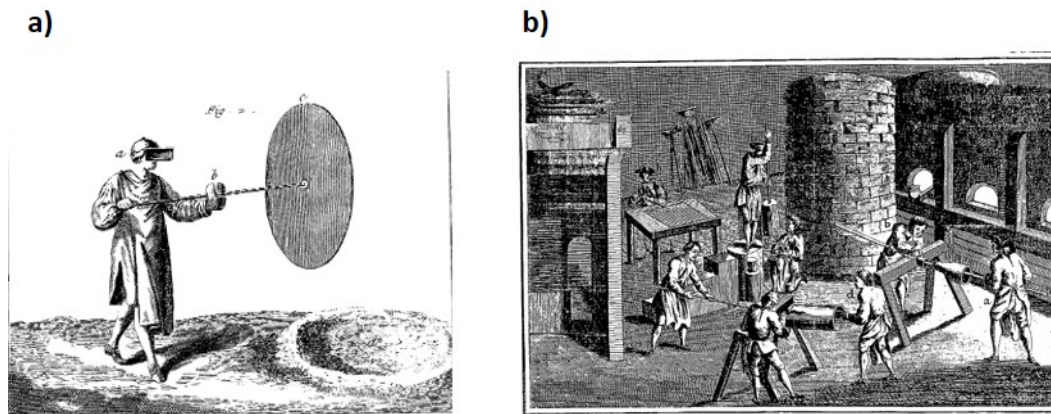


FIGURE 1.3 – Techniques de production du verre plat au Moyen-Âge avec a) le soufflage en plateau ou cive et b) le soufflage en manchon. Croquis extraits de Diderot et D’Alembert (1780).

### 1.3.2 Les fours

Le four est l'élément central de la fabrication du verre. De nos jours, les fours modernes s'étendent sur plusieurs mètres, en bassin et sont faits de matériaux réfractaires. Cela n'a évidemment pas toujours été le cas. Néanmoins la constitution, la structure et surtout la température et l'atmosphère des fours du Moyen Âge restent des données qu'il est difficile d'obtenir du fait du manque de traces écrites et de la disparition des sites verriers médiévaux. Les témoignages écrits sont le plus souvent incomplets. Les croquis représentant les fours, faits à l'époque du Moyen Âge notamment, n'ont souvent pas les bonnes proportions et ces descriptions sont trop partielles, comme le montre le croquis sur la figure 1.4.a., extrait de *De Universo*, manuscrit de Hrabanus Maurus, daté de 1023.

On peut cependant discerner deux types de fours au Moyen Âge, ceux du nord et ceux du sud de l'Europe. Dans le nord (Centre et nord de la France, Allemagne, Angleterre...), les fours à base carrée ou rectangulaire et composés de différentes parties distinctes pour le frittage, la fusion et le recuit qui sont placées les unes à la suite des autres (représentation sur la figure 1.4.b). Dans le sud (Italie, Grèce, Sud de la France ...), on a des structures en hauteur (figure 1.4.c) avec le foyer dans la partie basse, le four de fusion au milieu et le four de recuit dans la partie supérieure (Davison et Newton, 2008). Les architectures de ces fours étant différentes, l'atmosphère et la température au sein de ces derniers ne seraient donc pas exactement la même (Henderson, 2000).

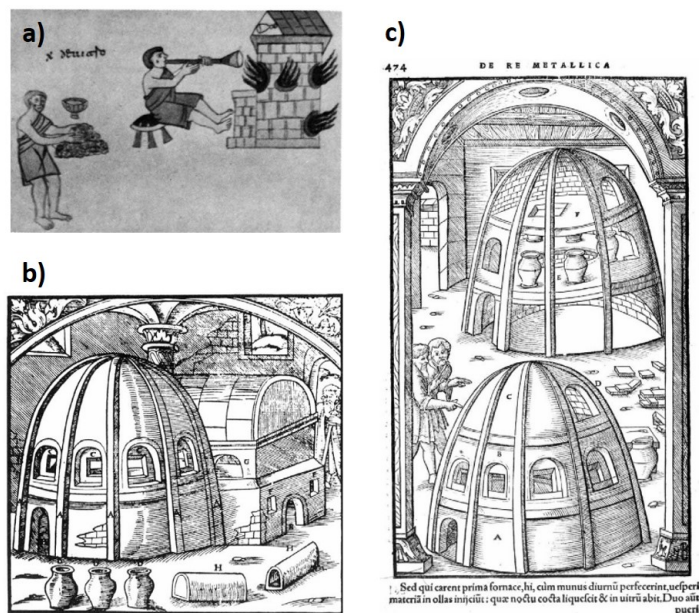


FIGURE 1.4 – Croquis représentant l'architecture des fours du Moyen Âge avec a) première représentation connue d'un four médiéval, extrait de *De Universo*, manuscrit de Hrabanus Maurus, daté de 1023, b) four typique du nord de l'Europe et c) four typique du sud de l'Europe, extraits de Agricola (1556).

## Température

La température à l'intérieur des fours anciens est un sujet très débattu. Si aujourd'hui les entreprises verrières ont des fours pouvant atteindre  $1500^{\circ}\text{C}$ , il n'est pas imaginable d'arriver à une telle température dans les fours à bois. Cependant, il n'y a pas de réel consensus sur la température exacte qu'un four ancien pouvait atteindre.

Les fours romains ne pouvaient certainement pas atteindre des températures supérieures à  $1000\text{-}1100^{\circ}\text{C}$  (Henderson, 1985; Bingham et Jackson, 2008). Cependant, d'autres études ont prouvé que la température atteignait  $1200^{\circ}\text{C}$  sur une courte période (Davison et Newton, 2008). L'étude des sites archéologiques verriers peut être un moyen d'estimer les températures maximales atteintes par les fours médiévaux. Des recherches ont été menées sur le site d'excavation du VII<sup>ème</sup>-VIII<sup>ème</sup> siècle de Torcello (île vénitienne) et ont montré, en pratiquant une analyse pyroscopique des pierres composant la structure du four, que les fours montaient probablement à  $1270^{\circ}\text{C}$  (Gasparetto, 1967). Merchant (1998) a étudié l'état de cristallisation des céramiques provenant de fours datés du XIV-XVI<sup>ème</sup> siècle. L'observation de la présence de mullite indique que la température ne peut pas être inférieure à  $1000^{\circ}\text{C}$  (formation de la mullite) et suppose plutôt une température de  $1200\text{-}1300^{\circ}\text{C}$  (transformation complète de la mullite). De plus, des fouilles d'ateliers de

fabrication de verres du Moyen Âge en Allemagne suggèrent l'hypothèse d'une température de 1400°C des fours (Wedepohl, 1997).

Un autre moyen de remonter à la température atteinte par les fours anciens est la reconstruction de fours d'après des plans ou des sites archéologiques. Pour des fours romains, la température ne dépasse jamais 1250°C (Taylor et David, 2008; Paynter, 2008). La reconstruction de fours médiévaux vikings (Peterson *et al.*, 2012) a permis de déterminer que le four n'atteint jamais 1200°C au pic de la température, étant plutôt autour de 800-1000°C.

## Atmosphère

L'atmosphère des fours verriers est également un paramètre mal connu et il est compliqué d'extraire des données de fouilles. La bibliographie ancienne est assez vague sans réel indice sur l'atmosphère utilisée.

Il semblerait néanmoins que le verrier savait contrôler l'atmosphère au sein du foyer et du four en refermant et en ouvrant des vannes pour obtenir la couleur souhaitée du verre (nous reviendrons sur la coloration des verres et vitraux plus tard dans ce manuscrit) (Royce-Roll, 1994; Davison et Newton, 2008). De plus, Genga *et al.* (2008) suggèrent que l'on doit prendre en considération différentes atmosphères pour expliquer les variations de couleurs pour des verres de composition similaire.

Cependant, les études et les recherches attestent de la présence d'une atmosphère plutôt réductrice : celle de Merchant (1998) qui se fonde sur la couleur des creusets retrouvés sur des sites d'excavation, ou celles de Bingham et Jackson (2008), Bertini *et al.* (2011) et Van Wersch *et al.* (2016) d'après la couleur vert-bleu ou ambres d'échantillons historiques. De plus, l'effet d'une atmosphère réductrice pouvait aussi être obtenue en fonction du type de cendres utilisées (Royce-Roll, 1994) ou en ajoutant du carbone ou des sulphates (Freestone, 2006).

## 1.4 La couleur des verres et des vitraux

Comme vu précédemment, les vitraux sont soit peints en surface, soit colorés directement dans la masse. C'est sur ce deuxième type de coloration que nous allons nous pencher.

La coloration des verres de vitraux est due à la présence d'un ou plusieurs métaux de transition au sein du réseau vitreux. Ces ions chromophores absorbent certaines longueurs

d'onde du visible, provoquant la vision par notre œil des longueurs d'onde non absorbées. Les couleurs des verres de vitraux sont diverses, en raison de la multiplicité des ions colorants, de leur degré d'oxydation, leur spéciation chimique et des interactions éventuelles entre eux.

Le tableau 1.3 regroupe quelques exemples de colorations données par certains métaux de transition, lorsqu'ils sont présents seul au sein du verre.

TABLE 1.3 – Coloration du verre obtenue par l'ajout de quelques ions colorants, d'après Bontemps (1868) et Burns (1993).

Éléments	Valence	Coloration
Cu	0	Rouge
	1	Rouge
	2	Bleu-vert
Co	2	Bleu
Mn	2	Incolore
	3	Pourpre
Fe	2	Bleu
	3	Jaune pâle
Fe <sup>2+</sup> -S		Ambre

Le verrier ajoutait donc différents oxydes pour colorer son verre, souvent en petites quantités. Notons que la présence de certains métaux pouvait ne pas être intentionnelle. Le fer, notamment, est très présent naturellement sous forme d'impuretés dans les matières premières telles que les cendres végétales ou les sables (Schreurs et Brill, 1984; Jackson et Smedley, 2004a) et apporte ainsi une coloration verte systématique. Bien que la littérature suggère que le verrier maîtrisait ses recettes pour l'obtention d'une couleur attendue (Jackson *et al.*, 2005a; Basso *et al.*, 2014; Capobianco *et al.*, 2019), réaliser un verre incolore semblait être techniquement plus difficile.

Pour contrecarrer la couleur apportée par le fer, une solution était d'utiliser le manganèse comme décolorant afin de rendre le verre "incolore" (Jackson, 2005; Arletti *et al.*, 2010a; Gliozzo, 2016). On parle de *savon du verrier* : sous l'effet du Mn<sup>3+</sup>, le Fe<sup>2+</sup> est oxydé, pour donner du Fe<sup>3+</sup> et du Mn<sup>2+</sup>. Il est donc possible d'obtenir un verre quasi-incolore quand le fer est majoritairement présent sous sa forme oxydée, le coefficient

d'absorption du Fe(III) étant faible et donnant lieu à une coloration jaune résiduelle. De ce fait, un verre médiéval "incolore" ne sera pas complètement sans coloration, il persistera toujours une légère teinte jaunâtre. La littérature montre que l'antimoine était aussi utilisé comme décolorant, cet élément ayant été observé en quantité non négligeable dans des vitraux (Arletti *et al.*, 2008; Schibille *et al.*, 2012; Gliozzo *et al.*, 2015; Gliozzo, 2016; Bidegaray *et al.*, 2018).

Outre son rôle de savon du verrier, le manganèse peut aussi jouer un rôle de colorant au sein d'un verre contenant ou non des impuretés en fer. En effet, lorsque que le manganèse est le seul élément colorant ou lorsque le  $Mn^{3+}$  est en excès par rapport au  $Fe^{2+}$ , le verre est caractérisé par une coloration pourpre (Bidegaray *et al.*, 2019). Ainsi les verres utilisés pour les visages (carnations) possèdent une teneur en manganèse élevée, afin de simuler la couleur rosée de la peau (Capobianco *et al.*, 2021).

L'introduction intentionnelle de manganèse se faisait principalement par ajout de pyrolosite ( $MnO_2$ ). Huisman *et al.* (2017) ont émis l'hypothèse, par l'étude d'isotope du Sr, que la source de manganèse était la même pour tous les verres étudiés datant de l'Âge de fer et que cette même source a aussi été exploitée pour les verres datant de l'Empire Romain. Le minerai utilisé contient du manganèse sous de nombreux degrés d'oxydation. Notons que le manganèse pouvait aussi se retrouver sous la forme d'impuretés dans les verres, par le biais des matières premières ou de calcin (notamment en cas d'utilisation de verres recyclés). Le fer pouvait aussi être ajouté comme agent réducteur et réagir avec le cuivre (Meulebroeck *et al.*, 2010; Silvestri *et al.*, 2014). Une teneur inférieure à 0,5 pds% de  $MnO$  et/ou de  $Fe_2O_3$  indiquerait une introduction accidentelle tandis que des teneurs supérieures à 1-2 pds% de  $MnO$  indiquerait plutôt un ajout intentionnel (Casellato *et al.*, 2003; Bianchin *et al.*, 2005b; Hunault *et al.*, 2021).

Du fait du vaste panel de coloration pour un même élément colorant, l'étude seule de la composition nominale du verre ne permet pas d'obtenir toutes les clés nécessaires à la compréhension de la coloration. L'utilisation de la spectroscopie d'absorption optique peut apporter des informations complémentaires sur la coloration par les cations métalliques et ainsi donner des indices sur les conditions d'élaboration et sur les matières premières des verres anciens. De très nombreuses études utilisent cette technique pour les verres du patrimoine car elle est non-invasive et peut être réalisée in-situ (Green et Alan Hart, 1987; Mirti *et al.*, 2002; Carmona *et al.*, 2008; Meulebroeck *et al.*, 2010; De Ferri *et al.*, 2011; Ceglia *et al.*, 2012b; Basso *et al.*, 2014; Möncke *et al.*, 2014; Hunault *et al.*, 2016b; Capobianco *et al.*, 2019). Ceglia *et al.* (2012a) ont par exemple démontré que le déplacement de la position et la forme des bandes du cobalt extraites des spectres optiques permettent de déterminer si le verre est sodique ou potassique.

En complément ou non de la spectroscopie UV-visible, des analyses XANES sont parfois réalisées, donnant aussi accès à la nature des chromophores et à leur degré d'oxydation (Arletti *et al.*, 2013; Quartieri et Arletti, 2013; Abuín *et al.*, 2013).

## 1.5 Processus d'altération des verres et des vitraux

Du fait de leur exposition à long terme, en face externe aux intempéries et en face interne aux phénomènes de condensation, les vitraux sont sujet à l'altération, principalement en lien avec les attaques aqueuses qu'ils subissent en continu. Pour cette raison, on évoquera ici l'altération en parlant de dissolution. Comme vu dans la partie précédente, il existe de nombreuses compositions de vitraux, et diverses conditions de fabrication de ces derniers. Ces différents paramètres influençant à priori la structure des verres, ils sont susceptibles d'avoir une influence sur leur comportement à la dissolution. Dans cette partie, nous ferons un rapide état de l'art des mécanismes d'altération des verres, et nous détailleront le rôle joué par les paramètres intrinsèques au verre (principalement leur composition), ainsi que l'impact de paramètres atmosphériques (température, pH de l'eau, forme de l'eau). Puis, nous étudierons plus spécifiquement le cas des vitraux, et exposeront les altérations spécifiques retrouvées sur ces derniers.

Il existe de nombreuses études dans la littérature sur la dissolution des verres en milieu saturé/insaturé en eau (Gin *et al.*, 2021; Brunswic *et al.*, 2022). La partie qui va suivre n'a pas pour vocation d'expliquer tous les mécanismes possibles ou tous les modèles cinétiques établis. Elle pour but d'apporter les bases nécessaires à la compréhension des phénomènes d'altération des vitraux, pour une meilleure approche des résultats présentés plus tard dans cette thèse, concernant la dissolution d'un panel de verres.

### 1.5.1 Mécanismes d'altération du verre en milieu aqueux

L'eau est le principal agent d'altération du verre, que ce soit en milieu saturé (aqueux) ou insaturé (vapeur d'eau). Au cours de la dissolution d'un verre, deux mécanismes d'altération se jouent : l'interdiffusion et l'hydrolyse. L'un ou l'autre peut dominer, principalement en fonction du pH de l'eau et de la composition du verre.

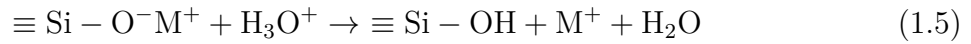
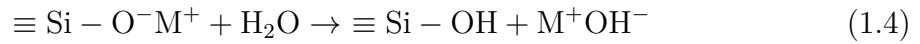
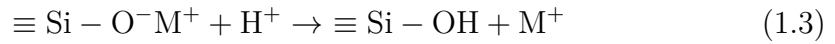
#### L'interdiffusion

L'interdiffusion (également appelée lixiviation, dissolution non-stoechiométrique, dissolution sélective, lessivage, échange ionique ou bien *leaching* en anglais) est un mécanisme au cours duquel les ions modificateurs du réseau vitreux sont substitués par des espèces



hydrogénées du milieu aqueux ( $H^+$ ,  $H_2O$  et  $H_3O^+$ ) (Doremus, 1975; Bunker, 1994; Rébiscoul *et al.*, 2007).

Il existe trois équations de réaction en fonction de l'espèce hydrogénée en présence (White et Claassen, 1980; Smets et Lommen, 1982) :



L'espèce mise en cause n'est pas clairement identifiée, et varie en fonction de l'expérience (majoritairement  $H_3O^+$  pour Lanford *et al.* (1979), les trois pour Dran *et al.* (1988) et Ferrand *et al.* (2006)).

Cet échange concerne préférentiellement les modificateurs du réseau du verre en raison de la faible énergie de liaison qui les connectent au réseau vitreux. Après départ de ces cations plus labiles, des unités silanols Si-OH sont créées, et une épaisseur résiduelle de verre hydraté, appauvrie en cations modificateurs et riche en silicium, se forme progressivement à la surface du verre.

L'interdiffusion est favorisée à pH acide et neutre (Ojovan *et al.*, 2006). La consommation des protons en solution via les réactions d'échanges entraîne néanmoins une augmentation progressive du pH de la solution.

Ce processus intervient donc le plus souvent au cours des premiers stades de la dissolution. Le mécanisme est d'autant plus favorisé que le pH initial est faible et que le verre contient un pourcentage élevé de modificateurs de réseau et de compensateurs de charge.

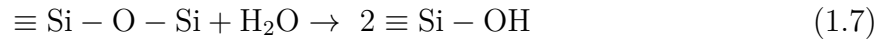
En ce qui concerne la cinétique d'altération, l'accroissement progressif de l'épaisseur de la couche hydratée fait que la vitesse de dissolution des éléments du verre est limitée par la diffusion des éléments dans cette couche, avant d'être relâchés en solution. La diffusion est aussi dépendante de la température, selon la loi d'Arrhénius. Il est donc possible d'écrire le coefficient de diffusion en fonction du pH et de la température (Verney-Carron *et al.*, 2010; Sessegolo *et al.*, 2020) :

$$D = D_0[H^+]^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.6)$$

Avec D le coefficient de diffusion,  $D_0$  la constante d'interdiffusion, n le coefficient de dépendance au pH,  $E_a$  l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

## L'hydrolyse

L'hydrolyse du réseau, aussi appelée dissolution du réseau, se traduit par l'attaque aqueuse du réseau formateur du verre, entraînant la rupture des liaisons Si-O-Si selon l'équation suivante :



Elle est favorisée à des pHs basiques (Frugier *et al.*, 2008).

Dans une solution où le pH initial serait basique, l'hydrolyse prendrait immédiatement le pas sur l'interdiffusion et la dissolution du verre peut s'apparenter à une dissolution congruente. En effet, dans ce cas, l'hydrolyse directe des liaisons fortes provoquerait la déstabilisation du réseau du verre tout entier et sa dissolution globale. Le relâchement de toutes les espèces du réseau vitreux est observé lorsque la dissolution est dominée par ce mécanisme.

Le mécanisme est d'autant plus rapide que le verre possède des oxygènes non-pontants, le réseau vitreux étant moins connecté (Frugier *et al.*, 2005).

Le mécanisme d'hydrolyse dépend lui aussi de la température selon une loi d'Arrhénius. L'équation 1.8 permet d'exprimer la vitesse d'hydrolyse en tenant compte de la dépendance en température et en pH (Aagaard et Helgeson, 1982) :

$$v_e = k_0[\text{H}^+]^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.8)$$

avec  $k_0$  la constante de vitesse initiale,  $n$  le coefficient de dépendance au pH,  $E_a$  l'énergie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

Cette formalisation permet cependant d'exprimer une vitesse *initiale* d'hydrolyse, loin de l'équilibre thermodynamique, puisqu'elle ne tient pas compte des effets de saturation de la solution vis-à-vis de phases secondaires, de l'effet potentiellement passivant de la couche d'altération formée dont la structure évolue au cours du temps, et de la modification de la surface réactive du verre au cours de la dissolution. Ces effets sont autant de paramètres entraînant la décroissance progressive de la vitesse de dissolution d'un verre. Ils vont être explicités dans les paragraphes qui suivent.

### 1.5.2 Dissolution à long terme : cinétique globale et facteurs d'altération

La figure 1.5 montre les étapes de la dissolution d'un verre boro-silicaté au cours du temps en conditions statiques (sans renouvellement de la solution altérante). Ce modèle est aussi utilisé pour la description d'un verre silicaté.

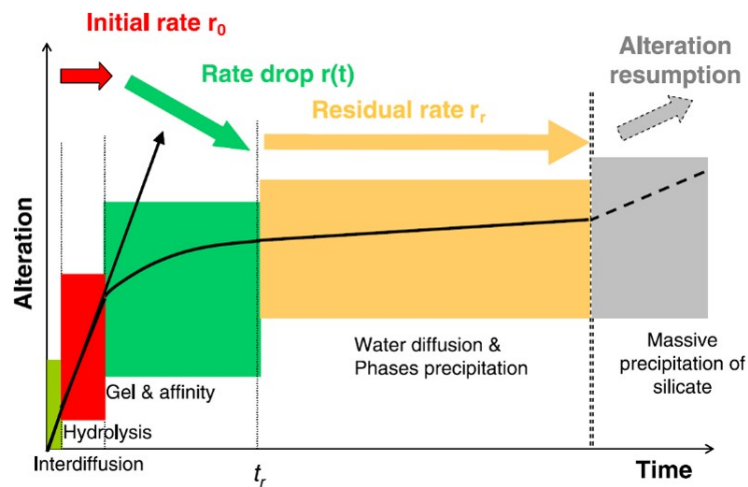


FIGURE 1.5 – Représentation schématique des différentes étapes de l'altération d'un verre boro-silicaté (verre nucléaire), extrait de Gin *et al.* (2012) et Ribet et Godon (2014).

A partir de ce modèle, décrivons les étapes attendues de la dissolution d'un verre silicaté, au pH de l'eau pure, à savoir légèrement acide.

Au cours des premiers instants, le mécanisme prépondérant est l'interdiffusion : les cations les plus labiles du réseau (principalement les éléments alcalins et alcalino-terreux) sont préférentiellement relâchés (équation 1.6). Tandis que la solution se basifie, l'interdiffusion se retrouve progressivement freinée par le transport à travers l'épaisseur de verre hydraté. Cette étape est suivie par l'hydrolyse du réseau où le silicium est relargué en solution. Celui-ci est dans un premier temps linéaire, et on peut, par calcul de la pente de la courbe du relargage du silicium en solution en fonction du temps, déterminer la vitesse de dissolution initiale du verre, aussi donnée par l'équation 1.8. Un équilibre entre les deux mécanismes est atteint lorsque le front d'interdiffusion et le front d'hydrolyse progressent à la même vitesse. Au cours de ces étapes se forme une couche de verre altéré et hydraté appelée *gel*.

L'épaisseur, mais aussi la structure et la porosité de cette couche, évoluent au cours du temps. La diffusion, potentiellement de plus en plus difficile, des éléments du verre à travers la couche ralentit la dissolution du verre. Ses propriétés de passivation dépendent de plusieurs paramètres tels que la composition du verre, la composition de la solution ou le pH (Jollivet *et al.*, 2008; Gin *et al.*, 2015a). La chute de vitesse peut aussi être expliquée par un effet d'affinité chimique. Ici, l'affinité chimique concerne la concentration

en silicium dissous. L'enrichissement de la solution en silicium, et l'atteinte progressive de la saturation vis-à-vis de la formation de la silice amorphe entraîne la diminution de la vitesse d'hydrolyse, selon l'équation :

$$v = v_0 * \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (1.9)$$

avec  $v_0$  la vitesse initiale,  $Q$  l'activité de Si et  $K$  la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction.

Le paramètre  $Q/K$  permet d'exprimer la saturation de la solution vis-à-vis de phases de silice. L'étape suivante est l'atteinte d'un régime stationnaire, caractérisé par un régime de vitesse de dissolution dite *résiduelle*, dans lequel la vitesse est quasiment stable mais ne sera jamais nulle. Cette vitesse résiduelle est contrôlée par la diffusion de l'eau à travers le gel aux propriétés passivantes et l'évolution structurale de ce dernier.

Enfin, tandis que la dissolution du verre se poursuit à vitesse moindre, les concentrations de certains éléments du verre relargués en solution approchent à leur tour de la saturation vis à vis de phases cristallines. Des phases secondaires peuvent ainsi se former. Il peut s'agir de phyllosilicates (Ribet et Gin, 2004), de zéolithes et d'argiles (Gislason et Oelkers, 2003) par exemple. La nature de ces phases secondaires semble dépendre des conditions expérimentales (pH, température, nature de la solution et donc concentrations des éléments dissous.), plus que de la composition du verre, la précipitation étant régie par les équilibres thermodynamiques avec la solution. La formation des phases silicatées peut provoquer la consommation du silicium de la couche de gel, déstabilisant ce dernier et provoquant une reprise de l'altération. La formation de phases secondaires à la surface du gel peut aussi avoir un rôle passivant.

Faisons à présent un point sur quelques paramètres susceptibles d'influencer la durée des différentes étapes explicitées au-dessus :

- a) augmenter la température permet d'accélérer le processus d'altération (en abaissant la barrière d'énergie d'activation des réactions en jeu) (Vienna *et al.*, 2018). La température contrôle aussi partiellement la solubilité des éléments et leur affinité chimique.

- b) Un changement de pH influence également la dissolution du verre. Les études classiques sur les verres basaltiques et les verres nucléaires démontrent une dépendance de la vitesse de dissolution du pH en forme de U (Guy et Schott, 1989; Advocat *et al.*, 1990; Gislason et Oelkers, 2003; Verney-Carron, 2008) : la dissolution du verre est forte à pH basique (hydrolyse), encore plus à pH acide (interdiffusion) qu'à pH neutre. Sessegolo

*et al.* (2020) ont montré que la vitesse de dissolution tend à diminuer linéairement avec la diminution du pH dans le cas de verres silicatés modèles de composition calco-potassique du Moyen Âge. Comme la température, le pH joue un rôle majeur sur la solubilité des éléments et leur affinité chimique.

- c) La composition de la solution au contact du verre peut modifier les mécanismes en jeu. Par exemple, Aréna *et al.* (2018) ont montré que la présence de fer et de magnésium en solution favorisait l'altération d'un verre boro-silicaté ISG (International Simple Glass) par précipitations de phases contenant ces éléments du verre. A l'inverse, la présence de calcium diminue la réactivité du verre, le calcium s'insérant dans la porosité du gel et rendant la couche plus passivante. Collin *et al.* (2018) ont observé un effet similaire avec l'ajout de potassium en solution. A l'inverse, l'ajout de sodium, élément de plus petite taille, ne semble avoir aucun effet sur les propriétés passivantes du gel.

- d) La composition d'un verre est un paramètre influençant très fortement la dissolution.

Le nombre de NBO est un paramètre déterminant pour évaluer la réactivité d'un verre (Bunker, 1994). Plus le verre est riche en alcalins et alcalino-terreux, plus il sera réactif, ces derniers faisant augmenter le nombre de NBO de par leur rôle de cations modificateurs non mobilisés en position de compensateurs de charge.

Si l'on compare les modificateurs entre eux, l'effet des éléments vis-à-vis de l'altération peut être classé comme ceci :  $K > Na > Mg, Ca$  (Davison et Newton, 2008; Frankel *et al.*, 2018). Un verre sodique s'altère donc en principe plus faiblement qu'un verre potassique. Le calcium est même considéré comme un stabilisateur quand il est présent en dessous de 12 pds% d'oxydes (Brill, 1975).

Le pourcentage de formateur de réseau joue évidemment lui aussi un rôle. Wolff-Boenisch *et al.* (2004) et Cailleteau *et al.* (2008) montrent que plus le pourcentage de silicium est élevé au sein du verre, plus il sera durable. La couche passivante sera aussi plus dense, limitant la diffusion des espèces labiles. En ce qui concerne les cations intermédiaires, leur impact est plus ou moins bien défini. Ils sont cependant logiquement plus résistants à la lixiviation en comparaison aux modificateurs, leur liaison X-O étant plus covalente. La présence d'aluminium en faible concentration au sein du réseau vitreux de verres silicatés et boro-silicatés conduit à une augmentation de la durabilité chimique du verre (réseau silicaté plus connecté). A plus forte concentration, la présence de l'aluminium conduit à une dissolution plus rapide du verre (Bunker, 1994; Arab *et al.*, 2008; Frankel *et al.*, 2018; Damodaran *et al.*, 2022).

Cependant, à notre connaissance, peu d'études portent sur le cas du fer et du man-

ganèse. On sait néanmoins que le rôle structural des métaux de transition et leur impact sur le comportement face à la dissolution dépendent fortement de leur degré d'oxydation et de leur coordinence (Frugier *et al.*, 2005). De plus, El-Batal *et al.* (2010) ont étudié les mécanismes d'altération en milieu aqueux de verres sodocalciques en présence de métaux de transition par FTIR. Ils ont montré une accélération très modérée de la perte de masse du verre en présence de fer et encore plus modérée en présence de manganèse. Dans cette étude, en milieu acide, le verre modèle sans fer ni manganèse s'altère autant que le verre au fer, tandis que celui au manganèse s'altère un peu plus rapidement.

### 1.5.3 Les spécificités de l'altération atmosphérique des verres

Bien que moins étudiée que l'altération en milieu aqueux saturé, l'altération en milieu atmosphérique est une problématique interdisciplinaire (Majérus *et al.*, 2020). Elle concerne le domaine du patrimoine pour la conservation des verres historiques et des vitraux (Sterpenich, 1998; Sessegolo *et al.*, 2020), des objets de musée (Brill, 1975; Robinet *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2018) ainsi que le domaine du nucléaire pour les verres de confinement (Abrajano *et al.*, 1989; Ait Chaou *et al.*, 2015) et dans le domaine des verres industriels (Lombardo *et al.*, 2005; Falcone *et al.*, 2011; Brunswic *et al.*, 2022).

On ne peut pas complètement assimiler les mécanismes d'altération se jouant en conditions atmosphériques à ceux décrits en milieu aqueux (Majérus *et al.*, 2020). Dans ce contexte, l'eau se trouve majoritairement à l'état de vapeur. L'humidité relative du milieu a donc un impact fort sur la détérioration du verre, puisqu'elle favorise la création d'un film d'eau adsorbée à la surface du verre. Plus l'humidité relative est élevée, plus l'altération sera forte (Walters et Adams, 1975). La différence avec une altération en milieu aqueux réside dans la quantité d'eau disponible : contrairement au milieu aqueux, elle est très limitée dans le cas de conditions insaturées.

De plus, l'eau est adsorbée à la surface du verre et n'a pas accès à toute la porosité du verre. De ce fait, la mobilité des cations modificateurs est très réduite, et l'interdiffusion a lieu peu profondément au sein du verre. Ceci donne lieu à un appauvrissement en alcalins et alcalino-terreux en subsurface du verre tandis que l'extrême surface se retrouve fortement enrichie (Clark et Yen-Bower, 1980). Les concentrations très élevées en alcalins et alcalino-terreux à l'extrême surface entraînent la formation de précipités qui peuvent être des sels, des carbonates ou des sulfates en fonction de la composition de l'atmosphère (Melcher et Schreiner, 2004; Neeway *et al.*, 2012; Ait Chaou *et al.*, 2015; Sessegolo, 2018).

La présence de gaz ou de particules polluantes dans l'atmosphère favorise la formation de ces phases secondaires (Robinet, 2006; Gentaz *et al.*, 2012; Alloteau, 2017). La couche altérée est donc composée d'une phase de silice hydratée riche en Si-OH (Alloteau *et al.*,

2017) surmontée de phases secondaires.

La condensation ponctuelle d'eau liquide à la surface des verres va provoquer une augmentation locale du pH et la dissolution incongruente du verre (Lombardo *et al.*, 2015; Alloteau *et al.*, 2017). Cette dissolution est détectable via la formation de piqûres à la surface du verre ou d'un phénomène d'irisation (Verità *et al.*, 2009).

#### 1.5.4 Le cas de l'altération des vitraux médiévaux

Revenons au cas spécifique des vitraux médiévaux. Ces derniers sont soumis à une succession de cycles de contraintes (alternance de pluie-séchage) et à la pollution atmosphérique, ce qui complexifie les mécanismes d'altération. Ils sont aussi soumis à des contraintes mécaniques, internes au verre à cause de fissures, de leur poids, de leur orientation verticale ou encore de la déformation du monument. De plus, les vitraux peuvent être de compositions très variées, impliquant des degrés de corrosion parfois différents.

L'altération des verres de vitraux est fortement influencée par les conditions météorologiques, par les gaz et les polluants présents dans l'air. Les verres présentent de nombreuses fissures liées à l'enchaînement des cycles d'humidification/séchage (Sterpenich, 1998). Lombardo *et al.* (2013) et Gentaz *et al.* (2016) montrent que l'aggravation de ces fractures est auto-alimentée par la cristallisation des produits secondaires au sein-même des fissures, rendant la migration de l'eau jusqu'au verre sain plus facile. Les vitraux sont également soumis au rayonnement UV du soleil, ce qui favorise aussi la formation de fissures, par la création de NBO plus nombreux et de l'apparition de silicium de plus faible valence (Papadopoulos et Drosou, 2012).

De plus, les deux faces d'un vitrail ne subissent pas la même détérioration car elles n'ont pas la même exposition. La face interne est plus influencée par la condensation de l'eau tandis que la face externe subit des épisodes pluvieux. Dans le premier cas, l'altération est caractérisée par des cratères dispersés de manière inhomogène à la surface du verre alors que dans le deuxième cas, le verre présente plutôt un réseau continu de fissures à la surface du verre (Sterpenich, 1998).

Les micro-organismes (bactéries, champignons, algues) sont aussi un paramètre à prendre en compte dans les phénomènes d'altération des vitraux. Des études, portant sur des verres modèles et sur des vitraux, ont démontré qu'ils pouvaient provoquer l'accélération du phénomène (Garcia-Vallès *et al.*, 2003; Carmona *et al.*, 2006; Rodrigues *et al.*, 2014; Weaver *et al.*, 2021), pouvant entraîner une perte de transparence, voire un brunissement (Schabereiter-Gurtner *et al.*, 2001; Marvasi *et al.*, 2009; Piñar *et al.*, 2013; Valbi *et al.*, 2023). Néanmoins, les effets microbiologiques sont encore peu quantifiés.

## Le rôle du manganèse : phénomène de brunissement

Comme dit précédemment, le manganèse est souvent retrouvé dans les verres médiévaux et y joue un rôle de décolorant ou de colorant. Sa présence peut cependant induire un phénomène appelé "brunissement". Ce phénomène, qui se retrouve principalement en face interne, est un véritable problème de conservation : il conduit à une opacification du verre par l'apparition de croûtes brunes (Ferrand, 2014) qui détériorent le verre de manière irréversible et gênent la transmission de la lumière (voir figure 1.6).



FIGURE 1.6 – Visage sur un vitrail du XVème siècle (Troyes), présentant le phénomène de brunissement. (Crédit : Stéphanie Rossano.)

Les mécanismes de formation de croûtes brunes sont cependant encore peu connus, en partie du fait de la difficulté à identifier et caractériser précisément ces phases. Les premières études montrent que le manganèse est sous le degré d'oxydation (IV) dans les phases brunes (Schalm *et al.*, 2011; Cagno *et al.*, 2011). Nuyts *et al.* (2015) ont montré par XANES dans des verres calco-potassiques que le Mn(II) était majoritaire dans le verre sain et que les phases brunes étaient caractérisées par un mélange de Mn(III) et Mn(IV). Enfin, bien que la nature des phases brunes semble varier d'un verre à l'autre, Ferrand *et al.* (2015) ont prouvé que le manganèse au sein des phases de brunissement était au moins en partie sous la forme  $Mn^{3+}$  et directement corrélé à l'état de la phase brune : plus cette dernière est épaisse et avancée, plus le verre serait oxydé. A l'interface entre le verre et la phase brune, le manganèse se trouverait plutôt sous un degré d'oxydation (II).

Plus récemment, Valbi *et al.* (2022) ont montré, via des expériences *in vitro* sur des verres modèles, que l'apparition de la couche brune pouvait être causée par des bactéries oxydant le manganèse, qui mobiliseraient le manganèse présent dans le réseau vitreux.





# Chapitre 2

## Échantillons

Les échantillons ont été réalisés au laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE) par nos soins, à partir d'une composition de base dans laquelle on a fait varier 1/ la nature du chromophore et 2/ la voie de synthèse. La composition qui sert de base à nos verres a été établie à partir de la moyenne de la composition de verres médiévaux, fournie dans la thèse de Jessica Ferrand (Ferrand, 2014) : 61 pds% de SiO<sub>2</sub>, 2 pds% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 pds% de MgO, 14 pds% de CaO, 2 pds% de Na<sub>2</sub>O et 14,5 pds% de K<sub>2</sub>O. Les 1,5 pds% restants seront soit du FeO, soit du MnO, soit un mélange des deux tel que [FeO]+[MnO] = 1,5 pds% (figure 2.1).

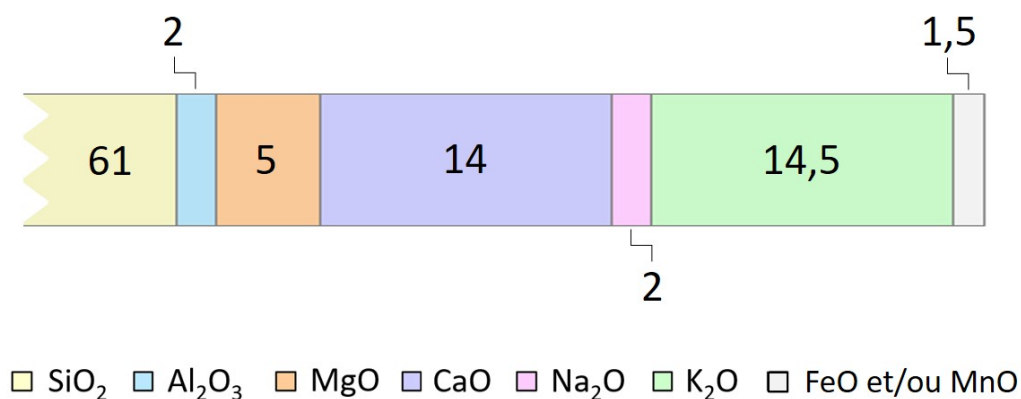


FIGURE 2.1 – Composition théorique des verres synthétisés. Les pourcentages sont en pds% d'oxydes.

Les échantillons ont été préparés à partir de composés ultrapurs (> 99,9%) se présentant sous forme de poudres, préalablement étuvées à 105°C pendant minimum 24 heures précédant la pesée pour éliminer l'eau absorbée : SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO<sub>2</sub> pour les oxydes et CaCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour les carbonates. Les poudres ont été sorties

de l'étuve puis pesées les unes après les autres afin de limiter la prise de masse à l'air. Elles ont ensuite été mélangées dans un mortier en agate pendant au moins une heure pour assurer l'homogénéité du mélange.

Le choix des températures de synthèse s'est fait à partir des températures possibles des fours du Moyen Âge jusqu'à celles utilisées de nos jours. Comme énoncé dans le chapitre 1, bien que la fabrication des verres modernes puisse se faire à 1500°C, ce n'était pas le cas au Moyen Âge. Les études montrent que les températures atteintes dans les fours verriers médiévaux avoisinaient les 1200°C (Gasparetto, 1967; Henderson, 2000). Il n'est cependant pas exclu de considérer que certains ateliers atteignaient une température supérieur à 1300°C (Merchant, 1998; Wedepohl, 1997). Trois températures ont donc été considérés pour cette étude : 1200°C, 1350°C et 1500°C.

Les échantillons ont été synthétisés au LGE, dans deux fours : un four à moufle haute-température Carbolite 1700 pour les verres faits sous air et un four "vertical" Gero relié à un module pour ceux sous atmosphères contrôlées.

Pour réaliser les synthèses sous atmosphère réductrice, le système est relié à une bouteille de gaz contenant un mélange de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (en proportion volumique de 5 pour 95). L'atmosphère oxydante est obtenue grâce à de l'oxygène O<sub>2</sub> pur.

Le mélange de matières premières a été introduit dans un creuset platine/or (95/5). Le protocole de synthèse des verres est schématisé sur la figure 2.2 pour a. le four à moufle et b. le four vertical, les paramètres de chauffe variant selon le dispositif expérimental.

Dans le four Carbolite 1700, une montée en température de 20 degrés par minute jusqu'à 600°C a dans un premier temps été réalisée. Cette température palier a été maintenue pendant trente minutes afin d'amorcer la décarbonatation du mélange. Une deuxième montée en température a été effectuée pour atteindre la température de synthèse souhaitée (1200, 1350 ou 1500°C selon la série) en 60 minutes (ce qui revient à une vitesse de montée en température comprise entre 20 et 25 degrés par minute selon la température finale). Le température a été maintenue pendant 120 minutes pour assurer l'homogénéité du mélange silicaté. Une trempe rapide du mélange en fusion a alors été réalisée en plongeant le creuset dans de l'eau à température ambiante (photographies a. et b. de la figure 2.3). Les échantillons obtenus se présentent sous la forme de petits palets de 3 grammes, de 1 centimètre de diamètre et 0,5 centimètre de haut environ.

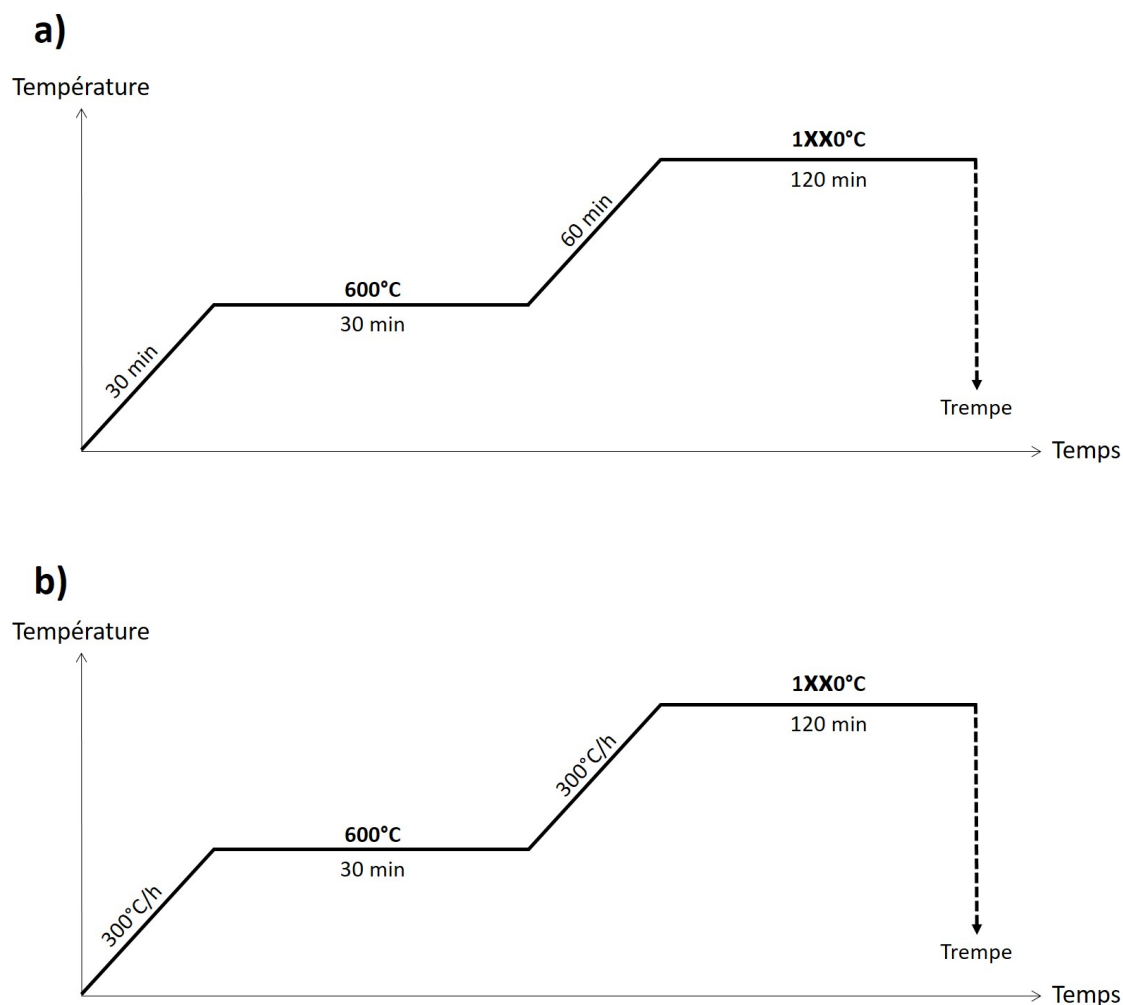


FIGURE 2.2 – Programme de synthèse des verres dans a) le four Carbolite 1700 pour les synthèses sous air et b) le four vertical pour les synthèses sous atmosphères contrôlées. La température du dernier palier peut être égale à 1200, 1350 ou 1500°C.

La fabrication des verres dans le four vertical (photographie c. de la figure 2.3), a été faite selon les mêmes phases de synthèse que celles décrites précédemment (palier de décarbonatation de trente minutes et palier de deux heures à la température décarbonatation) mais diffère sur la vitesse de montée en température et sur le système de trempe. En effet, le four ne peut pas monter à plus de 300°C/heure, cette vitesse a donc été imposée dans le programme de synthèse. Au sein du four, le creuset est suspendu par des fils de rhodium-platine qui vont être sectionnés par fusion due à l'application d'un courant. Le creuset tombe alors en bas du four, dans une zone maintenue à basse température par un circuit d'eau extérieur. Le creuset tombe sur un lit de sable humidifié, qui amortit et refroidit instantanément le creuset.

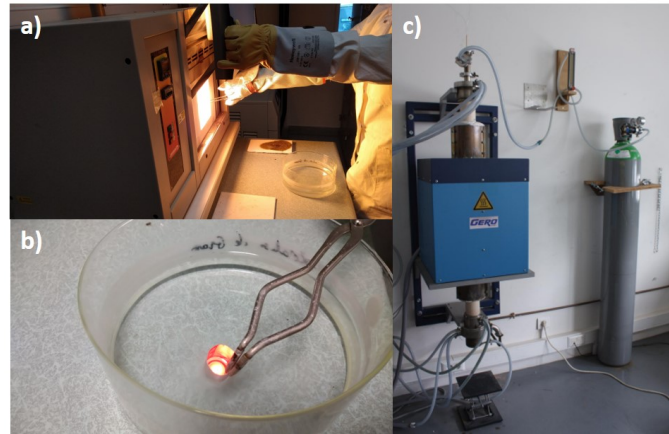


FIGURE 2.3 – Photographies de : a) Four à moufle avec sortie du creuset à l'aide d'une pince à bout platine, b) trempes thermique du creuset dans l'eau à température ambiante et c) système du four vertical.

## 2.1 Séries d'échantillons

Du fait du grand nombre d'échantillons fabriqués, une nomenclature de dénomination a été adoptée. Un récapitulatif de tous les échantillons synthétisés sera donc fait dans cette partie.

Les verres ont été classés par série : les séries de verres ne contenant que du fer, les séries de verres ne contenant que du manganèse, les séries dites *mixtes*, contenant conjointement du fer et du manganèse. Chaque série a été synthétisée aux trois températures de 1200°C, 1350°C et 1500°C. On dénombre donc 9 séries en tout, avec à ajouter à cela les échantillons fabriqués sous atmosphères contrôlées.

### 2.1.1 Verres contenant du fer ou du manganèse

Des séries de verres ne contenant que du fer ou du manganèse comme agent colorant ont été réalisées sous air aux températures de 1200, 1350 et 1500°C : on les appelle les séries Fex ou Mnx.

#### Composition

La teneur en oxyde métallique ajoutée varie de 0,1 pds% à 3 pds% pour le FeO (voir figure 2.4.a.) et de 0,1 pds% à 2 pds% pour le MnO (voir figure 2.4.b.). Dans le cas où  $[\text{FeO}]$  ou  $[\text{MnO}] \neq 1,5 \text{ pds\%}$ , la valeur  $x = 1,5 - [\text{FeO}]_{\text{souhaité}}$  ou  $[\text{MnO}]_{\text{souhaité}}$  (de 0,1, 0,3, 0,5 pds% ... en fonction de l'échantillon) a été redistribuée de manière égale sur les autres oxydes du mélange, pour toujours respecter un total de 100%. A titre d'exemple, le tableau 2.1 regroupe les compositions obtenues après redistribution pour les deux compositions

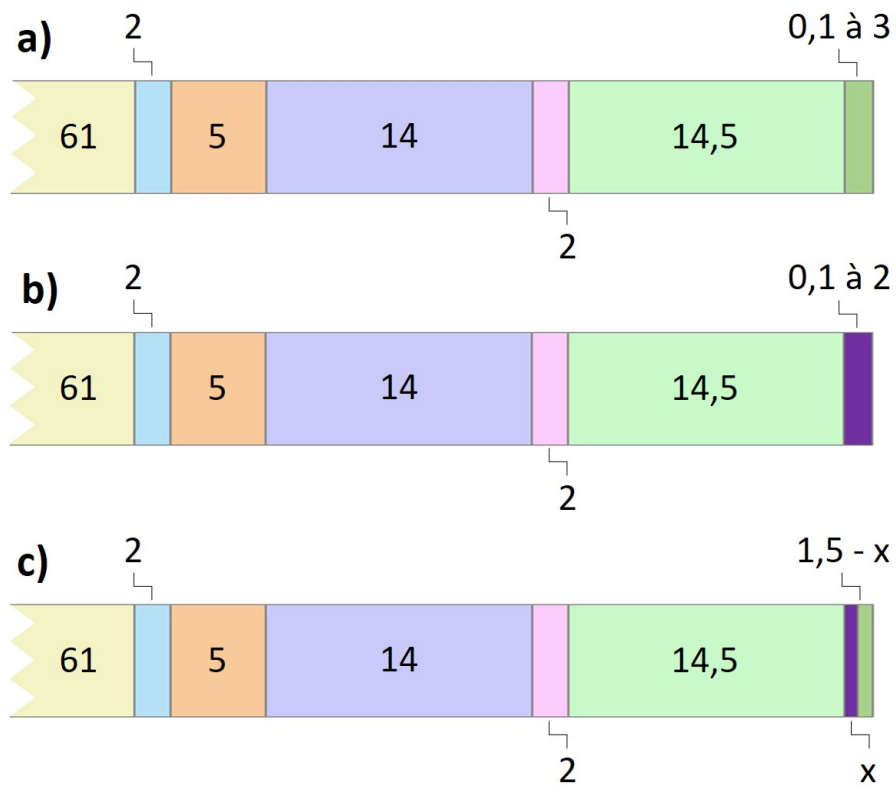


FIGURE 2.4 – Composition nominale des séries de verres synthétisés, pour a) les séries de verres de contenant que du fer, b) les séries de verres ne contenant que du manganèse et c) les séries de verres *mixtes* tel que  $[\text{FeO}] + [\text{MnO}] = 1,5$  pds%. Les pourcentages sont en pds% d'oxydes.

TABLE 2.1 – Composition théorique de trois échantillons d’une série Fex ( avec 1,5 pds%, 0,1 pds% ou 3 pds% de FeO) et trois échantillons d’une série Mnx (1,5 pds%, 0,1 pds% ou 2 pds% de MnO).

Composé	Avec 1,5 pds%		Avec 0,1 pds%		Avec 3 pds%	
	pds%	mol%	pds%	mol%	pds%	mol%
SiO <sub>2</sub>	61,0	62,8	61,9	63,6	60,1	62,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	1,2	2,0	1,2	2,0	1,2
MgO	5,0	7,7	5,1	7,8	4,9	7,6
CaO	14,0	15,4	14,2	15,6	13,8	15,2
Na <sub>2</sub> O	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
K <sub>2</sub> O	14,5	9,5	14,7	9,6	14,3	9,4
FeO	1,5	1,3	0,1	0,1	3,0	2,6
MnO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Composé	Avec 1,5 pds%		Avec 0,1 pds%		Avec 2 pds%	
	pds%	mol%	pds%	mol%	pds%	mol%
SiO <sub>2</sub>	61,0	62,8	61,9	63,6	60,7	62,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	1,2	2,0	1,2	2,0	1,2
MgO	5,0	7,7	5,1	7,8	5,0	7,6
CaO	14,0	15,4	14,2	15,6	13,9	15,4
Na <sub>2</sub> O	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
K <sub>2</sub> O	14,5	9,5	14,7	9,6	14,4	9,5
FeO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
MnO	1,5	1,3	0,1	0,1	2,0	1,7
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

extrêmes en présence de manganèse (verres à 0,1 et 2 pds%) et de fer (verres à 0,1 et 3 pds%). Le fait de répartir ces 1,5 pds% sur toute la composition permet de s'éloigner le moins possible de la composition de base.

## Nomenclature

Ces séries n'ayant qu'un seul oxyde métallique colorant ajouté s'écrivent C-Fex-1200, C-Fex-1350 et D-Fex-1500 pour celles au fer et C-Mnx-1200, C-Mnx-1350 et D-Mnx-1500 pour celles au manganèse. La lettre en tête indique l'opérateur qui a réalisé la série et le chiffre de fin indique la température à laquelle le verre a été synthétisé. Le x représente la teneur en FeO ou en MnO, x allant de 010 à 300 (pour 0,1 à 3 pds%).

### 2.1.2 Verres contenant simultanément du fer et du manganèse

Les séries d'échantillons, réalisées sous air, dans lesquelles les quantités de FeO et de MnO varient simultanément sont appelées séries *mixtes*. On compte 3 séries, une pour chaque température de synthèse utilisée : 1200, 1350 et 1500°C.

#### Composition

Dans ce cas, la composition de base reste inchangée. Le pourcentage de MnO ajouté est dépendant de celui de FeO, et  $[\text{FeO}] + [\text{MnO}]$  total est égal à 1,5 pds% (Figure 2.4.c.). Pour une quantité  $x$  de MnO, la quantité de FeO ajoutée sera de  $1,5 - x$  pds%.

Nous avons choisi de nous repérer dans ces séries grâce au pourcentage en Mn. Le  $r$ , défini comme  $\text{MnO}/(\text{MnO} + \text{FeO})$ , a été utilisé pour quantifier la teneur en oxyde de manganèse dans le mélange des chromophores. La valeur de  $1 - r$  permet de quantifier la teneur en fer dans ce mélange.

#### Nomenclature

Parmi les séries *mixtes*, on retrouve les séries C-xxx-1200 et D-xxx-1350. Le manganèse étant l'élément "repère", la notation xxx représente le pds% de MnO au sein du verre allant de 000 à 150 (pour 0,1 à 1,5 pds%). Pour connaître la teneur en FeO dans ces échantillons, il faudra donc faire  $1,5 - x$ .

Sx, la dernière série *mixte*, réalisée à 1500°C, ne suit cependant pas cette nomenclature. Elle a été réalisée en amont de la thèse par Stéphanie Rossano, dans le cadre de la thèse de Jessica Ferrand. Les échantillons sont simplement notés de 1 à 8.

### 2.1.3 Verres faits sous atmosphère contrôlée

En plus des verres synthétisés sous air, huit verres sous atmosphères contrôlées ont été fabriqués.

#### Composition

Deux séries de verres contenant 1,5 pds% de FeO ou de MnO ont été synthétisées à 1500°C, sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) ou sous atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ). Deux séries équivalentes ont été réalisées à 1350°C.

#### Nomenclature

Afin de savoir si l'échantillon a été réalisé sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (réductrice) ou sous  $\text{O}_2$  (oxydante), le suffixe red ou le suffixe ox a été rajouté à la nomenclature définie précédemment.



Un récapitulatif des nomenclatures utilisées est donné sur la figure 2.5, à travers l'exemple de l'échantillon C-Fe150-1350-red, un verre réalisé par l'opérateur C, ne contient pas de MnO mais du FeO à 1,5 pds%, réalisé à 1350°C et sous une atmosphère réductrice de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

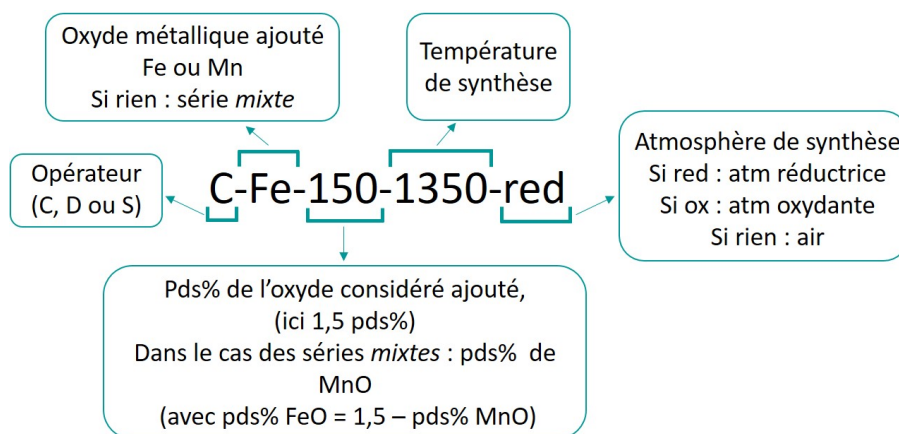


FIGURE 2.5 – Récapitulatif des règles de nomenclature des échantillons, à travers un verre exemple.

## 2.2 Photographies des échantillons

Les verres ont été photographiés avec un microscope optique numérique Keyence VHX-6000, à un grossissement x20, sous le mode de lumière annulaire. En prévision des analyses par spectroscopie optique, il était nécessaire de mettre en forme les échantillons de manière à avoir la même épaisseur et rugosité de surface. Nous avons donc poli tous les échantillons jusqu'à l'obtention de lames parallèles et miroirs d'environ 1 cm d'épaisseur, avec un grain de polissage final de 1/4 de  $\mu\text{m}$ . Nous présentons dans cette partie les lames d'épaisseur comparable obtenues après polissage, afin d'avoir un premier aperçu des couleurs des verres à l'œil nu. Le protocole détaillé de mise en forme de ces lames sera donné dans le chapitre suivant.

### 2.2.1 Les séries Fex

Les photographies des lames des trois séries Fex sont présentées sur la figure 2.6 : C-Fex-1200 (figure 2.6.a.), C-Fex-1350 (figure 2.6.b.) et D-Fex-1500 (figure 2.6.c.).

En regardant de gauche à droite, pour chaque série, les échantillons présentent une coloration peu intense, légèrement verte et qui tend vers une coloration jaune-verte plus

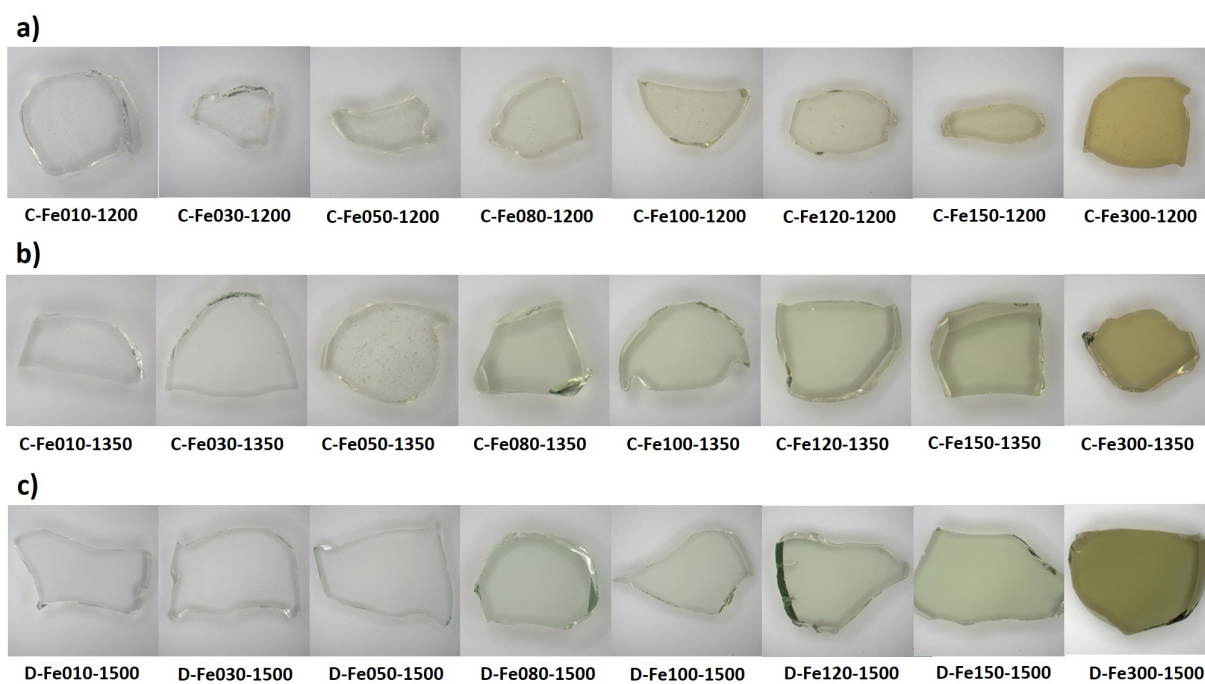


FIGURE 2.6 – Photographies (1,15 x 1,15 cm) au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des trois séries Fex. De haut en bas : Effet de la température avec a) C-Fex-1200, b) C-Fex-1350 et c) D-Fex-1500. De gauche à droite : Effet de la teneur en FeO (De 0,1 pds% à 3 pds% théorique).

intense à mesure que l'on augmente la teneur en FeO. De bas en haut sont présentés les verres par ordre croissant de température, pour une teneur en FeO fixe. On observe une variation de couleur, allant du jaune-vert vers une teinte plus verte à plus haute température.

### 2.2.2 Les séries Mnx

Les photographies des lames des trois séries Mnx sont reportées figure 2.7 avec a. C-Mnx-1200, b. C-Mnx-1350 et c. D-Mnx-1500.

On constate une augmentation de l'intensité de la couleur à mesure que l'on augmente la teneur en MnO (de gauche vers la droite), allant du pourpre pâle à un pourpre très prononcé. A la verticale, on voit que plus la température est élevée, moins la coloration du verre sera vive (coloration pourpre moins intense).

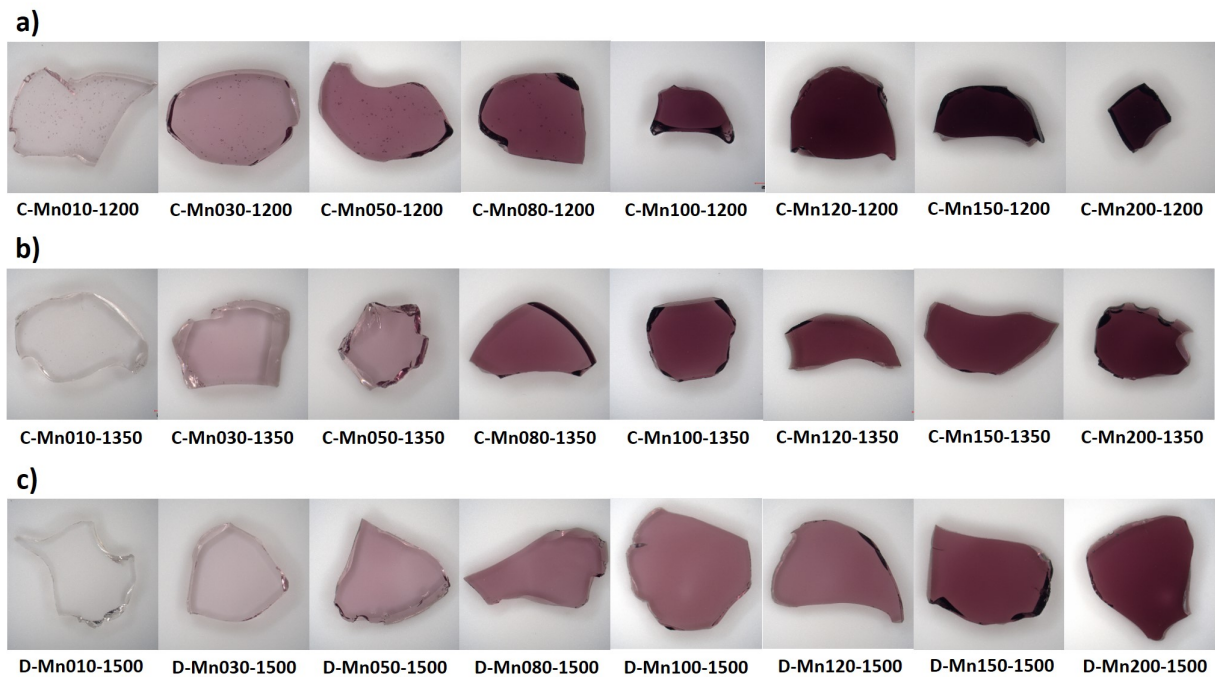


FIGURE 2.7 – Photographies (1,15 x 1,15 cm) au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des trois séries Mnx. De haut en bas : Effet de la température avec a) C-Mnx-1200, b) C-Mnx-1350 et c) D-Mnx-1500. De gauche à droite : Effet de la teneur en MnO (De 0,1 pds% à 2 pds% théorique).

### 2.2.3 Les séries *mixtes*

Les photographies des lames à faces parallèles sont présentées sur la figure 2.8 pour les séries dites *mixtes*, avec en a. la série C-xxx-1200, b. la série D-xxx-1350 et en c. la série Sx.

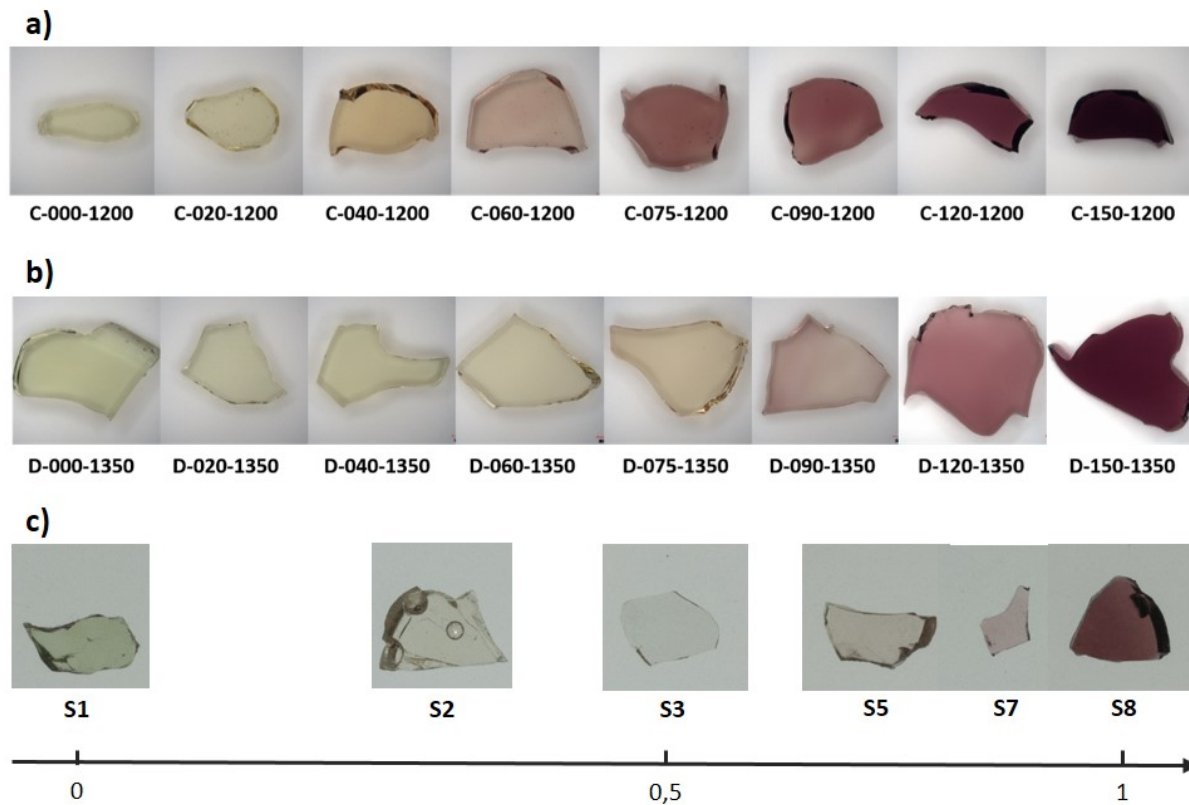


FIGURE 2.8 – Photographies (1,15 x 1,15 cm) au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des trois séries dites *mixtes*. De haut en bas : Effet de la température avec a) C-xxx-1200, b) D-xxx-1350 et c) Sx. De gauche à droite : Effet de la composition, avec  $\text{FeO} + \text{MnO} = 1,5 \text{ pds}\%$ , où MnO varie de x pds% (entre 0 à 1,5) et FeO de  $1,5 - x \text{ pds}\%$  (entre 1,5 à 0). En bas, l'échelle de variation du rapport  $r = \text{MnO}/(\text{MnO} + \text{FeO})$  est représentée.

Pour un  $r$  de 0, c'est à dire un verre sans manganèse ne comportant que du fer, l'échantillon a une coloration jaune-vert à 1200°C, qui tend vers le vert avec l'augmentation de la température à 1350°C et encore plus à 1500°C. L'ajout progressif de MnO change la coloration, rendant le verre de plus en plus jaune. Une teinte jaune clair est atteinte, avec disparition visuelle de la coloration verte, pour un  $r$  égal à 0,29 (C-040-1200), 0,47 (D-075-1350) et 0,65 (S5) à 1200, 1350 et 1500°C respectivement. Puis le verre prend une teinte pourpre pâle qui tire vers une coloration pourpre plus prononcée avec l'augmentation de la teneur en oxyde de manganèse. A  $r = 1$ , à 1,5 pds% de MnO théorique, on remarque que la teinte pourpre est plus prononcée pour l'échantillon, dans l'ordre 1200°C > 1350°C > 1500°C. Les trois séries évoluent de façon semblable, mais les changements ne surviennent pas au même  $r$ .

## 2.2.4 Les verres sous atmosphère oxydante et atmosphère réductrice

Les photographies des lames des 8 verres réalisés sous atmosphères spécifiques sont reportées sur la figure 2.9 pour les verres au fer et sur la figure 2.10 pour les verres au manganèse.

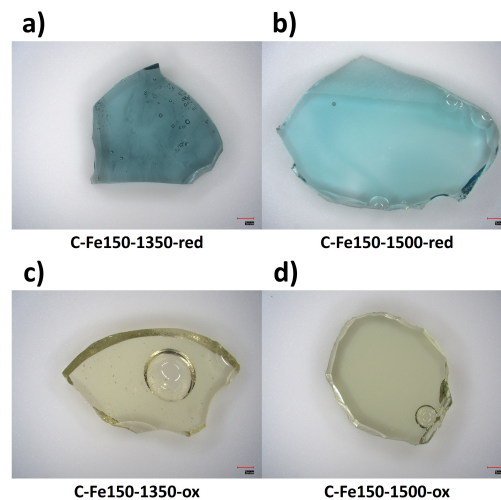


FIGURE 2.9 – Photographies (1,15 x 1,15 cm) au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des verres contenant 1,5 pds% de FeO faits sous atmosphères contrôlées. De haut en bas : Effet de l’atmosphère avec  $H_2/N_2$  pour a) C-Fe150-1350-red et b) C-Fe150-1500-red et  $O_2$  pour c) C-Fe150-1350-ox et d) C-Fe150-1500-ox. De gauche à droite : Effet de la température de 1350°C à 1500°C.

Dans le cas de la figure 2.9, les échantillons faits sous l’atmosphère réductrice  $H_2/N_2$  présentent une coloration bleue (a. et b.). Le verre fait à 1350°C (figure 2.9.a.) présente des impuretés sous forme de petits amas bleus foncés. Sous atmosphère oxydante, les verres faits au fer ont une teinte jaune-verte, tirant plus vers le vert à 1500°C (figure 2.9.d.) qu’à 1350°C (figure 2.9.c.).

Pour les verres au manganèse (figure 2.10), sous  $H_2/N_2$ , les verres sont incolores (a. et b.), bien que C-Mn150-1350-red soit légèrement grisâtre. Les deux échantillons synthétisés sous atmosphère oxydante présentent une coloration pourpre intense, cette dernière étant plus intense pour l’échantillon à 1350°C (figure 2.10.c.) que celui à 1500°C (figure 2.10.d.).

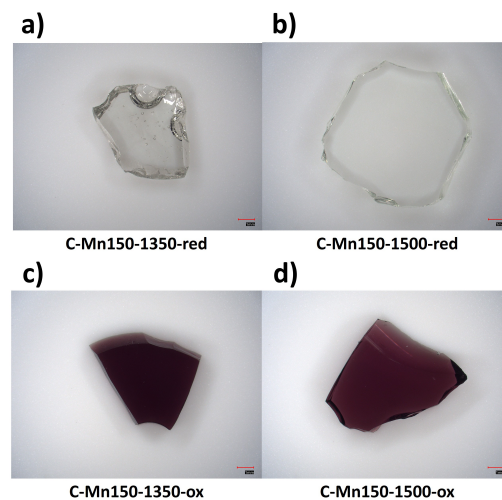


FIGURE 2.10 – Photographies (1,15 x 1,15 cm) au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des verres contenant 1,5 pds% de MnO faits sous atmosphère contrôlée. De haut en bas : Effet de l’atmosphère avec  $H_2/N_2$  pour a) C-Mn150-1350-red et b) C-Mn150-1500-red et  $O_2$  pour c) C-Mn150-1350-ox et d) C-Mn150-1500-ox. De gauche à droite : Effet de la température de 1350°C à 1500°C.

## 2.3 Caractérisation des échantillons

### 2.3.1 Contrôle des compositions par microsonde électronique

La composition des échantillons a été mesurée par analyse microsonde. Ces analyses ont été réalisées à la plateforme CAMPARIS de Sorbonne Université (Paris). L’appareil utilisé est une microsonde électronique Cameca SX Five. Les paramètres sont de 15 kV pour la tension d’accélération et de 4 nA pour l’intensité. En ce qui concerne la préparation, les échantillons ont été inclus dans une résine (résine EpoFix/Struers) mélangée à un durcisseur (Triéthylentetramine/Durcisseur EpoFix/Struers) pour engendrer la polymérisation. Les plots ainsi fabriqués ont été précautionneusement polis sur des disques SiC de granulométrie variables, allant de 200  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ . La surface de plots a ensuite été métallisée par une couche de carbone pour les rendre conducteurs.

Les compositions en pourcentage massique d’oxydes obtenues par microsonde pour les différentes séries de verres synthétisés sont présentées dans :

- les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4 pour les séries contenant du FeO, faites à 1200°C, 1350°C et 1500°C (respectivement C-Fex-1200, C-Fex-1350 et D-Fex-1500),
- les tableaux 2.5, 2.6 et 2.7 pour les séries contenant du MnO, faites à 1200°C, 1350°C et 1500°C (respectivement C-Mnx-1200, C-Mnx-1350 et D-Mnx-1500),
- les tableaux 2.8, 2.9 et 2.10 pour les séries *mixtes*, faites à 1200°C, 1350°C et 1500°C

(respectivement C-xxx-1200, D-xxx-1350 et Sx),

- le tableau 2.11 et 2.12 pour les verres réalisés sous atmosphères contrôlées (C-Fe150-1350-red, C-Fe150-1500-red, C-Mn150-1350-red, C-Mn150-1500-red, C-Fe150-1350-ox, C-Fe150-1500-ox, C-Mn150-1350-ox et C-Mn150-1500-ox),

- le tableau 2.12 pour les verres sans fer et sans manganèse (C-Fe0-Mn0-1200, C-Fe0-Mn0-1350 et D-Fe0-Mn0-1500).

Pour chaque verre, dix mesures ont été effectuées pour tester l'homogénéité des échantillons. Elles ont été moyennées et l'écart-type a été calculé.

Pour tous les éléments, l'écart-type ne dépasse jamais 1%, les échantillons sont donc homogènes. De plus, à part pour l'aluminium, les teneurs mesurées sont en accord avec les compositions nominales, avec un écart inférieur à 10%, attestant d'une bonne reproductibilité des échantillons. En ce qui concerne l'aluminium, on constate qu'il a systématiquement gagné en pds% (gain de 25% en moyenne). Ces écarts peuvent être expliqués par sa présence sous forme de traces dans d'autres matières premières utilisées ainsi que sa faible teneur, sur laquelle une variation, même faible, aura un impact plus grand que sur un élément majeur. Au cours de ces travaux, un seul échantillon a été synthétisé par composition, en quantité suffisante pour pouvoir réaliser toutes les expériences (sauf cas exceptionnel). De ce fait, les compositions mesurées seront utilisées dans la suite du manuscrit.

### 2.3.2 Basicité optique $\Lambda$ et NBO/T

A partir des compositions obtenues à la microsonde, la basicité optique et les paramètres NBO/T<sub>1</sub> (Fe et Mn supposés modificateurs) et NBO/T<sub>2</sub> (Fe et Mn supposés formateurs) ont été calculés pour tous les verres et peuvent être retrouvés dans :

- les tableaux 2.2, 2.3 et 2.4 pour les séries contenant du FeO, faites à 1200°C, 1350°C et 1500°C (respectivement C-Fex-1200, C-Fex-1350 et D-Fex-1500),

- les tableaux 2.5, 2.6 et 2.7 pour les séries contenant du MnO, faites à 1200°C, 1350°C et 1500°C (respectivement C-Mnx-1200, C-Mnx-1350 et D-Mnx-1500),

- les tableaux 2.8, 2.9 et 2.10 pour les séries *mixtes*, faites à 1200°C, 1350°C et 1500°C (respectivement C-xxx-1200, D-xxx-1350 et Sx),

- le tableau 2.11 et 2.12 pour les verres réalisés sous atmosphères contrôlées (C-Fe150-1350-red, C-Fe150-1500-red, C-Mn150-1350-red, C-Mn150-1500-red, C-Fe150-1350-ox, C-Fe150-1500-ox, C-Mn150-1350-ox et C-Mn150-1500-ox),

- le tableau 2.12 pour les verres sans fer et sans manganèse (C-Fe0-Mn0-1200, C-Fe0-Mn0-1350 et D-Fe0-Mn0-1500).

Du fait de la variation faible de compositions (quelques pds% de FeO ou de MnO), la basicité optique ne varie que peu sur toutes les séries, autour d'une valeur moyenne de 0,61.

En ce qui concerne NBO/T, la valeur de ce dernier est logiquement plus élevée quand le fer et le manganèse sont considérés modificateurs de réseau que formateurs de réseau. Pour tous les échantillons, les valeurs de NBO/T<sub>1</sub> varient entre 1 et 1,19 et les valeurs de NBO/T<sub>2</sub> varient entre 1 et 1,13.



TABLE 2.2 – Compositions des verres de la série C-Fex-1200 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le cacul de NBO/T<sub>2</sub>.

Série C-Fex-1200	Fe010	Fe030	Fe050	Fe080	Fe100	Fe120	Fe150	Fe300
SiO <sub>2</sub>	61,10 ± 0,47	60,91 ± 0,60	61,22 ± 0,21	60,90 ± 0,18	61,15 ± 0,18	60,74 ± 0,10	60,35 ± 0,15	59,45 ± 0,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,53 ± 0,38	2,29 ± 0,17	2,40 ± 0,03	2,39 ± 0,02	2,39 ± 0,02	2,40 ± 0,03	2,50 ± 0,03	2,34 ± 0,03
MgO	5,03 ± 0,11	4,95 ± 0,11	4,99 ± 0,03	5,01 ± 0,02	5,11 ± 0,04	5,02 ± 0,02	5,05 ± 0,03	4,89 ± 0,02
CaO	14,59 ± 0,35	14,95 ± 0,27	13,64 ± 0,11	14,01 ± 0,07	13,80 ± 0,11	13,96 ± 0,09	14,00 ± 0,15	13,71 ± 0,09
Na <sub>2</sub> O	2,07 ± 0,09	2,05 ± 0,06	2,05 ± 0,03	2,04 ± 0,02	2,02 ± 0,03	2,04 ± 0,03	2,03 ± 0,04	1,97 ± 0,03
K <sub>2</sub> O	14,52 ± 0,38	14,49 ± 0,28	14,51 ± 0,14	14,54 ± 0,11	14,49 ± 0,14	14,45 ± 0,12	14,22 ± 0,13	14,18 ± 0,14
FeO	0,2 ± 0,05	0,34 ± 0,10	0,56 ± 0,02	0,86 ± 0,03	1,04 ± 0,03	1,27 ± 0,03	1,42 ± 0,03	3,03 ± 0,02
MnO	0,00 ± 0,03	0,00 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,00 ± 0,02	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,03	0,00 ± 0,02	0,02 ± 0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05 ± 0,04	0,04 ± 0,04	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,01
TiO <sub>2</sub>	0,01 ± 0,03	0,01 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,02
Total	100,12 ± 0,52	100,05 ± 0,37	99,41 ± 0,15	99,79 ± 0,13	100,05 ± 0,09	99,91 ± 0,13	99,62 ± 0,09	99,63 ± 0,19
$\Lambda$	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,08	1,10	1,05	1,08	1,08	1,09	1,10	1,14
NBO/T <sub>2</sub>	1,07	1,08	1,03	1,05	1,04	1,04	1,04	1,02

TABLE 2.3 – Compositions des verres de la série C-Fex-1350 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le cacul de NBO/T<sub>2</sub>.

Série C-Fex-1350	Fe010	Fe030	Fe050	Fe080	Fe100	Fe120	Fe150	Fe300
SiO <sub>2</sub>	61,13 ± 0,06	60,63 ± 0,07	61,35 ± 0,06	61,55 ± 0,07	60,86 ± 0,07	60,31 ± 0,04	60,70 ± 0,27	59,60 ± 0,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,56 ± 0,07	2,49 ± 0,05	2,58 ± 0,05	2,56 ± 0,07	2,56 ± 0,07	2,56 ± 0,06	2,51 ± 0,07	2,47 ± 0,07
MgO	5,17 ± 0,09	5,22 ± 0,07	5,21 ± 0,07	5,12 ± 0,08	5,14 ± 0,07	5,12 ± 0,08	5,04 ± 0,07	5,00 ± 0,08
CaO	14,24 ± 0,48	14,10 ± 0,62	14,25 ± 0,42	14,27 ± 0,44	14,21 ± 0,44	14,18 ± 0,45	14,72 ± 0,14	14,47 ± 0, 19
Na <sub>2</sub> O	2,05 ± 0,14	2,05 ± 0,19	2,01 ± 0,19	2,03 ± 0,13	1,97 ± 0,18	2,05 ± 0,18	2,11 ± 0,06	2,07 ± 0,06
K <sub>2</sub> O	14,50 ± 0,28	14,31 ± 0,28	13,88 ± 0,16	13,85 ± 0,19	14,02 ± 0,26	13,65 ± 0,28	13,72 ± 0,17	13,41 ± 0,24
FeO	0,14 ± 0,03	0,34 ± 0,03	0,50 ± 0,03	0,81 ± 0,03	1,03 ± 0,04	1,25 ± 0,02	1,45 ± 0,12	2,81 ± 0,15
MnO	0,03 ± 0,05	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,04	0,02 ± 0,03	0,02 ± 0,03	0,02 ± 0,04	0,01 ± 0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05 ± 0,03	0,05 ± 0,04	0,04 ± 0,04	0,06 ± 0,05	0,05 ± 0,04	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,05	0,03 ± 0,04
TiO <sub>2</sub>	0,04 ± 0,05	0,02 ± 0,06	0,03 ± 0,07	0,03 ± 0,08	0,04 ± 0,08	0,01 ± 0,09	0,03 ± 0,05	0,04 ± 0,03
Total	99,69 ± 0,49	99,33 ± 0,57	100,01 ± 0,41	100,35 ± 0,45	99,95 ± 0,50	99,26 ± 0,51	100,33 ± 0,30	99,91 ± 0,34
$\Lambda$	0,608	0,609	0,607	0,608	0,609	0,609	0,611	0,610
NBO/T <sub>1</sub>	1,07	1,08	1,06	1,07	1,08	1,09	1,08	1,11
NBO/T <sub>2</sub>	1,06	1,06	1,04	1,03	1,04	1,04	1,02	1,00

TABLE 2.4 – Compositions des verres de la série D-Fex-1500 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le calcul de NBO/T<sub>2</sub>.

Série D-Fex-1500	Fe010	Fe030	Fe050	Fe080	Fe100	Fe120	Fe150	Fe300
SiO <sub>2</sub>	60,17 ± 0,38	61,92 ± 0,27	61,89 ± 0,47	61,17 ± 0,37	60,68 ± 0,24	60,58 ± 0,20	60,89 ± 0,14	59,77 ± 0,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,49 ± 0,08	2,45 ± 0,08	2,52 ± 0,06	2,46 ± 0,07	2,47 ± 0,04	2,38 ± 0,07	2,46 ± 0,06	2,35 ± 0,09
MgO	4,87 ± 0,06	4,98 ± 0,07	4,90 ± 0,07	4,94 ± 0,09	4,98 ± 0,10	4,94 ± 0,06	4,91 ± 0,07	4,82 ± 0,04
CaO	13,04 ± 0,15	14,81 ± 0,13	14,99 ± 0,18	15,21 ± 0,16	14,99 ± 0,20	15,20 ± 0,19	14,78 ± 0,17	14,53 ± 0,23
Na <sub>2</sub> O	1,96 ± 0,05	2,05 ± 0,09	2,07 ± 0,15	1,94 ± 0,09	2,02 ± 0,09	2,01 ± 0,06	1,97 ± 0,07	1,90 ± 0,08
K <sub>2</sub> O	14,21 ± 0,20	14,78 ± 0,19	14,56 ± 0,15	14,34 ± 0,18	14,28 ± 0,19	14,41 ± 0,16	14,43 ± 0,25	14,15 ± 0,26
FeO	0,14 ± 0,06	0,31 ± 0,06	0,56 ± 0,04	0,89 ± 0,07	1,05 ± 0,10	1,28 ± 0,11	1,53 ± 0,10	3,14 ± 0,10
MnO	0,01 ± 0,03	0,02 ± 0,03	0,00 ± 0,03	0,00 ± 0,04	0,00 ± 0,04	0,00 ± 0,03	0,00 ± 0,03	0,02 ± 0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,06	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,05	0,04 ± 0,05	0,03 ± 0,05	0,04 ± 0,07	0,04 ± 0,04
TiO <sub>2</sub>	0,02 ± 0,02	0,00 ± 0,05	0,02 ± 0,04	0,02 ± 0,03	0,02 ± 0,05	0,02 ± 0,03	0,03 ± 0,03	0,01 ± 0,05
Total	96,94 ± 0,62	101,38 ± 0,40	101,55 ± 0,46	101,02 ± 0,26	100,56 ± 0,28	100,87 ± 0,28	101,07 ± 0,41	100,75 ± 0,34
$\Lambda$	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,02	1,08	1,08	1,11	1,11	1,13	1,11	1,16
NBO/T <sub>2</sub>	1,02	1,07	1,06	1,07	1,07	1,08	1,05	1,03

TABLE 2.5 – Compositions des verres de la série C-Mnx-1200 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le calcul de NBO/T<sub>2</sub>.

Série C-Mnx-1200	Mn010	Mn030	Mn050	Mn080	Mn100	Mn120	Mn150	Mn200
SiO <sub>2</sub>	61,25 ± 0,15	60,91 ± 0,11	60,85 ± 0,14	60,71 ± 0,19	60,93 ± 0,18	60,93 ± 0,12	60,43 ± 0,09	60,19 ± 0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44 ± 0,02	2,46 ± 0,04	2,46 ± 0,02	2,44 ± 0,03	2,43 ± 0,03	2,41 ± 0,03	2,52 ± 0,02	2,44 ± 0,03
MgO	5,03 ± 0,03	5,04 ± 0,03	5,03 ± 0,02	5,01 ± 0,03	4,99 ± 0,03	4,98 ± 0,03	4,96 ± 0,03	4,92 ± 0,02
CaO	14,17 ± 0,06	13,99 ± 0,13	14,21 ± 0,13	14,19 ± 0,08	14,00 ± 0,08	13,93 ± 0,11	13,92 ± 0,11	13,75 ± 0,06
Na <sub>2</sub> O	2,05 ± 0,03	1,99 ± 0,03	2,05 ± 0,03	1,98 ± 0,03	2,05 ± 0,04	2,02 ± 0,04	1,99 ± 0,02	1,99 ± 0,04
K <sub>2</sub> O	14,64 ± 0,13	14,60 ± 0,09	14,50 ± 0,08	14,45 ± 0,10	14,52 ± 0,13	14,45 ± 0,09	14,22 ± 0,09	14,33 ± 0,11
FeO	0,05 ± 0,03	0,03 ± 0,04	0,04 ± 0,02	0,02 ± 0,02	0,04 ± 0,04	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,03
MnO	0,10 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,51 ± 0,04	0,83 ± 0,02	1,04 ± 0,04	1,24 ± 0,03	1,53 ± 0,04	2,05 ± 0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,01
TiO <sub>2</sub>	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,01 ± 0,01
Total	99,77 ± 0,10	99,36 ± 0,22	99,70 ± 0,16	99,68 ± 0,22	100,04 ± 0,09	100,02 ± 0,13	99,65 ± 0,13	99,72 ± 0,12
$\Lambda$	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,06	1,07	1,08	1,09	1,09	1,08	1,09	1,11
NBO/T <sub>2</sub>	1,06	1,05	1,06	1,05	1,04	1,03	1,03	1,02

TABLE 2.6 – Compositions des verres de la série C-Mnx-1350 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le calcul de NBO/T<sub>2</sub>.

Série C-Mnx-1350	Mn010	Mn030	Mn050	Mn080	Mn100	Mn120	Mn150	Mn200
SiO <sub>2</sub>	60,70 ± 0,04	61,08 ± 0,06	60,45 ± 0,06	61,11 ± 0,06	59,94 ± 0,07	57,90 ± 0,07	60,63 ± 0,16	60,04 ± 0,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60 ± 0,04	2,54 ± 0,08	2,52 ± 0,05	2,53 ± 0,06	2,54 ± 0,08	2,61 ± 0,05	2,48 ± 0,04	2,48 ± 0,03
MgO	5,23 ± 0,05	5,21 ± 0,05	5,32 ± 0,07	4,98 ± 0,11	5,05 ± 0,07	5,30 ± 0,07	4,92 ± 0,03	4,90 ± 0,03
CaO	14,17 ± 0,72	14,33 ± 0,52	14,19 ± 0,39	14,25 ± 0,60	14,24 ± 0,33	14,61 ± 0,44	14,02 ± 0,12	13,94 ± 0,13
Na <sub>2</sub> O	2,03 ± 0,12	2,12 ± 0,10	2,03 ± 0,20	2,04 ± 0,14	2,04 ± 0,16	2,13 ± 0,17	2,03 ± 0,04	2,00 ± 0,04
K <sub>2</sub> O	14,51 ± 0,21	14,19 ± 0,18	14,35 ± 0,35	14,23 ± 0,26	14,17 ± 0,16	14,67 ± 0,22	13,98 ± 0,11	13,84 ± 0,10
FeO	0,05 ± 0,03	0,06 ± 0,04	0,05 ± 0,05	0,05 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,04 ± 0,03	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,02
MnO	0,12 ± 0,06	0,30 ± 0,05	0,44 ± 0,05	0,86 ± 0,14	1,01 ± 0,11	1,32 ± 0,13	1,52 ± 0,04	2,01 ± 0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05 ± 0,04	0,04 ± 0,05	0,04 ± 0,03	0,04 ± 0,05	0,04 ± 0,05	0,05 ± 0,05	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
TiO <sub>2</sub>	0,04 ± 0,04	0,05 ± 0,03	0,03 ± 0,03	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,06	0,02 ± 0,03	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,02
Total	99,58 ± 0,66	100,02 ± 0,47	99,50 ± 0,59	100,20 ± 0,56	99,23 ± 0,53	98,71 ± 0,41	99,63 ± 0,18	99,28 ± 0,13
$\Lambda$	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,62	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,08	1,08	1,09	1,08	1,10	1,18	1,09	1,10
NBO/T <sub>2</sub>	1,07	1,06	1,07	1,04	1,06	1,13	1,02	1,02

TABLE 2.7 – Compositions des verres de la série D-Mnx-1500 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le calcul de NBO/T<sub>2</sub>.

Série D-Mnx-1500	Mn010	Mn030	Mn050	Mn080	Mn100	Mn120	Mn150	Mn200
SiO <sub>2</sub>	61,83 ± 0,53	61,26 ± 0,37	61,03 ± 0,87	60,20 ± 0,27	60,52 ± 0,55	61,10 ± 0,70	60,89 ± 0,30	60,17 ± 0,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51 ± 0,11	2,55 ± 0,06	2,44 ± 0,10	2,65 ± 0,16	2,50 ± 0,05	2,47 ± 0,11	2,49 ± 0,06	2,47 ± 0,06
MgO	4,87 ± 0,11	5,06 ± 0,06	5,19 ± 0,20	5,35 ± 0,10	5,07 ± 0,05	5,00 ± 0,18	5,01 ± 0,03	4,97 ± 0,06
CaO	14,59 ± 0,34	14,80 ± 0,21	15,06 ± 0,82	14,97 ± 0,47	14,91 ± 0,14	14,98 ± 0,27	14,88 ± 0,22	15,40 ± 0,13
Na <sub>2</sub> O	2,02 ± 0,07	2,03 ± 0,11	2,15 ± 0,05	2,06 ± 0,07	2,09 ± 0,05	1,99 ± 0,04	1,99 ± 0,10	1,87 ± 0,10
K <sub>2</sub> O	14,84 ± 0,17	14,54 ± 0,17	14,51 ± 0,33	14,61 ± 0,26	14,61 ± 0,34	14,15 ± 0,19	14,38 ± 0,22	14,19 ± 0,34
FeO	0,03 ± 0,05	0,03 ± 0,05	0,04 ± 0,06	0,01 ± 0,04	0,05 ± 0,04	0,00 ± 0,06	0,00 ± 0,06	0,00 ± 0,03
MnO	0,10 ± 0,04	0,32 ± 0,02	0,48 ± 0,05	0,83 ± 0,07	0,98 ± 0,05	1,27 ± 0,08	1,54 ± 0,10	2,00 ± 0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 ± 0,04	0,04 ± 0,06	0,05 ± 0,07	0,02 ± 0,05	0,04 ± 0,05	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,04
TiO <sub>2</sub>	0,03 ± 0,05	0,02 ± 0,05	0,01 ± 0,04	0,01 ± 0,04	0,03 ± 0,04	0,02 ± 0,04	0,03 ± 0,02	0,02 ± 0,03
Total	100,86 ± 0,25	100,67 ± 0,26	101,00 ± 0,40	100,75 ± 0,52	100,80 ± 0,66	101,04 ± 0,65	101,28 ± 0,39	101,14 ± 0,66
$\Lambda$	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,06	1,09	1,12	1,14	1,13	1,11	1,12	1,16
NBO/T <sub>2</sub>	1,06	1,07	1,09	1,10	1,08	1,06	1,06	1,07

TABLE 2.8 – Compositions des verres de la série C-xxx-1200 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que la valeur calculée de  $r$  ( $\text{MnO}/\text{FeO}+\text{MnO}$ ). Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de  $\text{NBO}/\text{T}_1$  et formateurs dans le calcul de  $\text{NBO}/\text{T}_2$ .

Série C-xxx-1200	000	020	040	060	075	090	120	150
SiO <sub>2</sub>	60,35 ± 0,15	61,28 ± 0,15	58,45 ± 0,21	60,29 ± 0,22	60,76 ± 0,26	60,58 ± 0,19	60,57 ± 0,19	60,43 ± 0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,50 ± 0,03	2,56 ± 0,03	2,67 ± 0,03	2,55 ± 0,02	2,39 ± 0,02	2,54 ± 0,03	2,56 ± 0,05	2,52 ± 0,02
MgO	5,05 ± 0,03	5,03 ± 0,02	5,32 ± 0,02	4,86 ± 0,03	4,96 ± 0,04	4,95 ± 0,02	4,98 ± 0,03	4,96 ± 0,03
CaO	14,00 ± 0,15	14,35 ± 0,13	15,24 ± 0,14	13,76 ± 0,15	13,75 ± 0,11	13,92 ± 0,08	13,72 ± 0,10	13,92 ± 0,11
Na <sub>2</sub> O	2,03 ± 0,04	1,98 ± 0,04	2,20 ± 0,03	1,97 ± 0,04	1,99 ± 0,03	1,99 ± 0,04	1,99 ± 0,03	1,99 ± 0,02
K <sub>2</sub> O	14,22 ± 0,13	13,14 ± 0,13	13,98 ± 0,15	14,31 ± 0,13	14,21 ± 0,15	14,23 ± 0,04	14,31 ± 0,07	14,22 ± 0,09
FeO	1,42 ± 0,03	1,29 ± 0,06	1,11 ± 0,06	0,91 ± 0,03	0,79 ± 0,03	0,67 ± 0,05	0,32 ± 0,04	0,03 ± 0,02
MnO	0,00 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,46 ± 0,03	0,62 ± 0,02	0,75 ± 0,03	0,95 ± 0,04	1,23 ± 0,01	1,53 ± 0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,02
TiO <sub>2</sub>	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02
Total	99,62 ± 0,09	99,90 ± 0,15	99,48 ± 0,21	99,32 ± 0,13	99,64 ± 0,23	99,87 ± 0,16	99,72 ± 0,14	99,65 ± 0,13
$r$	0,00	0,15	0,29	0,41	0,49	0,59	0,79	0,98
$\Lambda$	0,61	0,61	0,62	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,10	1,07	1,19	1,08	1,08	1,09	1,08	1,09
NBO/T <sub>2</sub>	1,04	1,01	1,12	1,02	1,02	1,03	1,02	1,03

TABLE 2.9 – Compositions des verres de la série D-xxx-1350 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que la valeur calculée de  $r$  ( $\text{MnO}/\text{FeO}+\text{MnO}$ ). Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de  $\text{NBO}/\text{T}_1$  et formateurs dans le calcul de  $\text{NBO}/\text{T}_2$ .

Série D-xxx-1350	000	020	040	060	075	090	120	150
SiO <sub>2</sub>	60,70 ± 0,40	60,98 ± 0,49	60,37 ± 0,34	60,47 ± 0,40	60,33 ± 0,47	59,13 ± 0,60	60,19 ± 0,48	60,33 ± 0,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,44 ± 0,10	2,49 ± 0,08	2,54 ± 0,08	2,52 ± 0,07	2,41 ± 0,08	2,41 ± 0,09	2,49 ± 0,08	2,51 ± 0,04
MgO	4,77 ± 0,07	4,93 ± 0,09	4,95 ± 0,07	4,92 ± 0,09	4,74 ± 0,08	5,26 ± 0,15	4,90 ± 0,05	4,87 ± 0,06
CaO	14,72 ± 0,14	14,85 ± 0,15	15,03 ± 0,27	15,31 ± 0,18	14,85 ± 0,21	15,15 ± 0,55	14,52 ± 0,23	14,62 ± 0,16
Na <sub>2</sub> O	2,03 ± 0,07	2,06 ± 0,06	2,05 ± 0,08	2,03 ± 0,07	2,05 ± 0,07	2,08 ± 0,10	2,01 ± 0,06	2,07 ± 0,10
K <sub>2</sub> O	14,56 ± 0,20	14,47 ± 0,20	14,60 ± 0,30	14,21 ± 0,37	14,40 ± 0,26	14,52 ± 0,35	14,56 ± 0,25	14,61 ± 0,22
FeO	1,65 ± 0,14	1,34 ± 0,13	1,13 ± 0,10	0,97 ± 0,10	0,74 ± 0,07	0,68 ± 0,09	0,32 ± 0,07	0,00 ± 0,07
MnO	0,00 ± 0,04	0,22 ± 0,06	0,43 ± 0,05	0,66 ± 0,09	0,65 ± 0,05	0,99 ± 0,08	1,21 ± 0,07	1,47 ± 0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 ± 0,02	0,02 ± 0,03	0,05 ± 0,05	0,02 ± 0,04	0,05 ± 0,04	0,03 ± 0,04	0,02 ± 0,04	0,01 ± 0,04
TiO <sub>2</sub>	0,00 ± 0,05	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,05	0,03 ± 0,05	0,02 ± 0,05
Total	100,93 ± 0,31	101,41 ± 0,58	101,17 ± 0,37	101,15 ± 0,31	100,27 ± 0,55	100,29 ± 0,31	100,26 ± 0,37	100,54 ± 0,22
$r$	0,00	0,14	0,27	0,40	0,47	0,59	0,79	1,01
$\Lambda$	0,61	0,61	0,62	0,61	0,61	0,62	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,12	1,12	1,14	1,14	1,12	1,19	1,12	1,12
NBO/T <sub>2</sub>	1,05	1,06	1,08	1,07	1,06	1,12	1,06	1,06



TABLE 2.10 – Compositions des verres de la série Sx en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que la valeur de r (MnO/FeO+MnO). Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le cacul de NBO/T<sub>2</sub>.

Série Sx	S1	S3	S5	S8
SiO <sub>2</sub>	59,2 ± 0,3	61,8 ± 0,5	60,4 ± 0,7	59,8 ± 0,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6 ± 0,2	2,0 ± 0,8	2,4 ± 0,1	2,9 ± 0,8
MgO	4,6 ± 0,1	4,6 ± 0,1	4,5 ± 0,1	4,6 ± 0,2
CaO	14,2 ± 0,2	14,3 ± 0,6	14,1 ± 0,2	14,1 ± 0,5
Na <sub>2</sub> O	2,1 ± 0,1	2,0 ± 0,2	2,1 ± 0,1	2,0 ± 0,2
K <sub>2</sub> O	14,1 ± 0,2	14,3 ± 0,3	14,6 ± 0,2	14,6 ± 0,4
FeO	3,3 ± 0,2	0,8 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0
MnO	0,03 ± 0,4	0,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,7 ± 0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30 ± 0,03	0,29 ± 0,04	0,26 ± 0,02	0,24 ± 0,03
TiO <sub>2</sub>	0,03 ± 0,09	0,02 ± 0,08	0,04 ± 0,05	0,03 ± 0,06
Total	100,46 ± 0,4	100,91 ± 0,7	100,40 ± 0,8	99,97 ± 0,9
r	0,01	0,50	0,65	1
$\Lambda$	0,62	0,61	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,15	1,08	1,10	1,10
NBO/T <sub>2</sub>	1,02	1,01	1,02	1,03

TABLE 2.11 – Compositions des verres synthétisés sous atmosphères contrôlées en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le cacul de NBO/T<sub>2</sub>.

Atmosphère	Réductrice H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>				Oxydante O <sub>2</sub>			
	Fe150 1350	Fe150 1500	Mn150 1350	Mn150 1500	Fe150 1350	Fe150 1500	Mn150 1350	Mn150 1500
SiO <sub>2</sub>	61,00 ± 0,67	61,81 ± 0,46	60,72 ± 0,39	60,39 ± 0,46	60,29 ± 0,32	60,14 ± 0,26	60,35 ± 0,26	60,35 ± 0,26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,27 ± 0,21	2,40 ± 0,11	2,34 ± 0,08	2,38 ± 0,07	2,18 ± 0,09	2,30 ± 0,06	2,29 ± 0,09	2,29 ± 0,09
MgO	5,02 ± 0,10	5,03 ± 0,05	5,02 ± 0,10	5,02 ± 0,06	4,94 ± 0,05	5,00 ± 0,07	5,02 ± 0,07	5,02 ± 0,07
CaO	14,57 ± 0,41	14,70 ± 0,30	14,68 ± 0,16	14,95 ± 0,27	14,54 ± 0,22	14,66 ± 0,19	14,41 ± 0,15	14,41 ± 0,15
Na <sub>2</sub> O	1,88 ± 0,06	1,78 ± 0,07	1,96 ± 0,07	1,98 ± 0,09	1,99 ± 0,08	2,04 ± 0,05	1,98 ± 0,09	1,98 ± 0,09
K <sub>2</sub> O	14,04 ± 0,24	13,36 ± 0,32	14,20 ± 0,28	14,11 ± 0,23	14,52 ± 0,31	14,38 ± 0,23	14,52 ± 0,23	14,52 ± 0,23
FeO	1,39 ± 0,11	1,14 ± 0,18	0,00 ± 0,05	0,01 ± 0,06	1,55 ± 0,13	1,54 ± 0,12	0,03 ± 0,04	0,03 ± 0,04
MnO	0,01 ± 0,03	0,00 ± 0,04	1,52 ± 0,07	1,36 ± 0,11	0,02 ± 0,04	0,03 ± 0,03	1,50 ± 0,09	1,50 ± 0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 ± 0,05	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,04	0,06 ± 0,05	0,05 ± 0,06	0,02 ± 0,05	0,06 ± 0,02	0,06 ± 0,02
TiO <sub>2</sub>	0,01 ± 0,04	0,00 ± 0,04	0,02 ± 0,04	0,03 ± 0,04	0,02 ± 0,05	0,02 ± 0,04	0,02 ± 0,07	0,02 ± 0,07
Total	100,26 ± 0,44	100,29 ± 0,38	100,51 ± 0,55	100,31 ± 0,52	100,12 ± 0,32	100,16 ± 0,28	100,19 ± 0,22	100,19 ± 0,22
$\Lambda$	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,10	1,07	1,12	1,13	1,13	1,13	1,12	1,12
NBO/T <sub>2</sub>	1,04	1,02	1,06	1,07	1,06	1,07	1,06	1,06

TABLE 2.12 – Compositions des verres synthétisés sans ajout de FeO ni de MnO en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique et NBO/T sont également reportés, Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le calcul de NBO/T<sub>2</sub>.

$\emptyset$ FeO et MnO	C-Fe0-Mn0-1200	C-Fe0-Mn0-1350	D-Fe0-Mn0-1500
SiO <sub>2</sub>	61,30 ± 0,23	61,45 ± 0,44	63,30 ± 0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,36 ± 0,07	2,45 ± 0,09	2,54 ± 0,07
MgO	5,07 ± 0,06	5,06 ± 0,04	4,50 ± 0,08
CaO	14,94 ± 0,19	14,95 ± 0,17	14,36 ± 0,14
Na <sub>2</sub> O	2,13 ± 0,09	2,04 ± 0,08	1,84 ± 0,07
K <sub>2</sub> O	14,65 ± 0,23	14,83 ± 0,24	14,59 ± 0,16
FeO	0,07 ± 0,04	0,04 ± 0,03	0,05 ± 0,05
MnO	0,01 ± 0,04	0,00 ± 0,02	0,01 ± 0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03 ± 0,04	0,02 ± 0,03	0,04 ± 0,03
TiO <sub>2</sub>	0,01 ± 0,02	0,02 ± 0,04	0,03 ± 0,02
Total	100,59 ± 0,29	100,87 ± 0,47	100,26 ± 0,25
$\Lambda$	0,61	0,61	0,60
NBO/T <sub>1</sub>	1,09	1,09	1,00
NBO/T <sub>2</sub>	1,09	1,09	1,00

### 2.3.3 Mesure du degré d'oxydation du fer par Mössbauer

Des analyses Mössbauer ont été réalisées sur cinq échantillons du panel de verres afin d'accéder au degré d'oxydation du fer. Cette technique permet de détecter le fer mais pas le manganèse, car l'effet Mössbauer est observé sur le noyau d'un isotope du fer mais pas sur le manganèse. Seule une petite quantité d'échantillons a pu être analysée car les temps de mesure sont extrêmement longs, plusieurs semaines pour un seul verre (dus aux faibles teneurs en FeO). Il a donc été choisi de quantifier le rédox des verres possédant 1,5 pds% de FeO : les trois verres ayant été faits sous air aux trois températures de synthèse (1200, 1350 et 1500°C), ainsi que les deux verres ayant été faits sous atmosphères spécifiques à 1500°C.

#### Principe de la technique

La spectrométrie Mössbauer se base sur le principe de l'absorption de rayons gamma  $\gamma$  par des noyaux d'éléments chimiques.

Un phénomène de résonance  $\gamma$  nucléaire se produit lorsqu'un photon  $\gamma$  est émis par un noyau A, puis absorbé par un noyau A' identique, provoquant son excitation. Dans un cas où les ions considérés sont libres, ce phénomène de résonance nucléaire n'est pas observable. Lors de l'émission d'un photon  $\gamma$ , une partie de l'énergie est transformée en énergie cinétique. C'est ce qu'on appelle l'effet de recul. L'énergie du rayon  $\gamma$  provenant de A est donc inférieure à l'énergie de la transition nucléaire qui vient d'avoir lieu. L'absorption par le noyau identique A' du rayon émis ne pourra pas avoir lieu, puisque l'énergie de ce dernier est plus faible que celle de la transition nucléaire (si l'on prend en plus l'effet de recul, l'énergie du photon  $\gamma$  absorbé devrait être plus élevée que l'énergie de la transition nucléaire).

Rudolf Mössbauer a montré que, quand ces ions sont au sein d'un solide, l'émission par le noyau A et la réabsorption par le noyau A' se faisaient sans recul (quantifié par le facteur de Lamb-Mössbauer). Ainsi, la résonance nucléaire entre les noyaux A et A' est possible.

La spectrométrie Mössbauer mesure donc les variations d'énergie observées entre l'émission par une source A et la ré-absorption d'un photon au sein d'un noyau cible A' dans un solide. Si l'environnement ne change pas entre A et A', les énergies associées aux transitions seront exactement les mêmes. Cependant, si des changements de densité électronique ou de coordinence ont lieu, des variations d'énergies souvent très fines seront observées, de l'ordre de  $10^{-7}$  eV. Afin que le noyau A, noyau de la source émettrice, et le noyau A' entre en résonance, le noyau A est mis en mouvement. La mise en mouvement du noyau entraîne, par effet Doppler, des variations de l'énergie émise qui pourront correspondre aux différentes énergies de transition, dépendantes de l'environnement de l'ion absorbant.

Lors de l'application expérimentale, la source émettrice est mise en mouvement à une vitesse oscillante. A l'aide d'un détecteur, synchronisé avec la vitesse appliquée, on obtient l'intensité détectée (correspondant à l'absorption de l'ion A') en fonction de la vitesse, exprimée en  $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

En spectrométrie Mössbauer, il est possible de détecter le fer, puisque ce dernier possède un isotope Mössbauer, le  $^{57}\text{Fe}$ . Ce dernier est présent en très faible quantité dans le fer naturel, avec une limite de détection de l'ordre du pds%. Pour détecter les paramètres hyperfins à faible teneur en fer (typiquement ce que nous avons dans cette étude avec les 1,5 pds%), les analyses nécessitent plusieurs semaines d'acquisition.

On peut dégager de ces analyses Mössbauer, à partir des spectres acquis, trois paramètres hyperfins :

-le déplacement isomérique ( $\delta$ ), qui va dépendre de la densité électronique du noyau cible. Il donne accès à des informations sur le degré d'oxydation de l'élément considéré, sa coordinence et la nature de la liaison avec ses ligands.  $\delta$  est d'autant plus petit que la coordinence est faible et que la liaison est covalente.

- l'interaction quadripolaire ( $\Delta$ ), qui va dépendre de l'effet du champ électrique des ligands sur le noyau cible ou voire même des électrons de valence de l'atome sur son noyau. Il permet d'obtenir des informations sur le site de l'élément considéré et sur sa distorsion : plus  $\Delta$  est grand, plus le site est distordu.

- la largeur à mi-hauteur des raies de résonance ( $\Gamma$ ), qui donne des informations sur la distribution d'environnements de l'élément considéré.

## Acquisition et traitement des données

Les analyses ont été réalisées par Mathieu Duttine, au Service Spectroscopies de Résonance à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (IMCMCB). Le spectromètre utilisé a été conçu au sein du laboratoire et est de type Halder à accélération constante équipé d'une source radioactive de  $^{57}\text{Co}$  (matrice : Rhodium, activité : 1.85 GBq) maintenue à température ambiante (295 K). Tous les spectres présentés ont été enregistrés à température ambiante. Les échantillons ont été analysés sous forme de poudre, sans granulométrie particulière (500 mg par porte-échantillon). Le temps d'analyse varie entre 15 et 25 jours en fonction de l'échantillon. Le traitement des données a également été réalisé par Mathieu Duttine.

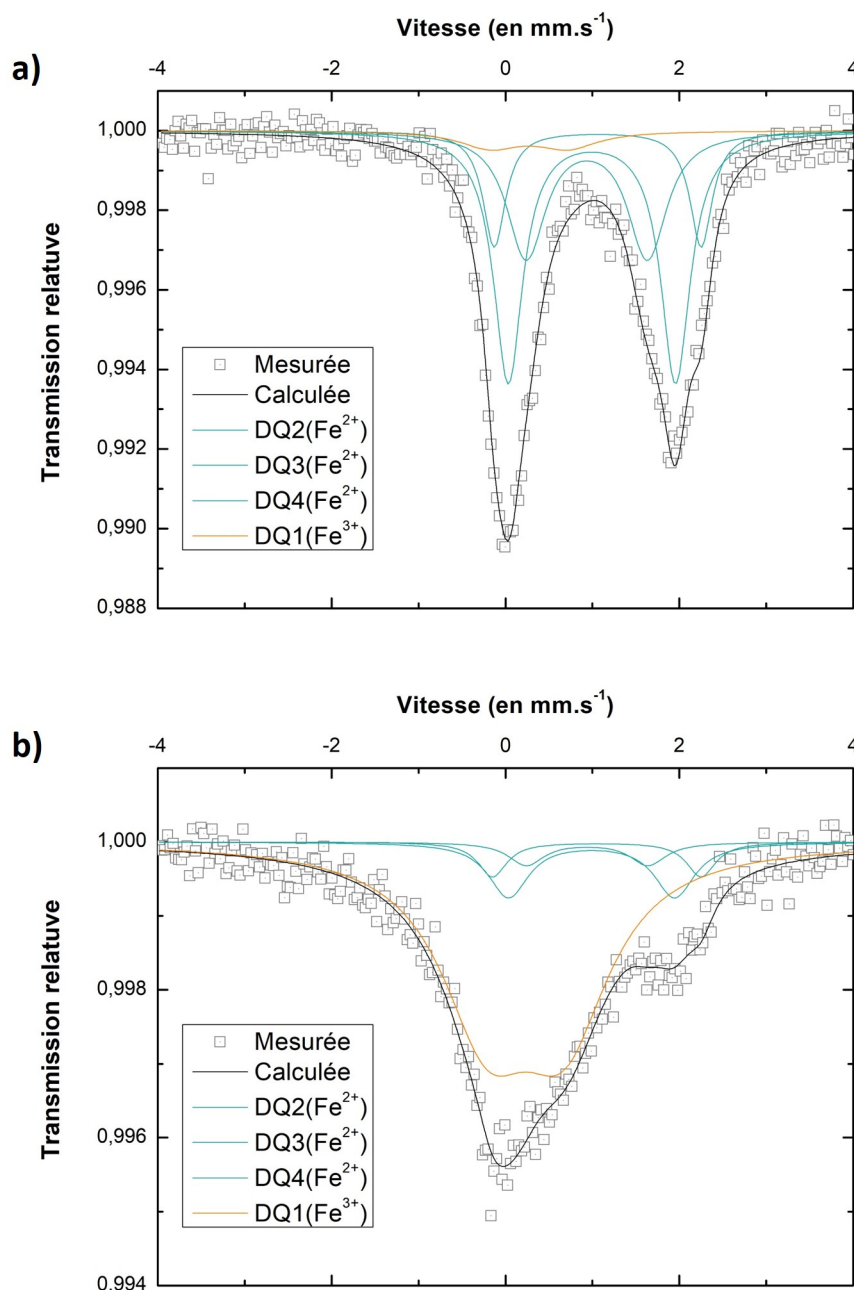


FIGURE 2.11 – Spectres Mössbauer des verres contenant 1,5 pds% de FeO, réalisés à 1500°C et a) sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (C-Fe150-1500-red) et b) sous atmosphère oxydante (C-Fe150-1500-ox). La courbe noire (—) représente le spectre mesuré (□). Les courbes bleues et oranges représentent les signaux des doublets quadripolaires (DQ) utilisés pour reproduire le spectre expérimental. Les courbes bleues (—) sont associées à la présence de Fe<sup>2+</sup> et les courbes oranges (—) à celles du Fe<sup>3+</sup>.

## Spectres et résultats

Les spectres des verres contenant 1,5 pds % théorique de FeO, faits à 1500°C sous atmosphère réductrice (C-Fe150-1500-red) et atmosphère oxydante (C-Fe150-1500-ox) sont présentés sur la figure 2.11 à titre d'exemple.

Que ce soit pour a. ou b., la figure 2.11 présente le spectre Mössbauer calculé à partir des points de mesures expérimentaux. Ce spectre a ensuite été décomposé en différentes composantes correspondant à des doublets quadripolaires (DQ), desquels on peut extraire les paramètres hyperfins. Ces derniers seront caractéristiques du Fe<sup>2+</sup> ou du Fe<sup>3+</sup>.

TABLE 2.13 – Paramètres hyperfins extraits des spectres Mössbauer pour les verres C-Fe150-1500-red et C-Fe150-1500-ox.

C-Fe150-1500	DQ	$\delta$ (mm · s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm · s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm · s <sup>-1</sup> )	Aire rel. (%)
red (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	1 (Fe <sup>3+</sup> )	0,27 ± 0,02	0,9 ± 0,1	0,8 ± 0,2	6 ± 3
	2 (Fe <sup>2+</sup> )	0,94 ± 0,03	1,4 ± 0,2	0,5 ± 0,1	30 ± 3
	3 (Fe <sup>2+</sup> )	0,99 ± 0,02	1,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	47 ± 3
	4 (Fe <sup>2+</sup> )	1,06 ± 0,03	2,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	17 ± 3
ox (O <sub>2</sub> )	1 (Fe <sup>3+</sup> )	0,25 ± 0,03	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,2	80 ± 3
	2 (Fe <sup>2+</sup> )	0,94	1,4	0,5	4 ± 3
	3 (Fe <sup>2+</sup> )	0,99	1,9	0,5	11 ± 3
	4 (Fe <sup>2+</sup> )	1,06	2,4	0,4	5 ± 3

Dans les deux cas, on observe un doublet quadripolaire caractéristique du Fe<sup>3+</sup> (en orange —) et trois doublets quadripolaires du Fe<sup>2+</sup> (en bleu —).

Pour le verre C-Fe150-1500-red, réalisé avec 1,5 pds% de FeO à 1500°C, sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (figure 2.11.a.), le spectre est décomposé en un DQ de très faible intensité pour le Fe<sup>3+</sup> ainsi qu'un DQ de forte intensité pour le Fe<sup>2+</sup>, entouré de deux plus petits doublets. Cet échantillon possède donc une plus grande proportion de Fe(II) que de Fe(III).

A l'inverse, la figure 2.11.b., correspondant au verre C-Fe150-1500-ox, réalisé avec 1,5 pds% de FeO à 1500°C sous O<sub>2</sub>, présente un doublet de très forte intensité lié au Fe<sup>3+</sup> et trois DQ quasiment similaires très peu intense, caractéristiques du Fe<sup>2+</sup>. Dans ce verre, le fer se trouve majoritairement sous la forme Fe(III).

Les paramètres hyperfins de ces doublets, pour les deux verres, sont reportés dans le tableau 2.13.

A partir des paramètres hyperfins des doublets quadripolaires, on peut extraire une aire relative qui donne, en pourcentage, la quantité relative de Fe(II) et de Fe(III). Le pourcentage total de fer ferreux est estimé à partir de la somme des trois DQ attribués au  $\text{Fe}^{2+}$ . L'échantillon fait sous atmosphère réductrice contient majoritairement du  $\text{Fe}^{2+}$  (à hauteur de 94%) et celui fait sous atmosphère oxydante possède une majorité de  $\text{Fe}^{3+}$  (à hauteur de 80 %).

TABLE 2.14 – Pourcentages de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ , de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  et ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  des cinq verres sélectionnés, selon les données extraites des analyses Mössbauer.

C-Fe150	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ (%)	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ (%)	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
<b>1200</b>	$17 \pm 5$	$83 \pm 5$	0,21
<b>1350</b>	$28 \pm 4$	$72 \pm 4$	0,39
<b>1500</b>	$45 \pm 3$	$55 \pm 3$	0,82
<b>1500-red</b>	$94 \pm 3$	$6 \pm 3$	15,67
<b>1500-ox</b>	$20 \pm 3$	$80 \pm 3$	0,25

Dans cette étude, nous nous intéressons principalement au degré d'oxydation du fer. Les paramètres hyperfins ne seront donc pas étudiés en détail, la décomposition servant surtout à estimer les rapports rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ .

Ainsi le tableau 2.14 regroupe les différents pourcentages en  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  extraits de l'analyse des spectres Mössbauer ainsi que les ratios  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  calculés pour les cinq verres.





# Chapitre 3

## Sonde de la couleur par spectroscopie d'absorption optique : principe et exemples

Dans ce chapitre, les principes de base de la spectroscopie d'absorption optique et plus précisément l'effet de la présence d'éléments de transition sur les spectres d'absorption optique seront explicités. Après quelques rappels généraux, la méthodologie de mesure et d'analyse des spectres sera exposée. Deux exemples de spectres contenant soit du fer soit du manganèse seront analysés en détail à l'aide de la littérature, en guise de préambule de l'étude de l'ensemble des échantillons, qui sera décrite par la suite dans un chapitre distinct.

La spectroscopie d'absorption optique, aussi appelée spectroscopie UV-visible-NIR est une méthode de mesure de la transmission (ou de l'absorption) d'un rayonnement électromagnétique par un échantillon dans une gamme de longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet au proche et moyen infrarouge. Elle est utilisée, entre autres, pour comprendre l'origine de la coloration d'un matériau transparent, comme le verre qui est l'objet d'étude de ce travail.

Le spectre expérimental est défini par la transmittance  $T$  de l'échantillon, mesure de la transmission pour chaque longueur d'onde, et qui est définie par le rapport entre l'intensité  $I$ , mesurée après passage au travers de l'échantillon et l'intensité  $I_0$  du faisceau incident :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

On peut également définir l'absorbance  $A$ , mesure de l'absorption, pour chaque lon-

gueur d'onde. La relation entre A et T est :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\log(T) \quad (3.2)$$

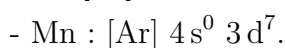
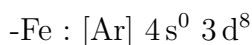
Un spectre UV-visible rend donc compte des propriétés d'absorption d'un échantillon, en lien dans nos systèmes avec les éléments de transition présents au sein du réseau vitreux, et plus particulièrement le fer et le manganèse. Les spectres ont été mesurés sur des lames d'échantillons à faces lisses (polies miroirs) et parallèles. Cela permet notamment, 1/ de minimiser au maximum la diffusion de la lumière incidente due à la rugosité de surface, 2/ d'éviter que la lumière incidente et la lumière transmise ne soient déviées différemment et 3/ de pouvoir utiliser la loi de Beer-Lambert.

### 3.1 Coloration par les métaux de transition : transitions $d-d$ et transfert de charge

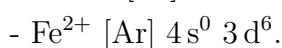
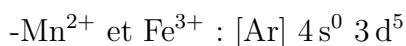
La présence d'éléments de transition dans un verre induit principalement deux types de transition : les transitions entre les niveaux d'énergie  $3d$  des éléments de transition et celles qui résultent du transfert de charge entre les métaux de transition et les oxygènes.

La coloration par les éléments de transition dans les verres est principalement due à l'absorption d'une partie de la lumière du visible liée à des transitions électroniques entre les orbitales  $d$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ ) d'un métal. Les transitions qui peuvent avoir lieu dépendent : 1/ de l'élément de transition considéré, 2/ du degré d'oxydation de ce dernier (nombre d'électrons sur sa couche  $d$ ), 3/ de l'environnement local autour de l'élément de transition (coordination, géométrie du site et nature des ligands).

La configuration électronique du métal permet de déterminer le nombre d'électrons qui peuplent les orbitales  $d$ . Le fer et le manganèse, les deux métaux de transition qui sont présents dans nos échantillons, ont les configurations électroniques suivantes :



Dans les verres, ces ions peuvent être présents sous différents degrés d'oxydation :  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  dont les configurations électroniques sont les suivantes :



La théorie du champ cristallin, complétée par la théorie du champ de ligands, permettent de décrire les interactions électrostatiques entre les électrons des orbitales  $d$  d'un métal et les doublets d'électrons des ligands (Bethe, 1929; Van Vleck, 1932; Bjerrum *et al.*, 1954; Griffith et Orgel, 1957).

Lorsque l'ion est isolé, ses orbitales  $d$  sont dites dégénérées, c'est à dire qu'elles se trouvent au même niveau d'énergie et aucune transition entre niveaux  $d$  n'est possible.

Quand les électrons des orbitales  $d$  du métal interagissent avec les électrons d'une orbitale des ligands, les niveaux d'énergie des orbitales  $d$  sont modifiées différemment selon leurs caractéristiques et une levée de la dégénérescence est observée. Ainsi, l'énergie d'une orbitale sera augmentée ou diminuée par rapport à la géométrie sphérique en fonction de l'effet du champ de ligands sur le métal (nombre de ligands et géométrie du site) et de la forme des orbitales. La figure 3.1 illustre la levée de dégénérescence des orbitales  $3d$  pour différentes géométries.

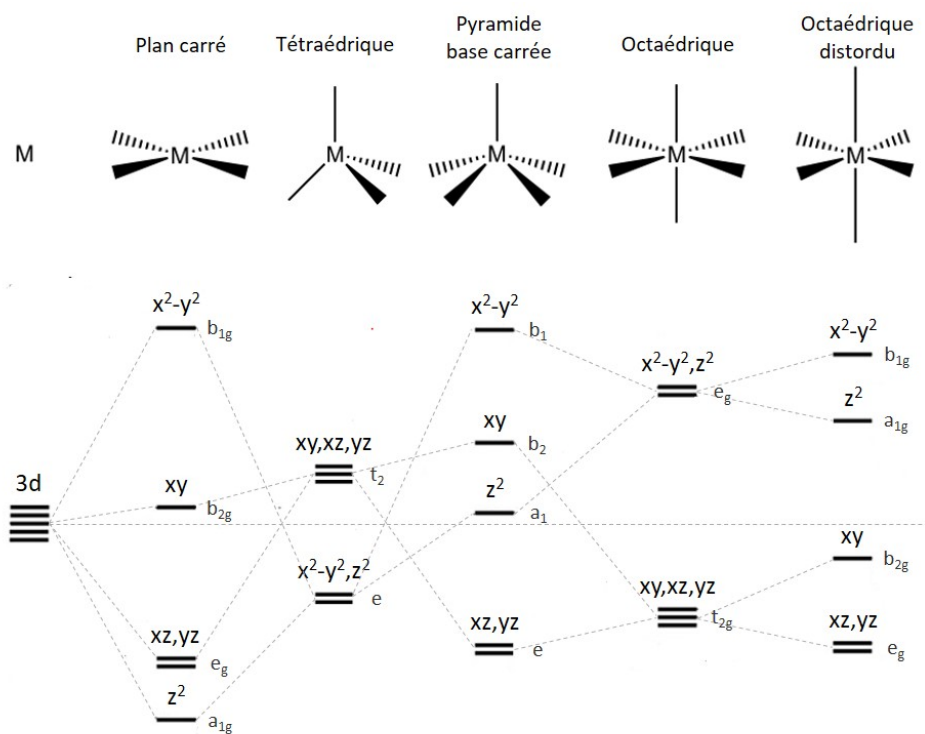


FIGURE 3.1 – Diagrammes de levée de dégénérescence des niveaux d'énergie  $d$  sous l'effet des ligands pour quelques symétries.

A titre d'exemple, la figure 3.2 illustre les configurations électroniques des orbitales  $d$

du  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  en site octaédrique, sous l'effet du champ de ligands des oxygènes. Dans cet exemple, les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  sont stabilisées et les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  sont déstabilisées. La différence d'énergie entre les deux groupes de niveaux  $d$  correspond aux énergies des longueurs d'onde du visible. Une transition électronique entre ces niveaux  $d-d$  sera liée à l'absorption d'un photon optique dans le domaine du visible et donnera lieu à l'observation d'une coloration de l'échantillon, sous réserve que cette transition soit permise. La couleur perçue correspond aux longueurs d'onde transmises, autrement dit la couleur complémentaire de celle absorbée.

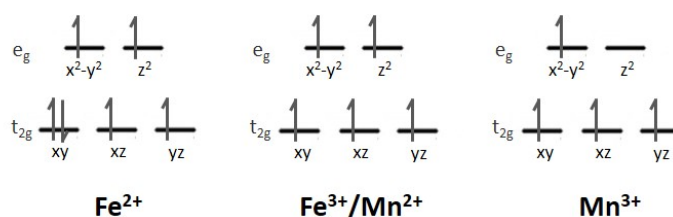


FIGURE 3.2 – Configuration électronique des orbitales  $d$  du  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  en site octaédrique, d'après Burns (1993).

La probabilité que ces transitions,  $d-d$  se produisent est régie par différentes règles de sélection (Laporte et Meggers, 1925) :

- règle de parité ou règle de Laporte : les transitions doivent respecter  $\Delta l = \pm 1$  avec  $l$  étant le nombre quantique azimutal (transitions dipolaires). De ce fait, les transitions entre niveaux  $d-d$  sont en théorie interdites.

- règle de spin ou règle de multiplicité de spin : seules les transitions entre mêmes états de spin sont autorisées ( $\Delta S = 0$ ). Dans le cas contraire, on parle d'interdiction de spin.

Ces interdictions sont partiellement levées sous l'effet :

- du couplage vibronique : C'est l'interaction entre les états vibrationnels du noyau et les états électroniques. Cette interaction lève en partie l'interdiction liée à la règle de parité.

- de l'interaction de configuration : dans le cas de sites non centrosymétriques, par exemple tétraédrique, une interaction entre les orbitales  $d$  et  $p$  a lieu, levant en partie l'interdiction liée à la règle de parité.

- du couplage spin-orbite : C'est l'interaction entre le spin de l'électron et son moment orbital. Cette interaction est une levée de l'interdiction de spin et va créer un décalage faible dans les niveaux d'énergie. Il est bien moins fort que le couplage vibronique.

Ainsi, si l'on regarde les configurations de la figure 3.2, les transitions entre les niveaux  $d$  du  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , en plus de ne pas respecter la règle de parité, sont interdites de spin de par leur configuration  $d^5$ . Ces transitions seront beaucoup moins intenses que celles entre les niveaux  $d$  du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Mn}^{3+}$ , qui sont uniquement interdite par la règle de parité.

Pour décrire la répulsion électrique des électrons du métal, on peut aussi définir la configuration électronique de l'ion par le terme spectroscopique  $^{2S+1}L$ , avec  $L$  le moment orbital total.  $S$  désigne le moment de spin total et  $2S+1$  la multiplicité de spin. L'éclatement des niveaux d'énergie de l'ion libre est alors représenté par les diagrammes de Tanabe Sugano (Tanabe et Sugano, 1954, 1956), pour une géométrie donnée. Ces diagrammes illustrent l'évolution de l'énergie des niveaux excités en fonction de l'effet des ligands ( $\Delta$ ) et de la répulsion électron-électron (paramètre de Racah  $B$ ).

A titre d'exemple, le diagramme de Tanabe Sugano pour un élément en  $d^5$ , comme  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , en site octaédrique, est représenté figure 3.3. Le niveau fondamental présente une multiplicité de spin de 6 alors que tous les niveaux excités présentent une multiplicité de spin de 4. Toutes les transitions dues au fer ferrique ou au manganèse (II) seront donc dites "interdites de spin" d'après la règle énoncée plus haut.

La présence d'éléments de transition dans un verre induit également des transferts de charge entre métaux ou entre les ligands et les orbitales de ces métaux. Les interactions entre métaux peuvent donner lieu à des bandes d'absorption qui apparaissent sur les spectres et peuvent dépendre de la température (Galoisy et Calas, 2021). Le transfert de charge entre les oxygènes et le métal, est appelé en anglais *OMCT* pour Oxygen-Metal Charge Transfer. Cette transition a lieu lors de l'hybridation des orbitales  $2p$  de l'oxygène et  $3d$  du métal. Ce phénomène est responsable de l'apparition sur les spectres d'une bande dans le domaine de l'UV en général (Steele et Douglas, 1965; Ehrt et Moncke, 2002; Lefrère, 2002; Volotinen *et al.*, 2008). Par la suite, nous nommerons les bandes d'absorption qui en résultent *OMCT*.

### 3.1.1 Spectres d'absorption optique

Les différentes structures (bandes, épaulements, ...) observées sur les spectres d'absorption optique de nos échantillons ont pour origine des transitions  $d-d$  ou des transitions liées à l'*OMCT*. Ces structures se caractérisent par leur position (longueur d'onde (nm) ou nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )), leur intensité et leur largeur.

La position d'une bande correspond à l'énergie de la transition électronique associée,

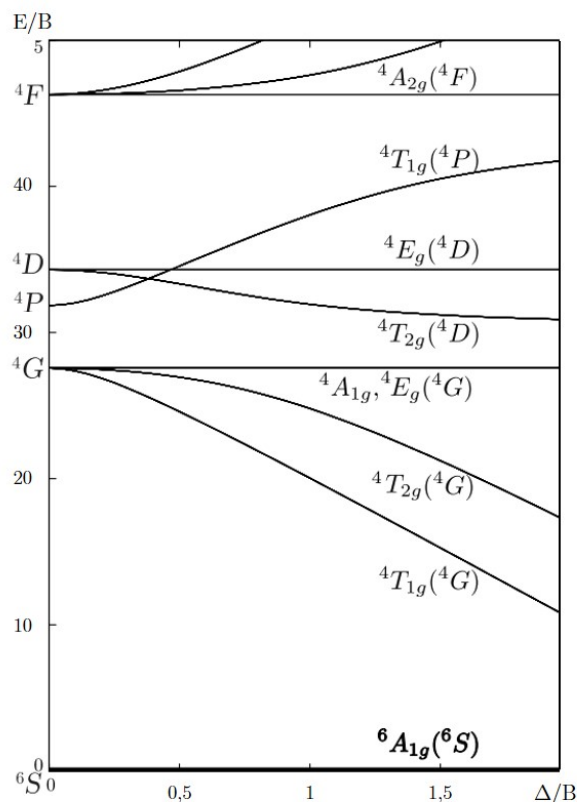


FIGURE 3.3 – Diagramme de Tanabe Sugano d'un métal  $d^5$  ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ), d'après Vercamer (2016).

définie par la configuration des niveaux électroniques.

L'intensité d'une bande d'absorption est, quant à elle, associée au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$ , caractéristique d'un métal dans un environnement donné. L'absorbance d'un spectre est reliée au coefficient d'extinction molaire selon :

$$A = \epsilon \times c \times e \quad (3.3)$$

Avec  $\epsilon$  le coefficient d'extinction molaire en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ,  $e$  l'épaisseur de l'échantillon en cm et  $c$  la concentration de l'élément absorbant étudié en  $\text{mol.L}^{-1}$ .

La transition liée au transfert de charge, que ce soit Mn-O ou Fe-O, est à la fois permise par la règle de spin et par la règle de Laporte. La bande de l'*OMCT* a un  $\epsilon$  élevé, son intensité est très forte ( $\epsilon = 1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Le maximum de cette bande se trouve dans le domaine de l'UV et n'est pas visible sur nos spectres du fait de leur épaisseur (1 mm). A titre d'exemple, Lefrère (2002) a pu observer le sommet de la bande de l'*OMCT* du  $\text{Fe}^{3+}$  dans des verres contenant 1 pds% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en mesurant des spectres d'absorption

optique de lames de 16  $\mu\text{m}$  d'épaisseur seulement.

Les transitions  $d-d$  sont, en théorie, interdites par la règle de Laporte. Néanmoins, des interactions physiques favorisant l'hybridation des orbitales, peuvent les rendre pour partie autorisées, permettant de les observer. Leur intensité sera 100 fois plus faible que celle des transitions de l'*OMCT*. Les transitions entre les niveaux  $d$  du  $\text{Mn}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$  sont de plus interdites de spin en raison de leur configuration  $d^5$  (figure 3.2). Les bandes d'absorption liées à ces deux ions seront à nouveau 100 fois moins intenses que les bandes associées aux transitions entre les niveaux  $d$  du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Mn}^{3+}$ .

Le tableau 3.1 récapitule les différentes transitions visibles sur les spectres optiques, les règles de sélection qui leur sont associées, ainsi que l'ordre de grandeur des coefficients d'extinction molaire caractérisant ces transitions, à travers l'exemple du fer et du manganèse.

TABLE 3.1 – Récapitulatif des transitions possibles dans le cas du fer et du manganèse, en spectroscopie optique, des interdictions et de l'ordre de grandeur des coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  en  $\text{mol} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  associés, d'après Burns (1993) et Lefrère (2002).

Transitions	Règles	$\epsilon$	Exemple correspondant
Transition $d-d$	Interdite de spin Interdite par la règle de Laporte	0,01 - 1	$\text{Fe}^{3+}$ ou $\text{Mn}^{2+}$ ( $d^5$ )
Transition $d-d$	Permise de spin Interdite par la règle de Laporte	10 - 100	$\text{Fe}^{2+}$ ( $d^6$ ) ou $\text{Mn}^{3+}$ ( $d^4$ )
Transition $s-p$	Permise de spin Permise par la règle de Laporte	1000	Transfert de charge Fe-O ou Mn-O

Dans un cristal, les sites cristallographiques (définis par le nombre de voisins, la nature des voisins et leur géométrie) accessibles au fer et au manganèse sont identiques d'une maille à l'autre. Même s'il peut y avoir plusieurs environnements accessibles, leur nombre



reste limité. Chaque environnement peut donner lieu à une transition électronique  $d-d$  visible sur le spectre par l'apparition d'une étroite bande d'absorption à une longueur d'onde correspondant à l'énergie de cette transition. Dans le cas des verres, les sites d'insertion du fer ou du manganèse sont distordus et la distribution des environnements, notamment en terme de coordinence ([4], [5], [6]), est importante. Ce désordre structural se traduit, sur le spectre, par un élargissement des bandes d'absorption, puisque de nombreuses transitions, proches en énergie, sont possibles. L'attribution de ces bandes à un environnement précis devient donc plus difficile. Il est cependant courant de comparer les bandes d'absorption observées dans les verres à celles de cristaux de référence pour avoir des indices sur le type de coordinence et de géométrie du site des ions métalliques. Les spectres d'absorption optique sont parfois décomposés en bandes élémentaires, pour permettre une semi-quantification des variations de position et d'intensité des bandes d'absorption du fer et du manganèse sur le spectre, et une comparaison entre les échantillons.

### 3.1.2 Méthodes expérimentales

#### Mise en forme des échantillons

Les échantillons ont été préparés sous la forme de lames à faces parallèles polies miroirs, d'une épaisseur de 1 mm. Elles ont été réalisées au Laboratoire Géomatériaux et Environnement par nos soins. Pour réaliser ces lames, un morceau de verre est fixé à l'aide de colle sur un support à hauteur réglable, et dont la surface (céramique) en contact avec la polisseuse est perpendiculaire au plan de polissage. Une première face du verre est polie à l'aide de disques de polissage SiC de granulométries variables utilisés dans l'ordre suivant : #180 (82  $\mu\text{m}$ ), #320 (40  $\mu\text{m}$ ), #800 (22  $\mu\text{m}$ ), # 1200 (15  $\mu\text{m}$ ), # 2000 (10  $\mu\text{m}$ ) et # 4000 (5  $\mu\text{m}$ ). Une finition avec de la poudre-diamant de 1 et 1/4 de  $\mu\text{m}$  sur un disque en velours est ensuite réalisée. L'échantillon est ensuite retourné pour appliquer le même mode opératoire sur l'autre face et obtenir une lame d'environ 1 mm d'épaisseur.

#### Paramètres d'acquisition et traitement

Les mesures de spectroscopie d'absorption optique ont été réalisées sur différents spectromètres pour des raisons d'accessibilité en fonction des périodes et pour tester différents spectrophotomètres (IMPMC, Paris; IMN, Nantes; Semenenko institute, Kyiv; ESYCOM, Marne-la-Vallée). Les spectres présentés dans ce travail ont été mesurés à Marne-la-Vallée et à Kyiv.

La majorité des spectres d'absorption optique des échantillons a été mesurée sur un spectrophotomètre Agilent CARY 6000i au Laboratoire ESYCOM (Université Gustave Eiffel), sous la supervision de Yamin Leprince. Les spectres ont été enregistrés dans une

gamme de longueurs d'onde allant de 300 nm à 2500 nm (nombres d'onde allant de 33 000 – 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectromètre comporte deux détecteurs, un photomultiplicateur pour le domaine UV-visible et une photodiode InGaAs pour le proche infrarouge, ainsi qu'un monochromateur Littrow hors-plan. Les mesures ont été réalisées en absorbance, avec un pas de 1 nm et une vitesse de 600 nm/min.

Une partie des spectres d'absorption optique a été mesurée avec l'aide de Volodymyr Khomenko au M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation (Kyiv, Ukraine) durant un séjour de mobilité internationale de six semaines entre juin et juillet 2021. Les spectres ont été enregistrés dans une gamme de 350 nm à 1800 nm (28500 - 5000  $\text{cm}^{-1}$ ). Le spectrophotomètre simple faisceau utilisé est construit sur la base d'un monochromateur triple réseau SpectraPro-275 et comporte un Ultrafluars x10 servant de condensateur et d'objectif. L'appareil possède une lampe à xénon et une lampe quartz-halogène. Deux photomultiplicateurs (UV-Visible et début du NIR) et une cellule PbS (NIR) servent de détecteurs. Chaque spectre a été enregistré avec un pas de 1 nm entre 350-450 nm, un pas de 2 nm entre 450-1000 nm puis un pas de 5 nm entre 1000-1800 nm.

Quelque soit le spectrophotomètre utilisé lors des acquisitions, le changement de détecteur induit un saut systématique mais de hauteur variable sur le spectre (à 800 nm ou 860 nm, en fonction du spectrophotomètre utilisé). Par ailleurs, dans plusieurs cas, le saut de détecteur induit aussi une déformation du spectre, changement de pente de part et d'autre du saut de détecteur. Pour un même échantillon, plusieurs acquisitions ont été réalisées afin d'obtenir un spectre acceptable, en changeant les paramètres accessibles (largeur des fentes, zone illuminée, taille de la zone illuminée...). Les spectres les plus "déformés" sont principalement ceux des échantillons dont la teneur en élément de transition est la plus faible, laissant penser que les déformations des spectres sont liées à des effets physiques d'homogénéité de l'échantillon (présence de bulles par exemple) ou de préparation des lames (défauts de polissage ou de parallélisme des faces) qui deviennent insignifiantes lorsque la concentration en élément de transition est forte.

Les spectres ont été traités avec le logiciel Origin. Les sauts de détecteur ont été corrigés en décalant la partie UV-visible d'une valeur constante de manière à faire coïncider les valeurs d'absorbance au changement de détecteur (800 ou 860 nm). Les spectres corrigés du saut de détecteur ont ensuite tous été normalisés à l'épaisseur de l'échantillon et tracés en fonction du nombre d'onde ( $\sigma(\text{cm}^{-1}) = 10^7/\lambda(\text{nm})$ ).

Les spectres étant normalisés à l'épaisseur, la loi de Beer-Lambert devient :

$$\frac{A}{e} = \epsilon.c, \quad (3.4)$$

soit une intensité proportionnelle au coefficient d'extinction molaire et à la concentration de l'ion absorbant dans le verre pour la bande considérée.

### Décomposition des spectres

Afin de pouvoir comparer les évolutions des spectres d'un échantillon à l'autre, une décomposition en bandes élémentaires de chaque spectre normalisé à l'épaisseur a été réalisée avec le logiciel Fityk (Wojdyr, 2010).

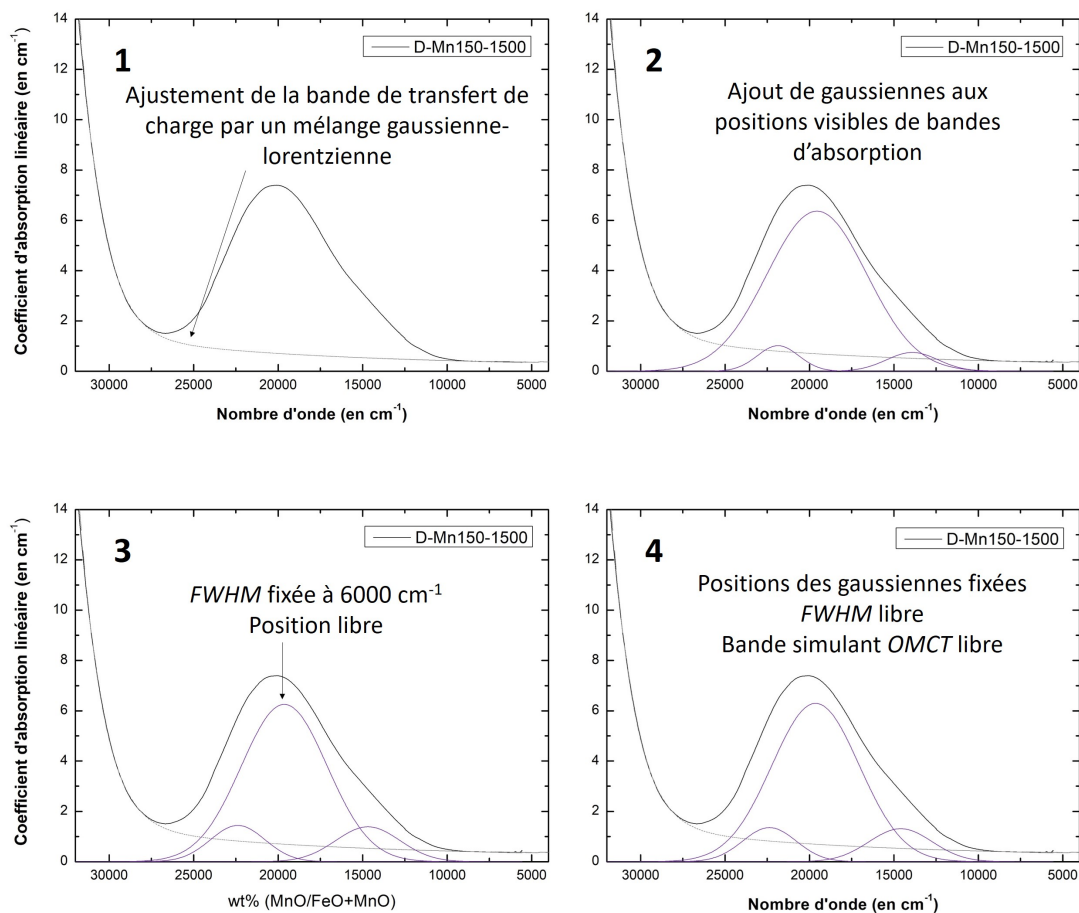


FIGURE 3.4 – Étapes de décomposition des spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur à travers l'exemple du verre D-Mn150-1500, contenant 1,5 pds% de MnO synthétisé sous air à 1500°C.

La méthode utilisée est similaire à celle développée par Volodymyr Khomenko sur

les verres (Rossano *et al.*, 2022) à partir de ses recherches sur les matériaux silicatés cristallins (Khomenko et Platonov, 1987; Khomenko *et al.*, 2001). La méthode comprend quatre étapes de décomposition, appliquées de façon systématique sur chaque spectre. Ces différentes étapes sont illustrées à travers l'exemple de la décomposition du spectre d'absorption optique de l'échantillon D-Mn150-1500, contenant 1,5 pds% de MnO, synthétisé à 1500°C sous air (Figure 3.4).

- Étape 1 : la bande de transfert de charge est ajustée par une fonction issue d'un mélange de courbes gaussiennes et lorentziennes.

- Étape 2 : Les transitions *d-d* du fer ou du manganèse observées sur les spectres ou décrites dans la littérature ont été modélisées par des gaussiennes.

- Étape 3 : La largeur à mi-hauteur (en anglais *FWHM* pour *full width at half maximum*) des gaussiennes les plus intenses a été fixée à 6 000  $\text{cm}^{-1}$ . Leur position a été laissée libre de varier. Si le nombre de gaussiennes n'est pas suffisant pour reproduire le spectre expérimental, une ou plusieurs gaussiennes supplémentaires ont été ajoutées.

- Étape 4 : Un dernier cycle de l'ajustement a ensuite été appliqué en libérant le paramètre *FWHM* des gaussiennes, mais en maintenant leur position fixe et en libérant les paramètres de la bande de transfert de charge.

### 3.1.3 Exemple d'un spectre d'absorption optique d'un verre silicaté contenant du fer

Afin de visualiser les différentes contributions de la présence de fer au spectre d'absorption optique dans un de nos verres modèles, le spectre de l'échantillon D-Fe150-1500, le verre contenant 1,5 pds% de FeO, synthétisé sous air à 1500°C, est présenté sur la figure 3.5. La décomposition du spectre en bandes élémentaires est également reportée sur la figure. Le choix s'est porté sur ce verre car des bandes d'absorption liées à la présence du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$  sont visibles. De plus, la valeur de 1,5 pds% représente la moyenne d'oxyde métallique colorant mesurée au sein des verres historiques.

Le spectre est composé d'une bande asymétrique très large entre 6 000 et 16 000  $\text{cm}^{-1}$ , avec un maximum à environ 9 500  $\text{cm}^{-1}$ , qui est due à la présence de l'ion ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ . Ce dernier est aussi responsable d'une autre bande d'absorption localisée autour de 5 000  $\text{cm}^{-1}$ . Les trois épaulements apparents à environ 22 000, 24 000 et 26 000  $\text{cm}^{-1}$  marquent la présence du fer ferrique. Enfin, la forte absorption observée à partir de 24 000  $\text{cm}^{-1}$  et dont le maximum est dans l'UV (au-delà de 27 000  $\text{cm}^{-1}$ ) est due au phénomène de transfert de charge *OMCT* entre les orbitales des ions du fer ( $\text{Fe(II)}$  et  $\text{Fe(III)}$ ) et des

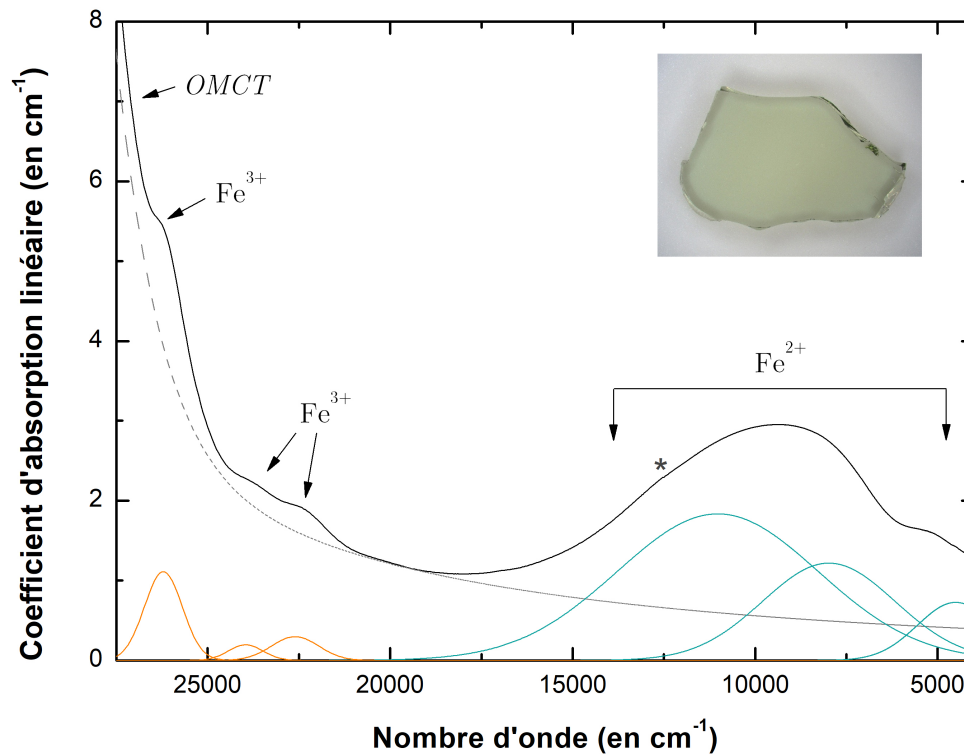


FIGURE 3.5 – Spectre d'absorption optique normalisé à l'épaisseur de l'échantillon D-Fe150-1500, contenant 1,5 pds% de FeO et synthétisé sous air à 1500°C (spectre noir —). La modélisation de la bande de transfert de charge est représentée en pointillé gris (- -). Les courbes bleues et oranges représentent les composantes gaussiennes introduites pour ajuster le spectre expérimental. Les courbes bleues (—) sont associées à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  et les courbes oranges (—) à la présence du  $\text{Fe}^{3+}$ . L'étoile indique la position du saut de détecteur sur le spectre.

oxygènes. Ce spectre est en accord avec ce qui a été observé dans la littérature pour des verres silicatés de différentes compositions contenant du fer (Kurkjian, 1970; Boon et Fyfe, 1972; Nolet, 1980; Fox *et al.*, 1982; Montenero *et al.*, 1986; Ades *et al.*, 1990; Burns, 1993; Ookawa *et al.*, 1997; Bingham *et al.*, 2002; Lefrère, 2002; Carl *et al.*, 2007; Weigel *et al.*, 2008; Volotinen *et al.*, 2008; Vercamer *et al.*, 2015).

Historiquement, la zone d'absorption entre 6000 et 16 000  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la transition  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  du  ${}^{[6]}\text{Fe}^{2+}$ . (Steele et Douglas, 1965; Edwards *et al.*, 1972; Boon et Fyfe, 1972; Fox *et al.*, 1982; Montenero *et al.*, 1986). Le caractère asymétrique de cette large bande proviendrait d'une distorsion du site octaédrique (Bishay et Makar, 1969), possiblement due à l'effet Jahn-Teller (Ookawa *et al.*, 1997; Bingham *et al.*, 2002). Elle se décompose alors en deux gaussiennes autour de 10 000  $\text{cm}^{-1}$  et de 8 000  $\text{cm}^{-1}$  (voir les bandes bleues sur la figure 3.5). Certains auteurs rajoutent une troisième bande à leur décomposition (Ehrt *et al.*, 2001; Carl *et al.*, 2007), autour de 15 000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est assimilée à la transition du  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique par Ades *et al.* (1990) ou à un transfert de charge entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  par Ookawa *et al.* (1997). Dans la décomposition (figure 3.5), une troisième bande (en bleu sur la figure 3.5) est nécessaire pour reproduire le spectre expérimental autour de 5000  $\text{cm}^{-1}$ . L'origine de cette bande diffère en fonction des auteurs. Elle est attribuée soit à la transition  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  du  $\text{Fe}^{2+}$  en site tétraédrique (Nolet, 1980; Montenero *et al.*, 1986; Ades *et al.*, 1990; Burns, 1993; Volotinen *et al.*, 2008; Klement *et al.*, 2009), soit à une autre bande de la transition  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  du  ${}^{[6]}\text{Fe}^{2+}$  en octaèdre très distordu (Edwards *et al.*, 1972; Fox *et al.*, 1982) ou encore au  $\text{Fe}^{2+}$  en coordinence 5 (Jackson *et al.*, 2005b; Rossano *et al.*, 2008). A travers leurs travaux, Rossano *et al.* (2000a,b) et Rossano *et al.* (2008) ont aussi pu déterminer par Mössbauer, EXAFS et dynamique moléculaire que le  $\text{Fe}^{2+}$  se trouve dans des sites de coordinence 4 et 5. Ces résultats ont été confirmés en absorption optique par les travaux de Jackson *et al.* (2005b) et Vercamer (2016) qui ont déterminé des signatures de coordinence 4 et 5 du fer dans des verres silicatés par comparaison avec des bandes d'absorption du fer dans des minéraux (Rossman et Taran, 2001).

Sur notre spectre, on distingue trois pics peu intenses à 22 500, 23 600 et 26 100  $\text{cm}^{-1}$ , que l'on peut attribuer au fer ferrique. Comme expliqué dans la section 3.1.1, les bandes d'absorption optique liées à la présence du  $\text{Fe}^{3+}$  sont de faibles intensités, et caractérisées par un  $\epsilon$  entre 0,01 et 1  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Les auteurs s'accordent à dire que ces trois bandes proviennent du  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique (Steele et Douglas, 1965; Kurkjian, 1970; Henderson, 2005) et plus particulièrement aux transitions  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  et  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$  (Volotinen *et al.*, 2008). La majorité des ions ferriques sont dans cet environnement. Une petite proportion de Fe(III) pourrait aussi se trouver dans un mélange de sites [5] et [6]

(Calas et Petiau, 1983; Weigel *et al.*, 2008). Fenstermacher (1980) et Hannover *et al.* (1992) ont fait état de bandes d'absorption du  $\text{Fe}^{3+}$  en site octaédrique sans pour autant que cela ne soit confirmé par la suite. Plus récemment, Vercamer *et al.* (2015) ont mis en lumière l'existence de bandes de  $^{55}\text{Fe}^{3+}$  à partir de spectres de minéraux d'environnements connus. Cependant la faible intensité des bandes du fer en spectroscopie d'absorption optique rend leur attribution délicate.

En ce qui concerne la bande de l'*OMCT* observée à partir de  $24\,000\text{ cm}^{-1}$ , des auteurs ont avancé que la bande de l'*OMCT* du  $\text{Fe}^{2+}$  serait centrée à  $47\,000\text{ cm}^{-1}$  (210 nm) tandis que celle du  $\text{Fe}^{3+}$  se trouverait autour de  $42\,000\text{ cm}^{-1}$  (225-230 nm) (Steele et Douglas, 1965; Sigel et Ginther, 1968; Lefrère, 2002). L'*OMCT* du  $\text{Fe}^{3+}$  est, de plus, 5 à 10 fois plus intense que celle du  $\text{Fe}^{2+}$  (Bamford, 1977; Glebov et Boulos, 1998; Lefrère, 2002; Volotinen *et al.*, 2008). La bande de l'*OMCT* peut, en fonction de l'intensité et de l'ion qui en est à l'origine, avoir une influence sur la couleur de l'échantillon du fait de son pied de bande qui peut absorber dans le domaine des longueurs d'onde du visible.

Du point de vue de la couleur de notre échantillon (figure 3.5), les bandes du  $\text{Fe}^{2+}$  absorbent une partie de la lumière rouge, d'où l'observation de la coloration complémentaire bleue. De plus, le pied de la bande de l'*OMCT* absorbe une partie des longueurs d'onde du bleu et du violet, ce qui donne la couleur complémentaire jaune. La combinaison de la coloration des deux ions (bleue et jaune) donnera une coloration verte au verre.

### 3.1.4 Exemple d'un spectre d'absorption optique d'un verre silicaté contenant du manganèse

Afin de visualiser les différentes contributions au spectre d'absorption optique liées à la présence de manganèse dans un de nos verres modèles, le spectre de l'échantillon C-Mn030-1200, le verre contenant 0,3 pds% de  $\text{MnO}$ , synthétisé à  $1200^\circ\text{C}$  sous air, est présenté sur la figure 3.6, ainsi que sa décomposition en bandes élémentaires. Nous avons choisi de représenter le spectre de ce verre car c'est un des seuls spectres de notre panel de verres contenant du manganèse pour lequel les contributions du  $\text{Mn}^{3+}$  et du  $\text{Mn}^{2+}$  sont visibles.

Le spectre est composé d'une bande de forte intensité située entre  $25\,000$  et  $12\,000\text{ cm}^{-1}$ , associée à la présence de  $\text{Mn}^{3+}$ . Une très faible bande, liée à la présence de  $\text{Mn}^{2+}$  est visible à environ  $26\,500\text{ cm}^{-1}$ . La bande du transfert de charge entre le manganèse et l'oxygène est observée à partir de  $27\,000\text{ cm}^{-1}$ . Ce spectre est en accord avec ce qui a été observé pour des spectres de verres silicatés de différentes compositions contenant

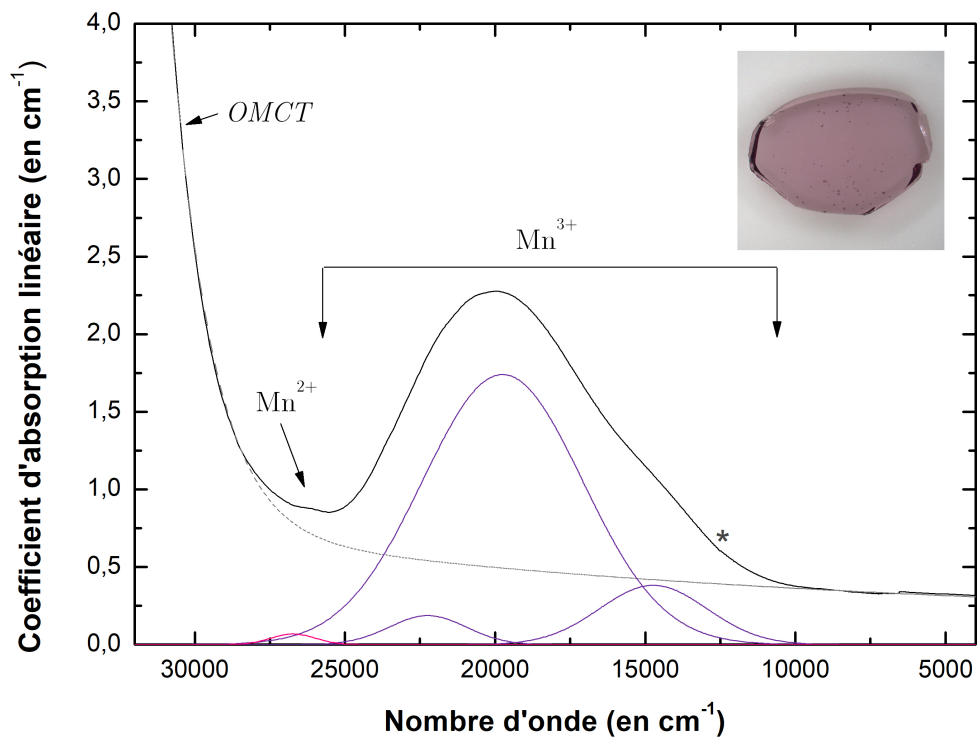


FIGURE 3.6 – Spectre d'absorption optique normalisé à l'épaisseur de l'échantillon D-Mn030-1200, à 0,3 pds% de MnO fabriqué sous air à 1200°C (spectre noir —). La modélisation de la bande du transfert de charge est représentée en pointillé gris (—). Les courbes violettes et roses représentent les composantes gaussiennes introduites pour décomposer le spectre expérimental. Les courbes violettes (—) sont associées à la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  et la courbe rose (—) à celle du  $\text{Mn}^{2+}$ . L'étoile indique la position du saut de détecteur sur le spectre.



du manganèse (Bamford, 1977; Nelson et White, 1980; Machado *et al.*, 2004; Kido *et al.*, 2005; Thulasiramudu et Buddhudu, 2006; Thiemsorn *et al.*, 2008; Terczynska-Madej *et al.*, 2010; Srisittipokakun *et al.*, 2011; Gaddam *et al.*, 2014; Möncke *et al.*, 2014; Capobianco, 2018; Bidegaray *et al.*, 2019).

La bande principale est communément attribuée à la transition  ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$  du Mn(III) localisée en site octaédrique (Bamford, 1977; Machado *et al.*, 2004; Thiemsorn *et al.*, 2008; Terczynska-Madej *et al.*, 2010; Srisittipokakun *et al.*, 2011; Gaddam *et al.*, 2014; Möncke *et al.*, 2014). La bande n'est pas symétrique et les différentes contributions seraient liées à une distorsion et à l'effet Jahn-Teller exercé sur le site octaédrique (Nelson et White, 1980; Kido *et al.*, 2005; Winterstein-Beckmann *et al.*, 2013). Cette large bande peut être décomposée en trois composantes gaussiennes (figure 3.6) : une principale de forte intensité centrée autour de  $19\,000\text{ cm}^{-1}$  et deux de plus faibles intensités situées de part et d'autre de la bande intense.

De même que pour  $\text{Fe}^{3+}$ , les bandes associées à la présence de  $\text{Mn}^{2+}$  sont de faibles intensités (voir section 3.1.1). Sur notre spectre, une bande liée au  $\text{Mn}^{2+}$  est visible à  $27\,000\text{ cm}^{-1}$ . Dans la littérature, il a été noté la présence possible des transitions  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ ,  ${}^4E_g$  et  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  autour de  $24\,000$  et  $25\,000\text{--}27\,000\text{ cm}^{-1}$  respectivement (Nelson et White, 1980; Thulasiramudu et Buddhudu, 2006; Winterstein-Beckmann *et al.*, 2013). Dans les verres, le  $\text{Mn}^{2+}$  se trouverait donc dans un site octaédrique. Néanmoins, Chalmin *et al.* (2009) a montré, par l'étude du pré-seuil du manganèse en XAS, que le Mn(II) aurait plutôt des coordinences diverses dans les verres, allant du IV au VI. Bien que l'environnement du manganèse dans les verres ait été beaucoup moins étudié que celui du fer, il est probable que des distributions d'environnement existent. Quoiqu'il en soit, les bandes associées aux transitions entre les orbitales  $3d$  du  $\text{Mn}^{2+}$  au sein de nos verres sont masquées par la forte bande d'absorption liée aux ions  $\text{Mn}^{3+}$ , du fait de leur faible intensité.

Aucune bande caractéristique de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$  n'est visible sur notre spectre contrairement à ce qui est observé dans certains cristaux (Burns, 1993). Il a en effet été montré que le  $\text{Mn}^{4+}$  n'est pas stable dans les verres (Möncke *et al.*, 2014).

La bande liée au transfert de charge entre le manganèse et les oxygènes est également observée. En comparaison à la bande de l'*OMCT* entre Fe et O, la bande de l'*OMCT* entre Mn et O est décalée vers des nombres d'onde plus élevés, et n'aura que peu d'influence sur l'absorption dans le domaine du visible.

La coloration pourpre de l'échantillon est majoritairement due à la forte absorption d'une partie des longueurs d'onde de la lumière verte et jaune, due à la présence du  $\text{Mn}^{3+}$ .

## 3.2 Colorimétrie

La description de la couleur d'un échantillon observé par un œil humain est subjective, ou tout au moins liée aux caractéristiques de cet œil, et donc potentiellement de chaque individu. Afin de permettre une caractérisation standard de la couleur, nous utiliserons la colorimétrie, et les coordonnées colorimétriques qui seront déduites des spectres d'absorption optique.

### 3.2.1 Principe de la mesure de la couleur

Pour caractériser la couleur, on a besoin de définir trois éléments, et les éléments standards qui leur seront associés (CIE, 2004) :

- L'objet : ce que l'on va regarder et analyser. Dans notre cas, l'objet concerné est l'échantillon de verre, caractérisé par son spectre optique en transmission, que l'on nommera  $T(\lambda)$ .

- L'illuminant : la lumière visible standard qui éclaire l'objet. Il va permettre de simuler une source fictive caractérisée par un spectre d'intensité en fonction de la longueur d'onde. Le choix de l'illuminant contribue à la détermination de la couleur perçue. Il existe plusieurs types d'illuminants définis par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE). Les illuminants A, B, C et D représentent respectivement la lumière standard d'une lampe à incandescence, la lumière directe du soleil, la lumière moyenne du jour et les différentes phases de la lumière du jour. Dans le cas de cette étude, l'illuminant D65 sera utilisé : il simule la lumière du jour à midi en Europe (65 correspond à la température de couleur 6500 K). A partir de cet illuminant D65 est défini une fonction appelée distribution spectrale relative de puissance  $S(\lambda)$ , représentée sur la figure 3.7.a., qui exprime la variation de l'intensité relative de la lumière en fonction de la longueur d'onde.

- L'observateur : il détecte le rayonnement transmis par l'objet. Par exemple, l'œil humain est un observateur, tout comme le spectrophotomètre lorsque l'on traite des spectres optiques. Puisque l'on souhaite évaluer la couleur perçue, nous allons utiliser l'observateur standard CIE 1931 2°. Cet observateur est caractérisé trois fonctions colorimétriques  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$  allant de 380 à 780 nm ("matching functions"), comme présentées sur la figure 3.7.b.

Chacune de ces fonctions exprime la part du stimulus perçu par l'œil humain, provenant d'un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  et d'intensité = 1.

Une fois que l'objet et que les éléments standards ont été définis, il est possible de définir un premier espace colorimétrique qui permettra ensuite d'exprimer différents systèmes de coordonnées colorimétriques.

### 3.2.2 Définition des coordonnées colorimétriques

#### Système trimulus XYZ

La stimulation visuelle peut être vue comme la combinaison du spectre en transmission de l'échantillon et du spectre de l'illuminant. On obtient ce que l'on appelle la distribution spectrale relative de puissance de l'échantillon, notée  $S(\lambda)T(\lambda)$ . A partir de l'observateur standard choisi, un premier espace colorimétrique peut alors être défini. Il est décrit comme le calcul de la réponse de l'observateur à la lumière qu'il perçoit, cette lumière ayant été transmise par l'échantillon, éclairé par une source donnée (ici D65). Ainsi, pour l'observateur CIE 1931 2°, on aura l'espace colorimétrique XYZ tel que :

$$X = \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{x}(\lambda)d\lambda \quad (3.5)$$

$$Y = \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{y}(\lambda)d\lambda \quad (3.6)$$

$$Z = \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{z}(\lambda)d\lambda \quad (3.7)$$

Dans ce système, Y correspond à la composante luminance ou clarté de la couleur.

#### Coordonnées chromatiques et diagramme de chromaticité

A partir des trimuli XYZ, on peut alors définir les coordonnées chromatiques xyz, normalisés entre 0 et 1 :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (3.8)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (3.9)$$

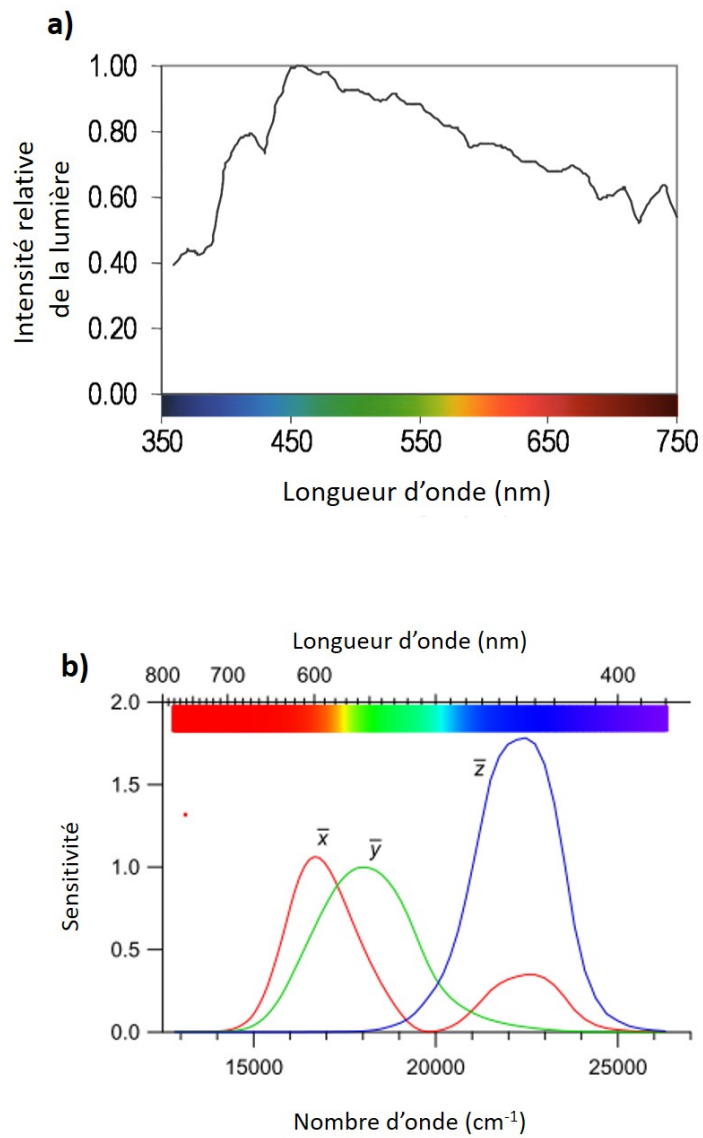


FIGURE 3.7 – Représentation de a) l'illuminant standard D65 et b) "matching functions" de l'observateur 1931 2°, par la CIE (Commission Internationale de l'Éclairage).

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (3.10)$$

On utilise alors communément le système  $xyY$  pour quantifier la couleur :  $Y$  est la luminance et la représentation sur un plan de  $y$  en fonction de  $x$  donnera ce qu'on appelle un diagramme de chromaticité. Ce diagramme (figure 3.8.a.) se présente sous la forme d'un fer à cheval qui joint les longueurs d'onde du bleu au longueurs d'onde du rouge, et qui contient toutes les couleurs perceptibles du domaine du visible par l'observateur standard CIE 1931. Le pourtour, appelé lieu du spectre, gradué en longueur d'onde, correspond aux couleurs pures à 100%, c'est à dire aux couleurs monochromatiques. Les deux extrémités sont reliées par une droite appelée ligne des pourpres, qui correspond aux couleurs pourpres saturées. On retrouve au centre du diagramme le point blanc, défini par l'illuminant D65 à  $x = 0,313$  et  $y = 0,329$ . Toute couleur ayant des valeurs de coordonnées chromatiques  $x$  et  $y$  peut être représentée sur le diagramme par un point.

### Les coordonnées de Helmholtz $\lambda_D$ , $Pe\%$ , $Y\%$

Les coordonnées d'Helmholtz peuvent être calculées pour représenter la variation de couleur selon trois grandeurs (figure 3.8.b.) :

- $\lambda_D$ , la longueur d'onde dominante, corrélée à la teinte de la couleur de l'échantillon
- $Pe\%$ , la pureté d'excitation, corrélée à la saturation de la couleur de l'échantillon
- $Y\%$ , la luminance, corrélée à la clarté de la couleur de l'échantillon.

Si l'on revient sur le diagramme de chromaticité, toutes les couleurs présentes sur le segment qui relie le point blanc au lieu du spectre (segment PB-LS, figure 3.8.a.) ont la même longueur d'onde dominante  $\lambda_D$  (qui a pour valeur l'intersection de la droite et du lieu du spectre) mais pas la même saturation. Plus les valeurs  $xy$  seront proches du point blanc, moins l'échantillon sera saturé. On peut alors calculer la pureté d'excitation en faisant le rapport du segment (point blanc - échantillon) sur (point blanc - lieu du spectre) (rapport PB-A/PB-LS sur la figure 3.8.a.).

Quand une couleur se trouve entre le point blanc et la droite des pourpres, il ne peut pas y avoir de longueur d'onde dominante. Afin d'y attribuer une valeur, la droite est prolongée du côté opposé à la droite des pourpres (trait en pointillé gris sur la figure 3.8.a.) jusqu'à atteindre le lieu du spectre. On obtient alors la longueur d'onde dominante de la couleur complémentaire (on donnera ces valeurs en négatif dans ce manuscrit).

La luminance  $Y\%$  a pour équation :

$$Y\% = \frac{Y}{\sum_{\lambda} \bar{y}(\lambda)S(\lambda)} \times 100 \quad (3.11)$$

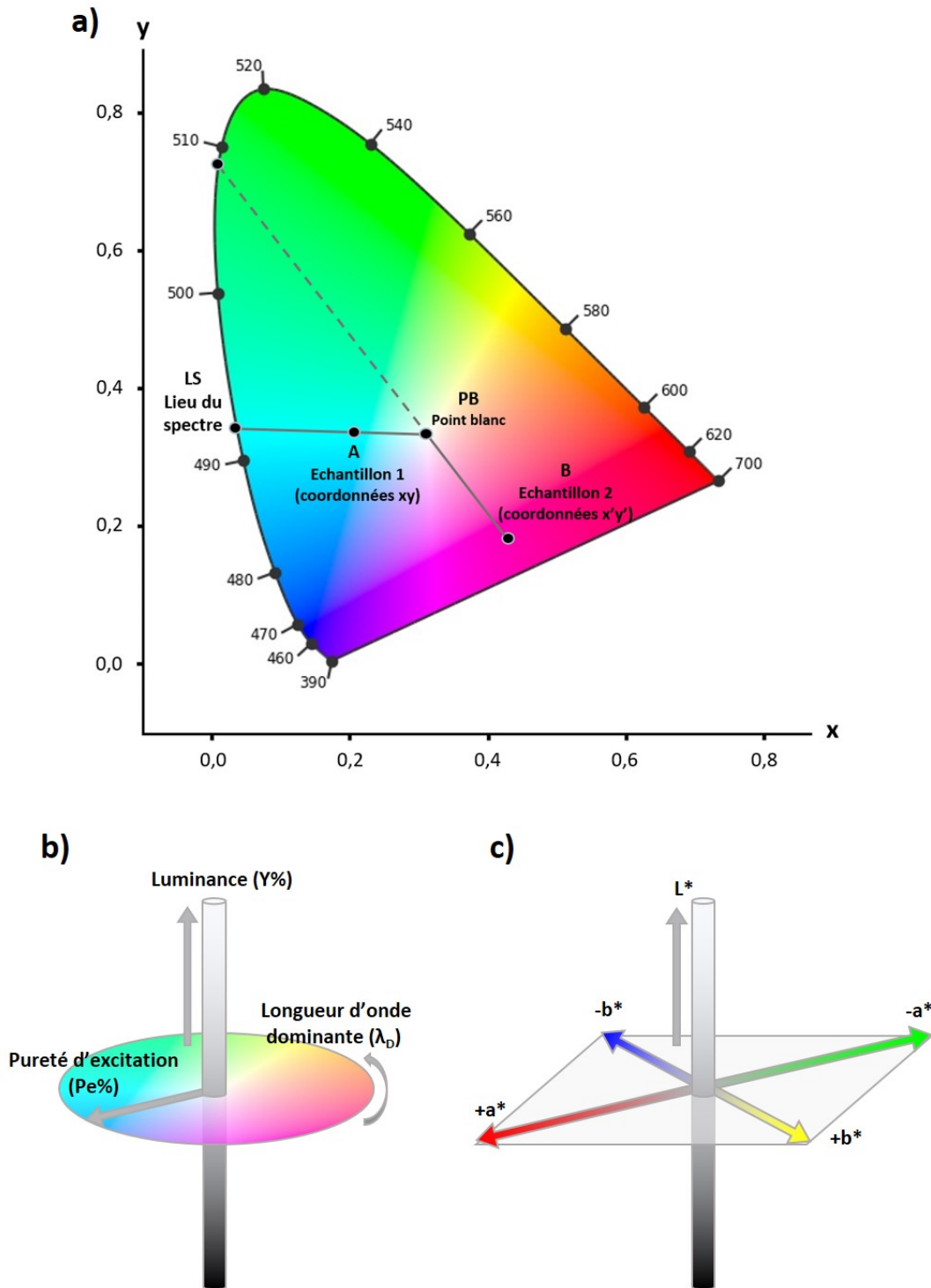


FIGURE 3.8 – Représentation en a) du diagramme de chromaticité avec les axes des coordonnées  $x$  et  $y$  pour  $Y = 100\%$ , en b) des coordonnées de Helmholtz ( $\lambda_D$ ,  $Pe\%$ ,  $Y\%$ ) et en c) des coordonnées  $L^*a^*b^*$ .

$Y\%$  varie donc en 0 et 100% et plus la valeur de  $Y\%$  est proche de 100, plus l'échantillon sera transparent.

### Coordonnées $L^*a^*b^*$

Un autre système de coordonnées souvent utilisé dans la littérature est l'espace  $L^*a^*b^*$  (CIE 1976) tel que :

Si  $\frac{Y}{Y_n}$ ,  $\frac{X}{X_n}$  et  $\frac{Z}{Z_n}$  inférieur à 0,0089 :

$$L^* = 116\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - 16 \quad (3.12)$$

$$a^* = 500\left[\left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3}\right] \quad (3.13)$$

$$b^* = 500\left[\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3}\right] \quad (3.14)$$

Sinon :  $\left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3}$  devient  $7,787 \left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} + 16/116$ , idem pour  $\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3}$  et  $\left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3}$ .

La représentation du système  $L^*a^*b^*$  est aussi visible sur la figure 3.8.c. Le système permet de prendre en compte la luminance (aussi appelée clarté) par le paramètre  $L^*$ , sur un axe allant de 1 à 100 (0 étant le noir ou l'absorption maximale, et 100 étant le blanc ou la transmission totale). Perpendiculaire à cette axe, les coordonnées de chromaticité sont exprimées sur un plan à travers  $a^*$ , axe qui va du vert au rouge et  $b^*$  qui va du bleu au jaune.

### 3.2.3 Méthodes expérimentales

Les coordonnées chromatiques  $xyY$ , de Helmholtz ( $\lambda_D$ ,  $Pe\%$  et  $Y\%$ ) et  $L^*a^*b^*$  ont été calculées à partir des spectres optiques en transmission, sur la gamme 360 à 830 nm avec un pas de 1 nm. Quand nécessaire, une interpolation des spectres a été réalisée à l'aide d'un code en Python pour avoir des données avec un pas de 1 nm. Le programme utilisé pour faire les calculs de coordonnées est un programme interne au LGE, développé par Ali Bedidi (Bedidi *et al.*, 1992). Un code en Python a été réalisé, en utilisant le package Colour 2022, afin de représenter les coordonnées  $x$  et  $y$  sur le diagramme de chromaticité.

Dans la suite de ce manuscrit il a été décidé d'étudier les coordonnées de chromaticité  $xy$  représentées sur le diagramme de chromaticité et les coordonnées de Helmholtz ( $\lambda_D$ ,  $Pe\%$  et  $Y\%$ ) afin d'avoir une visualisation des variations de couleur plus intuitive.

### 3.2.4 Coordonnées colorimétriques de verres contenant du fer ou du manganèse

Les coordonnées colorimétriques des verres D-Fe150-1500 et D-Mn150-1500 ont été calculées à partir des spectres présentés dans les sections 3.1.3 et 3.1.4. La figure 3.9 présente, sur le diagramme de chromaticité, les valeurs des coordonnées chromatiques  $xy$  et le calcul des coordonnées de Helmholtz ( $\lambda_D$ ,  $Pe\%$ ,  $Y\%$ ).

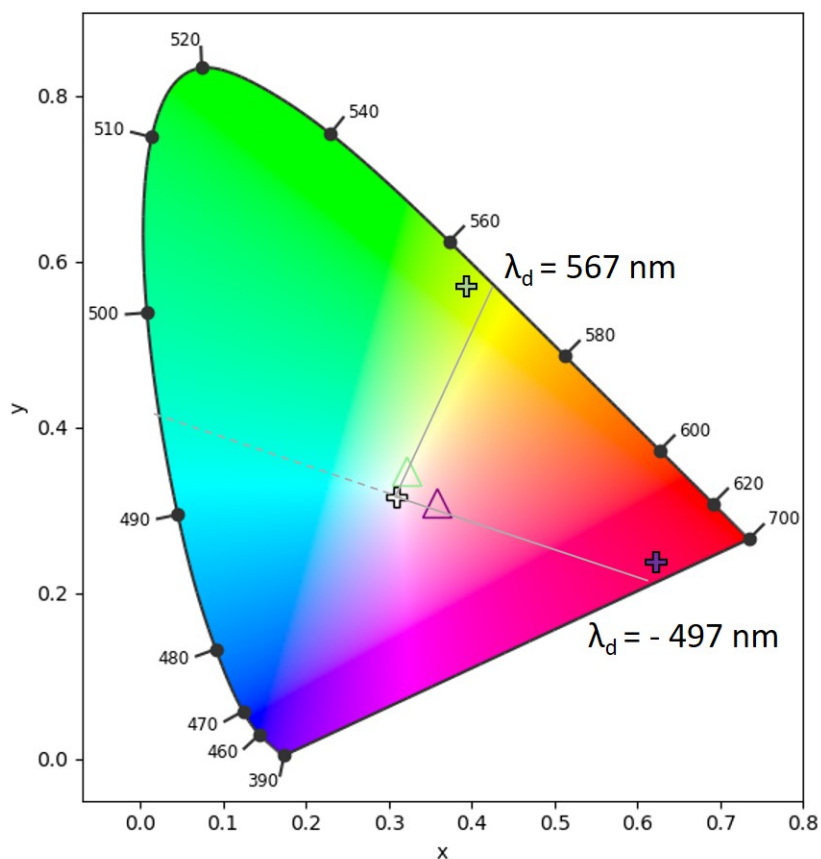
Les coordonnées chromatiques de D-Fe150-1500 ( $x = 0,321$  et  $y = 0,348$ ) et de D-Mn150-1500 ( $x = 0,358$  et  $y = 0,309$ ), placées sur le diagramme de chromaticité, permettent de distinguer les échantillons en fonction de leur coloration. Le verre contenant 1,5 pds% de FeO a une coloration vert-jaune, tandis que celui contenant 1,5 pds% de MnO a une coloration pourpre.

Pour l'échantillon D-Fe150-1500, la valeur de la longueur d'onde dominante  $\lambda_D$  correspond à l'intersection entre le lieu spectral et le segment passant par le point blanc ( $\clubsuit$ ) et par les coordonnées  $xy$  de D-Fe150-1500 ( $\triangle$ ). Elle est représentée par une croix verte ( $\spadesuit$ ) et est égale à 567 nm (figure 3.9). Dans le cas de l'échantillon D-Mn150-1500, l'intersection se fait avec la droite des pourpres ( $\spadesuit$ ) et il n'est donc pas possible de définir une longueur d'onde dominante. Nous attribuons tout de même une valeur, comme explicitée dans la section précédente, qui correspond à la longueur d'onde de la couleur complémentaire, à laquelle on ajoute un signe moins, égale à - 497 nm pour cette échantillon.

La pureté d'excitation  $Pe\%$  de D-Fe150-1500 (respectivement D-Mn150-1500) a été calculée, à partir du diagramme (figure 3.9), comme le rapport de la distance entre le point blanc et l'échantillon  $d = \clubsuit\triangle$  (respectivement  $\clubsuit\triangle$ ) sur la distance entre le point blanc et le point du lieu spectral  $d = \clubsuit\spadesuit$  (respectivement  $\clubsuit\spadesuit$ ).  $Pe\%$  est égale à 7,6 % pour D-Fe150-1500 et 15,9 % pour D-Mn150-1500. Le verre contenant 15 pds% de MnO a donc une coloration plus saturée que le verre contenant la même quantité de FeO, bien que la saturation reste faible dans les deux cas.

En ce qui concerne la luminance  $Y\%$ , elle équivaut à 76,79 % pour D-Fe150-1500 et à 26,65 % pour D-Mn150-1500. La présence de manganèse au sein du verre rend le verre peu transparent, en comparaison à l'échantillon contenant du fer, qui est considéré comme très transparent.





D-Fe150-1500 ( $\triangle$ ):  $x = 0,321$  et  $y = 0,348$

-  $\lambda_d = 567$  nm

-  $Pe\% = \frac{d(\oplus \triangle)}{d(\oplus \oplus)} = 7,6$

-  $Y\% = 76,79$

D-Mn150-1500 ( $\triangle$ ):  $x = 0,358$  et  $y = 0,309$

-  $\lambda_d = -497$  nm

-  $Pe\% = \frac{d(\oplus \triangle)}{d(\oplus \oplus)} = 15,9$

-  $Y\% = 26,65$

FIGURE 3.9 – Représentation des coordonnées colorimétriques à travers l'exemple de D-Fe150-1500 et D-Mn150-1500 : coordonnées chromatiques xy et les coordonnées de Helmholtz ( $\lambda_D$ , Pe%, Y%), représentées sur le diagramme de chromaticité pour D-Fe150-1500 ( $\triangle$ ) et D-Mn150-1500 ( $\triangle$ ). La croix blanche ( $\oplus$ ) représente le point blanc, la croix verte ( $\oplus$ ) et la croix violette ( $\oplus$ ) représentent l'intersection du lieu du spectre et du segment partant du point blanc passant par le point xy de l'échantillon pour respectivement D-Fe150-1500 et D-Mn150-1500. Dans le calcul de Pe%, d exprime une distance.

Les généralités théoriques et la bibliographie (coloration par le fer et le manganèse et colorimétrie), développées à travers ces exemples, seront utilisées pour l'analyse de tout le panel de verres. La méthode énoncée dans cette partie permettra de réaliser une étude systématique des différents échantillons de ces travaux pour pouvoir les comparer.



# Chapitre 4

## Spectroscopie d'absorption des rayons X : principe et exemples

La spectroscopie d'absorption optique ne permet pas d'obtenir des informations quantitatives sur  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  du fait des intensités faibles des transitions  $d-d$ . Pour aller plus loin dans la compréhension de nos systèmes, la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) peut être utilisée pour caractériser le degré d'oxydation du fer et du manganèse. La région du XANES et en particulier la zone du pré-seuil, sont en effet sensibles au degré d'oxydation et à l'environnement de l'élément sondé.

Si dans la littérature l'étude du seuil et du pré-seuil  $K$  du fer a été largement explorée pour des matériaux d'intérêt géologique et pour les verres (Wilke *et al.*, 2001; Galois *et al.*, 2001; Wilke *et al.*, 2005; Farges *et al.*, 2005; Henderson *et al.*, 2014), le pré-seuil  $K$  du manganèse a été moins étudié pour deux raisons. Tout d'abord, les seuils du  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et du  $\text{Mn}^{4+}$  sont très proches en énergie, il est donc difficile de séparer les contributions des différents degrés d'oxydation les unes des autres (Gilbert *et al.*, 2003). De plus, le manganèse est très réactif et se réduit sous le faisceau des rayons X (Nuyts *et al.*, 2015). De précédentes études réalisées sur les verres ont montré que seule la signature du  $\text{Mn}^{2+}$  est visible sur des spectres XAS (Ferrand *et al.*, 2015; Capobianco *et al.*, 2021). De ce fait, seul les spectres au seuil  $K$  du fer ont été mesurés.

### 4.1 Généralités

La spectroscopie d'absorption X (ou XAS) est une technique d'analyse qui permet de sonder l'environnement d'un atome au sein d'un solide. Elle est chimiosélective, due aux fortes différences d'énergie d'absorption entre les seuils de chaque élément. La technique consiste à mesurer l'absorption des rayons X pour un élément donné. Les photons X vont

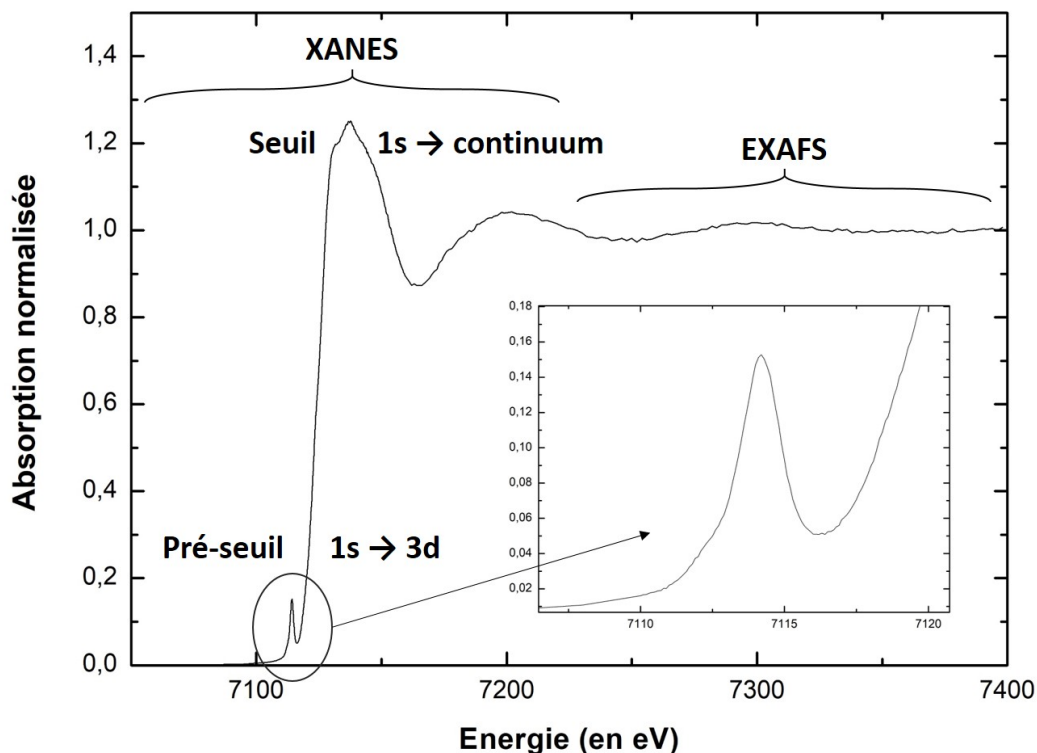


FIGURE 4.1 – Exemple de spectre d’absorption des rayons X au seuil  $K$  du fer. Le spectre est divisé en deux régions : la région du XANES, composée du pré-seuil et du seuil et la région de l’EXAFS. Un zoom sur la région du pré-seuil est également représenté.

exciter des électrons des niveaux d’énergie de cœur (1s, 2s) de l’élément sélectionné vers des niveaux d’énergie supérieurs (de valence ou du continuum). Un exemple de spectre XAS au seuil  $K$  (électrons des niveaux 1s vers des niveaux d’énergie supérieurs) du fer est visible sur la figure 4.1. Ce spectre est divisé en deux régions : la région du spectre XANES, elle-même divisée en deux zones, celle du pré-seuil et celle du seuil et la région de l’EXAFS (qui est ici très courte car hors de notre zone d’intérêt).

La spectrométrie EXAFS (pour Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure) apporte des informations sur l’ordre à courte distance autour de l’ion absorbeur, autrement dit des renseignements sur les distances inter-atomiques. Elle ne sera pas utilisée dans ce travail.

La spectrométrie XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) permet d’obtenir des informations sur le degré d’oxydation et sur l’environnement de l’élément absorbant. La

région du XANES, va de quelques eV avant le seuil jusqu'à environ 50 eV après le seuil. Le seuil représente les transitions entre les niveaux  $1s$  et le continuum. Le pré-seuil est dû aux transitions entre : 1/ les niveaux  $1s$  et les orbitales  $3d$  ou 2/ les niveaux  $1s$  et les orbitales  $p$  du métal considéré, quand ces dernières sont hybridées avec les niveaux  $3d$ . Bien que la règle de parité stipule que  $\Delta l = \pm 1$ , les transitions  $1s \rightarrow 3d$  ( $\Delta l = \pm 2$ ) sont possibles sous l'effet des différents couplages, mais seront de faible intensité. L'hybridation  $p-d$  n'est possible que pour des sites géométriques non centrosymétriques, conférant un caractère  $p$  partiel aux orbitales  $d$ , levant partiellement l'interdiction de la règle de parité. L'étude du pré-seuil peut notamment permettre de déterminer le degré d'oxydation (par la position en énergie) et la symétrie du site métallique (par la forme du pré-seuil).

Dans les verres, les environnements des cations métalliques peuvent être multiples, avec des sites éventuellement très distordus, ce qui engendre une multiplicité de niveaux  $3d$  d'énergie sous l'effet du champ de ligands notamment. Or, à la différence de la spectroscopie Mössbauer pour laquelle le signal élémentaire est bien connu (Rossano *et al.*, 2008), ce n'est pas le cas pour les spectres XANES. Le but ici n'est pas de déterminer les transitions exactes ayant lieu, mais de quantifier empiriquement les variations du pré-seuil  $K$  entre les échantillons. C'est pour cela que nous utilisons le centroïde, qui correspond à la position en énergie obtenue en moyennant le maximum de l'énergie de chaque fonction pondérée par l'aire (sorte de barycentre en énergie ou centre de masse). Il permet de quantifier les variations du degré d'oxydation et de géométrie du fer entre les différents verres de cette étude, sans pour autant nécessiter une attribution fine des transitions.

## 4.2 Conditions d'enregistrement et analyse des spectres

Les mesures des spectres au seuil  $K$  du Fe ont été réalisées sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL. Les spectres XAS ont été acquis en mode fluorescence, à l'aide d'un monochromateur Si(311), sous un faisceau non focalisé de 1 mm de haut par 4 mm de côté. La ligne de lumière a été calibrée à l'aide d'une feuille de Fe métal, en considérant que le premier point d'inflexion du seuil  $K$  du fer métal est situé à 7112 eV.

Les échantillons ont été préparés sous forme de poudres appliquées directement sur un scotch carbone double face. Les échantillons ont ensuite été placés perpendiculairement et face au faisceau incident avant d'être tournés de  $12^\circ$  par rapport au faisceau dans la direction du détecteur. Les spectres ont été enregistrés avec un pas d'acquisition variable sur la gamme d'énergie allant de 7059 à 7400 eV : 2 eV (entre 7010 et 7107 eV), 0,1 eV (entre 7107,1 et 7124 eV), 0,3 eV (entre 7124,3 et 7160 eV), 1 eV (entre 7161 et 7200 eV)

et 2 eV (entre 7202 et 7400 eV). Le temps de comptage varie d'un échantillon à un autre en fonction de la concentration en fer. Les échantillons les plus riches ont été enregistrés avec un pas de 1 seconde par point tandis que les plus dilués ont été enregistrés avec un pas de 8s/point. Dans le cas des faibles teneurs en FeO, deux spectres ont été enregistrés puis moyennés pour améliorer le rapport signal sur bruit.

Les spectres XANES, moyennés si besoin, ont été normalisés en utilisant le logiciel Fastosh (Landrot, 2018). Le  $E_0$  (l'énergie de liaison des électrons de cœur) de chaque spectre a été fixé au maximum de la première dérivée. Le post-seuil a été simulé en utilisant une fonction polynôme du second degré. Les spectres ont été normalisés à un saut au seuil de 1 afin de pouvoir comparer les pré-seuils  $K$  du fer.

Après normalisation des spectres, la zone du pré-seuil  $K$  (ou pré-pic) a été décomposée en bandes élémentaires, à l'aide du logiciel Fityk (Wojdyr, 2010), afin d'évaluer la valeur du centroïde, paramètre utilisé pour déduire le degré d'oxydation de l'ion absorbant dans l'échantillon (Wilke *et al.*, 2001).

Dans la littérature, différentes méthodes ont été utilisées pour simuler le fond d'absorption lié au seuil : une pseudo-Voigt (Westre *et al.*, 1997), une gaussienne (Rossano *et al.*, 2009; Wilke *et al.*, 2005), une spline (Berry *et al.*, 2003), une arctangente (Galoisy *et al.*, 2001; Henderson *et al.*, 2014), deux Lorentziennes (Farges *et al.*, 2004) ou encore une gaussienne avec une arctangente (Fiege *et al.*, 2017). La forme de cette fonction ne semblant pas être justifiée physiquement et théoriquement, le seul objectif sera de traiter tous les spectres de la même façon. Dans nos travaux, nous avons choisi d'utiliser une fonction pseudo-Voigt. Par contre, l'utilisation de différentes fonctions d'une étude à l'autre peut rendre complexe les comparaisons des valeurs absolues des centroïdes entre les différentes études de la littérature.

Dans ce travail, les pré-seuils ont été modélisés par des fonctions pseudo-Voigt, avec un caractère à 50% gaussien et 50% lorentzien, suivant la méthode de Wilke *et al.* (2001), Jackson *et al.* (2005b) et Ceglia *et al.* (2015). Certaines études utilisent des gaussiennes (Berry *et al.*, 2003; Rossano *et al.*, 2009) pour représenter les bandes d'absorption du pré-seuil. Dans notre travail, quand nous avons laissé évoluer librement la forme des composantes introduites, ces dernières tendaient vers des profils mélangeant le caractère gaussien et lorentzien justifiant ainsi notre choix final de forme de fonction.

Plusieurs étapes ont été suivies pour obtenir l'ajustement optimal et comparer les spectres entre eux :

- Etape 1 : la contribution du seuil a été ajustée par une fonction pseudo-Voigt
- Etape 2 : les deux fonctions pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil ont

été laissées libre de varier en position, intensité et largeur à mi-hauteur.

- Etape 3 : la largeur à mi-hauteur convergeant vers une valeur entre 1,6 et 1,8 eV dans la majorité des cas, celle-ci a été fixée à 1,7 eV pour tous les spectres afin de minimiser le nombre de paramètres variables des composantes (comme cela a été observé dans Wilke *et al.* (2001) et Giuli *et al.* (2011))

- Etape 4 : un dernier cycle de convergence de l'ajustement a été appliqué, en libérant les paramètres de la fonction pseudo-Voigt simulant le seuil.

Les spectres présentent quasiment tous deux contributions centrées à 7112,3 et 7144,2 eV, mais qui varient par leur intensité en fonction de l'échantillon. Seule la décomposition des pré-seuils des verres réalisés sous atmosphère réductrice diffère des autres. Les spectres des deux verres réalisés avec 1,5 pds% théorique de FeO, sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, à 1350 et 1500°C, présentent en effet deux contributions centrées cette fois ci à 7112,4 et 7113,9 eV.

Le centroïde est calculé selon l'équation :

$$\text{Centroïde} = \frac{\sum(\text{Aire} \times E_{\text{max}})}{\sum \text{Aire}} \quad (4.1)$$

Avec  $E_{\text{max}}$  la position de la bande à l'intensité maximale et Aire, l'aire sous la bande.

Pour tenter d'évaluer la précision de nos décompositions et la confiance que nous pouvons avoir dans les valeurs de centroïde calculées, nous avons estimé les sources d'erreurs potentielles dues aux différents traitements appliqués aux données lors de la normalisation et lors de la décomposition du pré-seuil.

Une première erreur est due au changement du point d'accroche de la fonction post-seuil lors de la normalisation, ce qui a pour effet de changer légèrement sa forme. Le centroïde du pré-seuil  $K$  est calculé pour chaque spectre résultant des deux normalisations différentes. Les centroïdes calculés montrent que changer le point d'accroche de la fonction post-seuil a peu d'effet sur le pré-seuil. L'erreur associée est donc considérée comme négligeable.

Une deuxième source d'erreur concerne directement la décomposition des spectres. Pour rappel, nous avons fixé la largeur à mi-hauteur à 1,7 eV. Afin d'estimer l'erreur engendrée par ce choix, la largeur à mi-hauteur des bandes élémentaires a été laissée libre puis le centroïde calculé avec les nouveaux paramètres de ces bandes. Une différence de 0,02 eV est observée entre les centroïdes de la méthode explicitée plus haut et les centroïdes calculés avec la largeur à mi-hauteur non fixée.

Dans la suite de ce manuscrit, les barres d'erreur sur le centroïde sont donc estimées à 0,02 eV.



### 4.3 Exemples de pré-seuils $K$ du fer

Au niveau du pré-seuil  $K$  du fer, les signatures spectrales du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$  se recouvrent sur une plage d'énergie et sont donc difficiles à séparer l'une de l'autre. Nous avons choisi de présenter comme exemple le pré-seuil de l'échantillon C-Fe150-1500-red, dans lequel le fer est majoritairement sous forme de  $\text{Fe}^{2+}$  (94% de  $\text{Fe}^{2+}$  et 6% de  $\text{Fe}^{3+}$ ) et celui de C-Fe150-1500-ox, dans lequel le fer est majoritairement sous forme  $\text{Fe}^{3+}$  (20% de  $\text{Fe}^{2+}$  et 80 % de  $\text{Fe}^{3+}$ ) d'après les mesures Mössbauer présentées précédemment. Ces deux exemples vont permettre de visualiser les signatures spectrales des deux ions absorbants.

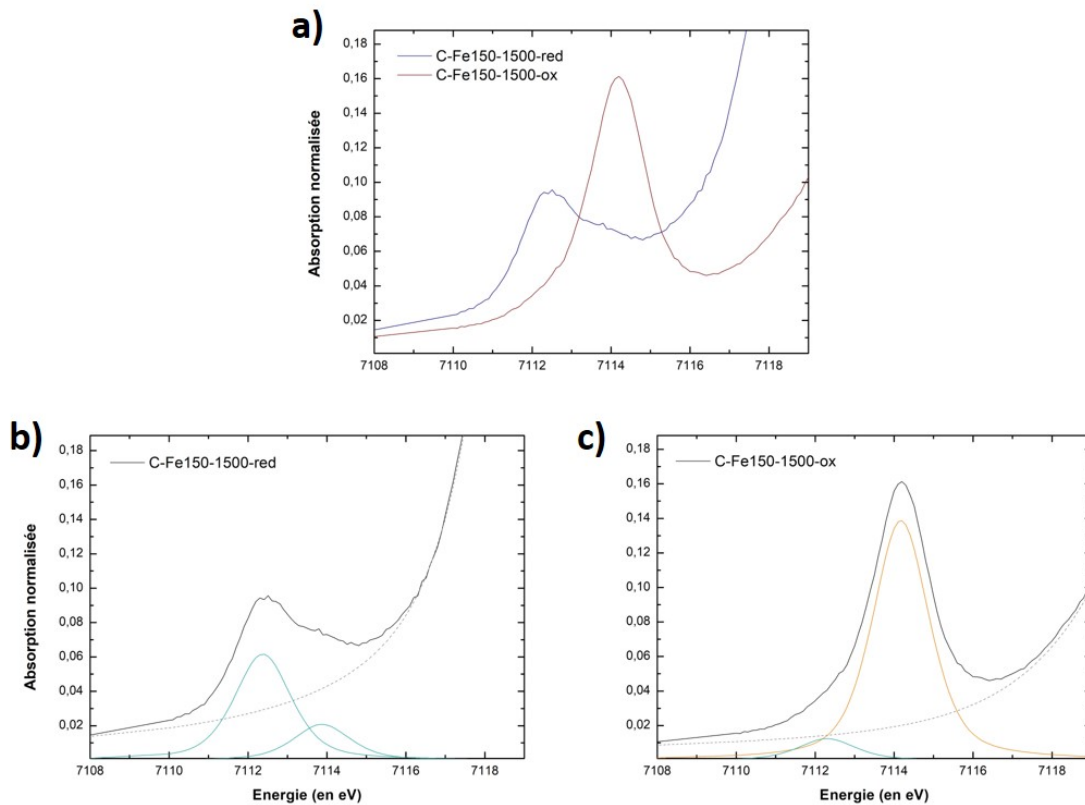


FIGURE 4.2 – a) Région du pré-seuil des spectres normalisés du seuil  $K$  du fer des verres contenant 1,5 pds% de  $\text{FeO}$ , faits à  $1500^\circ\text{C}$ , sous atmosphères réductrice (C-Fe150-1500-red, en bleu foncé (—)) et oxydante (C-Fe150-1500-ox, en marron (—)). Les graphiques b) et c) montrent le prépic expérimental ainsi que la bande qui modélise le seuil et les décompositions du pré-pic en composantes élémentaires pour C-Fe150-1500-red et C-Fe150-1500-ox respectivement. Les courbes bleues et oranges représentent les composantes pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil. Les courbes bleues (—) sont associées à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  et les courbes oranges (—) à celles de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Les régions du pré-seuil  $K$  du fer, pour le verre réalisé sous atmosphère réductrice (C-Fe150-1500-red) et le verre réalisé sous atmosphère oxydante (C-Fe150-1500-ox) sont représentées sur la figure 4.2 .a. Leurs décompositions en bandes élémentaires sont représentées sur les figures 4.2.b et 4.2.c respectivement. Le tableau 4.1 regroupe les valeurs de position, d'aire et d'intensité des bandes élémentaires obtenues lors de la décomposition du pré-seuil  $K$  du fer de ces deux verres, ainsi que la valeur du centroïde calculée à partir de la décomposition.

TABLE 4.1 – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe et de l'intensité des deux pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil  $K$  des échantillons réalisés sous atmosphères spécifiques, contenant 1,5 pds% de FeO théorique, à 1500°C : C-Fe150-1500-red, réalisé sous conditions réductrices ( $H_2/N_2$ ), et C-Fe150-1500-ox, réalisé sous conditions oxydantes ( $O_2$ ). Les centroïdes calculés à partir de ces paramètres sont également reportés.

		C-Fe150-1500-red	C-Fe150-1500-ox
P-V. 1	<i>Centre</i>	7113,87	7114,17
	<i>Aire</i>	0,047	0,311
	<i>Intensité</i>	0,021	0,139
P-V. 2	<i>Centre</i>	7112,38	7112,30
	<i>Aire</i>	0,138	0,028
	<i>Intensité</i>	0,062	0,012
<b>Centroïde</b>		7112,75	7114,04

Le spectre de C-Fe150-1500-red (figure 4.2) présente un pic autour de 7112,4 eV avec un épaulement de faible intensité à 7114 eV caractéristiques du signal d'un ion fer ferreux. Ce signal peut être décomposé en deux bandes élémentaires centrées à 7112,4 et 7113,9 eV (bandes bleues de la figure 4.2.a.). Par comparaison avec des pré-seuils  $K$  du fer de minéraux d'environnements connus, différentes études ont conclu que ce signal pouvait être attribué au Fe(II) en coordinence [5] dans des verres silicatés (Farges *et al.*, 2005; Jackson *et al.*, 2005b; Wilke *et al.*, 2007; Vercamer *et al.*, 2016; Fiege *et al.*, 2017). Le fer ferrique, même présent à 6% pourrait contribuer à l'épaulement situé à 7113,9 eV (cf ci-dessous).

Dans le cas du verre C-Fe150-1500-ox, le pré-seuil présente un pic principal centré à 7114 eV. Cette signature est attribuée majoritairement au Fe(III) en coordination [4], avec une fraction possible de coordinence [5] (Wilke *et al.*, 2001; Farges *et al.*, 2004; Giuli *et al.*,

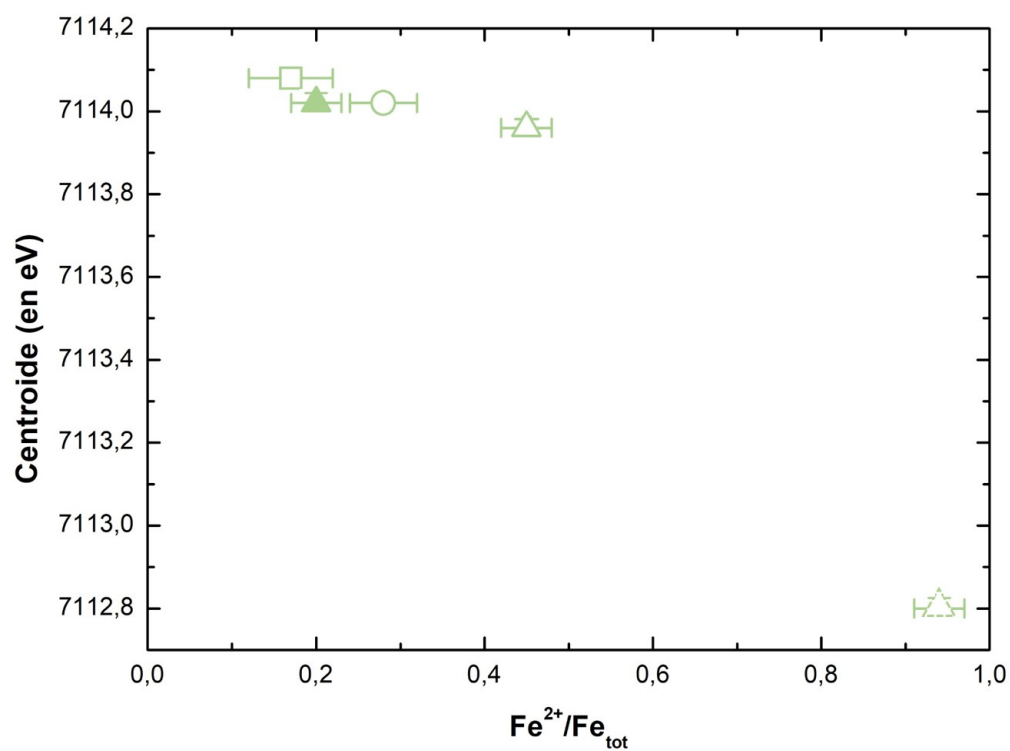


FIGURE 4.3 – Variation du centroïde en fonction de la teneur en  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  pour les cinq échantillons ayant été caractérisés par spectrométrie Mössbauer : C-Fe-150-1200 (□), C-Fe150-1350 (○), D-Fe150-1500 (△), C-Fe150-1500-red (▽) et C-Fe150-1500-ox (▲).

2011; Vercamer *et al.*, 2015). Deux fonctions pseudo-Voigt ont été nécessaires pour décomposer ce spectre, une centrée à 7114,2 eV et une de faible intensité à 7112,3 eV. Cette dernière est soit due à une petite fraction du  $\text{Fe}^{3+}$  en coordinence 6, les signatures du  $^{61}\text{Fe}^{3+}$  présentant un petit épaulement vers 1713 eV (Wilke *et al.*, 2001; Galois *et al.*, 2001), soit due à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$ , qui est présent à hauteur de 20% au sein de l'échantillon.

Cependant, même en étant présent à 20%, la contribution du  $\text{Fe}^{2+}$  au spectre de C-Fe150-1500-ox, reste faible. En effet, l'intensité du pré-seuil du verre réduit est deux fois moins intense que celle du verre oxydé. A pourcentage égal, les bandes d'absorption liées au fer ferrique auront plus de poids sur le calcul du centroïde que celles du fer ferreux. La figure 4.3 présente la variation de la valeur du centroïde en fonction du pourcentage de  $\text{Fe}^{2+}$  pour les 5 échantillons dont le rédox a été caractérisé en Mössbauer. La figure 4.3 montre qu'entre 0 et 50% de  $\text{Fe}^{2+}$  au sein de l'échantillon, la valeur du centroïde varie peu (entre 7114,0 et 7114,1 eV) offrant peu de précisions sur la détermination du degré d'oxydation du fer pour des systèmes contenant majoritairement du fer ferrique.



# Chapitre 5

## Étude des systèmes contenant un chromophore : fer ou manganèse

### 5.1 Verres contenant du fer

#### 5.1.1 Spectres optiques

##### Spectres optiques des verres synthétisés sous air

Les spectres optiques normalisés à l'épaisseur des lames pour les trois séries Fex, respectivement, C-Fex-1200, C-Fex-1350 et C-Fex-1500 sont représentés sur les figures 5.1, 5.2 et 5.3.

Indépendamment de la série, la tendance de l'évolution des spectres est la même. Les spectres présentent les mêmes caractéristiques de bandes que le spectre étudié dans la section 3.1.3 (chapitre 3, page 83). Au sein d'une même série, la position du maximum des bandes d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  (bandes entre 6 000 et 16 000  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fox *et al.*, 1982; Montenero *et al.*, 1986; Ehrt *et al.*, 2001; Carl *et al.*, 2007; Volotinen *et al.*, 2008; Klement *et al.*, 2009) est identique, quel que soit le spectre considéré. Plus la concentration initiale en FeO au sein du verre est élevée, plus l'intensité de la bande d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  est grande. En revanche, les changements sont peu perceptibles sur les bandes d'absorption du  $\text{Fe}^{3+}$  (Steele et Douglas, 1965; Kurkjian, 1970; Henderson, 2005) car l'intensité de ces dernières est 10 à 100 fois moins intense que celle du  $\text{Fe}^{2+}$ . Enfin, le signal de l'OMCT (Bamford, 1977; Glebov et Boulos, 1998; Lefrère, 2002; Volotinen *et al.*, 2008) se décale vers des nombres d'onde moins élevés avec l'augmentation de la concentration en FeO.

En comparant les séries entre elles, on voit que l'intensité de la bande du  $\text{Fe}^{2+}$  augmente quand la température de synthèse augmente.

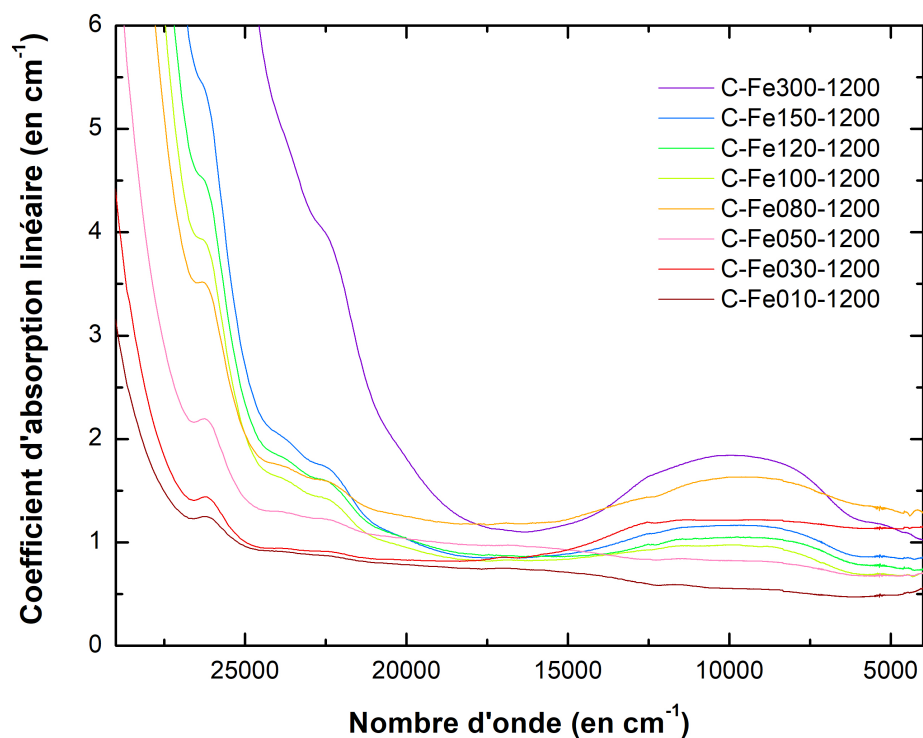


FIGURE 5.1 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Fe<sub>x</sub>-1200, synthétisée à 1200°C sous air. La teneur en pds% de FeO dans les échantillons varie de 0,1 pds% à 3 pds%. Les spectres de C-Fe010-1200, C-Fe030-1200, C-Fe050-1200 et C-Fe080-1200 présentent une déformation au niveau du saut de détecteur affectant la forme de la bande d'absorption liée au Fe<sup>2+</sup> entre 16 000 et 6 000 cm<sup>-1</sup>.

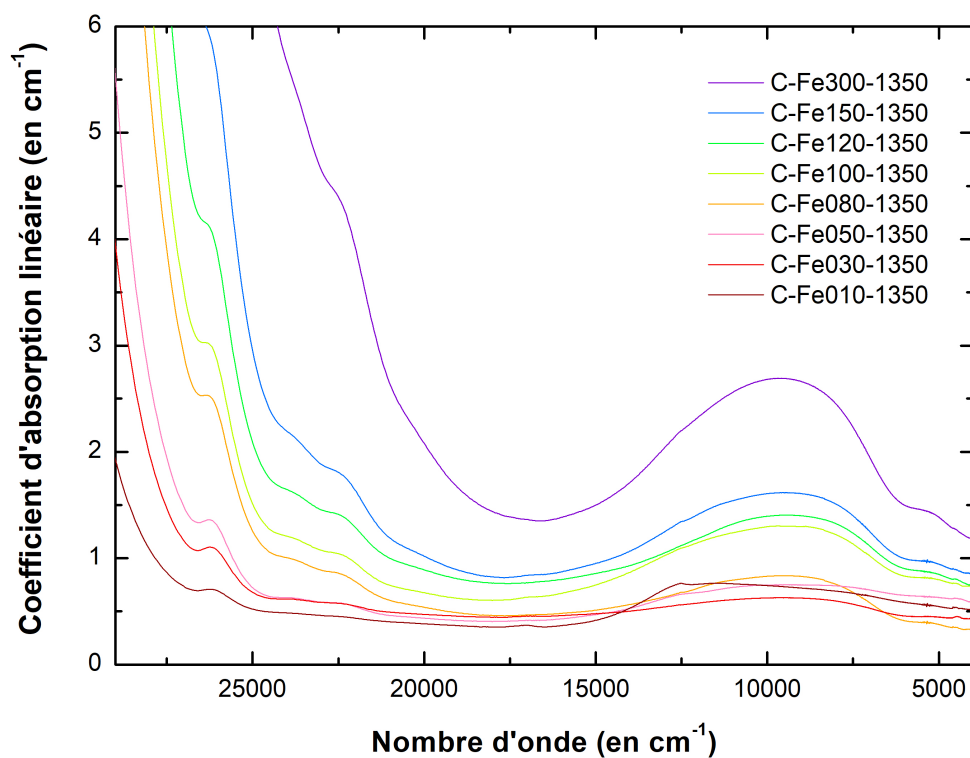


FIGURE 5.2 – Spectres d’absorption optique normalisés à l’épaisseur des échantillons de la série C-Fex-1350, synthétisée à 1350°C sous air. La teneur en pds% de FeO dans les échantillons varie de 0,1 pds% à 3 pds%. Le spectre de C-Fe010-1350 présente une déformation au niveau du saut de détecteur affectant la forme de la bande d’absorption liée au Fe<sup>2+</sup> entre 16 000 et 6 000 cm<sup>-1</sup>.



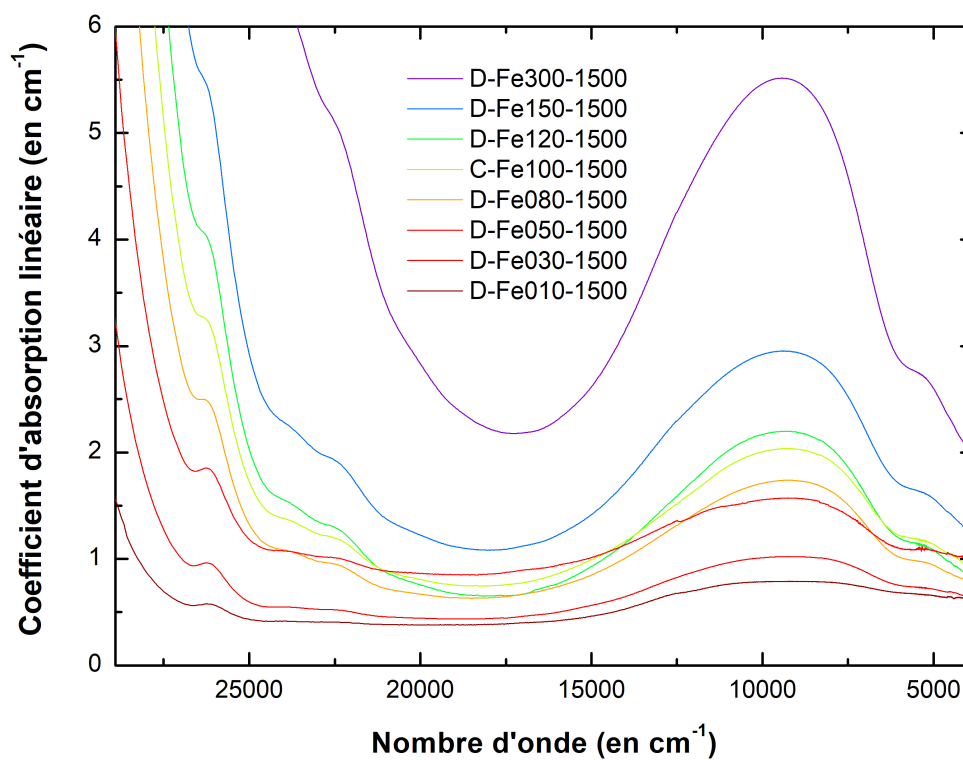


FIGURE 5.3 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série D-Fex-1500, synthétisée à 1500°C sous air. La teneur en pds% de FeO dans les échantillons varie de 0,1 pds% à 3 pds%.

## Spectres optiques des verres réalisés sous atmosphères spécifiques

Les spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des verres contenant 1,5 pds% ayant été synthétisés sous atmosphères spécifiques sont représentés sur la figure 5.4.

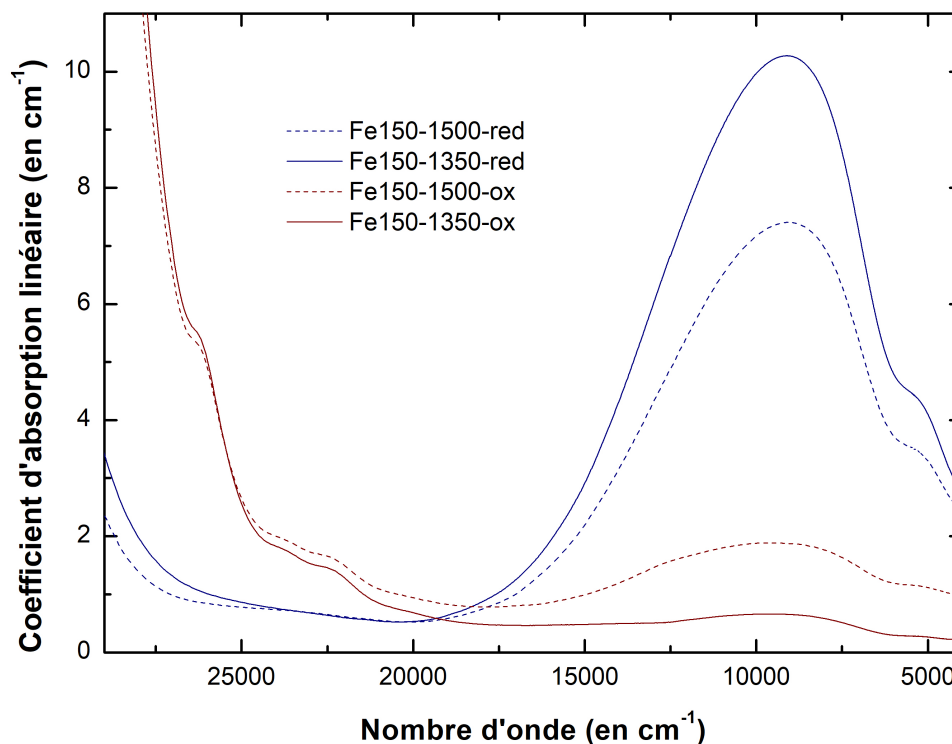


FIGURE 5.4 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons contenant 1,5 pds% de FeO théorique, synthétisés sous atmosphères spécifiques, aux températures de synthèse de 1350 et 1500°C. Pour chaque température, un verre sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) C-Fe150-red-1350 (—) et C-Fe150-red-1500 (---), et un verre sous atmosphère oxydante (O<sub>2</sub>) : C-Fe150-ox-1350 (—) et C-Fe150-ox-1500 (---) ont été synthétisés.

Les spectres des verres synthétisés sous H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> présentent une bande d'absorption de très forte intensité centrée à 9 500 cm<sup>-1</sup>. Le pied de la bande de l'*OMCT* est fortement décalé vers des nombres d'onde plus grands, en comparaison aux verres équivalents faits sous air (figures 5.3 et 5.2). Ces deux observations indiquent que l'on est en présence majoritaire de Fe<sup>2+</sup>, comme attendu. Aucune bande caractéristique du Fe<sup>3+</sup> n'est détectée, bien que la spectroscopie Mössbauer en mesure 6% (voir chapitre 2, page 71). Le spectre de C-Fe150-1350-red présente une bande d'absorption plus intense que celle du spectre de C-

Fe150-1500-red.

Dans les deux cas, la synthèse d'un verre sous atmosphère réductrice favorise l'équilibre vers la formation de l'ion réduit du fer,  $\text{Fe}^{2+}$ .

Concernant les spectres des verres synthétisés sous atmosphère oxydante, les spectres présentent, comme dans le cas des verres réduits, une bande complexe étalée entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$ . Les verres synthétisés sous  $\text{O}_2$  contiennent donc du  $\text{Fe}^{2+}$ . L'intensité de cette bande est beaucoup plus faible, à température égale, que pour les verres réalisés sous atmosphère réductrice. Les contributions de faibles intensités des bandes liées au  $\text{Fe}^{3+}$  à 22 000, 24 000 et 26 000  $\text{cm}^{-1}$  sont cette fois détectées. La bande de l'*OMCT* est, décalée vers des nombres d'onde plus bas, en comparaison à la bande de l'*OMCT* des verres faits sous air (figures 5.3 et 5.2).

La bande d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  centrée à 9 500  $\text{cm}^{-1}$  est plus intense pour C-Fe150-1500-ox que pour C-Fe150-1350-ox, bien que les deux verres aient des pourcentages de FeO semblables (1,55 et 1,54 pds%). Cela implique que C-Fe150-1500-ox à une teneur en  $\text{Fe}^{2+}$  plus élevée que celle de C-Fe150-1350-ox. Ces résultats vont dans le sens de ce qui a été observé dans la partie 5.1.1, pour des verres faits sous air, où une augmentation de la température de synthèse entraîne l'augmentation de l'intensité de la bande du  $\text{Fe}^{2+}$ .

## 5.1.2 Colorimétrie

### Coordonnées colorimétriques des verres synthétisés sous air

Les coordonnées colorimétriques ont été déterminées pour tous les échantillons à partir des spectres normalisés à 1 mm d'épaisseur. Les spectres présentant une déformation de la bande d'absorption du fer liée au saut de détecteur (C-Fe010-1200, C-Fe030-1350, C-Fe050-1200, C-Fe080-1200 et C-Fe010-1350) n'ont pas été utilisés. Les variations de la longueur d'onde dominante  $\lambda_D$ , de la pureté d'excitation  $\text{Pe}\%$  et de la luminance  $\text{Y}\%$  en fonction du pds% de FeO sont reportées sur les figures 5.5.a, 5.5.b et 5.5.c respectivement. La figure 5.5.d présente la représentation, sur le diagramme de chromaticité, des coordonnées chromatiques  $x$  et  $y$  pour les échantillons des trois séries, avec un zoom sur la zone d'intérêt (figure 5.5.e).

La longueur d'onde dominante ne varie pas de la même façon pour les trois séries. Dans le cas de C-Fex-1200,  $\lambda_D$  varie très faiblement, de 570,2 à 571,9 nm entre 1 et 1,5 pds%. Sur l'intervalle entre 0,1 et 1,5 pds%, un comportement similaire est observé pour C-Fex-1350, où  $\lambda_D$  varie entre 567 et 569,3 nm. Dans le cas de la série D-Fex-1500 par contre, la

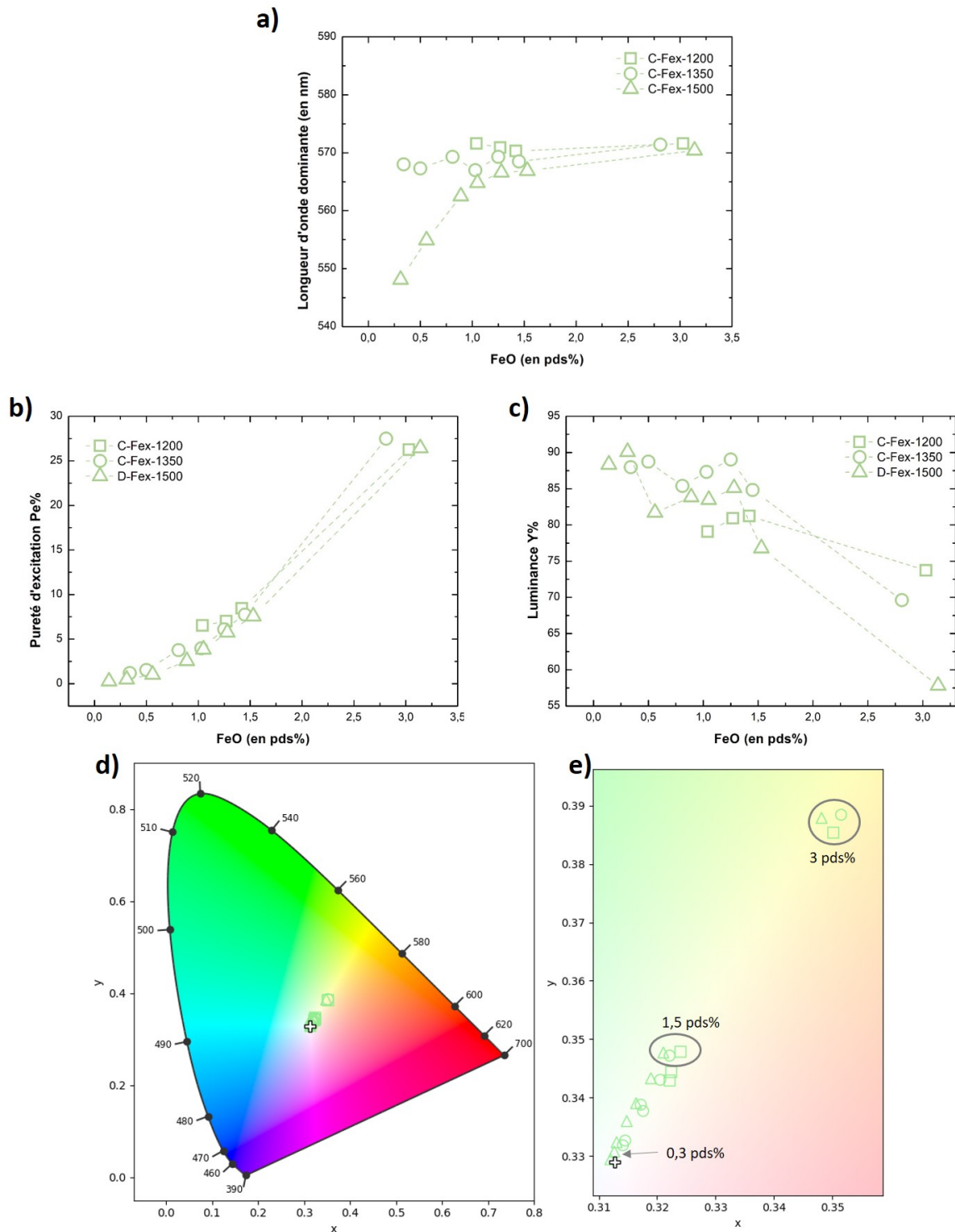


FIGURE 5.5 – Variation de a) la longueur d’onde dominante  $\lambda_D$ , b) la pureté d’excitation Pe% et c) la luminance Y% en fonction du pds% de FeO pour les trois séries Fex. Les coordonnées chromatiques xy des échantillons des trois séries Fex sont représentées en d) sur un diagramme de chromaticité, avec en e) un zoom sur la zone d’intérêt. Dans tous les graphiques, les verres de la série C-Fex-1200 sont représentés par un carré vide vert ( $\square$ ), ceux de C-Fex-1350 par un rond vide vert ( $\circ$ ) et D-Fex-1500 par un triangle vide vert ( $\triangle$ ). Les lignes en pointillés sur a), b) et c) sont des guides pour les yeux entre les échantillons d’une même série. La croix blanche sur d) et e) représente le point blanc.

longueur d'onde dominante est faible à basse concentration en FeO et augmente avec la concentration en fer.  $\lambda_D$  est égale à 499 nm à 0,1 pds% (point non représenté sur la figure 5.5), atteint un plateau à partir du verre contenant 1,2 pds% (567 nm environ). Entre 0,1 et 1,5 pds% de FeO, la pureté d'excitation est plus élevée pour les échantillons faits à 1200°C, que ceux faits à 1350°C, elle-même plus élevée que pour ceux faits à 1500°C : plus la température est élevée, plus les verres ont une coloration verte ( $\lambda_D$  se décale vers les longueurs d'onde du vert). A forte concentration en fer (autour de 3 pds% de FeO),  $\lambda_D$  tend vers une valeur similaire pour les verres aux trois températures.

La pureté d'excitation  $Pe\%$  (figure 5.5.b.) augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de FeO, de 1,31 à 8,45% (1200°C), de 0,92 à 7,75% (1350°C) et de 0,26 à 7,46% entre 0,3 et 3 pds% de FeO. En dessous de cette gamme de concentration en FeO, les valeurs de  $Pe\%$  sont proches. L'augmentation de la pureté d'excitation indique une saturation de la teinte des verres liée à l'augmentation de la quantité absolue d'ions chromophores au sein du réseau vitreux, ce qui provoque ainsi une absorption plus forte.

Entre 0,1 et 1,5 pds% de FeO, la luminance varie de 77 à 90 %, avec une moyenne à 84%, ce qui confirme que les échantillons sont transparents (figure 5.5.c.). Pour les trois échantillons possédant 3 pds% théorique, on observe une chute de la luminance, avec :  $Y\%(C-Fe300-1200) > Y\%(C-Fe300-1350) > Y\%(C-Fe300-1500)$ .

Le diagramme de chromaticité des figures 5.5.d. et e. montre une augmentation de la valeur de x et y à mesure que l'on ajoute du FeO au verre, pour les trois séries. Cependant, la série réalisée à 1200°C tend vers des teintes plus jaunes alors que celle à 1500°C vers des teintes plus vertes, avec la série à 1350°C se trouvant entre les deux.

### Coordonnées colorimétriques des verres synthétisés sous atmosphères spécifiques

Les coordonnées de Helmholtz ont été calculées et sont représentées en fonction de la fugacité d'oxygène sur la figure 5.6, avec en a. la longueur d'onde dominante  $\lambda_D$ , en b. la pureté d'excitation Pe% et c. la luminance Y%. La figure 5.6.d. illustre la représentation, sur le diagramme de chromaticité, des coordonnées chromatiques x et y pour les quatre échantillons faits sous atmosphères spécifiques, avec un zoom sur la zone d'intérêt en e.

D'après la figure 5.6.a., la longueur d'onde dominante des verres réalisés en conditions réductrices ( $O_2 = 0\%$ ) est beaucoup plus basse (autour de 490 nm, longueur d'onde du bleu) que celle des verres faits sous atmosphère oxydante (autour de 570 nm, longueur d'onde du vert-jaune). Les verres réalisés sous  $O_2$  ont des valeurs de  $\lambda_D$  similaires aux valeurs calculées pour les verres faits sous air ( $O_2 = 21\%$ ).

En ce qui concerne la pureté d'excitation (figure 5.5.b.), quelle que soit l'atmosphère de synthèse, le verre réalisé à 1350°C a une valeur de Pe% plus élevée que celui réalisé à 1500°C. La variation de Pe% doit être liée à  $\lambda_D$ . Pour des  $\lambda_D$  comparables, c'est à dire pour les verres réalisés sous air et sous atmosphères oxydantes, Pe% varie dans ce sens : air < ox, quelle que soit la température, ce qui indique que la teinte des verres oxydés est plus saturée que celle des verres faits sous air. La comparaison avec les verres synthétisés sous  $H_2/N_2$  est moins pertinente car ces verres ont des longueurs d'onde dominantes très éloignées :  $\lambda_D(\text{red}) \ll \lambda_D(\text{ox}) \approx \lambda_D(\text{air})$ .

La valeur de la luminance (figure 5.5.c.) des échantillons se trouve sur une gamme allant de 75 à 85 % pour tous les échantillons (à l'exception de C-Fe150-1350-red). Les verres peuvent donc être considérés comme transparents. Dans le cas de C-Fe150-1350-red, la valeur de la luminance vaut 49%, indiquant que le verre est moins transparent que les autres.

Les valeurs de xy reportées sur le diagramme de chromaticité de la figure 5.6.d. et e., montrent que les deux verres réduits ont une coloration dans le domaine des longueurs d'onde du bleu, tandis que les deux verres oxydés ont une coloration caractérisée par des longueurs d'onde du jaune-vert, en bon accord avec la présence majoritaire de  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  respectivement.

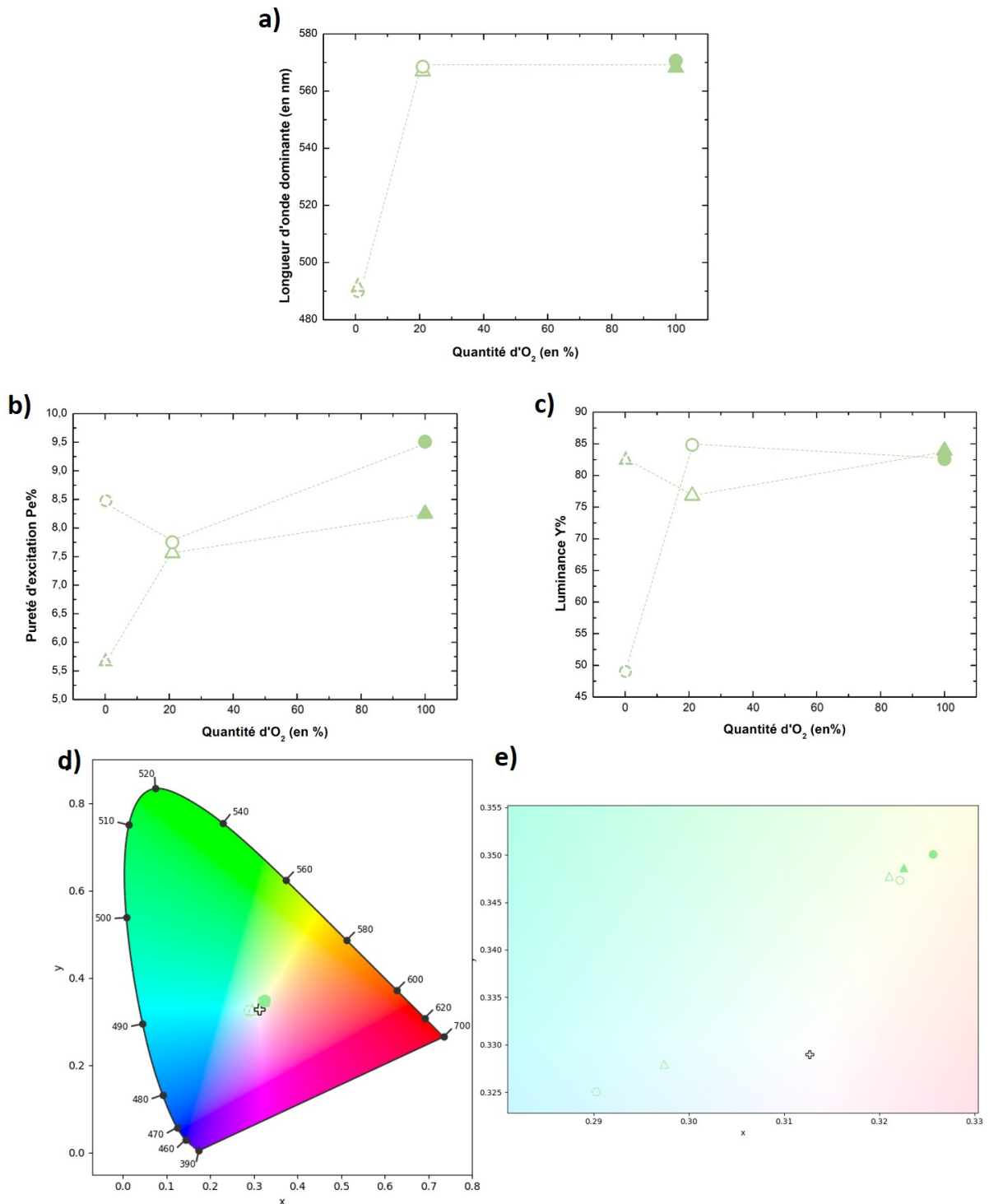


FIGURE 5.6 – Variation de a) la longueur d'onde dominante  $\lambda_D$ , b) la pureté d'excitation  $Pe\%$  et c) la luminance  $Y\%$  en fonction de la fugacité en O<sub>2</sub> (en %) pour les verres synthésés sous atmosphères spécifiques et les verres de même composition faits sous air. Les coordonnées chromatiques  $xy$  des ces échantillons sont représentés en d) sur un diagramme de chromaticité, avec un zoom en e) sur la zone d'intérêt. Les échantillons représentés sont C-Fe150-1500-red ( $\triangleleft$ ), C-Fe150-1350-red ( $\triangleleft$ ), C-Fe150-1500 ( $\triangle$ ), C-Fe150-1350 ( $\circ$ ), C-Fe150-1500-ox ( $\triangle$ ) et C-Fe150-1350-ox ( $\bullet$ ). Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé, ceux sous air par un symbole vide et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein. Les lignes en pointillés sur a), b) et c) sont des guides pour les yeux entre les verres réalisés à la même température. La croix blanche sur d) et e) représente le point blanc.

### 5.1.3 Décomposition des spectres

#### Décomposition des spectres des verres synthétisés sous air

Les spectres optiques normalisés à l'épaisseur ont été décomposés en suivant la méthode énoncée section 3.1.2. On dénombre 6 contributions quelque soit le spectre : trois bandes élémentaires dues au  $\text{Fe}^{3+}$  dans la région  $30\,000 - 20\,000\text{ cm}^{-1}$  et trois bandes dues au  $\text{Fe}^{2+}$  dans la région  $20\,000 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$ . Les tableaux A, B et C, donnés en annexes, récapitulent les paramètres extraits de ces décompositions pour les séries d'échantillons Fex, respectivement C-Fex-1200, C-Fex-1350 et D-Fex-1500.

On définit  $\Gamma_{Fe}$  comme la somme des aires des trois gaussiennes élémentaires utilisées pour décomposer la région d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$ , centrées vers  $11\,000$ ,  $8\,000$  et  $4\,800\text{ cm}^{-1}$ . La représentation de  $\Gamma_{Fe}$  en fonction de la teneur réelle en FeO en pds% est montrée sur la figure 5.7, pour les trois séries.

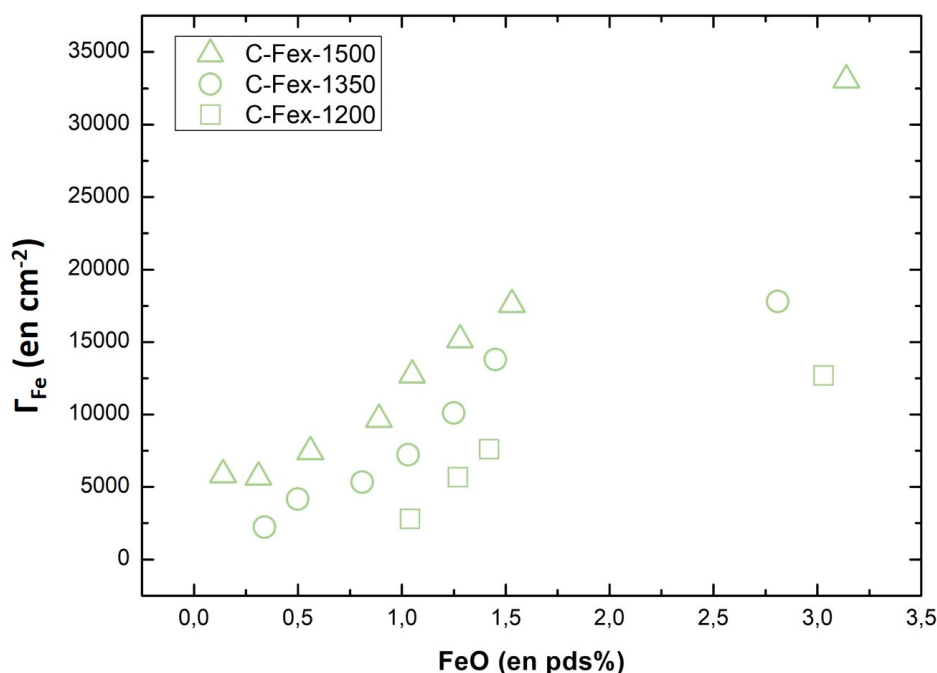


FIGURE 5.7 – Variation de  $\Gamma_{Fe}$ , somme des aires des trois bandes élémentaires du  $\text{Fe}^{2+}$ , en fonction de la teneur en FeO en pds% pour les échantillons des trois séries Fex. Les séries à 1200, 1350 et 1500°C sont respectivement représentées par un carré vide vert ( $\square$ ), un rond vide vert ( $\circ$ ) et un triangle vide vert ( $\triangle$ ).



Si la relation entre  $\Gamma_{Fe}$  et  $[FeO]_{pds\%}$  est linéaire dans la gamme de concentration entre 0,3 et 1,5 pds% pour les séries réalisées à 1350 et 1500°C et entre 1 et 1,5 pds% pour la série réalisée à 1200°C, on observe un écart à la loi linéaire pour la plus basse concentration de la série à 1500°C et à haute concentration des séries à 1200 et 1350°C. A basse concentration, pour la série D-Fex-1500, la valeur de  $\Gamma_{Fe}$  est plus élevée que celle obtenue en extrapolant la loi linéaire tandis qu'à haute concentration, les valeurs de  $\Gamma_{Fe}$  sont inférieures à celles obtenues par extrapolation de la droite.

Si l'on compare les séries entre elles, on voit qu'à composition constante, la valeur de  $\Gamma_{Fe}$  est plus élevée dans cette ordre : D-Fex-1500 > C-Fex-1350 > C-Fex-1200. Plus la température de synthèse est élevée, plus la valeur de  $\Gamma_{Fe}$  est grande, autrement dit plus l'aire sous la bande caractéristique du  $Fe^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  sera grande, et donc plus la proportion de  $Fe^{2+}$ , à teneur en FeO fixe, est grande.

### Décomposition des spectres des verres réalisés sous atmosphères spécifiques

Les spectres normalisés à l'épaisseur des verres contenant du fer, synthétisés sous atmosphères spécifiques ont été décomposés en bandes élémentaires, de la même manière que pour les spectres des verres réalisés sous air.

La figure 5.8 présente la variation de  $\Gamma_{Fe}$  en fonction du pourcentage d' $O_2$  présent dans l'atmosphère utilisée. Le tableau qui récapitule les paramètres extraits des décompositions de ces spectres, peut être retrouvé en annexe D.

Quelle que soit la température, on observe une diminution de  $\Gamma_{Fe}$  en fonction de la quantité d'oxygène. A une température donnée, les valeurs de  $\Gamma_{Fe}$  des verres réalisés sous atmosphère oxydante et sous air sont proches, en comparaison aux verres réalisés sous atmosphère réductrice ( $\%O_2 = 0$ ), pour lesquels on observe une différence significative entre  $\Gamma_{1350}$  et  $\Gamma_{1500}$ .

Les échantillons synthétisés à 1500°C ont une valeur de  $\Gamma_{Fe}$  plus élevée que ceux synthétisés à 1350°C sous air et sous  $O_2$  mais pas sous  $H_2/N_2$ .

Pour une température fixée, en comparaison aux échantillons réalisés sous air, l'utilisation d'une atmosphère réductrice a un impact fort sur la bande d'absorption du  $Fe^{2+}$ , tandis que l'utilisation d'une atmosphère oxydante n'influe que modérément sur cette dernière : l'atmosphère n'influe pas de manière linéaire sur la teneur en  $Fe^{2+}$ . Les résultats Mössbauer, réalisés sur les verres synthétisés à 1500°C, confirment ces observations : le ratio de  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  est de 94% pour C-Fe150-1500-red, 45 % pour D-Fe150-1500, et 20% pour C-Fe150-1500-ox.

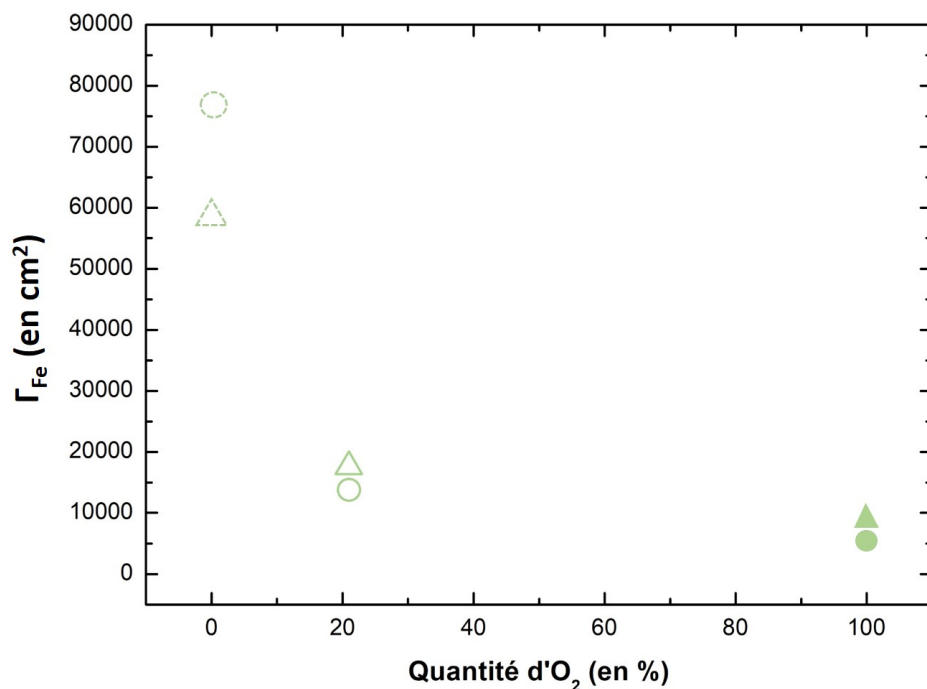


FIGURE 5.8 – Variation de  $\Gamma_{Fe}$ , somme des aires des trois bandes élémentaires du  $Fe^{2+}$ , en fonction du pourcentage d' $O_2$  pour les échantillons contenant 1,5 pds% de  $FeO$ , synthétisés sous atmosphères contrôlées et sous air, à 1350 et 1500°C. Les échantillons représentés sont C-Fe150-1500-red (△), C-Fe150-1350-red (○), C-Fe150-1500 (△), C-Fe150-1350 (○), C-Fe150-1500-ox (▲) et C-Fe150-1350-ox (●). Les verres réalisés à 1500°C sont représentés par un triangle (△) et ceux à 1350°C par un rond (○). Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé, ceux sous air par un symbole vide et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein.

### 5.1.4 Pré-seuils $K$

#### Centroides des verres synthétisés sous air

Les spectres XAS normalisés ont été décomposés au niveau du pré-seuil  $K$  selon la méthode décrite dans le chapitre 4 et le centroïde a été calculé pour chaque spectre. Tous les spectres faits sous air, quelle que soit la température ou l'atmosphère, possèdent deux contributions, centrées à 7112,3 et 7114,2 eV. Les tableaux qui récapitulent toutes les données extraites de la décomposition des pré-seuils, ainsi que du calcul des centroides sont disponible en annexes E, F et G.

La figure 5.9 montre la variation du centroïde en fonction de la teneur en FeO en pds%, pour les trois séries Fex, réalisées, sous air, à 1200°C (C-Fex-1200), 1350°C (D-Fex-1350) et 1500°C (D-Fex-1500).

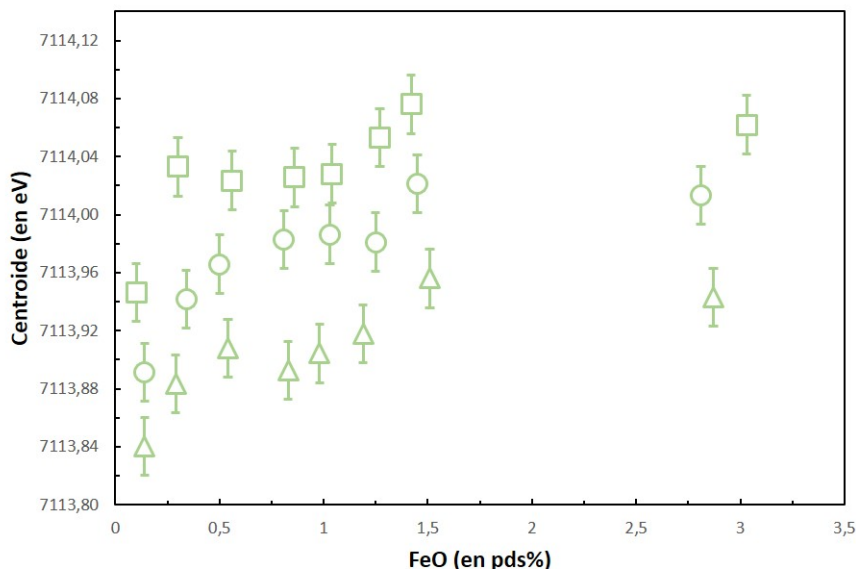


FIGURE 5.9 – Variation du centroïde en fonction de la teneur en pds% de FeO pour la série C-Fex-1200 (□), la série C-Fex-1350 (○) et la série D-Fex-1500 (△). Les verres réalisés à 1500°C sont représentés par un triangle (△), ceux à 1350°C par un rond (○) et ceux à 1200°C par un carré (□).

Quelle que soit la série, on observe qu'à faible quantité de FeO (inférieure à 0,3 pds%), la position du centroïde se décale vers des énergies plus basses pour les trois séries. La valeur du centroïde augmente ensuite pour atteindre un plateau, dans la limite des barres d'erreur, entre 0,3 pds% et 1-1,2 pds% de FeO, autour de 7114,03 eV pour la série à 1200°C, de 7113,98 eV pour la série à 1350°C et de 7113,90 eV pour la série à 1500°C. Au delà, la valeur du centroïde augmente de nouveau à mesure que l'on ajoute du fer.

Pour chaque température de synthèse, les verres contenant 3 pds% de FeO ont une valeur de centroïde similaire à celle des verres contenant 1,5 pds%. Pour finir, la position du centroïde diminue avec l'augmentation de la température de synthèse, et ce, quelle que soit la concentration en FeO.

Une augmentation de la position du centroïde du pré-seuil indique soit 1/ que le fer passe d'un état réduit à un état oxydé ou 2/ si le degré d'oxydation ne change pas, que l'environnement autour du fer change. Ces deux hypothèses seront discutées par la suite, en comparant ces résultats à ceux obtenus en spectroscopie optique.

### Centroïdes des verres réalisés sous atmosphères spécifiques

Pour comparer les centroïdes des verres faits sous atmosphères spécifiques aux verres réalisés sous air, la figure 5.10 présente la variation du centroïde en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> pour les verres contenant 1,5 pds %, réalisés à 1350 et 1500°C : sous atmosphère réductrice H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (C-Fe150-1350-red et C-Fe150-1500-red), sous air (C-Fe150-1350 et D-Fe150-1500) et sous atmosphère oxydante O<sub>2</sub> (C-Fe150-1350-ox et C-Fe150-1500-ox).

La position du centroïde des verres réalisés sous atmosphère oxydante est très basse, par rapport aux centroïdes des verres réalisés sous air et O<sub>2</sub>, qui présentent des valeurs proches en comparaison. Pourtant, à 1500°C, la spectrométrie Mössbauer a montré que le verre sous air et le verre oxydé ont des rédox du fer différents (respectivement 45 et 20% de Fe<sup>2+</sup>). A 1500°C, une variation du pourcentage de Fe(II) à hauteur de 25% a donc peu d'effet sur le centroïde, comme cela a été observé au chapitre 4, en comparaison au verre réduit qui contient 94% de Fe<sup>2+</sup>. Une atmosphère sans oxygène joue donc beaucoup sur le centroïde, tandis que l'ajout dans l'atmosphère de 21 à 100 % de O<sub>2</sub> ne fera varier que modérément la position du centroïde.

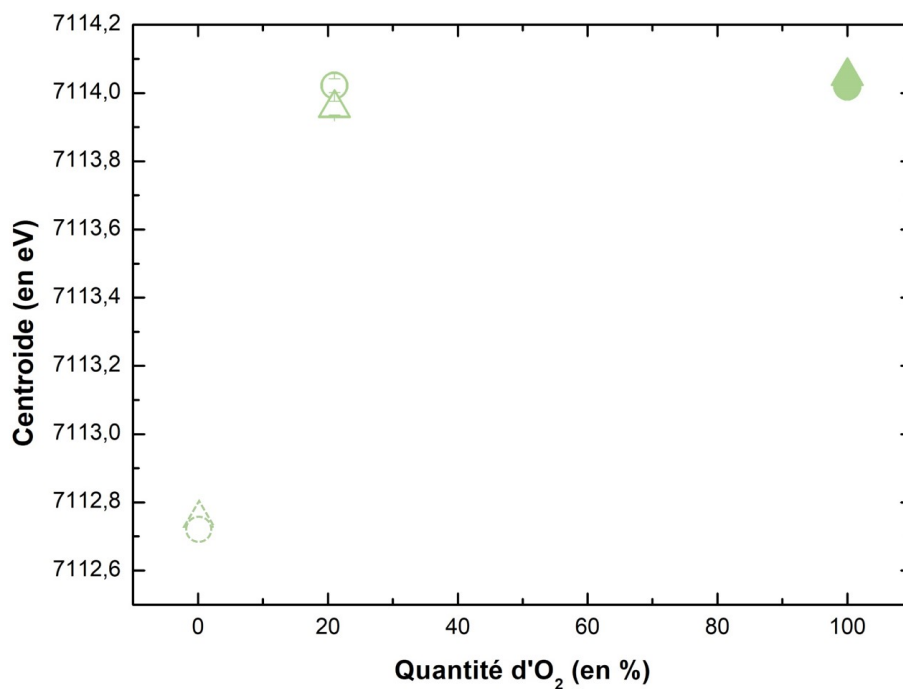


FIGURE 5.10 – Variation du centroïde en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> pour les échantillons contenant 1,5 pds% de FeO, synthétisés sous atmosphères contrôlées et sous air, à 1350 et 1500°C. Les échantillons représentés sont C-Fe150-1500-red ( $\nabla$ ), C-Fe150-1350-red ( $\circ$ ), C-Fe150-1500 ( $\Delta$ ), C-Fe150-1350 ( $\circ$ ), C-Fe150-1500-ox ( $\blacktriangle$ ) et C-Fe150-1350-ox ( $\bullet$ ). Les verres réalisés à 1500°C sont représentés par un triangle ( $\Delta$ ) et ceux à 1350°C par un rond ( $\circ$ ). Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé, ceux sous air par un symbole vide et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein.

## 5.2 Verres contenant du manganèse

### 5.2.1 Spectres optiques

#### Spectres optiques des verres synthétisés sous air

Les figures 5.11, 5.12 et 5.13 montrent respectivement les spectres d'absorption optique des séries C-Mnx-1200, C-Mnx-1350 et D-Mnx-1500.

Les spectres présentent les mêmes caractéristiques de bandes que le spectre étudié dans la section 3.1.4 (chapitre 3, page 86) Pour les trois séries prises individuellement, les spectres présentent, par ordre croissant de teneur en MnO, une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption principale, liée à la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  (Machado *et al.*, 2004; Thiem-sorn *et al.*, 2008; Terczynska-Madej *et al.*, 2010; Srisittipokakun *et al.*, 2011; Gaddam *et al.*, 2014; Möncke *et al.*, 2014). La position du maximum apparent de cette dernière reste inchangée (vers  $20\,000\text{ cm}^{-1}$ ). Aucun changement structural dans l'environnement du  $\text{Mn}^{3+}$  ne semble donc être observé. On peut noter l'apparition d'une faible bande autour de  $26\,000\text{ cm}^{-1}$  dans certains cas (C-Mn010-1350, C-Mn030-1350, D-Mn010-1500 et D-Mn030-1500), qui peut être attribuée à la présence de  $\text{Mn}^{2+}$  (Nelson et White, 1980; Thulasiramudu et Buddhudu, 2006; Winterstein-Beckmann *et al.*, 2013). De plus, l'*OMCT* subit un décalage vers les nombres d'onde plus faibles à mesure que la concentration en MnO augmente. De plus, en comparant série à série, on remarque que la bande du  $\text{Mn}^{3+}$  devient plus intense avec la diminution de la température de synthèse, à composition fixe.

#### Spectres optiques des verres réalisés sous atmosphères spécifiques

La figure 5.14 présente les spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des verres contenant 1,5 pds% de MnO, réalisés à 1350 ou 1500°C, ayant été synthétisés sous atmosphères oxydante et réductrice.

Les spectres des verres réalisés sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ne présentent pas de bandes d'absorption centrées à  $20\,000\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du  $\text{Mn}^{3+}$ , comme attendu d'après l'aspect visuel incolore de l'échantillon (voir chapitre 2). Que ce soit pour le verre fait à 1350 ou celui à 1500°C, une bande de très faible intensité est visible à  $23\,600\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique du  $\text{Mn}^{2+}$ . Une autre bande est visible entre  $15\,000$  et  $5\,000\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de C-Mn150-1500-red, provenant certainement d'une contamination au fer lors de la synthèse. Enfin, aucune bande liée à un transfert de charge n'est observée, si ce n'est qu'une légère augmentation de l'absorption à des nombres d'onde supérieurs à  $30\,000\text{ cm}^{-1}$ . Le manganèse est donc complètement sous sa forme réduite  $\text{Mn}^{2+}$  quand le verre est réalisé sous

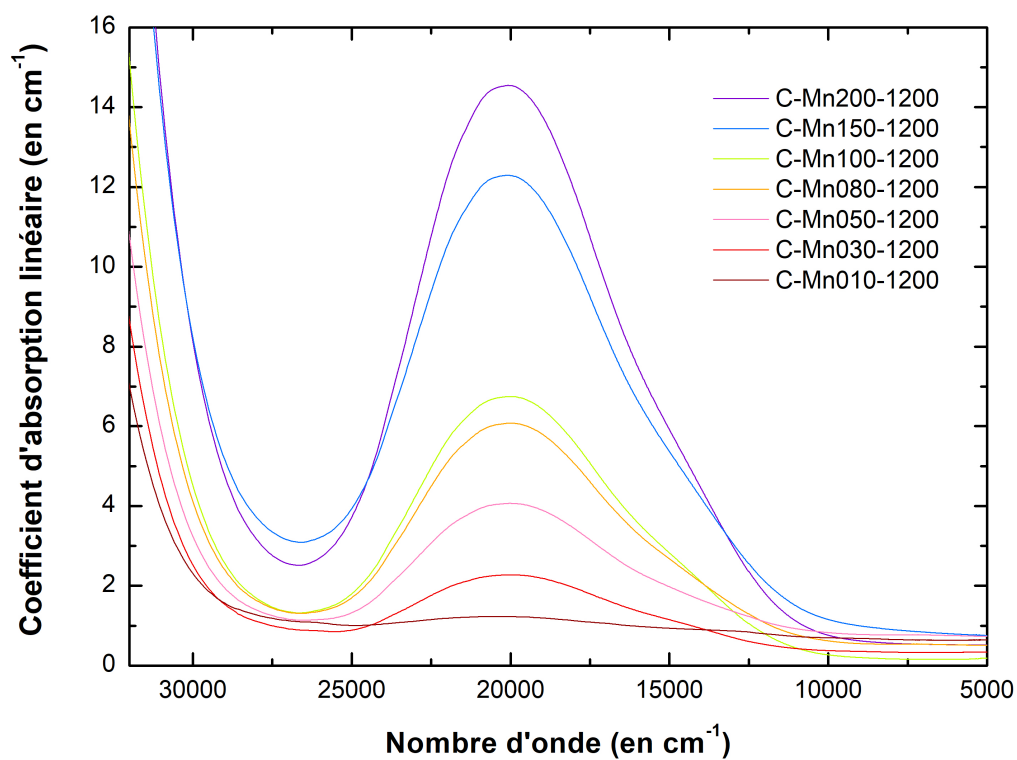


FIGURE 5.11 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Mnx-1200, synthétisée à 1200°C sous air. La teneur en pds% de MnO dans les échantillons varie de 0,1 pds% à 2 pds%. Le spectre de C-Mn120-1200 n'est pas représenté car la lame présentait un défaut affectant l'acquisition du spectre.

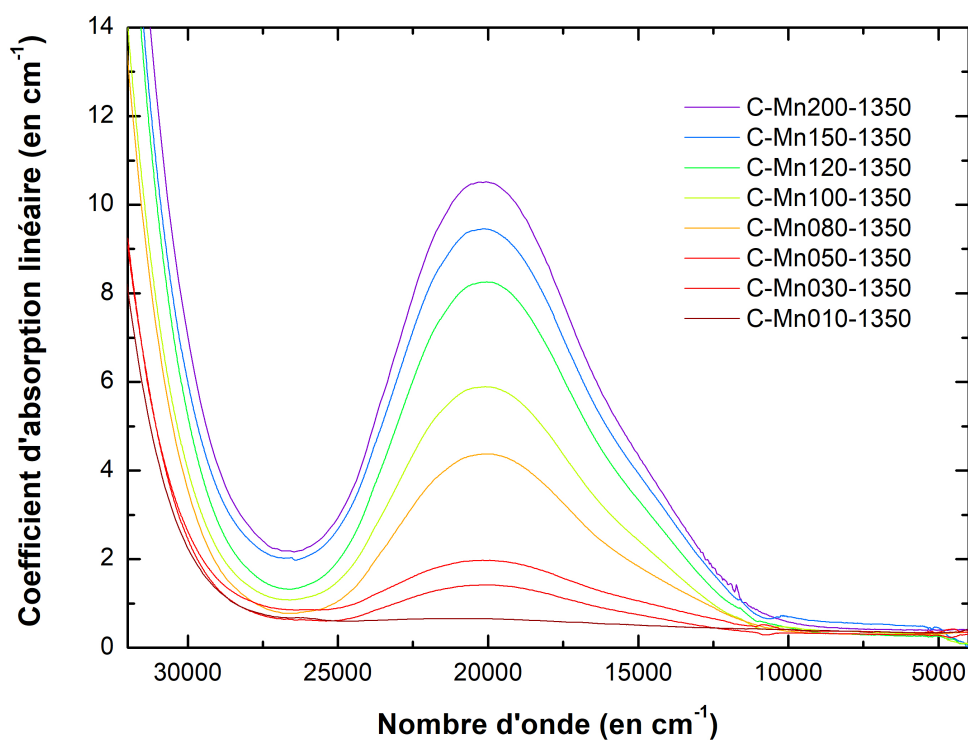


FIGURE 5.12 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Mnx-1350, synthétisée à 1350°C sous air. La teneur en pds% de MnO dans les échantillons varie de 0,1 pds% à 2 pds%.



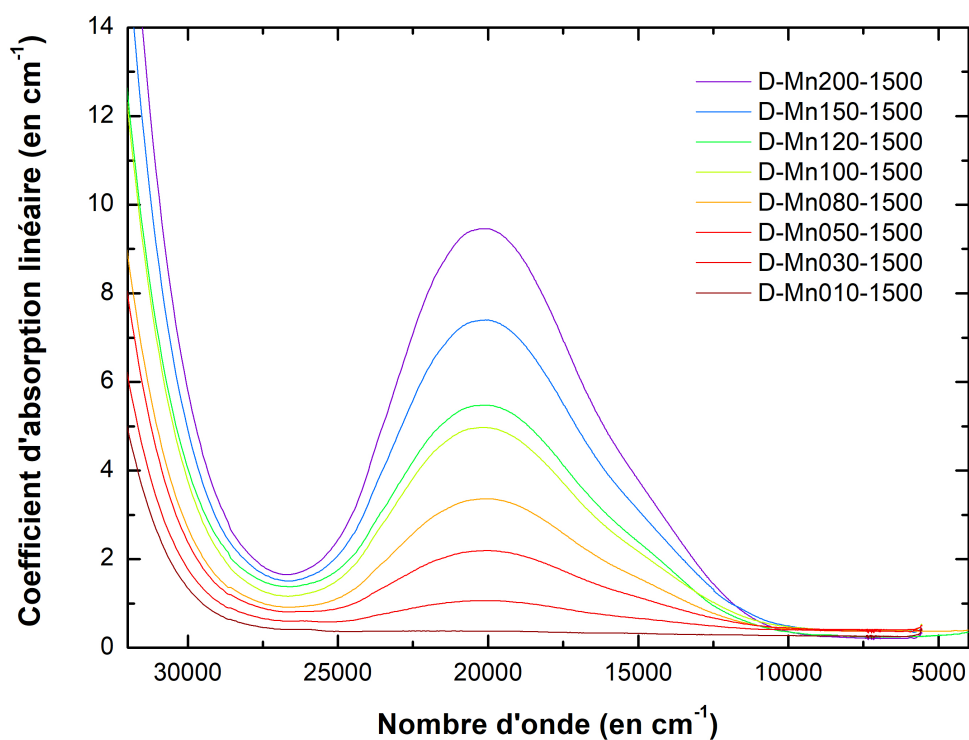


FIGURE 5.13 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Mnx-1500, synthétisée à 1500°C sous air. La teneur en pds% de MnO dans les échantillons varie de 0,1 pds% à 2 pds%.

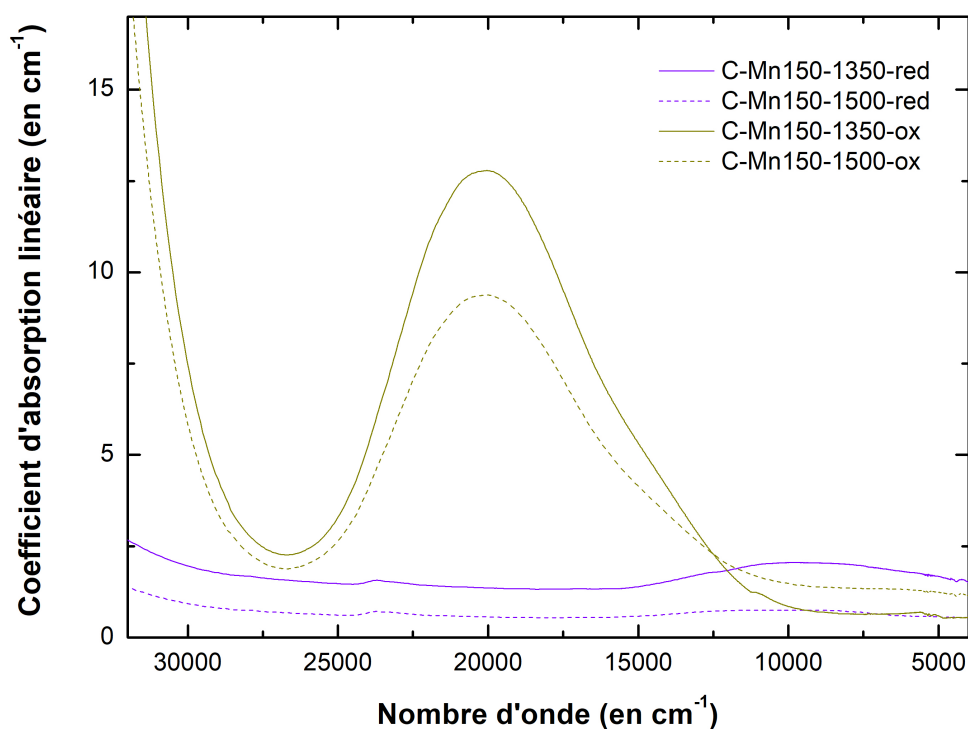


FIGURE 5.14 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons contenant 1,5 pds% de MnO théorique, synthétisés sous atmosphères spécifiques, aux températures de synthèse de 1350 et 1500°C. Pour chaque température, un verre sous atmosphère réductrice ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) C-Mn150-red-1350 (—) et C-Mn150-red-1500 (---), et un verre sous atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ) : C-Mn150-ox-1350 (—) et C-Mn150-ox-1500 (---) ont été synthétisés.

atmosphère réductrice. La bande de l'*OMCT* est décalée vers des nombres d'onde plus grands, hors de la gamme de longueurs d'onde de mesure.

Sur les spectres des verres faits sous atmosphère oxydante, la bande caractéristique du  $\text{Mn}^{3+}$  centrée à  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  apparaît. L'intensité de cette bande augmente avec la diminution de la température de fusion. La bande de transfert de charge est également visible, et se décale vers des nombres d'onde plus élevés avec l'augmentation de la température. Aucune bande du  $\text{Mn}^{2+}$  n'est visible sur le spectre mais étant de faible intensité, ces bandes peuvent être masquées par l'absorption liée au  $\text{Mn}^{3+}$ . L'utilisation d'une atmosphère oxydante induit l'apparition d'espèces oxydées  $\text{Mn}^{3+}$ , sans pour autant exclure la présence de  $\text{Mn}^{2+}$ .

## 5.2.2 Colorimétrie

### Coordonnées colorimétriques des verres synthétisés sous air

Les coordonnées colorimétriques ont été déterminées pour tous les échantillons à partir des spectres expérimentaux normalisés à 1 mm d'épaisseur. Les graphiques représentant la variation de la pureté d'excitation  $\text{Pe}\%$  et de la luminance  $\text{Y}\%$  en fonction de la teneur en  $\text{MnO}$  sont tracés respectivement sur la figure 5.15.a. et 5.15.b. La figure 5.15.c. illustre la représentation, sur le diagramme de chromaticité, des coordonnées chromatiques  $x$  et  $y$  pour les échantillons des trois séries  $\text{Mnx}$ . L'évolution de la longueur d'onde dominante n'est pas tracée ici, la longueur d'onde dominante des colorations pourpres n'étant pas définie (voir dans la partie 3.2.2).

La pureté d'excitation (figure 5.15.a.) augmente avec l'augmentation de  $\text{MnO}$ . Elle part d'une valeur d'environ 1 % pour atteindre jusqu'à 31, 22 et 21 % pour le verre avec 2 pds% à 1200, 1350 et 1500°C respectivement.  $\text{Pe}\%$  varie linéairement entre 0,1 et 2 pds% de  $\text{MnO}$  pour C-Mnx-1200 et D-Mnx-1500, et entre 0,1 et 1,5 pds% de  $\text{MnO}$  pour C-Mnx-1350. L'augmentation de la pureté d'excitation avec celle de la teneur en  $\text{MnO}$  indique une saturation de la teinte des verres.

A l'inverse, la luminance (figure 5.15.b.) des échantillons diminue à mesure que l'on augmente le pourcentage d'oxyde de manganèse. Elle passe de 77 à 9% pour la série à 1200°C, de 80 à 17% pour celle à 1350°C et de 90 à 18% pour celle à 1500°C. La luminance varie linéairement entre 0,1 et 1,5 pds% de  $\text{MnO}$  et tend vers une valeur plateau pour les échantillons contenant 2 pds%. Plus il y a de manganèse, moins le verre sera transparent.

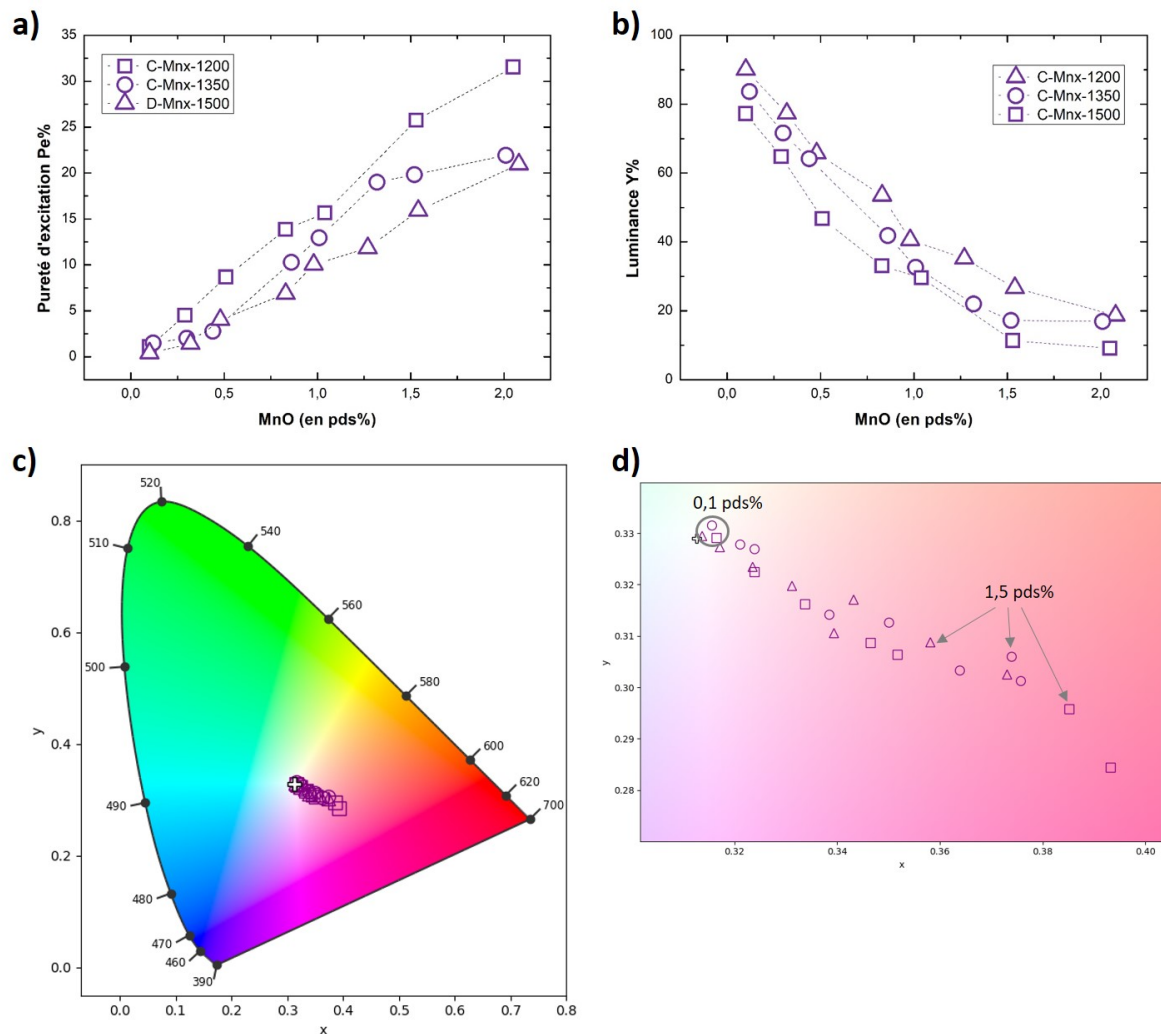


FIGURE 5.15 – Variation de a) la pureté d'excitation  $P_e\%$  et b) la luminance  $Y\%$  en fonction du pds% de MnO pour les trois séries Mnx. Les coordonnées chromatiques  $xy$  des échantillons des trois séries Mnx sont représentées en c) sur un diagramme de chromaticité, avec en d) un zoom sur la zone d'intérêt. Dans tous les graphiques, les verres de la série C-Mnx-1200 sont représentés par un carré vide violet ( $\square$ ), ceux de C-Mnx-1350 par un rond vide violet ( $\circ$ ) et D-Mnx-1500 par un triangle vide vert ( $\triangle$ ). Les lignes en pointillés sur a) et b) sont des guides pour les yeux entre les échantillons d'une même série. La croix blanche sur c) et d) représente le point blanc.

Cette saturation et perte de transparence peuvent être expliquées par l'augmentation de la quantité absolue de  $\text{Mn}^{3+}$  au sein du réseau vitreux, provoquant ainsi une absorption plus forte.

Pour une même quantité de  $\text{MnO}$  introduite, le verre fait à  $1200^\circ\text{C}$  aura une luminance plus faible que celui fait à  $1350^\circ\text{C}$ , de luminance à nouveau plus faible que celui fait à  $1500^\circ\text{C}$ . Plus la température est élevée, plus le verre sera transparent.

Le diagramme de chromaticité de la figure 5.15.c montre que la valeur de  $x$  augmente et que celle de  $y$  diminue avec l'augmentation de la teneur en  $\text{MnO}$ . A composition constante, les échantillons réalisés à  $1200^\circ\text{C}$  tirent vers des teintes violettes, tandis les échantillons réalisés à  $1350$  et  $1500^\circ\text{C}$  auront une coloration plus proche du rouge.

### **Coordonnées colorimétriques des verres synthétisés sous atmosphères spécifiques**

Les coordonnées de Helmholtz ont été calculées pour les échantillons contenant 1,5 pds% de  $\text{MnO}$ , réalisés sous atmosphères spécifiques, afin d'étudier les variations de la pureté d'excitation  $\text{Pe}\%$  (figure 5.16.a.), et de la luminance  $\text{Y}\%$  (figure 5.16.b.) en fonction de la quantité d' $\text{O}_2$ . La figure 5.16.c montre aussi le diagramme chromatique, sur lequel sont représentés les coordonnées  $xy$  des verres énoncés précédemment. Les coordonnées des échantillons de composition équivalente réalisées sous air sont également reportées pour comparaison.

La pureté d'excitation  $\text{Pe}\%$  augmente avec le pourcentage d' $\text{O}_2$  présent dans l'atmosphère. Les verres réalisés sous  $\text{O}_2$  présente une saturation de la couleur plus forte que celle des échantillons réalisés sous air. Les échantillons réalisés sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ont une pureté d'excitation quasi-nulle, indiquant que l'échantillon est peu, voire pas coloré. Les verres réalisés à  $1350^\circ\text{C}$  présente une pureté d'excitation plus grande, une saturation de la couleur plus forte, que ceux faits à  $1500^\circ\text{C}$ , quelle que soit l'atmosphère utilisée.

La luminance varie de manière inverse à la pureté d'excitation. Les verres réalisés sous conditions réductrices ont une luminance très élevée ( $\text{Y}\% = 74$  et  $88\%$  à  $1350$  et  $1500^\circ\text{C}$ ). Ces échantillons sont donc très transparents. L'augmentation du pourcentage d' $\text{O}_2$  induit une augmentation de la valeur de  $\text{Y}\%$ , les échantillons deviennent moins transparents. Cette perte de transparence et la saturation de la couleur sont dues à une concentration en ions  $\text{Mn}^{3+}$  plus grande, qui donne une teinte de plus en plus pourpre.

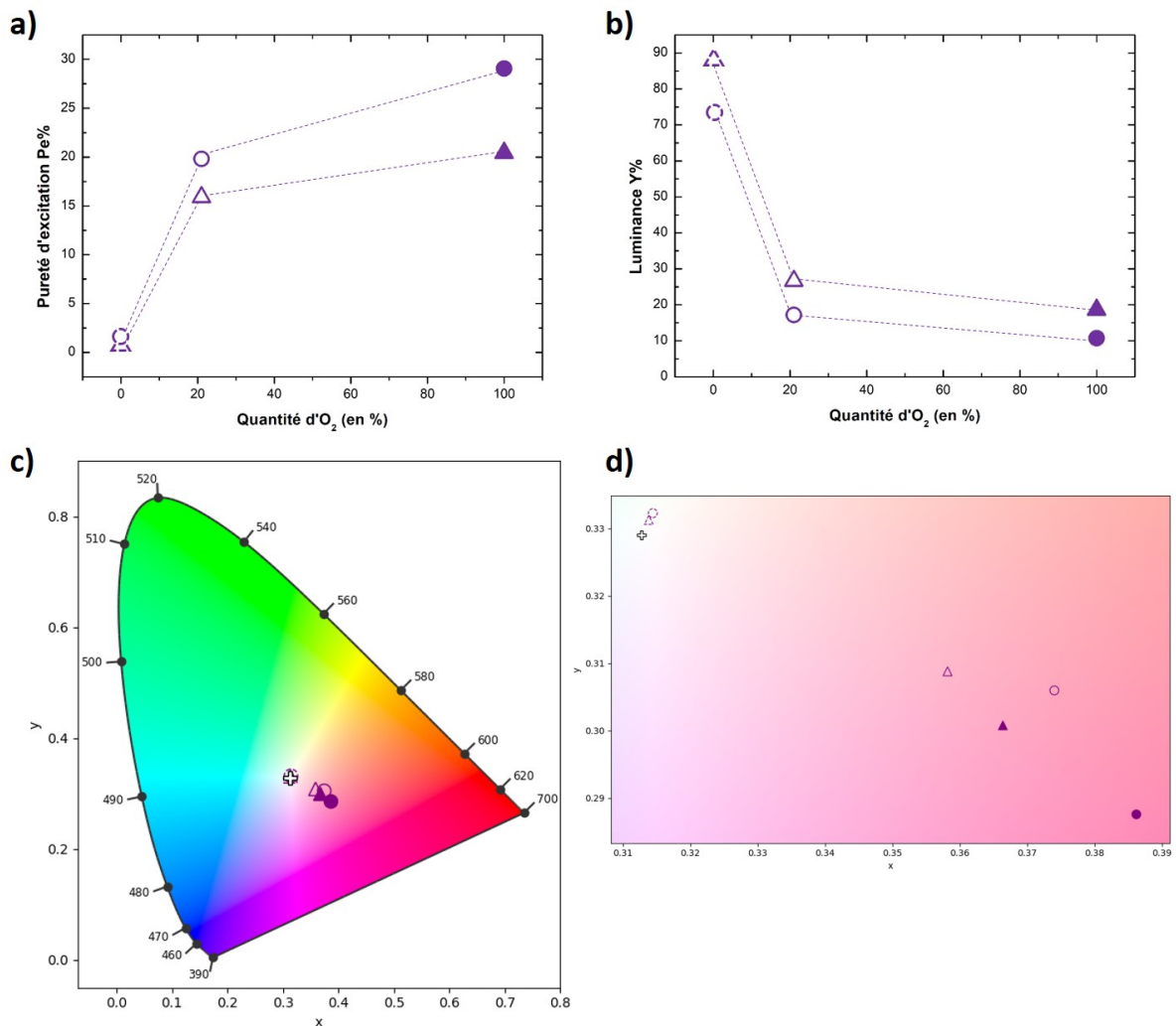


FIGURE 5.16 – Variation de a) la pureté d'excitation  $Pe\%$  et b) la luminance  $Y\%$  en fonction de la fugacité en  $O_2$  en % pour les verres synthésés sous atmosphères spécifiques et les verres de même composition faits sous air. Les coordonnées  $xy$  des ces échantillons sont représentés en c) sur un diagramme de chromaticité, avec en d) un zoom sur la zone d'intérêt. Les échantillons représentés sont C-Mn150-1500-red ( $\blacktriangle$ ), C-Mn150-1350-red ( $\circ$ ), D-Mn150-1500 ( $\triangle$ ), C-Mn150-1350 ( $\circ$ ), C-Mn150-1500-ox ( $\blacktriangle$ ) et C-Mn150-1350-ox ( $\bullet$ ). Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé, ceux sous air par un symbole vide et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein. Les lignes en pointillés sur a) et b) sont des guides pour les yeux entre les verres réalisés à la même température. La croix blanche sur c) et d) représente le point blanc.

Ces variations de coloration sont visibles sur le diagramme chromatique : les deux verres réduits sont proches du point blanc, tandis que les verres oxydés ont une coloration dans le domaine des pourpres.

### 5.2.3 Décomposition des spectres

#### Décomposition des spectres des verres réalisés sous air

L'ensemble des spectres a été décomposé selon la méthode énoncée dans la section 3.1.2 du chapitre 3. La signature spectrale du  $\text{Mn}^{3+}$  se décompose en trois contributions : une gaussienne très intense autour de  $19\,500\text{ cm}^{-1}$  et deux de plus faible intensité à environ  $14\,500$  et  $22\,000\text{ cm}^{-1}$ . L'*OMCT* est modélisé par un mélange d'une gaussienne et d'une lorentzienne en proportion 50/50. Quand cela a été nécessaire, une quatrième gaussienne a été ajoutée pour rendre compte de la contribution du  $\text{Mn}^{2+}$  à  $26\,000\text{ cm}^{-1}$ . Les tableaux répertoriant les paramètres de position, aire sous la courbe, intensité et largeur à mi-hauteur (*FWHM*) des trois gaussiennes introduites pour décomposer la bande d'absorption du  $\text{Mn}^{3+}$  sont disponibles en annexes H, I et J, pour chaque spectre des séries C-Mnx-1200, C-Mnx-1350 et D-Mnx-1500 respectivement.

Afin de comparer les différents échantillons entre eux, le graphique de la figure 5.17 montre la variation de  $\Gamma_{Mn}$ , somme de l'aire des trois gaussiennes élémentaires introduites pour simuler la bande du  $\text{Mn}^{3+}$ , en fonction de la teneur en MnO total pour les trois séries. La somme des aires des trois gaussiennes rend compte de l'absorption globale liée à la bande principale.

Indépendamment de la série étudiée,  $\Gamma_{Mn}$  augmente avec la teneur en MnO. Les trois courbes suivent une évolution linéaire. Une régression linéaire a été effectuée sur les points expérimentaux pour chaque température. Les équations sont reportées sur la figure 5.17. Les coefficients de détermination  $r^2$  sont de 0,99, 0,97 et 0,99. La pente de la droite de régression est plus élevée pour la série à  $1200^\circ\text{C}$  ( $a = 52443$ ) que celle de la série à  $1350^\circ\text{C}$  ( $a = 43744$ ), et que celle de la série à  $1500^\circ\text{C}$  ( $a = 36979$ ).

#### Décomposition des spectres des verres réalisés sous atmosphères spécifiques

Les spectres des verres réalisés sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ne présentent aucune bande d'absorption pouvant être ajustée, seuls les spectres des verres réalisés sous atmosphère oxydante ont été décomposés en bandes élémentaires.

L'annexe K présente le tableau regroupant les paramètres extraits de ces décompositions. La figure 5.18 montre la variation de  $\Gamma_{Mn}$  en fonction de la quantité d' $\text{O}_2$  de l'atmosphère

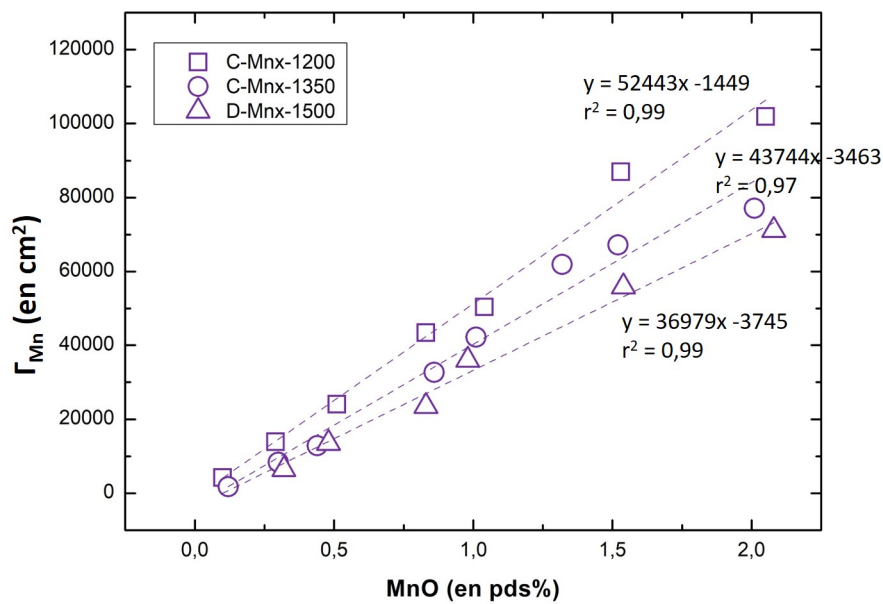


FIGURE 5.17 – Variation de  $\Gamma_{Mn}$ , somme des aires des trois bandes élémentaires du  $\text{Mn}^{3+}$  en fonction de la teneur en MnO en pds% pour les trois séries Mnx. Les séries à 1200, 1350 et 1500°C sont respectivement représentées par un carré vide violet (□), un rond vide violet (○) et un triangle vide violet (△).



utilisée, pour les échantillons contenant 1,5 pds% de MnO, réalisés à 1350 et 1500°C. Les spectres de C-Mn150-1350-red et C-Mn150-1500-ox ne présentant pas de bande d'absorption liée au  $\text{Mn}^{3+}$ , une valeur de  $\Gamma_{Mn} = 0$  leur est attribuée pour qu'ils soient représentés sur la figure.

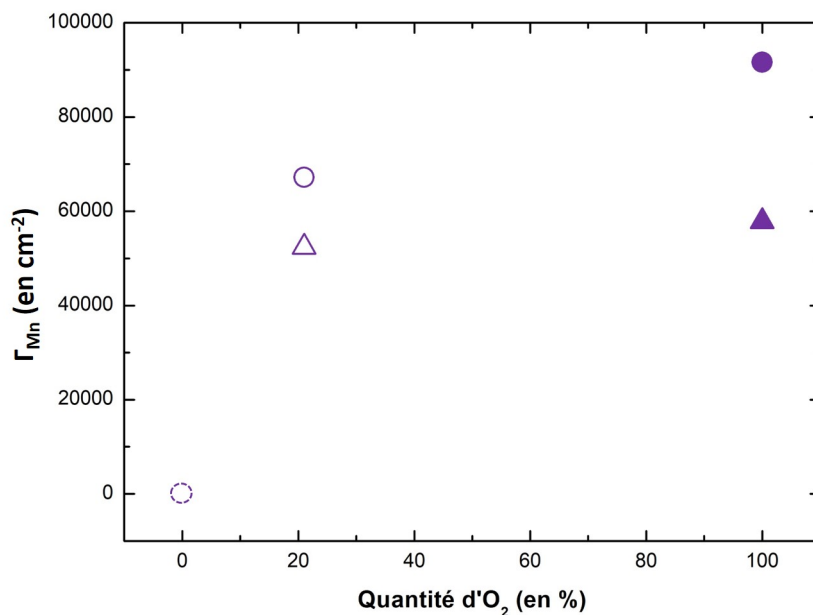


FIGURE 5.18 – Variation de  $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires des trois bandes élémentaires du  $\text{Mn}^{3+}$  en fonction du pourcentage d' $\text{O}_2$  pour les échantillons contenant 1,5 pds% de MnO, synthétisés sous atmosphères contrôlées et sous air, à 1350 et 1500°C. Les échantillons représentés sont C-Mn150-1500-red ( $\nabla$ ), C-Mn150-1350-red ( $\circ$ ), C-Mn150-1500 ( $\Delta$ ), C-Mn150-1350 ( $\circ$ ), C-Mn150-1500-ox ( $\blacktriangle$ ) et C-Mn150-1350-ox ( $\bullet$ ). Les verres réalisés à 1500°C sont représentés par un triangle ( $\Delta$ ) et ceux à 1350°C par un rond ( $\circ$ ). Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé, ceux sous air par un symbole vide et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein.

On observe une augmentation de  $\Gamma_{Mn}$  avec la quantité d'oxygène présent dans l'atmosphère. De même que dans le cas du fer, l'aire sous la courbe  $\Gamma_{Mn}$  ne varie pas linéairement avec le pourcentage en  $\text{O}_2$ .

A une température donnée, les  $\Gamma_{Mn}$  des verres réalisés sous air et sous  $\text{O}_2$  sont proches, par rapport à la valeur de  $\Gamma_{Mn}$  des verres réduits. Cet effet est d'autant plus observé que la température de synthèse est élevée.

L'atmosphère ne joue pas linéairement sur le rédox du manganèse et une température de fusion élevée semble rendre l'effet de l'atmosphère oxydante sur le rédox encore plus modéré.

### 5.3 Discussion : Effet des paramètres de synthèse

Indépendamment de la série de verres, les spectres des verres contenant du fer mettent en évidence la présence simultanée des deux degrés d'oxydation,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Les résultats des verres contenant du manganèse montrent indéniablement la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  (à l'exception des verres réalisés sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ). Certains spectres, à basse teneur en oxyde de manganèse, présentent des signatures spectrales associées au  $\text{Mn}^{2+}$ . D'après la littérature, ce dernier serait toujours présent en forte proportion dans les verres (Paul et Lahiri, 1966; Thiemsorn *et al.*, 2007a; Capobianco, 2018) quand les synthèses ont été réalisées sous air. Les seuls spectres qui ne montrent pas de  $\text{Fe}^{3+}$  (respectivement de  $\text{Mn}^{3+}$ ) sont les spectres des verres ayant été réalisés sous atmosphère réductrice. La proportion d'un degré d'oxydation par rapport à l'autre va varier en fonction de la composition des verres, de la température ou de l'atmosphère de synthèse.

#### 5.3.1 Effet de la composition sur les verres modèles

Quand le verre contient un seul chromophore, du fer ou du manganèse dans nos systèmes, l'absorbance globale  $A$ , pour chaque longueur d'onde  $\lambda$ , peut s'écrire comme suit :

$$\frac{A_{\text{Fe}}(\lambda)}{e} = \epsilon_{\text{Fe}^{2+}}(\lambda) * [\text{Fe}^{2+}] + \epsilon_{\text{Fe}^{3+}}(\lambda) * [\text{Fe}^{3+}] + A_{(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+})} \quad (5.1)$$

$$\frac{A_{\text{Mn}}(\lambda)}{e} = \epsilon_{\text{Mn}^{2+}}(\lambda) * [\text{Mn}^{2+}] + \epsilon_{\text{Mn}^{3+}}(\lambda) * [\text{Mn}^{3+}] + A_{(\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{3+})} \quad (5.2)$$

Avec  $[i]$  la concentration de l'ion absorbant,  $\epsilon_i$  le coefficient d'absorption molaire associé à l'ion  $i$  à une longueur d'onde donnée et  $e$  l'épaisseur de la lame de l'échantillon.

Le coefficient  $\epsilon$  peut être divisé en deux parties pour chaque type de transition observée :  $\epsilon_{d-d}$  et  $\epsilon_{\text{OMCT}}$ .

Nous avons négligé les potentiels effets liés aux phénomènes physiques. Un autre terme aurait du être ajouté à l'équation précédente pour rendre rigoureusement compte de ces effets. Cependant, il a été démontré que ces effets, déjà minimisés par la préparation en lame mince, avait une contribution faible sur le spectre final (Lefrère, 2002). L'hypothèse est donc faite que les contributions liées à ces effets seront négligeables ou masquées par l'absorption des chromophores colorants.

Le terme  $A_{(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+})}$  ou  $A_{(\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{3+})}$  désigne l'absorption liée à une interaction potentielle entre les deux espèces rédox du chromophore et dépend de la quantité totale de

ce dernier. Dans la littérature, des interactions entre atomes de fer sont observées pour des verres contenant 1 mol% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , correspondant à un peu plus de 2 pds% de  $\text{FeO}$  (Bingham *et al.*, 1999; Weigel *et al.*, 2008). Dans nos systèmes, puisque la majorité des teneurs en ions chromophores sont inférieures à 2 pds%, nous considérons dans un premier temps qu'il n'y a pas d'interaction entre le  $\text{Fe(II)-Fe(III)}$  ou  $\text{Mn(II)-Mn(III)}$  pour tout notre panel de verres. Cette hypothèse sera discutée ultérieurement, notamment pour les verres contenant plus de 2 pds% de  $\text{FeO}$ .

Revenons aux figures 5.7 et 5.17, présentant les variations d'aire des bandes caractéristiques de l'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  ou du  $\text{Mn}^{3+}$ . Une variation linéaire de l'aire du signal lié au  $\text{Fe}^{2+}$  (sur la gamme 0,3-3 pds% pour la série à 1500°C, 0,5-1,5 pds% pour de la série à 1350°C et 1-1,5 pds% pour la série à 1200°C) ou de l'aire du signal lié au  $\text{Mn}^{3+}$  (sur toute la gamme de concentration, quel que soit la série), en fonction de la concentration en fer ou en manganèse, est observée. La linéarité de ces variations implique que les rapports rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  et  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  sont constants dans ces gammes de concentration, sous réserve que la signature spectrale du  $\text{Fe}^{2+}$  (respectivement  $\text{Mn}^{3+}$ ) reste inchangée. En effet, si l'environnement autour du fer/manganèse ne change pas, le coefficient d'extinction molaire reste le même quelle que soit la concentration en élément colorant. Un changement de l'environnement autour du  $\text{Fe}^{2+}$  ou du  $\text{Mn}^{3+}$  induirait une modification de la forme ou un déplacement de la bande d'absorption (Galoisy *et al.*, 2005).

Les spectres d'absorption optique représentées sur les figures 5.1, 5.2 et 5.3 des trois séries au fer et sur les figures 5.11, 5.12 et 5.13 des trois séries au manganèse ont été normalisés, en plus de l'épaisseur, à la concentration et sont présentés dans la partie suivante, afin de mettre en évidence d'éventuels changements dans l'environnement des ions.

### Le cas du fer

La figure 5.19 présente les spectres d'absorption optique, normalisés à l'épaisseur et à la concentration en  $[\text{Fe}]$ , des trois séries contenant du fer, synthétisées sous air : a. D-Fex-1500, b. C-Fex-1350 et c. C-Fex-1200.

Dans la zone entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , liée à l'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$ , on observe sur la figure 5.19 que :

- A 1500°C, pour les échantillons entre 0,5 et 3 pds% de  $\text{FeO}$ , la forme de la bande est très similaire et de même intensité. D-Fe030-1500 et D-Fe010-1500 sont un peu plus intenses.
- A 1350°C, pour les échantillons entre 0,3 et 3 pds%, la forme de la bande est très similaire et de même intensité.
- A 1200°C, pour les échantillons entre 1 et 3 pds%, la forme de la bande est très similaire et de même intensité.

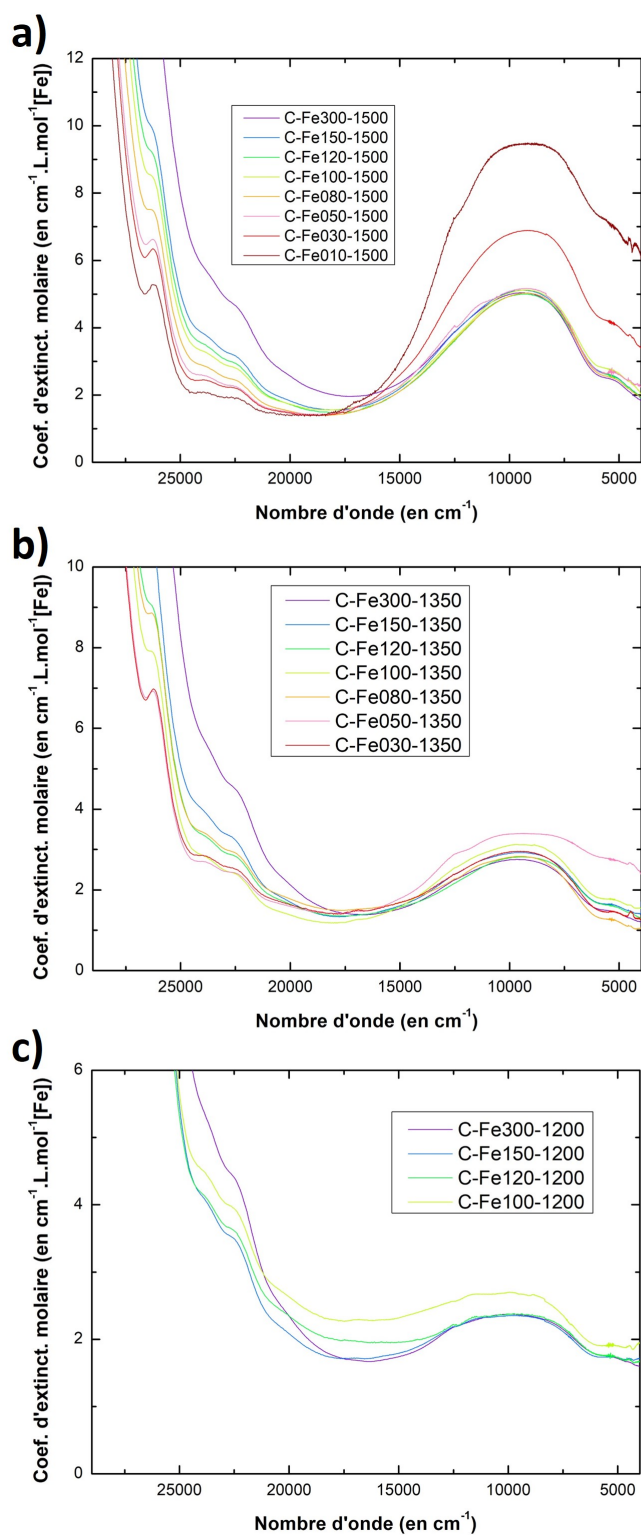


FIGURE 5.19 – Spectres d’absorption optique normalisés à l’épaisseur et à la concentration en fer total des échantillons des trois séries contenant du fer, synthétisées sous air avec a) D-Fex-1500, b) C-Fex-1350 et c) C-Fex-1200.

En normalisant à l'épaisseur de la lame de l'échantillon et à la concentration en élément colorant, l'équation 5.1 devient :

$$\frac{A_{\text{Fe}}(\lambda)}{[\text{Fe}] * e} = \frac{\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}(\lambda) * [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}]} + \frac{\epsilon_{\text{Fe}^{3+}}(\lambda) * [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}]} \quad (5.3)$$

Dans la zone entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , seule l'absorption liée aux transitions  $d-d$  du  $\text{Fe}^{2+}$  va contribuer à l'absorbance globale. Dans cette zone, l'absorbance peut donc se résumer à :

$$\frac{A_{\text{Fe}}(\lambda)}{[\text{Fe}] * e} = \frac{\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}(\lambda) * [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}]} \quad (5.4)$$

La bande entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  ne dépend donc uniquement que du  $\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}$  et du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ . Lorsque aucun changement, ni de la forme, ni de l'intensité de cette bande, n'est observé quand les spectres sont normalisés à la concentration, nous pouvons affirmer que l'environnement du fer ferreux dans ces verres restent le même ( $\epsilon_{\text{Fe}}$  constant) et que le rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est constant.

Ainsi, pour nos verres modèles, le rapport rédox est constant pour les échantillons entre 0,5 et 3 pds% de  $\text{FeO}$  dans la série D-Fex-1500, entre 0,3 et 3 pds% dans la série C-Fex-1350 et entre 1 et 3 pds% dans la série C-Fex-1200. Ces rapports rédox ont pu être quantifiés avec la spectrométrie Mössbauer, et donnent donc un pourcentage de  $\text{Fe}^{2+}$  égal à 17% à 1200°C, 28 % à 1350°C et 45% à 1500°C sur les gammes de concentration énoncées précédemment.

Ces résultats sont en accord avec la littérature. Bingham *et al.* (1999) n'observent eux aussi aucun changement du rapport rédox pour des verres sodo-calciques contenant de 0,1 à 5 mol% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,24-10,73 pds%  $\text{FeO}$ ). Uchino *et al.* (2000) et Lefrère (2002) ont aussi montré que  $\epsilon$  ne variait pas en fonction de la teneur en fer introduite.

Sur la figure 5.7, on voit que, en dessous de 0,3 pds% de fer total, la bande du  $\text{Fe}^{2+}$ , rapportée à la concentration en  $\text{FeO}$ , ne diminue plus pour la série à 1500°C : la loi linéaire n'est plus suivie. Cette observation est en accord avec ce qui est représenté sur la figure 5.19.a : le spectre de D-Fe010-1500 et D-Fe030-1500, normalisée à la concentration total en fer présente une bande entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  beaucoup plus intense que celle des six autres verres de la série. Cette différence peut être due à un changement d'environnement et/ou à une variation du rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  qui augmenterait.

La figure 5.20 présente la signature spectrale du  $\text{Fe}^{2+}$  entre 20 000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , dont

l'intensité maximum a été normalisée à 1, pour les échantillons de la série D-Fex-1500 (les spectres de D-Fe100-1500 et D-Fe080-1500 ne sont pas reportés pour plus de lisibilité). La bande résulte de la somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition, après soustraction de la bande de l'*OMCT*.

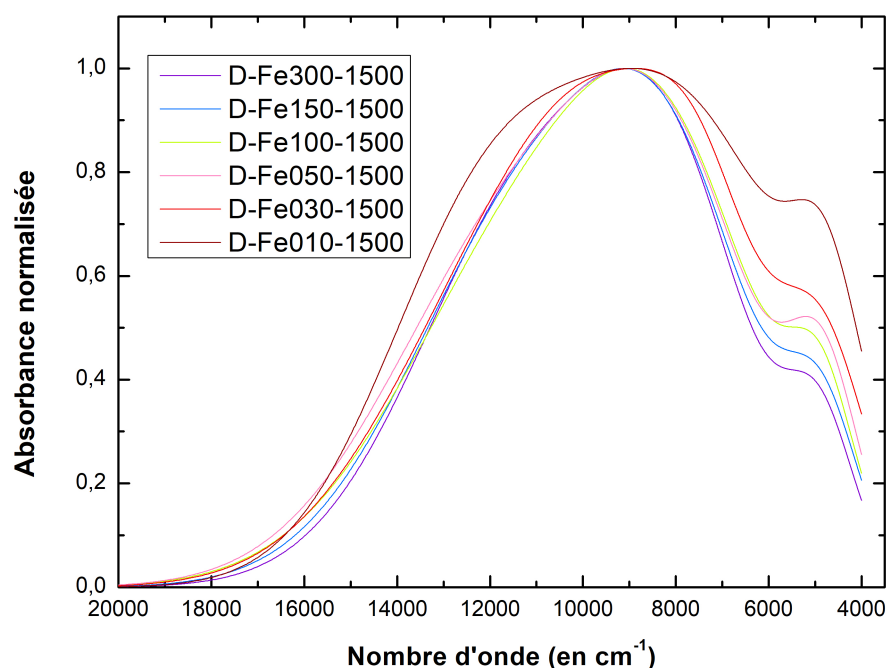


FIGURE 5.20 – Signature spectrale du  $\text{Fe}^{2+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 20 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , dont l'intensité maximum a été normalisée à 1, pour les échantillons de la série D-Fex-1500, synthétisée sous air à 1500°C.

Les bandes de D-Fe030-1500 et D-Fe010-1500 présentent un léger décalage du maximum vers des longueurs d'onde plus faibles (maximum à 8900  $\text{cm}^{-1}$  au lieu de 9 100  $\text{cm}^{-1}$ ). Si la forme globale de D-Fe030-1500 est similaire à celle des autres échantillons, la bande de D-Fe010-1500 présente un élargissement notable. L'environnement du  $\text{Fe}^{2+}$  dans D-Fe010-1500 est plus distribué que dans les autres verres réalisés à 1500°C. L'environnement de D-Fe030-1500 et D-Fe010-1500 semble donc être légèrement modifié, par rapport aux autres échantillons de la série à 1500°C.

Dans nos verres modèles à 1500°C pour une teneur inférieure à 0,3 pds%, il est donc difficile de conclure avec certitude sur une variation du rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ . Cependant, dans la littérature, plusieurs auteurs ont observé une augmentation du pourcentage de  $\text{Fe}^{2+}$  dans des verres pour des faibles teneurs en fer. Holland *et al.* (1999) ont observé, par analyse Mössbauer, qu'à très petite concentration, le fer au sein du réseau vitreux est

plus réduit, pour des systèmes NaO-SiO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rossano *et al.* (2009) ont fait le même constat, par étude des centroides au pré-seuil K du fer et par dosage par colorimétrie, mais à des teneurs en fer plus élevées : en dessous de 1,5 pds% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, on voit une augmentation du rapport Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub>, alors que dans notre étude, cette augmentation est seulement observée à partir de 0,3 pds% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enfin, Le Losq *et al.* (2020) ont montré que pour des verres sodo-calciques silicatés, réalisés à 1400°C, une chute rapide du rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub> est observée à partir de 0,3 pds% de FeO. Nous émettons donc l'hypothèse que, dans nos systèmes réalisés à 1500°C, pour des concentrations inférieures à 0,3 pds% de FeO, le rapport rédox Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> augmente, en plus du léger changement d'environnement.

Contrairement à la série réalisée à 1500°C, à des teneurs en FeO égales à 3 pds% de FeO, on observe sur la figure 5.7 un écart de  $\Gamma_{Fe}$  par rapport à la loi linéaire, pour les séries réalisées à 1200 et 1350°C. A haute teneur en FeO, un changement d'environnement du fer se produit ou alors le rapport Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> serait plus bas qu'attendu selon la loi linéaire. Pourtant, la figure 5.19 montre que les spectres de C-Fe300-1200 et C-Fe300-1350 normalisés à la concentration en fer sont de forme et d'intensité similaires aux spectres des échantillons aux autres concentrations. L'environnement du Fe(II) reste donc inchangé à 3 pds% de FeO dans nos systèmes. Cet écart à la linéarité pourrait être lié à la bande due à l'*OMCT*. En effet, sur les spectres des échantillons à 3 pds%, la bande liée à l'*OMCT* est fortement décalée vers des nombres d'onde faibles, et passe sous la bande du Fe<sup>2+</sup>, en comparaison à des teneurs en fer plus basses (voir figures 5.1 et 5.2). La bande introduite pour modéliser ce transfert de charge pourrait engendrer une erreur significative sur la valeur de l'aire liée au Fe<sup>2+</sup>, conduisant à une sous-estimation de la quantité absolue de ce dernier. Par ailleurs, pour les échantillons contenant plus de 2 pds% de FeO, il est possible qu'une partie du signal soit due à des interactions (Weigel *et al.*, 2008; Vercamer *et al.*, 2015), qui pourraient également engendrer une erreur sur l'aire du signal attribué au Fe<sup>2+</sup>. Cependant, dans une optique patrimoniale, un tel pourcentage de fer est rarement retrouvé dans les verres de vitraux. Les échantillons d'intérêts patrimoniaux sont dans des gammes de concentration où le rédox peut être considéré comme constant.

### Le cas du manganèse

En normalisant à l'épaisseur de la lame de l'échantillon et à la concentration en élément colorant, l'équation 5.2 devient :

$$\frac{A_{Mn}(\lambda)}{[Mn] * e} = \frac{\epsilon_{Mn^{2+}}(\lambda) * [Mn^{2+}]}{[Mn]} + \frac{\epsilon_{Mn^{3+}}(\lambda) * [Mn^{3+}]}{[Mn]} \quad (5.5)$$

La figure 5.21 présente les spectres d'absorption optique, normalisés à l'épaisseur et à la

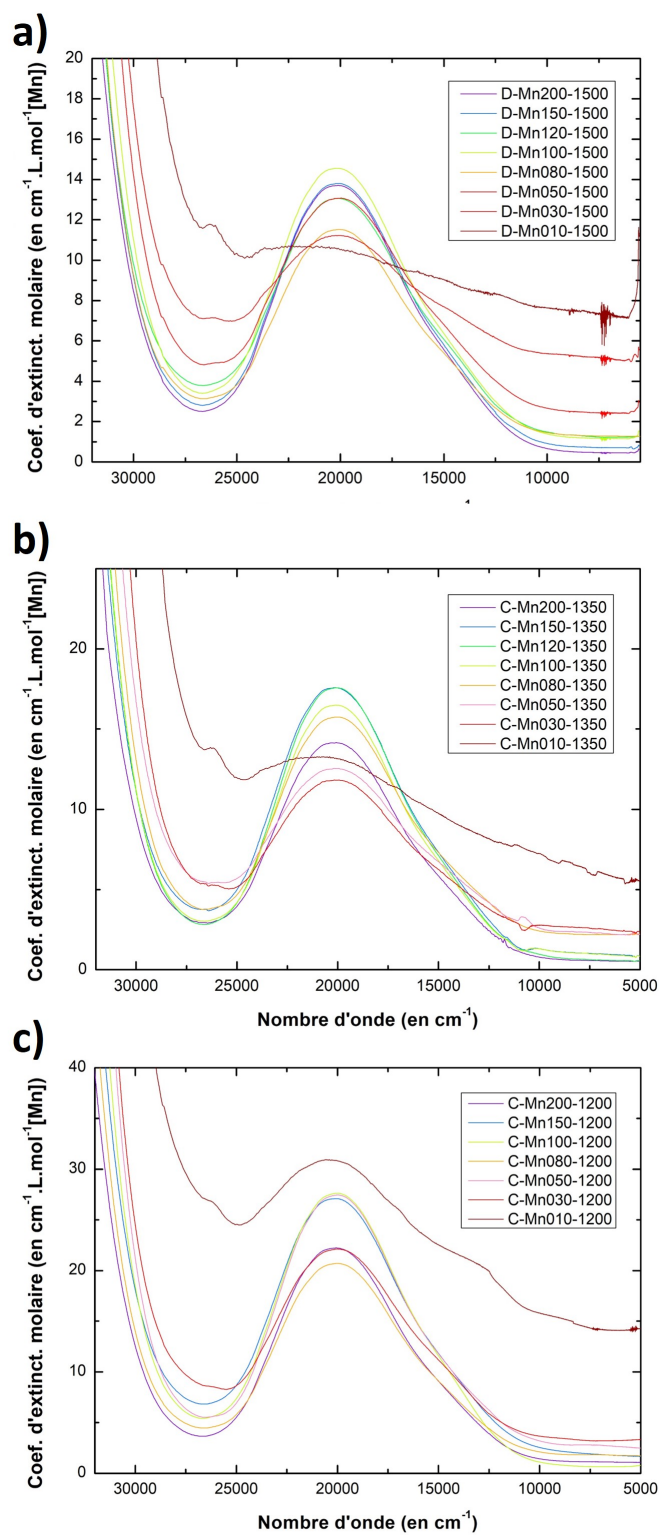


FIGURE 5.21 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur et à la concentration en manganèse total des échantillons des trois séries contenant du manganèse, synthétisées sous air avec a) D-Mnx-1500, b) C-Mnx-1350 et c) C-Mnx-1200.



concentration en  $[\text{Mn}]$ , des trois séries contenant du manganèse, synthétisées sous air : a. D-Mnx-1500, b. C-Mnx-1350 et c. C-Mnx-1200.

Quelle que soit la série considérée, les spectres des verres contenant du manganèse ne sont pas superposables. Ces observations sont surprenantes puisque nous nous attendions, comme dans le cas du fer, à obtenir des bandes superposées et de même forme, qui expliquerait la linéarité de la variation de  $\Gamma_{Mn}$  en fonction de la teneur en MnO. De ce fait, soit le rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  n'est pas constant pour la gamme de concentration étudiée, soit d'autres effets influencent l'allure des spectres.

L'absorption liée aux transitions  $d-d$  du  $\text{Mn}^{3+}$  n'est en effet pas l'unique facteur qui va contribuer à l'absorbance globale dans la zone entre 24 000 et 12 000  $\text{cm}^{-1}$ . Le pied de la bande de l'*OMCT* contribue également à l'absorption dans cette zone. Sur les graphiques a., b. et c. de la figure 5.21, tous les spectres d'une même série ne présentent pas la même intensité autour de 26 000  $\text{cm}^{-1}$ . La contribution de l'*OMCT* n'est donc peut être pas la même pour tous les spectres, et peut jouer sur l'absorbance et l'intensité des bandes que nous comparons. Pour vérifier si les différences observées sont dues à l'influence de l'*OMCT* ou à un changement de rédox/d'environnement, les gaussiennes introduites pour décomposer la bande d'absorption du  $\text{Mn}^{3+}$  ont été extraites, sans la contribution liée à l'*OMCT*, puis soit normalisées à la concentration en manganèse ou soit leur maximum d'intensité  $A_{\text{max}}$  normalisée 1 (figure 5.22). La normalisation à  $[\text{Mn}]$  va permettre d'étudier le rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  et celle du maximum d'intensité à 1 va permettre de comparer la forme des bandes et mettre en évidence un éventuel changement de l'environnement du manganèse.

Après soustraction de la bande due au transfert de charge, tous les spectres d'une même série (même température de synthèse), normalisés à la concentration en manganèse, ne présentent pas la même intensité de la bande d'absorption du  $\text{Mn}^{3+}$ . Dans le cas de la série D-Mnx-1500 par exemple (figure 5.22.a), les signatures sont regroupées en différents groupes : les échantillons contenant 2, 1,5 et 1 pds% de MnO sont similaires et les plus intenses. Un autre groupe rassemble ceux qui contiennent 1,2, 0,8 et 0,5 pds% de MnO. Enfin, les verres contenant 0,3 pds% et 0,1 pds%, montrent une intensité plus faible. A 1350°C (figure 5.22.b), les spectres des verres se présentent, par ordre d'intensité croissante comme suit : 1,5 > 2 > 1,2 > 1 > 0,5  $\simeq$  0,3 > 0,1 pds% MnO. Pour la série à 1200°C (figure 5.22.c), la majorité des échantillons a une intensité similaire, sauf les échantillons C-Mn150-1200 et C-Mn010-1200 qui présentent respectivement une intensité supérieure et inférieure aux autres spectres de la série.

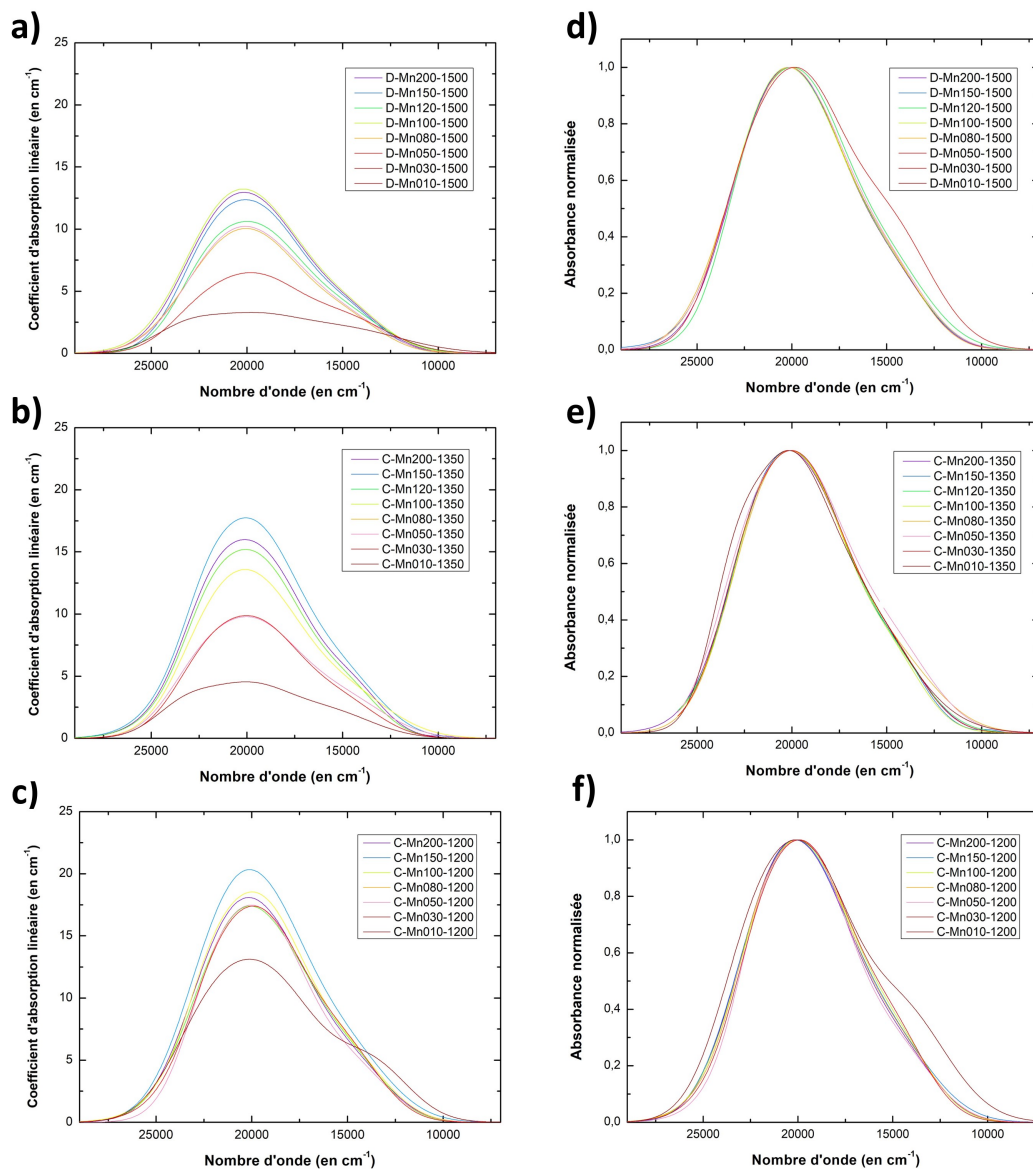


FIGURE 5.22 – Signature spectrale du  $\text{Mn}^{3+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 29 000 et 7 000  $\text{cm}^{-1}$  en a), b) et c) normalisée à la concentration en manganèse total et en d), e) et f) intensité maximum normalisée à 1, pour les échantillons des trois séries contenant du manganèse, synthétisés sous air : D-Mnx-1500, C-Mnx-1350 et C-Mnx-1200 respectivement.

Quelle que soit la série, la bande liée au  $\text{Mn}^{3+}$  a la même forme (5.22.d, .e et .f). Les légers élargissements de la bande des échantillons contenant 0,1 pds% de  $\text{MnO}$  sont attribués à des erreurs expérimentales induites par le saut de détecteur. Cela indiquerait que l'environnement du  $\text{Mn}^{3+}$  reste inchangé au sein du réseau vitreux.

Il faut savoir que ces variations d'intensité sont la traduction d'une variation très faible du pourcentage de  $\text{Mn}^{3+}$  par rapport à celui du  $\text{Mn}^{2+}$ . Paul et Lahiri (1966) font état de verres boratés-alcalins faits à  $1300^\circ\text{C}$ , avec un pourcentage de  $\text{Mn}^{3+}$  variant de 3 à 10,5%. Dans Winterstein-Beckmann *et al.* (2013), un rapport rédox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  de l'ordre de 10% est obtenu pour des verres borosilicatés de basicité optique 0,617, faits à  $1300^\circ\text{C}$ . Pour un verre sodo-calcique fait à  $1450^\circ\text{C}$  avec 0,35 mol% de  $\text{MnO}$ , Thiemsorn *et al.* (2007a) obtiennent un rapport rédox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  de 11%. Dans les travaux de recherches de Capobianco (2018), un rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  de 14% a été calculé pour des verres calco-potassique (61 %  $\text{SiO}_2$ , 17 %  $\text{CaO}$ , 12 %  $\text{MgO}$  et 10 %  $\text{K}_2\text{O}$  avec 1 mol%  $\text{MnO}$ , soit environ 1,15 pds%), synthétisés à  $1400^\circ\text{C}$ .

Dans les verres, le manganèse est donc majoritairement présent sous la forme  $\text{Mn}^{2+}$  au sein du verre. De ce fait, même si l'environnement semble être le même entre les différents échantillons malgré les variations de l'intensité, il faut garder en tête que nous regardons des très petites variations de  $[\text{Mn}^{3+}]$ . Ces variations pourraient donc être influencées par des contributions du  $\text{Mn}^{2+}$ , notamment à basse concentration en Mn total. Ainsi, le fond d'absorption est également fortement influencé par la quantité de  $\text{Mn}^{2+}$ . La bande de l'*OMCT* n'est pas toujours de la même forme en fonction de la teneur en  $\text{MnO}$ . La bande introduite pour modéliser le transfert de charge (qui modélise en même temps le fond d'absorption) ne présente donc pas la même courbure en fonction du spectre considéré. De ce fait, une erreur pourrait être engendrée sur l'intensité de la bande du  $\text{Mn}^{3+}$  lorsque cette dernière est normalisée à la concentration en manganèse total, conduisant à une sur-estimation de la valeur de l'intensité réelle.

Le comportement linéaire de  $\Gamma_{Mn} = f([\text{MnO}])$  laisse supposer que le rédox du manganèse ne varie pas en fonction de la concentration en manganèse totale. L'environnement du manganèse ne changeant pas (figure 5.22.e, .f et .g), nous faisons l'hypothèse que le rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  reste inchangé, quelle que soit la température, sur la gamme de 0,1 à 2 pds% de  $\text{MnO}$ .

N'ayant pas pu mesurer le rédox dans les verres contenant du manganèse, nous allons tenter d'en faire une approximation.

Après avoir soustrait l'absorption liée à la bande de transfert de charge, l'absorbance, dans la zone entre 24 000 et 12 000  $\text{cm}^{-1}$  devient :

$$\frac{A_{\text{Mn}}(\lambda)}{e} = \epsilon_{\text{Mn}^{3+}}(\lambda) * [\text{Mn}^{3+}] \quad (5.6)$$

Connaissant la valeur de  $\frac{A_{\text{Mn}(i)}}{e}$  à l'intensité maximum de la bande d'absorption d'après lecture sur les spectres, il est possible de remonter à la concentration en  $\text{Mn}^{3+}$  dans chaque verre. Notre hypothèse étant que l'environnement du  $\text{Mn}^{3+}$  ne change pas, la valeur du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  sera toujours la même. Le coefficient d'extinction molaire a été estimé autour de 25  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour des verres phosphatés (Konidakis *et al.*, 2010) et pour des verres boratés (Winterstein-Beckmann *et al.*, 2013) et entre 100 et 130  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , dans la littérature pour des verres silicatés sodiques et potassiques (Singh et Kumar (1992), Thiemsorn *et al.* (2007a), et Capobianco (2018)). Ces valeurs de  $\epsilon$  se situent aux deux extrémités de la gamme du coefficient d'extinction molaire théorique du  $\text{Mn}^{3+}$  (Bamford, 1977; Möncke *et al.*, 2014). Les verres de cette étude étant calco-potassique silicaté, nous utiliserons des valeurs de  $\epsilon$  comprises entre 100 et 130  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour nos calculs, du fait de la similitude des compositions. Puisque l'on connaît la concentration en [Mn] dans chaque échantillon, à partir de sa composition et de sa densité (évaluée à 2,5  $\text{g.cm}^{-3}$  pour les verres silicatés dans la littérature (Bamford, 1977; Volotinen *et al.*, 2008; Thiemsorn *et al.*, 2007a; Ceglia *et al.*, 2015)), une première approximation du rapport rédox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  est envisageable.

Le tableau 5.1 regroupe les résultats des calculs effectués pour obtenir la valeur du rapport rédox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$ , pour les deux coefficients d'extinction molaire équivalant à 100 et 130  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

On trouve en moyenne un rapport rédox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  entre 0,13 et 0,17  $\pm$  0,02 pour C-Mnx-1200, entre 0,10 et 0,14  $\pm$  0,04 pour C-Mnx-1350 et 0,09 et 0,13  $\pm$  0,03 pour D-Mnx-1500. Le pourcentage de  $\text{Mn}^{3+}$  varie peu, au sein d'une série, et même entre les séries. Les différences d'intensité observées sur les spectres d'une même série, qui semblaient importantes, sont en réalité liées à de très faibles variations potentielles du rédox. L'effet de la température sur le rédox du manganèse sera discuté plus en détail par la suite. L'ordre de grandeur de ces rapports est en accord avec la littérature. Les verres de cette étude ont une basicité plus élevée ( $\Lambda = 0,61$ ) que celles de Thiemsorn *et al.* (2007a) ( $\Lambda = 0,56-0,58$ ) mais présentent des rapports rédox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  très proches ( $\sim 11\%$ ) : la composition du réseau, et notamment l'alcalin utilisé aurait peu d'influence sur le rédox du manganèse. les rapports rédox estimés pour nos séries sont dans la gamme du rapport des travaux de Capobianco (2018) ayant une composition similaire ( $\Lambda = 0,617$ ) à celle de nos verres modèles.

TABLE 5.1 – Données utilisées pour le calcul du rédox du manganèse avec l'intensité maximum de la bande d'absorption liée au  $\text{Mn}^{3+}$ , la concentration en  $\text{Mn}^{3+}$  déduite avec un  $\epsilon = 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et un  $\epsilon = 130 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , la concentration en manganèse  $[\text{Mn}]$  et les deux moyennes du rapport  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}$  calculées pour  $\epsilon = 100 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et  $\epsilon = 130 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

	$\text{Abs}_{\lambda_{\text{max}}}$	$[\text{Mn}^{3+}]$		$[\text{Mn}]$	$[\text{Mn}^{3+}]/[\text{Mn}]$	
		$\epsilon \text{ 100}$	$\epsilon \text{ 130}$		max	min
<b>C-Mnx-1200</b>						
030	1,78	0,018	0,014	0,103	0,17	0,13
050	3,43	0,034	0,026	0,180	0,19	0,15
080	5,42	0,054	0,042	0,293	0,18	0,14
100	6,38	0,064	0,049	0,366	0,17	0,13
120	x	x	x	x	x	x
150	9,77	0,098	0,075	0,541	0,18	0,14
200	13,07	0,131	0,101	0,725	0,18	0,14
<i>Moyenne</i>		[0,13 ± 0,01 - 0,17 ± 0,02]				
<b>C-Mnx-1350</b>						
010	0,13	0,001	0,001	0,041	0,03	0,02
030	1,06	0,011	0,008	0,107	0,10	0,08
050	1,54	0,015	0,012	0,157	0,10	0,08
080	4,11	0,041	0,032	0,302	0,14	0,10
100	5,43	0,054	0,042	0,357	0,15	0,12
120	7,85	0,079	0,060	0,470	0,17	0,13
150	8,57	0,086	0,066	0,538	0,16	0,12
200	9,77	0,098	0,075	0,714	0,14	0,11
<i>Moyenne</i>		[0,10 ± 0,03 - 0,14 ± 0,04]				
<b>D-Mnx-1500</b>						
010	0,11	0,001	0,001	0,035	0,03	0,03
030	0,73	0,007	0,006	0,113	0,06	0,05
050	1,71	0,017	0,013	0,169	0,10	0,08
080	2,93	0,029	0,023	0,292	0,10	0,08
100	4,52	0,045	0,035	0,341	0,13	0,10
120	4,88	0,049	0,038	0,443	0,11	0,08
150	6,94	0,069	0,053	0,536	0,13	0,10
200	9,04	0,090	0,070	0,697	0,13	0,10
<i>Moyenne</i>		[0,09 ± 0,01 - 0,13 ± 0,03]				

### 5.3.2 Effet de la température de fusion des verres modèles

Dans cette partie, nous discuterons de l'effet de la température de synthèse uniquement pour les échantillons contenant 1,5 pds% de FeO ou de MnO. A l'aide de la première partie de cette discussion sur la composition des verres modèles, les conclusions pourront être élargies aux autres teneurs en fer et en manganèse.

Les spectres optiques normalisés des trois verres contenant 1,5 pds% d'oxyde colorant et synthétisés à 1200, 1350 et 1500°C sont représentés sur la figure 5.23.a pour les échantillons contenant du fer (C-Fe150-1200, C-Fe150-1350 et D-Fe150-1500) et sur la figure 5.23.b pour les échantillons contenant du manganèse (C-Mn150-1200, C-Mn150-1350 et D-Mn150-1500).

Les trois verres contenant du fer (resp. du Mn) ont des compositions similaires, selon les mesures de microsonde électronique (chapitre 2).

Les trois spectres des verres contenant du fer sont quasi-superposables dans la région de l'*OMCT*. Pour les verres contenant du manganèse, l'*OMCT* est légèrement décalée vers des longueurs d'onde plus élevées avec la température. Dans la région caractéristique de l'absorption du fer ferreux ( $17\ 000 - 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ), le verre à 1500°C présente une absorption plus forte que celui à 1350°C, elle-même plus forte que celle du verre à 1200°C. Dans la région caractéristique de l'absorption du  $\text{Mn}^{3+}$ , l'inverse est observée, puisque la bande centrée à  $20\ 000\ \text{cm}^{-1}$  diminue avec l'augmentation de la température.

La variation de  $\Gamma_{Fe}$  et de  $\Gamma_{Mn}$  en fonction de la température est représentée figure 5.23.c. Elle montre une augmentation (resp. une diminution) linéaire de l'aire des bandes élémentaires du  $\text{Fe}^{2+}$  (resp. du  $\text{Mn}^{3+}$ ), avec l'augmentation de la température de fusion.

A composition constante, une température plus haute favorise la présence des espèces réduites ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ ), au détriment des espèce oxydées ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{3+}$ ).

Dans les séries contenant uniquement du fer, ces conclusions sont confirmées par les analyses réalisées par spectrométrie Mössbauer (voir chapitre 2). Le rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente avec la température (figure 5.24). Plus la température est élevée, plus les espèces réduites seront favorisées, et plus le rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  sera élevé, en accord avec la littérature (Kress et Carmichael, 1991; Ray *et al.*, 1999). De plus, ces résultats mettent en évidence une dépendance linéaire du rapport rédox du fer dans le verre à la température (d'après l'équation de droite du graphique de la figure 5.24).

On remarque aussi, quelle que soit la température, que la quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  est toujours supérieure à celle de  $\text{Fe}^{2+}$ . Cette observation est en accord avec les résultats de Bingham *et al.* (1999) pour des verres silicatés sodiques réalisés à 1450°C à 1% mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  de 21 %, Klement *et al.* (2009) pour des *E-glass* faits à 1500°C

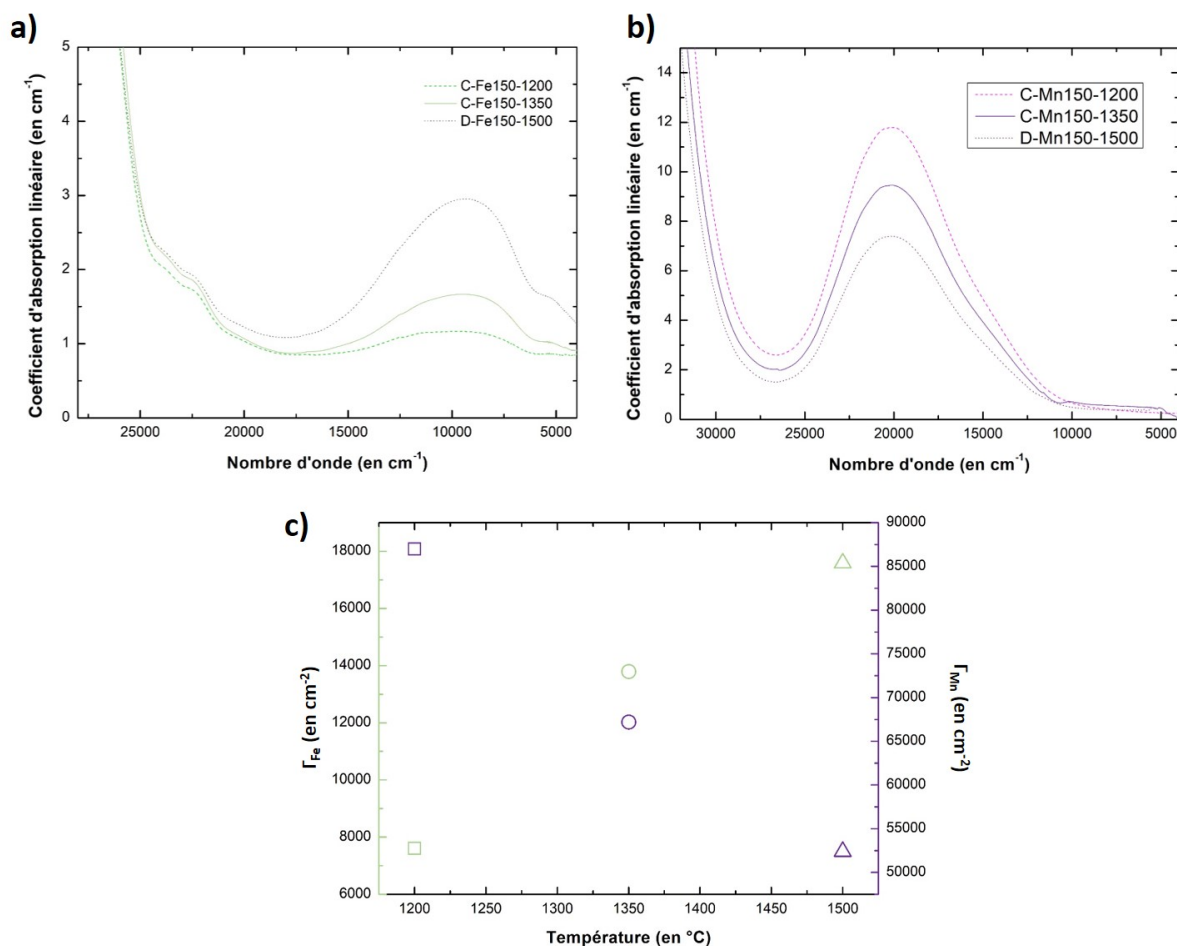


FIGURE 5.23 – Spectres d’absorption optique normalisés à l’épaisseur des verres à a) 1,5 pds% théorique de FeO, réalisés à 1200°C, C-Fe150-1200 (tiret vert --), 1350°C, C-Fe150-1350 (trait plein vert clair —) et 1500°C, D-Fe150-1500 (pointillé vert foncé .....). Le graphique c) présente la variation de  $\Gamma_{\text{Fe}}$  à gauche et de  $\Gamma_{\text{Mn}}$  à droite des spectres optiques en fonction de la température pour les six verres précédents :  $\square$  pour C-Fe150-1200,  $\circ$  pour C-Fe150-1350,  $\triangle$  pour D-Fe150-1500,  $\square$  pour C-Mn150-1200,  $\circ$  pour C-Mn150-1350 et  $\triangle$  pour D-Mn150-1500.

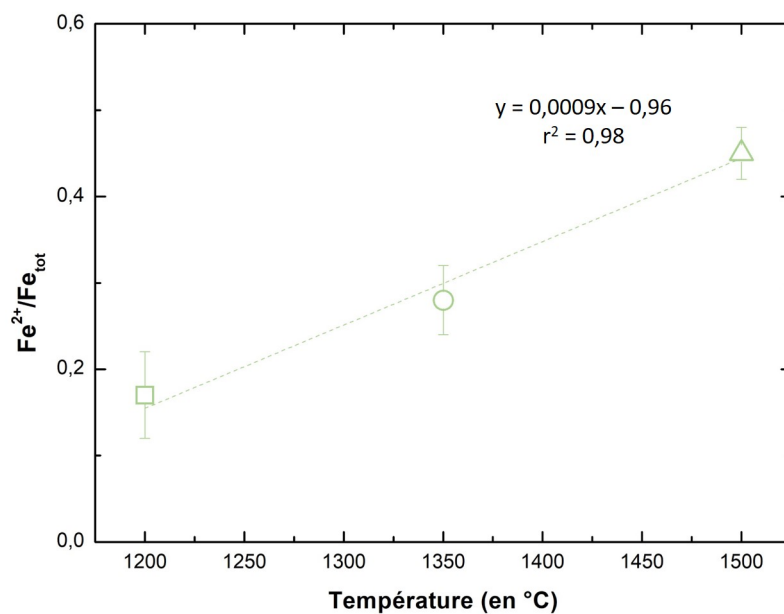


FIGURE 5.24 – Variation du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  en fonction de la température de synthèse, pour les verres à 1,5 pds% de FeO aux trois températures. Les verres à 1200, 1350 et 1500°C sont respectivement représentées par un carré vide vert ( $\square$ ), un rond vide vert ( $\circ$ ) et un triangle vide vert ( $\triangle$ ). Les barres d'erreur représentent l'erreur sur rédox estimé sur les mesures Mössbauer.



avec un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  de 25%, de Bidegaray *et al.* (2019) pour des verres sodiques silicatés faits à 1200°C contenant 0,26 pds% de Fe avec un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  de 12 à 34 % ou encore Nayak *et al.* (2019) pour des verres  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  faits à 1400°C avec 8 mol% de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  entre 10 et 30 %.

Pour les séries ne contenant que du manganèse, les calculs du rédox réalisés dans la section précédente ont aussi montré que les espèces réduites sont favorisées par l'augmentation de la température. De plus, le pourcentage de  $\text{Mn}^{2+}$  est largement supérieur à celui de  $\text{Mn}^{3+}$ , pour toutes les températures de synthèse, en accord avec la littérature (Paul et Lahiri, 1966; Thiemsorn *et al.*, 2008; Möncke *et al.*, 2014; Kassa *et al.*, 2021).

En comparant les rapports rédox du fer et du manganèse, nous pouvons voir que la gamme de variation n'est pas la même pour les deux espèces : le rédox du manganèse ( $\text{Mn}^{3+}$  allant de 9 à 17%) varie sur une plage beaucoup plus restreinte que le rédox du fer ( $\text{Fe}^{3+}$  allant de 55 à 83%) sur la gamme de température étudiée. Le changement de température a plus d'effet sur le rédox du fer que sur celui du manganèse, qui se trouve majoritairement sous forme réduite, quelle que soit la température de synthèse.

La question est de savoir si la température modifie la répartition des sites du Fe(II) et du Mn(III), en plus de changer le rédox. Pour cela, la figure 5.25 présente en a. la signature spectrale du  $\text{Fe}^{2+}$  dont l'intensité maximum a été normalisée à 1 et en b. la signature spectrale du  $\text{Mn}^{3+}$  dont l'intensité maximum a été normalisée à 1, pour des verres contenant 1,5 pds% de FeO ou de MnO, réalisés aux trois températures.

Si la figure 5.25.b montre bien que les spectres des verres contenant 1,5 pds% de MnO sont superposables, indépendamment de la température de synthèse, une légère différence de forme est observée entre les spectres des verres contenant du fer. Plus la température de synthèse est élevée, plus le spectre présente un élargissement de la bande du  $\text{Fe}^{2+}$ . Lorsque l'on diminue la température de synthèse, l'environnement autour du  $\text{Mn}^{3+}$  semble donc rester le même.

Pour le fer, nous pouvons faire l'hypothèse que l'environnement ne change pas, mais qu'une augmentation du désordre structurale est observée autour du  $\text{Fe}^{2+}$  avec l'élargissement de la bande sans déplacement du maximum (Bingham, 2000), avec l'augmentation de la température de fusion. Le changement de rédox, induit par la température, n'influencerait pas l'environnement du  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces observations sont en accord avec celles de Lefrère (2002), qui n'a pas observé de changement de la forme des bandes en fonction du rédox du fer au sein d'un verre calco-sodique contenant 1 pds% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

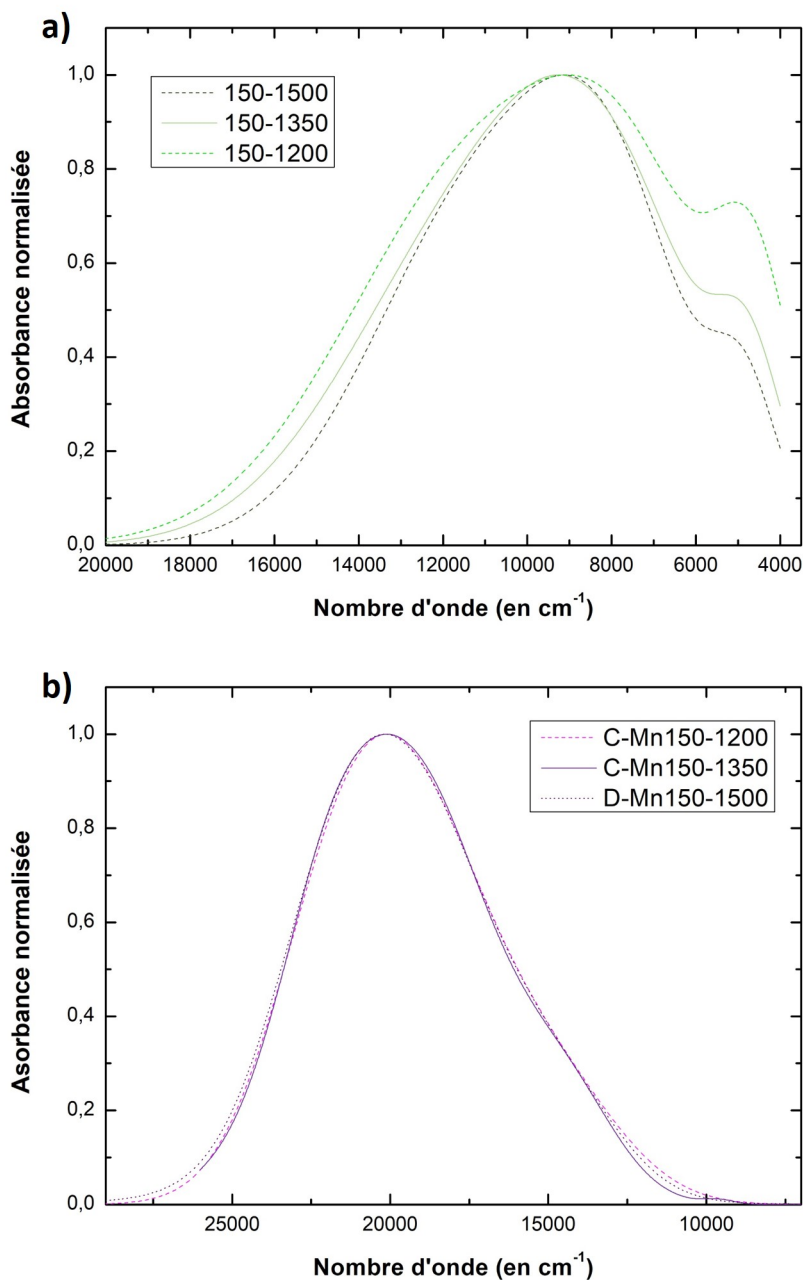


FIGURE 5.25 – a) Signature spectrale du  $\text{Fe}^{2+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) avec l'intensité maximum normalisée à 1 entre 20 000 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$  pour les verres contenant 1,5 pds% de  $\text{FeO}$ , réalisé sous air, à 1200°C (C-Fe150-1200 - -), à 1350°C (C-Fe150-1350 —) et à 1500°C (D-Fe150-1500 ..... ) et b) Signature spectrale du  $\text{Mn}^{3+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) avec l'intensité maximum normalisée à 1 entre 29 000 et 7 000  $\text{cm}^{-1}$  pour les verres contenant 1,5 pds% de  $\text{MnO}$ , réalisé sous air, à 1200°C (C-Mn150-1500-red - -), sous air (C-Mn150-1350 —) et à 1500°C (D-Mn150-1500 .....).

### 5.3.3 Effet de l'atmosphère de synthèse des verres modèles

Les spectres d'absorption optique des verres réalisés sous atmosphères spécifiques ont montré des différences en fonction de l'atmosphère utilisée.

Nous avons vu que les spectres des verres réalisés sous  $H_2/N_2$  (conditions réductrices) ont :

- pour les verres au fer, une bande d'absorption très forte du  $Fe^{2+}$ , plus forte que celle du verre fait sous air à  $1500^\circ C$  et aucune bande caractéristique de la présence du  $Fe^{3+}$
- pour les verres au manganèse, une faible absorption marqueur de la présence de  $Mn^{2+}$  et aucune bande due au  $Mn^{3+}$ .

D'après la spectroscopie Mössbauer (cf. chapitre 2), le rapport rédox  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  est de 0,94, pour C-Fe150-1500-red. Le fer se trouve très majoritairement sous la forme de  $Fe^{2+}$  à  $1500^\circ C$ . Il en est de même pour les verres au manganèse, les spectres ne présentant pas de contributions du  $Mn^{3+}$ , qui a pourtant un pouvoir colorant très fort, même en très faible quantité (Gaddam *et al.*, 2014; Möncke *et al.*, 2014). Imposer une atmosphère réductrice conduit à un verre dans lequel le fer ou le manganèse sont quasiment 100% réduit, pour une température de fusion de  $1500^\circ C$ .

Le spectre du verre au fer synthétisé à  $1350^\circ C$  présente une absorption plus forte que celui du verre fait à  $1500^\circ C$ , laissant supposer qu'il contient une plus grande proportion de  $Fe^{2+}$ . Ce résultat est contradictoire avec le fait qu'une température élevée favorise les espèces réduites. On devrait observer une bande due au  $Fe^{2+}$  plus intense, à composition égale, dans le verre réalisé à  $1500^\circ C$ . Si l'on considère que 100 % du fer est réduit par l'atmosphère, les deux verres devraient avoir des signatures du Fe(II) de même intensité. D'après les résultats obtenus par microsonde électronique, C-Fe150-1500-red contient 1,14 pds% de FeO tandis que C-Fe150-1350-ox en contient 1,39 pds%. Les spectres des ces deux verres ont été normalisés à la concentration en fer et sont présentés sur la figure 5.26. La bande liée au  $Fe^{2+}$  est de même forme pour les deux échantillons, et les spectres sont quasiment-superposables. La teneur en FeO plus élevée dans le verre réalisé à  $1350^\circ C$  implique donc une concentration absolue en  $Fe^{2+}$  plus grande que dans le cas du verre à  $1500^\circ C$ . De plus, C-Fe150-1350-red présente des infondus, qui obscurcissent le verre (cf. les photographies des échantillons dans le chapitre 2 et une luminance plus basse que pour les autres verres (figure 5.6), ce qui pourraient avoir un effet sur la transmission de la lumière au sein du verre.

L'utilisation d'une atmosphère oxydante lors de nos synthèses n'a pas permis d'obtenir un verre 100% oxydé, que ce soit pour les verres au fer ou au manganèse.

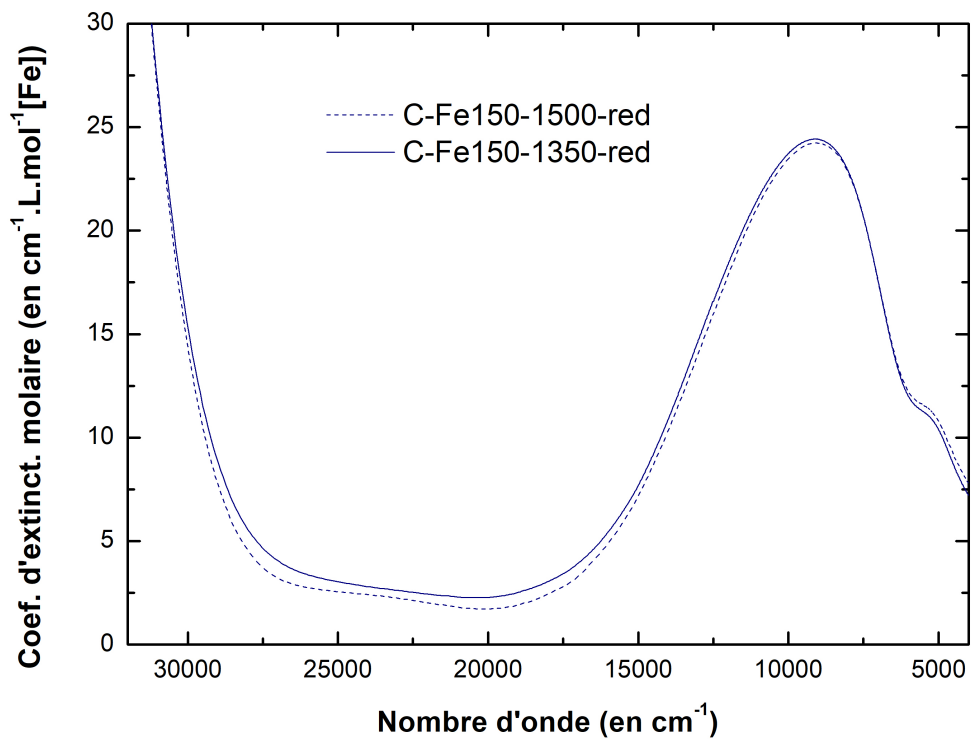


FIGURE 5.26 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur et à la concentration en fer total des deux verres au fer ayant été synthétisés sous atmosphère réductrice ( $H_2/N_2$ ), C-Fe150-1350-red (—) réalisé à 1350°C et contenant 1,39 pds% de FeO et C-Fe150-1500-red (---) réalisé à 1500°C et contenant 1,14 pds% de FeO.

Les spectres de C-Fe150-1500-ox et C-Fe150-1350-ox montrent les bandes caractéristiques du  $\text{Fe}^{2+}$  en plus de celles du  $\text{Fe}^{3+}$ . Les analyses Mössbauer confirment ces observations, puisque pour C-Fe150-1500-ox, le rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est égal à 0,2.

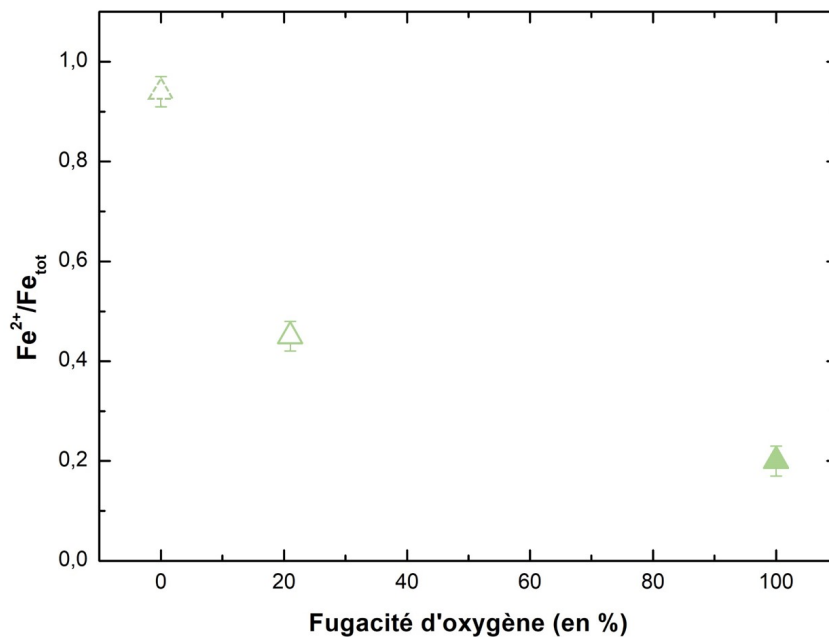


FIGURE 5.27 – Rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  en fonction de la fugacité d'oxygène pour les verres faits à 1500°C, sous atmosphère réductrice (0 %) C-Fe150-1500-red ( $\nabla$ ), sous air (21 %) C-Fe150-1500 ( $\triangle$ ) et sous atmosphère oxydante C-Fe150-1500-ox ( $\blacktriangle$ ).

Le pourcentage de  $\text{Fe}^{2+}$  en fonction de la fugacité d'oxygène est présenté sur la figure 5.27. La variation du rapport rédox n'est pas linéaire en fonction de la quantité d' $\text{O}_2$  disponible dans l'atmosphère, contrairement à ce qui a été observé pour la température de synthèse. Vercamer (2016) a synthétisé à 1200°C un verre sodique contenant 0,5 pds% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans des conditions réductrices (sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) et obtient 99 % de  $\text{Fe}^{2+}$ , mesuré par voie chimique. Le même verre a été réalisé en conditions oxydantes, et l'auteur a obtenu un verre ne comportant quasiment que du  $\text{Fe}^{3+}$  (95 %). A la différence de notre synthèse, le verre a été maintenu à la température de fusion pendant 24h au moins et jusqu'à 48h. Pigeonneau et Muller (2013) ont montré que sur des temps courts, c'est la quantité d'oxygène dissous dans le liquide fondu qui fixe l'équilibre rédox du fer. Cette quantité d'oxygène dissous dépend des oxygènes provenant de la composition du verre, que nous appellerons  $\text{O}_\Lambda$  et de la quantité d' $\text{O}_2$  de l'atmosphère qui va se dissoudre dans le mélange fondu au

moment de la fusion des matières premières, que nous appellerons  $O_{\text{gaz-dissous}}$ . Un équilibre rédox est alors fixé par cette quantité totale d'oxygène au sein du liquide vitreux à haute température. Le rapport rédox de C-Fe150-1500-ox ( $Fe^{2+}/Fe_{\text{tot}} = 0,2$ ) est plus faible que celui de C-Fe150-1500 ( $Fe^{2+}/Fe_{\text{tot}} = 0,45$ ) car la teneur en  $O_{\text{gaz-dissous}}$  est plus élevée pour C-Fe150-1500-ox (atmosphère = 100%  $O_2$ ). Pour une même composition initiale, la quantité totale d'oxygène dissoute plus élevée va former plus d'espèces oxydées, soit plus de  $Fe^{3+}$  pour C-Fe150-1500-ox.

La quantité d' $O_2$  dissoute provenant de l'atmosphère, en plus de celle apportée par la composition et les matières premières ne suffit pas à rendre le fer au sein du verre 100% oxydé. La diffusion de l' $O_2$  sous forme gazeuse provenant de l'atmosphère au sein d'un mélange fondu est très lente (Schreiber *et al.*, 1989; Wendlandt, 1991). Il faut attendre plusieurs heures pour que l' $O_{2\text{gaz}}$  diffuse à travers le mélange fondu afin que la totalité du fer soit oxydée en  $Fe^{3+}$ .

En ce qui concerne les verres au manganèse, comme pour les spectres des verres réalisés sous air, une estimation du rédox du manganèse peut être faite sur les verres réalisés sous atmosphère oxydante (les verres réduits ne présentant pas de bandes d'absorption du  $Mn^{3+}$ ). Le rapport de  $Mn^{3+}/Mn_{\text{tot}}$  serait de 17-22% et 11-14% pour C-Mn150-1350-ox et C-Mn150-1500-ox respectivement. Cela confirme que, dans ces synthèses, le rédox est peu influencé quand on impose une atmosphère oxydante, d'autant plus à haute température, où le rédox de C-Mn150-1500-ox et C-Mn150-1350 est quasiment le même ( $Mn^{3+}/Mn_{\text{tot}}$  entre 9 et 13% pour le verre réalisé sous air à 1500°C). Les mêmes hypothèses peuvent être faites que pour les verres contenant du fer, sur la diffusion lente de l' $O_2$  au sein du mélange pour obtenir un verre plus oxydé. De plus, nous savons que le manganèse est majoritairement sous sa forme réduite dans les verres, même en étant à haute température (Thiemsorn *et al.*, 2007a; Möncke *et al.*, 2014; Capobianco, 2018). Il serait alors intéressant de réaliser un verre dans les conditions les plus réductrices possible (temps de palier de fusion plus long, ajout d'agents réducteurs) pour voir jusqu'où il est possible de pousser l'équilibre vers les espèces oxydées du manganèse.

Nous pouvons aussi nous demander si une répartition différente des sites du Fe(II) et du Mn(III) est observée lorsque l'on impose une atmosphère réductrice ou oxydante. La figure 5.28 présente en a. la signature spectrale du  $Fe^{2+}$  normalisée à 1 et en b. la signature spectrale du  $Mn^{3+}$  normalisée à 1, pour des verres contenant 1,5 pds% de FeO ou de MnO, réalisés à 1500°C, sous  $O_2$ , air ou  $H_2/N_2$  (le spectre de C-Mn150-1500-red n'est bien évidemment pas représenté).

Que ce soit pour le fer (figure 5.28.a) ou pour le manganèse (figure 5.28.b), quelle que soit l'atmosphère utilisée, il semble que l'environnement du  $Fe^{2+}$  (resp.  $Mn^{3+}$ ) varie peu.

En effet, les signatures du  $\text{Mn}^{3+}$  sont superposables quand les verres sont réalisés sous condition oxydante et sous air. Dans les verres au fer, la forme de la bande du verre réduit et du verre fait sous air est similaire. Nous faisons l'hypothèse qu'il en est de même pour le verre réalisé sous atmosphère oxydante et que l'élargissement observé est due à un saut de détecteur (voir sur la figure 5.4), qui vient élargir la bande lors de la décomposition. Le spectre ayant le même maximum que les deux autres verres, nous supposons que l'environnement local du  $\text{Fe}^{2+}$  reste inchangé, quel que soit le rédox du fer, imposé par l'atmosphère de synthèse. Vercamer (2016) a observé un changement de l'environnement local du  $\text{Fe}^{2+}$ , dont la proportion des différents sites contribuant au spectre du  $\text{Fe}^{2+}$  évolue avec le rédox (allant de 5 à 99 % de  $\text{Fe(II)}$ ). Il est cependant difficile de comparer nos expériences car les méthodes de synthèse pour obtenir des verres réduits ou oxydés diffèrent entre nos travaux (verre réduit réalisé sous  $\text{N}_2$  à  $1550^\circ\text{C}$ , verre oxydé réalisé à  $1200^\circ\text{C}$  durant 72h), ce qui pourrait expliquer les différences de résultats.

En conclusion, imposer une atmosphère, quelle soit réductrice ou oxydante, semble jouer sur le rédox, sans modifier la répartition des sites du fer ou du manganèse.

### 5.3.4 Spectroscopie optique vs XAS : informations sur l'environnement du $\text{Fe}^{3+}$ ?

Jusqu'à présent, nous avons discuté du rédox et de l'environnement du fer uniquement à travers l'étude des bandes d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  et celui du manganèse, uniquement à travers l'étude des bandes d'absorption du  $\text{Mn}^{2+}$ . Si les bandes du  $\text{Mn}^{2+}$  sont à peine visibles sur nos spectres, tous les spectres au fer présentent des bandes liées à la présence de  $\text{Fe}^{3+}$ . Malgré les fortes variations de rédox entre certains échantillons, l'optique n'est pas en mesure de mettre en évidence des changements potentiels du  $\text{Fe}^{3+}$ , au niveau du rédox et de l'environnement. Par exemple, la figure 5.29 montre les signatures spectrales du  $\text{Fe}^{3+}$  à 22 300, 23 500 et 26 000  $\text{cm}^{-1}$  (Henderson, 2005; Volotinen *et al.*, 2008) obtenues à partir des gaussiennes introduites pour modéliser les bandes du fer ferrique dans le spectre expérimental, pour les trois échantillons contenant 1,5 pds% de  $\text{FeO}$ , synthétisés à 1200, 1350 et  $1500^\circ\text{C}$ . Nous rappelons que le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est égal à 0,83, 0,72 et 0,55 pour C-Fe150-1200, C-Fe150-1350 et C-Fe150-1500 respectivement. Or, les changements d'un spectre à l'autre sont de faibles intensité, malgré des variations de rédox de l'ordre de 28% entre les verres réalisés à 1200 et  $1500^\circ\text{C}$ . Une quantification de l'évolution du rédox ou de l'environnement du fer n'est pas réalisable par l'étude des bandes d'absorption du  $\text{Fe}^{3+}$  en spectroscopie optique.

Dans la section 5.3.1, nous avons vu que le pourcentage de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  reste constant avec la variation de la teneur en  $\text{FeO}$ , entre 0,3 et 3 pds% de  $\text{FeO}$ . En XAS, sur la figure 5.9, une augmentation de la position du centroïde est observée sur cette même gamme de concentration. Ce changement aurait pu être attribué à une augmentation du rapport rédox (Wilke *et al.*, 2001) si les résultats de spectroscopie optique ne contredisaient pas ces conclusions.

De plus, il faut rappeler que ces variations de centroïde se font sur une gamme très faible : pour une différence de rédox de 28 % de  $\text{Fe}^{2+}$  entre C-Fe150-1200 et D-Fe150-1500 (pourcentage de  $\text{Fe}^{2+}$  respectif de 17 et 45 %), la différence entre les deux centroïdes est de 0,12 eV. Combiné à des changements d'environnement potentiels du  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  pouvant jouer sur le centroïde, il est difficile d'extraire avec certitude des informations sur le fer sur cette gamme de rédox.

Bingham (2000) a montré que la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a un effet fort sur la coordination du  $\text{Fe}^{3+}$ , tandis qu'il est minime sur la coordination du  $\text{Fe}^{2+}$ . Le nombre de sites tétraédriques du  $\text{Fe}^{3+}$  augmente avec l'augmentation de la quantité de fer. Dans ces travaux, Vercamer (2016) a montré une variation de la distribution des sites du  $\text{Fe}^{3+}$  en fonction du rédox. Le fer ferrique présente une distribution et une distorsion de sites plus élevées dans le verre oxydé que dans le verre réduit.

Ainsi, les variations de la position du centroïde pourraient être dues à des changements de l'environnement (distribution et distorsion) du  $\text{Fe}^{3+}$  au sein de nos verres modèles. Cette hypothèse expliquerait à la fois les variations d'intensité du pré-seuil et les non-variations d'intensité des spectres optiques.



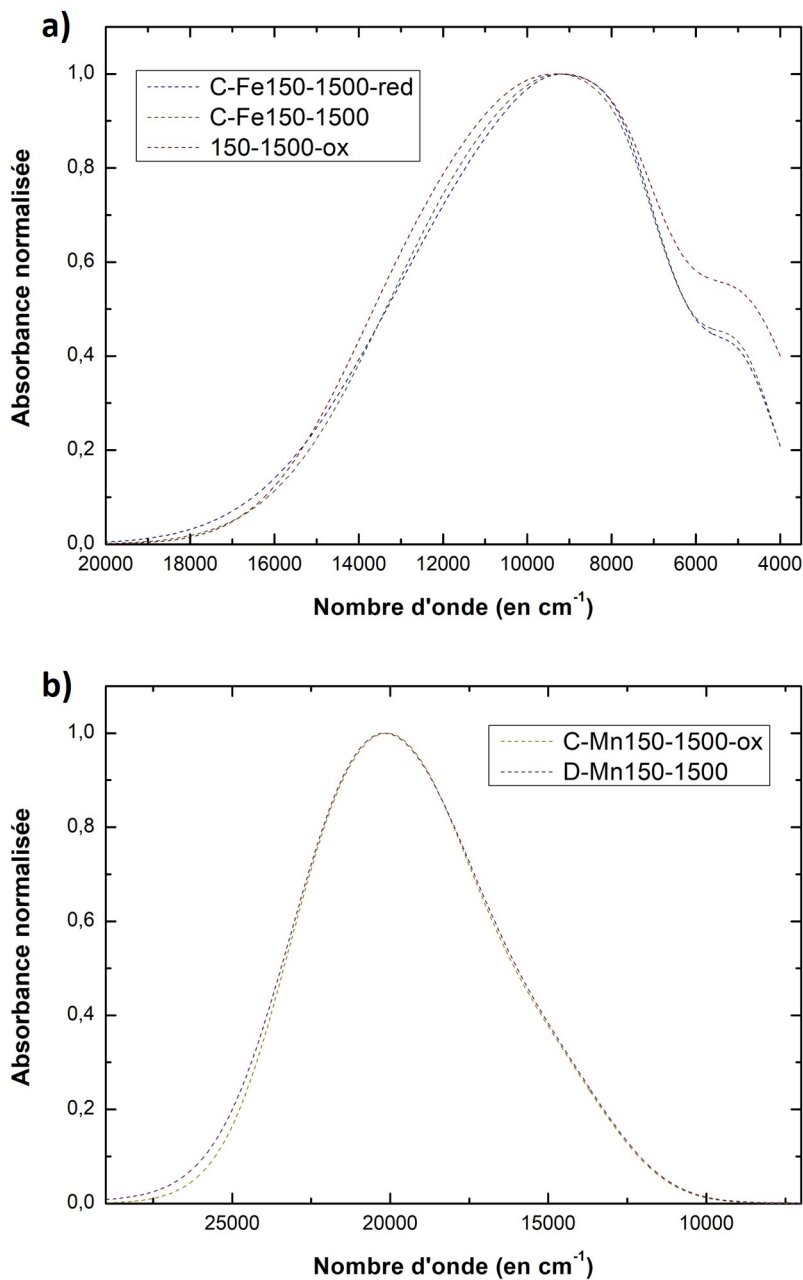


FIGURE 5.28 – a) Signature spectrale du  $\text{Fe}^{2+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) avec l'intensité maximum normalisée à 1 entre 20 000 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$  pour les verres contenant 1,5 pds% de  $\text{FeO}$ , réalisé à 1500°C, sous atmosphère oxydante (C-Fe150-1500-red - -), sous air (D-Fe150-1500 ..... ) et sous atmosphère réductrice (C-Fe150-1500-ox - . -) et b) Signature spectrale du  $\text{Mn}^{3+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) avec l'intensité maximum normalisée à 1 entre 29 000 et 7 000  $\text{cm}^{-1}$  pour les verres contenant 1,5 pds% de  $\text{MnO}$ , réalisé à 1500°C, sous atmosphère oxydante (C-Mn150-1500-ox - -), sous air (D-Mn150-1500 ..... ) et sous atmosphère réductrice (C-Mn150-1500-ox - . -).

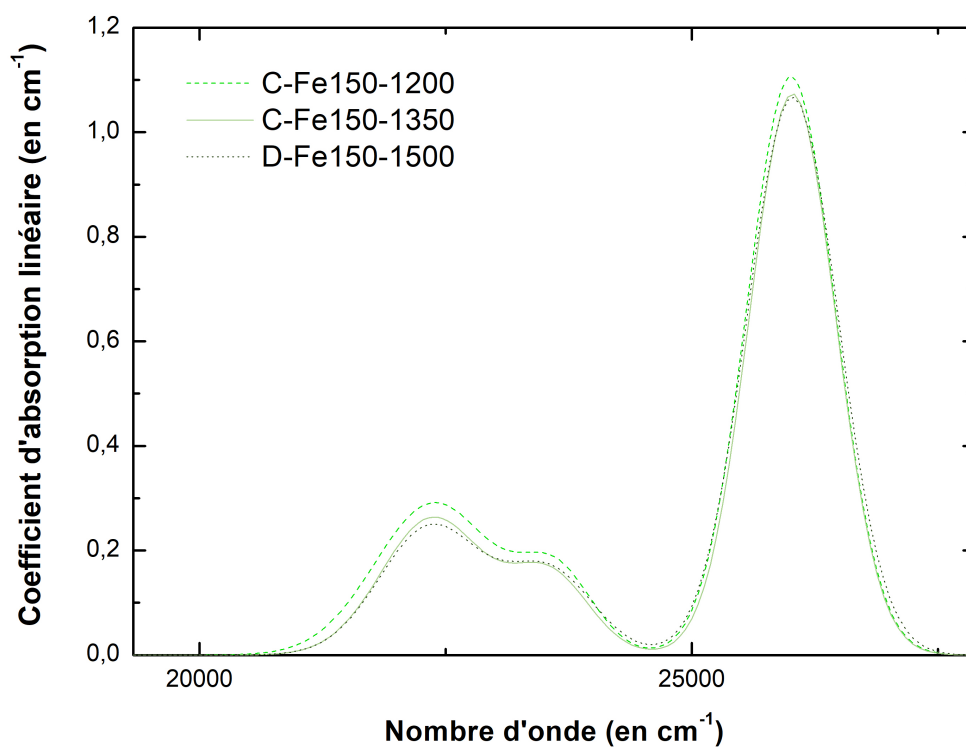


FIGURE 5.29 – Signature spectrale du Fe<sup>3+</sup> (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 28 000 et 19 000 cm<sup>-1</sup> pour les échantillons contenant 1,5 pds% de FeO, synthétisés sous air, à 1200°C, C-Fe150-1200 (tiret vert --), à 1350°C, C-Fe150-1350 (trait plein vert clair —) et à 1500°C, D-Fe150-1500 (pointillé vert foncé .....).



# Chapitre 6

## Étude des systèmes contenant simultanément du fer et du manganèse

Après avoir considéré des systèmes à un seul chromophore (fer ou manganèse), le chapitre qui va suivre présente les résultats des verres analogues aux verres médiévaux (séries *mixtes*) possédant un mélange des deux chromophores (fer et manganèse). Dans ces systèmes nécessairement plus complexes, le but est de mettre en lumière les interactions entre Fe et Mn du point de vue de l'équilibre d'oxydoréduction notamment. L'effet des conditions de synthèse (composition, température et atmosphère) sera également étudié. Dans ce chapitre, nous utiliserons le rapport  $r = \text{MnO}/(\text{MnO}+\text{FeO})$  (voir chapitre 2) pour quantifier la teneur en oxyde de manganèse (et dans le même temps celle en oxyde de fer) en fonction de la concentration totale en oxydes colorants.

### 6.1 Spectres optiques des séries *mixtes*

Les spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur sont représentés en fonction du nombre d'onde sur la figure 6.1 pour la série C-xxx-1200, synthétisée sous air à 1200°C, sur la figure 6.2 pour la série D-xxx-1350, synthétisée sous air à 1350°C et sur la figure 6.3 pour la série Sx, synthétisée sous air à 1500°C (voir chapitre 2 pour les nomenclatures des différentes séries).

Dans un premier temps, la série D-xxx-1350 servira d'exemple pour décrire le comportement type d'une série *mixte* et éviter les redondances, puis la série *mixte* synthétisée à 1350°C sera comparée aux deux autres séries, réalisées à 1200 et 1500°C.

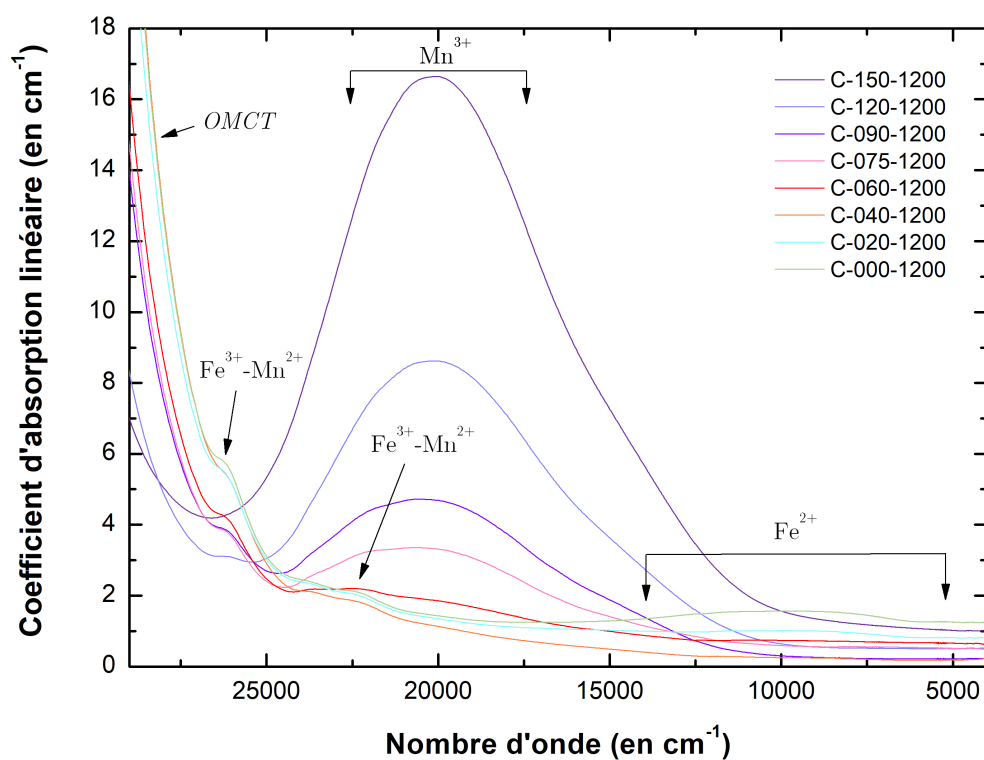


FIGURE 6.1 – Spectres d’absorption optique normalisés à l’épaisseur des échantillons de la série C-xxx-1200, synthétisée à 1200°C sous air. La quantité x de MnO varie de 0 (C-000-1200) à 1,53 pds% (C-150-1200) et celle de FeO équivaut à 1,5 - x pds%, et varie de 1,42 (C-000-1200) à 0 pds% (C-150-1200). Les flèches indiquent la position des bandes d’absorption des différents chromophores présents.

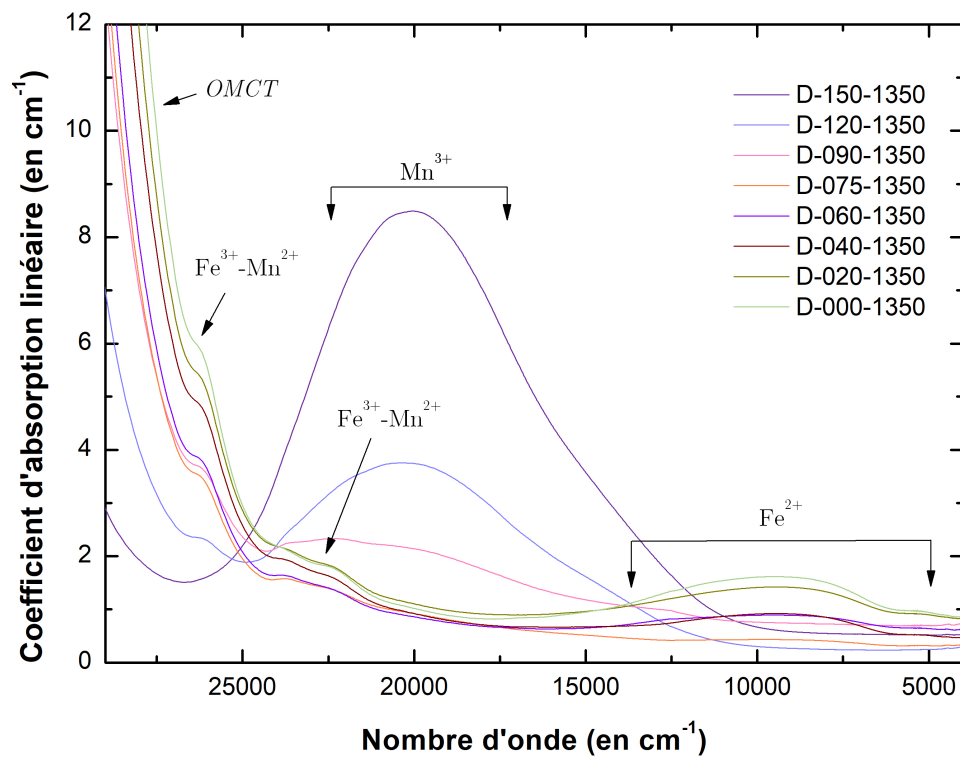


FIGURE 6.2 – Spectres d’absorption optique normalisés à l’épaisseur des échantillons de la série D-xxx-1350, synthétisée à 1350°C sous air. La quantité de MnO varie de 0 (D-000-1350) à 1,47 pds% (D-150-1350) et celle de FeO équivaut à 1,5 - x pds%, et varie de 1,65 (D-000-1350) à 0 pds% (D-150-1350). Les flèches indiquent la position des bandes d’absorption des différents chromophores présents.

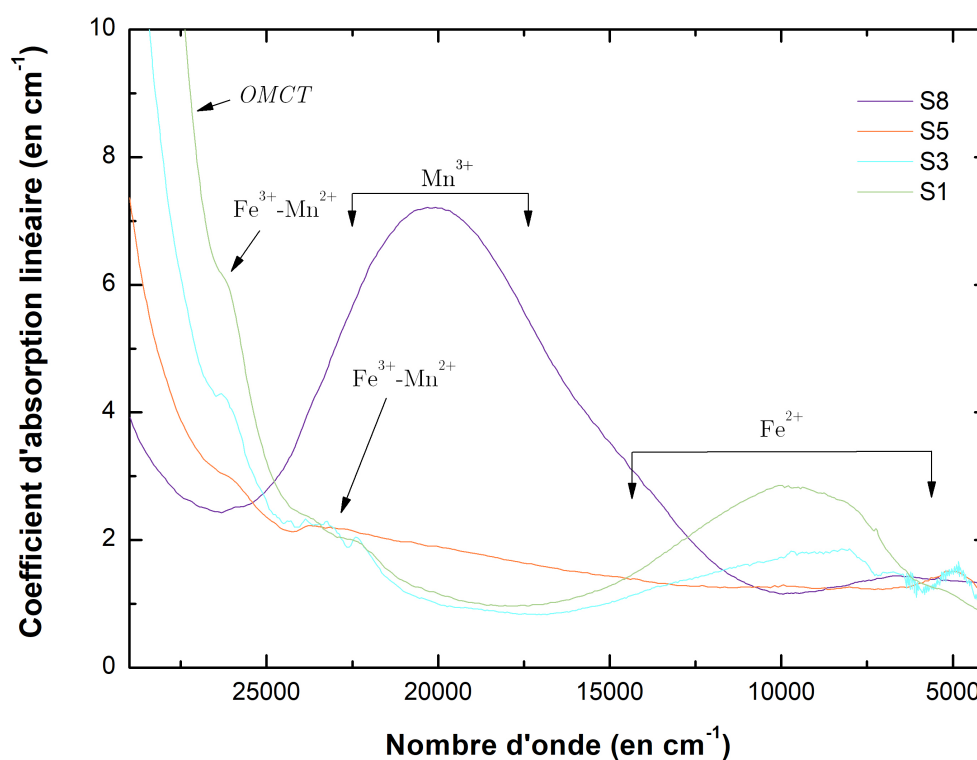


FIGURE 6.3 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série Sx, synthétisée à 1500°C sous air. La quantité de MnO varie de 0 (S1) à 1,7 pds% (S8) et celle de FeO équivaut à 1,5 - x pds%, et varie de 3,3 (S1) à 0 pds% (S8). Les flèches indiquent la position des bandes d'absorption des différents chromophores présents.

Le spectre de l'échantillon D-000-1350, verre ne contenant que du fer, présente les mêmes bandes caractéristiques que le verre de la figure 3.5 (page 84) ne contenant que du FeO et étudié dans la section 3.1.3 chapitre 3. L'échantillon D-000-1350 contient un mélange de Fe(II) et de Fe(III). Il ne présente évidemment aucune bande liée au manganèse. Quand on commence à incorporer du manganèse en substitution du fer, l'intensité de la bande d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  centrée à  $9\,500\text{ cm}^{-1}$  diminue. Cet effet est observable dès D-020-1350 et se renforce quand  $[\text{MnO}]$  augmente (D-040-1350 et D-060-1350). À une concentration en FeO et MnO donnée (ici à 0,74 pds% de FeO et 0,65 pds% de MnO, soit un  $r = 0,47$ ), aucune absorption liée au  $\text{Fe}^{2+}$  n'est détectée. Aucune absorption liée à la présence de  $\text{Mn}^{3+}$ , normalement localisée entre  $25\,000$  et  $12\,000\text{ cm}^{-1}$  n'est détectée. Les seuls ions en présence sont donc  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . Les bandes liées à l'absorption par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont toujours visibles, mais peuvent aussi être dues au  $\text{Mn}^{2+}$ , étant tous les deux dans une configuration  $d^5$ . Quand la teneur en MnO augmente encore, à partir de D-090-1350, on voit apparaître la bande du  $\text{Mn}^{3+}$ , qui ne fait que croître avec l'ajout de MnO. Enfin, pour le verre ne contenant que du manganèse (D-150-1350), on retrouve bien le profil étudié dans la section 3.1.4 du chapitre 3 (figure 3.6, page 87), présentant une forte bande d'absorption due à la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  et localisée autour de  $20\,000\text{ cm}^{-1}$ .

La substitution du FeO par le MnO a aussi un impact sur la bande due aux transferts de charge. Cette dernière subit un décalage vers de plus grands nombres d'onde à mesure que l'on augmente la quantité d'oxyde de manganèse (et inversement que l'on réduit celle d'oxyde de fer).

Ces observations sont en accord avec celles de la littérature pour des verres contenant des mélanges de fer et de manganèse, notamment avec les recherches de Thiemsorn *et al.* (2008) (verres sodo-calciques silicatés), Mirhadi et Mehdikhani (2011) (verres sodiques silicatés), Ruangtaweep et Kaewkhao (2017) (verres boratés), Capobianco (2018) (verres potassiques silicatés), Bidegaray *et al.* (2019) et Bidegaray *et al.* (2020) (verres sodiques romains).

Les deux autres séries, C-xxx-1200 et Sx, présentent la même évolution générale, mais les changements observés (disparition de la bande du  $\text{Fe}^{2+}$  et apparition de celle du  $\text{Mn}^{3+}$ ) ne se font pas pour les mêmes concentrations en FeO et MnO.

Dans le cas de la série à  $1200^\circ\text{C}$  (figure 6.1), les spectres de C-000-1200 (1,42 pds% de FeO), C-020-1200 (1,29 % FeO et 0,23 % MnO) présentent la bande d'absorption liée à l'ion ferreux entre  $16\,000$  et  $6\,000\text{ cm}^{-1}$ , qui diminue en intensité lors de l'ajout de MnO. La disparition de cette bande du  $\text{Fe}^{2+}$  se produit pour  $r = 0,29$  (C-040-1200). Sur ce même spectre, la bande du  $\text{Mn}^{3+}$  n'est pas visible. A partir de  $r$  égal à 0,35, on voit l'apparition de la bande due au  $\text{Mn}^{3+}$  qui ne fait que croître en intensité jusqu'à  $r = 1$  (C-150-1200).



A 1500°C, le spectre de l'échantillon S1 ( $r = 0$ ) montre la bande caractéristique du Fe(II) entre 16 000 et 6 000  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de cette dernière diminue en passant à S3, verre avec 0,8 pds% de MnO et de FeO, pour ne plus être visible sur le spectre de S5. Pour  $r = 0,65$ , les contributions du  $\text{Fe}^{2+}$  comme celles du  $\text{Mn}^{3+}$  ne sont pas visibles. Le spectre de S8 présente quant à lui l'absorption liée au  $\text{Mn}^{3+}$ , la large bande entre 25 000 à 12 000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.2 Colorimétrie

Pour quantifier les variations de couleur et pouvoir les comparer de façon objective, quel que soit l'œil détecteur, les coordonnées colorimétriques, déterminées à partir des spectres expérimentaux normalisés à 1 mm d'épaisseur, ont été calculées et sont présentées sur la figure 6.4. Les coordonnées de Helmholtz ont été calculées pour tous les échantillons, afin d'étudier les variations de la longueur d'onde prédominante  $\lambda_D$  (figure 6.4.a.), de la pureté d'excitation  $\text{Pe}\%$  (ou saturation) (figure 6.4.b.) et de la luminance  $\text{Y}\%$  (ou clarté) (figure 6.4.c) en fonction du rapport  $r = \text{MnO}/(\text{MnO}+\text{FeO})$ . La figure 6.4, en d., montre le diagramme chromatique, sur lequel sont représentées les coordonnées chromatiques  $xy$  pour chaque verre des trois séries *mixtes*. La figure 6.4.e représente un zoom du diagramme chromatique de la figure 6.4.d.

La longueur d'onde dominante suit la même tendance pour les trois séries avec l'augmentation de  $r$ . Dans un premier temps,  $\lambda_D$  augmente très faiblement, de 570,3 à 574,8 nm pour  $r$  allant de 0 à 0,29 à 1200°C, de 569,2 à 574,6 nm pour  $r$  allant de 0 à 0,47 à 1350°C et de 567,9 à 569,7 nm pour un  $r$  allant de 0 à 0,5 à 1500°C. Ces longueurs d'onde sont dans le domaine du vert/jaune, ce qui est cohérent avec une prédominance de l'oxyde de fer. Puis une augmentation franche de la valeur de  $\lambda_D$  est observée. Elle atteint une valeur maximum de 605,1 nm ( $r = 0,59$ ), 622,4 nm ( $r=0,79$ ) et 578,1 nm ( $r = 0,65$ ) pour les séries à 1200, à 1350 et à 1500°C respectivement. Pour ces  $\lambda_D$ , la coloration se trouve dans le domaine des longueurs d'onde du rose-rouge, ce qui est en accord avec une prédominance de l'oxyde de manganèse. Le graphique ne va pas jusqu'à 1 sur l'axe de  $r$ , car la longueur d'onde dominante des teintes pourpres n'est pas définie. À  $r$  égal (au delà de 0,4),  $\lambda_D$  est plus élevée pour les verres réalisés à 1200°C que ceux faits à 1350°C, elle-même plus élevée que pour les verres réalisés à 1500°C.

Indépendamment de la série et pour  $r < 0,8$ , la pureté d'excitation est toujours inférieure à 20%, indiquant que la couleur n'est pas saturée (figure 6.4.b.). Cette observation est aussi vraie pour la série  $S_x$ , à  $r = 1$ . Au même  $r$ , dans le cas de la série à 1350°C, la pureté d'excitation est légèrement supérieure à 20%, tandis que pour le verre fait à 1200°C,  $\text{Pe}\%$  est autour de 28%, donc plus saturée.

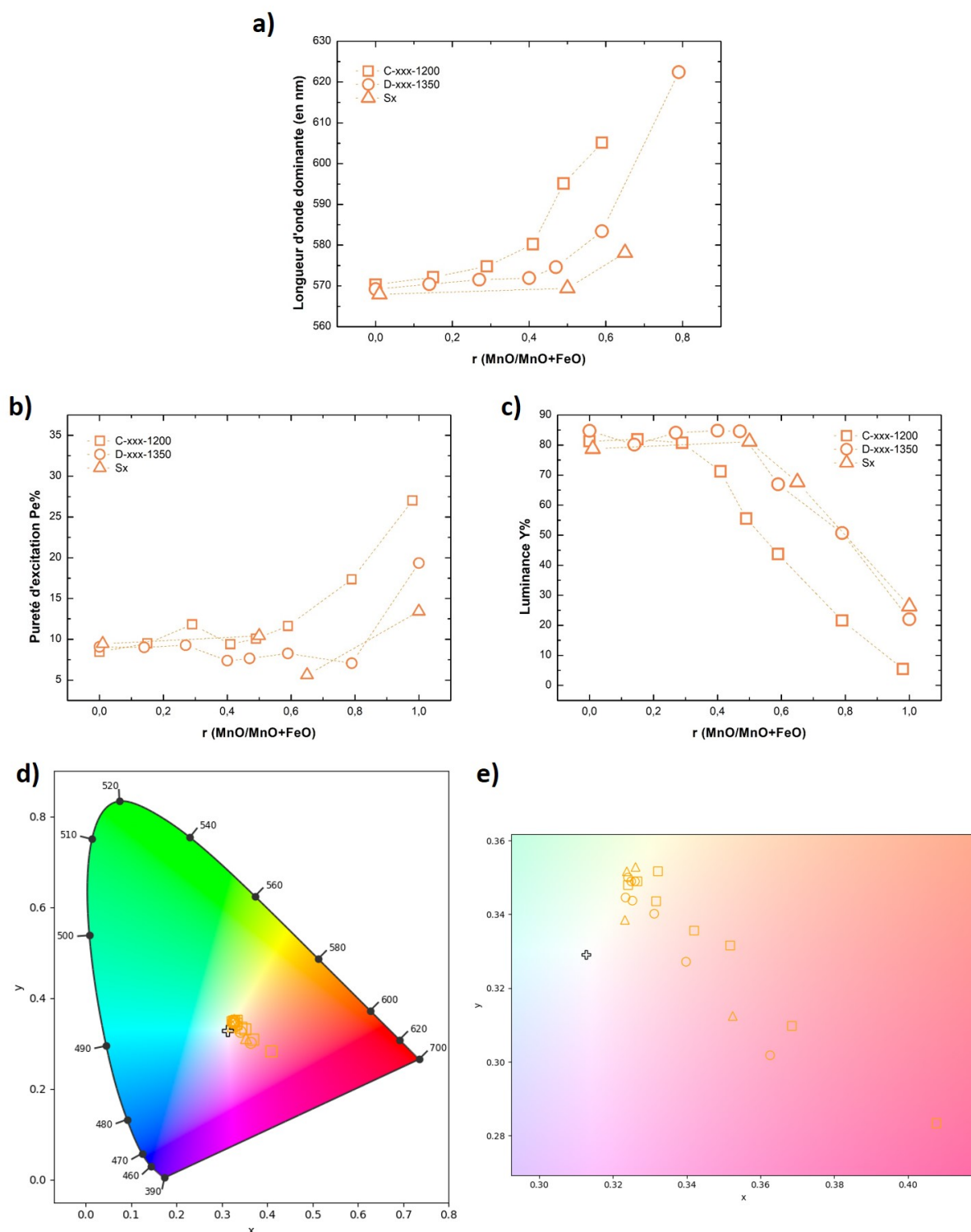


FIGURE 6.4 – Variation de a) la longueur d'onde dominante  $\lambda_D$ , b) la pureté d'excitation  $Pe\%$  et c) la luminance  $Y\%$  en fonction du rapport  $r$  pour les trois séries *mixtes*. Les coordonnées  $xy$  des échantillons des trois séries *mixtes* sont représentés en d) sur un diagramme de chromaticité, avec en e) un zoom sur la zone d'intérêt. Dans tous les graphiques, les verres de la série C-xx-1200 sont représentés par un carré vide orange ( $\square$ ), ceux de la série D-xxx-1350 par un rond vide orange ( $\circ$ ) et ceux de la série Sx par un triangle vide orange ( $\triangle$ ).

L'évolution de la luminance  $Y\%$  en fonction de  $r$  est la même aux trois températures (figure 6.4.c.).  $Y\%$  est constante puis décroît fortement à mesure que  $r$  augmente. La décroissance ne se produit pas au même  $r$  pour les trois séries. A  $1200^\circ\text{C}$ , la luminance est quasiment constante (environ  $81\%$ ) entre  $0$  et  $0,29$  puis diminue à partir de  $r = 0,41$ , passant de  $71,19$  à  $5,47\%$ . A  $1350^\circ\text{C}$ , la diminution de la luminance se produit à  $r = 0,47$ , passant d'une valeur d'environ  $84\%$  à une valeur de  $22,1\%$  quand il n'y a plus que du manganèse ( $r = 1$ ). A  $1500^\circ\text{C}$ , cette diminution de la luminance est visible à partir de  $r = 0,65$ . Plus la luminance diminue, moins le verre concerné sera considéré comme transparent. L'ajout de  $\text{MnO}$  en substitution du  $\text{FeO}$  va donc rendre les échantillons de moins en moins transparents. En comparant les données de luminance avec celles d'absorption optique, on remarque que ces chutes de luminance correspondent à l'apparition de la bande d'absorption du  $\text{Mn}^{3+}$ . Les échantillons contenant du  $\text{Mn}^{3+}$  sont donc moins transparents que ceux contenant du  $\text{Fe}^{2+}$ .

En comparant les séries entre elles, on remarque qu'à  $1200^\circ\text{C}$ , les couleurs sont plus saturées que pour les verres de la série à  $1350^\circ\text{C}$ , ayant eux-mêmes une coloration plus saturée que ceux à  $1500^\circ\text{C}$ .

### 6.3 Décomposition des spectres

De la même façon que pour les verres ne contenant qu'un seul chromophore, les spectres des séries *mixtes* ont été décomposés en bandes élémentaires. Lorsque la bande d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  centrée à  $9\,500\text{ cm}^{-1}$  est visible, elle est décomposée en 2 à 3 gaussiennes en fonction de son intensité (à faible intensité, la bande est décomposée par 2 gaussiennes). Il en est de même pour la bande d'absorption du  $\text{Mn}^{3+}$  quand elle est visible sur le spectre. La bande principale centrée à  $20\,000\text{ cm}^{-1}$  est décomposée en 3 gaussiennes, sauf quand son intensité est trop faible. Elle est alors modélisée par 2 gaussiennes.

Les paramètres de ces bandes élémentaires sont donnés en annexe, dans les tableaux L (cf. page 264), M (cf. page 265) et N (cf. page 266) pour C-xxx-1200, D-xxx-1350 et Sx respectivement .

La figure 6.5 représente la variation, sur l'axe vertical de gauche, de  $\Gamma_{Fe}$  (en vert) et sur l'axe vertical de droite, de  $\Gamma_{Mn}$  (en bleu) en fonction du rapport  $r$ , pour a. C-xxx-1200, b. D-xxx-1350 et c. Sx respectivement.  $\Gamma_{Fe}$  (respectivement  $\Gamma_{Mn}$ ) représente la somme des aires des gaussiennes élémentaires permettant de décomposer la bande d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  (respectivement du  $\text{Mn}^{3+}$ ).

Dans les trois cas, quelle que soit la température de synthèse, à mesure que l'on augmente le rapport  $r$ , on observe tout d'abord une diminution de la somme des aires des contri-

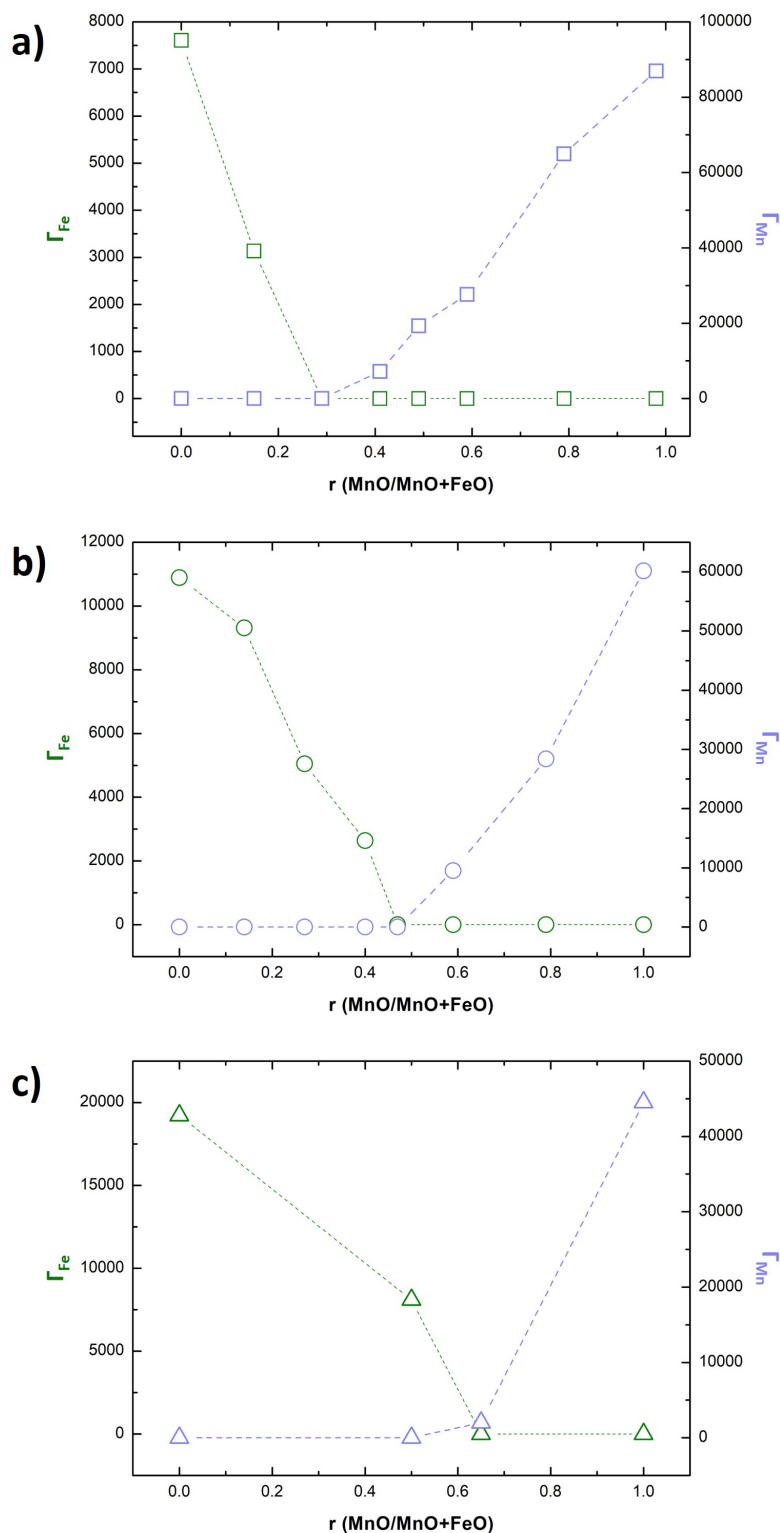


FIGURE 6.5 – Variation de  $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande d'absorption principale liée au  $Fe^{2+}$  (en vert à gauche) et de  $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande d'absorption principale liée au  $Mn^{3+}$  (en bleu à droite), en fonction du rapport  $r$ , pour les verres des séries *mixtes*, synthétisées sous air à a) 1200°C ( $\Gamma_{Fe}$  :  $\square$  et  $\Gamma_{Mn}$  :  $\square$ ), b) 1350°C ( $\Gamma_{Fe}$  :  $\circ$  et  $\Gamma_{Mn}$  :  $\circ$ ) et c) 1500°C ( $\Gamma_{Fe}$  :  $\triangle$  et  $\Gamma_{Mn}$  :  $\triangle$ ).

butions liées au  $\text{Fe}^{2+}$ . A partir d'un certain  $r$  (0,29 pour la série C-xxx-1200, 0,47 pour D-xxx-1350 et 0,65 pour Sx), la bande du fer ferreux n'est plus visible et  $\Gamma_{Fe} = 0$ . A partir de ces valeurs de  $r$ ,  $\Gamma_{Fe}$  reste nulle, et  $\Gamma_{Mn}$ , liée à l'apparition des contributions de la bande du  $\text{Mn}^{3+}$  (centrée à  $20\,000\text{ cm}^{-1}$ ), augmente avec l'augmentation de  $r$ . Les trois figures illustrent également que les bandes caractéristiques du  $\text{Mn}^{3+}$  et celles du  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont jamais observées en même temps.  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  ne coexistent pas dans nos verres. Les changements de coloration dans la gamme de variation en FeO/MnO étudiée serait donc dus à la quantité variable des ions en présence.

## 6.4 Comparaison aux verres contenant un seul élément colorant

La concentration en FeO et/ou en MnO n'étant pas constante au sein de chaque série, la diminution de l'intensité de la bande centrée à  $9500\text{ cm}^{-1}$  pourrait être liée à un effet de la diminution de la teneur en FeO, donc de la concentration en ion  $\text{Fe}^{2+}$ . De même pour le manganèse, l'augmentation de l'intensité de la bande du  $\text{Mn}^{3+}$  pourrait être associée à l'ajout progressif de MnO. La figure 6.6 présente la somme des aires des bandes élémentaires, notée  $\Gamma$ , décomposant le pic principal de l'ion colorant en fonction de la teneur de cet oxyde colorant. Chaque série est comparée à la série contenant un seul chromophore et synthétisée à la même température.

La figure 6.6.a présente les séries réalisées à  $1200^\circ\text{C}$  et contenant du fer : C-Fex-1200 ( $\square$ ) et C-xxx-1200 ( $\square$ ), soit la variation de  $\Gamma_{Fe}$  en fonction de la teneur en fer.

La figure 6.6.b présente les séries réalisées à  $1350^\circ\text{C}$  et contenant du fer : C-Fex-1350 ( $\circ$ ) et D-xxx-1350 ( $\circ$ ), soit la variation de  $\Gamma_{Fe}$  en fonction de la teneur en fer.

La figure 6.6.c présente les séries réalisées à  $1500^\circ\text{C}$  et contenant du fer : D-Fex-1500 ( $\Delta$ ) et Sx ( $\Delta$ ), soit la variation de  $\Gamma_{Fe}$  en fonction de la teneur en fer.

La figure 6.6.d présente les séries réalisées à  $1200^\circ\text{C}$  et contenant du manganèse : C-Mnx-1200 ( $\square$ ) et C-xxx-1200 ( $\square$ ), soit la variation de  $\Gamma_{Mn}$  en fonction de la teneur en manganèse.

La figure 6.6.e présente les séries réalisées à  $1350^\circ\text{C}$  et contenant du manganèse : C-Mnx-1350 ( $\circ$ ) et D-xxx-1350 ( $\circ$ ), soit la variation de  $\Gamma_{Mn}$  en fonction de la teneur en manganèse.

La figure 6.6.f présente les séries réalisées à  $1500^\circ\text{C}$  et contenant du manganèse : D-Mnx-1500 ( $\Delta$ ) et Sx ( $\Delta$ ), soit la variation de  $\Gamma_{Mn}$  en fonction de la teneur en manganèse.

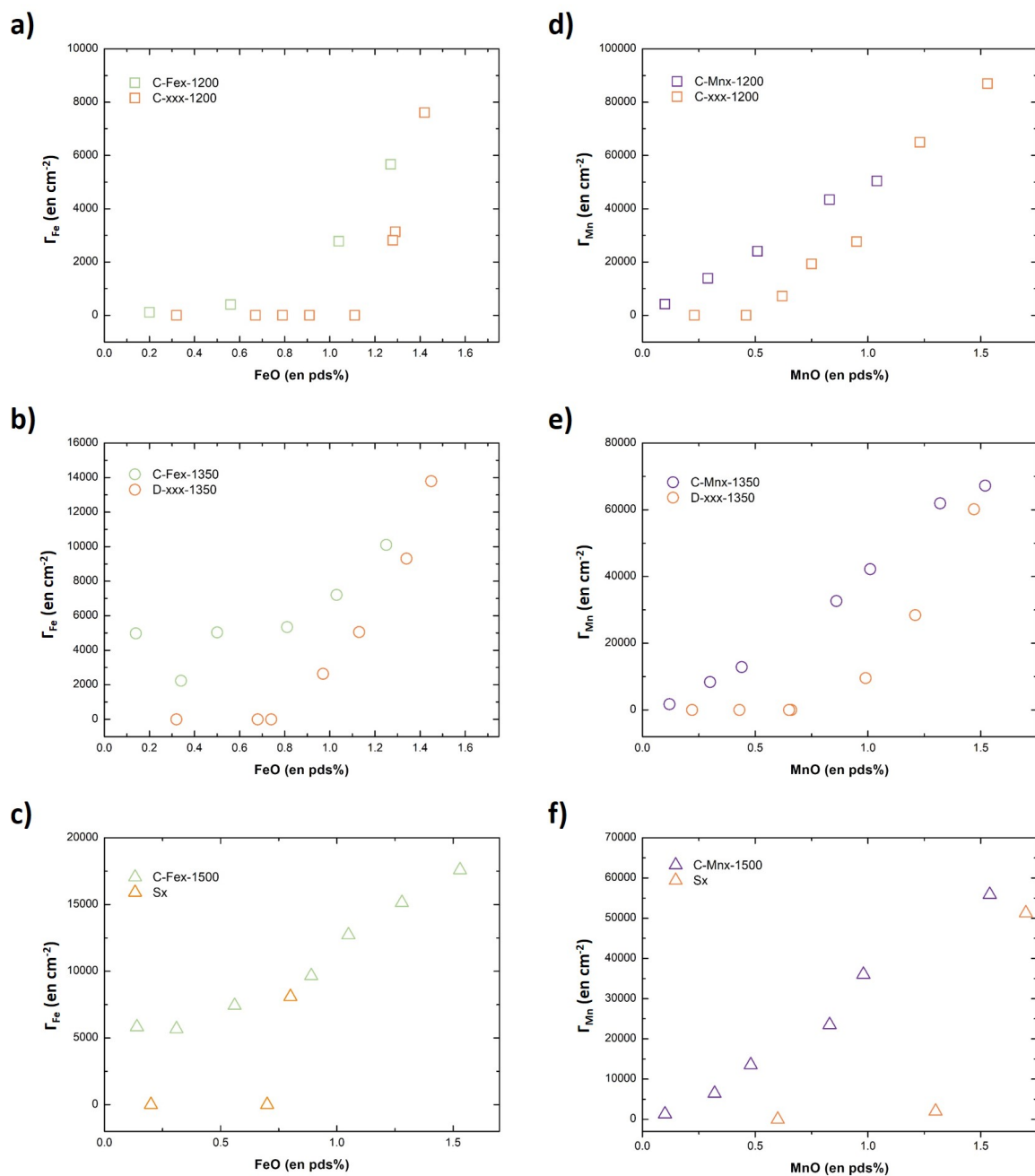


FIGURE 6.6 – Variation de l’aire des bandes liées au Fe<sup>2+</sup> en fonction de la teneur en FeO pour a) les séries C-Fex-1200 (□) et C-xxx-1200 (□), b) les séries C-Fex-1350 (○) et D-xxx-1350 (○) et c) D-Fex-1500 (△) et Sx (△) ainsi que l’aire des bandes liées au Mn<sup>3+</sup> en fonction de la teneur en MnO pour d) les séries C-Mnx-1200 (□) et C-xxx-1200 (□), e) les séries C-Mnx-1350 (○) et D-xxx-1350 (○) et f) D-Mnx-1500 (△) et Sx (△). La valeur de l’aire retranscrite correspond dans le cas du fer à la somme des aires des bandes du Fe<sup>2+</sup> centrées à 9 500 cm<sup>-1</sup> et dans le cas du MnO, à la somme des aires des bandes du Mn<sup>3+</sup> centrées à 20 000 cm<sup>-1</sup>, extraits des spectres optiques lors de leur décomposition en gaussiennes élémentaires.

Dans le cas des verres contenant du fer (figures 6.6.a., b. et c.), quelle que soit la température de synthèse, à teneur en FeO égale, on a une différence de  $\Gamma_{Fe}$  entre les verres de la série Fex et de la série *mixte*. La bande du  $Fe^{2+}$  a systématiquement une aire plus faible pour les verres de la série *mixte*, par rapport à celle de la série Fex, contenant uniquement du FeO. Le même constat est fait pour les séries contenant du manganèse (figures 6.6.d., e. et f.). Pour une même teneur en MnO, l'aire sous la courbe de la bande du  $Mn^{3+}$  est plus grande dans les cas des séries Mnx que dans le cas des séries *mixtes*.

D'après les résultats du chapitre 3, nous avons vu que la forme et les positions des bandes d'absorption principales du  $Fe^{2+}$  et du  $Mn^{3+}$  sont similaires quelle que soit la composition du verre dans les séries ne contenant qu'un seul chromophore (pour des teneurs supérieures à 0,3 pds% de FeO à 1500°C et 0,1 pds% de MnO). Cela suggère qu'il n'y a pas de changement de la sphère de coordination de ces ions (géométrie, nombre ou type de voisins). Il faut aussi vérifier si c'est le cas dans les séries *mixtes* pour s'assurer que les variations observées ne sont pas dues à des changements de  $\epsilon$ . Pour comparer la forme des bandes d'absorption des séries *mixtes* avec celles des autres séries, la figure 6.7 présente en a. la signature spectrale du  $Fe^{2+}$  normalisée à 1 pour les verres présentant la bande caractéristique du fer ferreux, et contenant 1,2-1,3 pds% de FeO des séries à un seul chromophore et des séries *mixtes*, pour les températures de 1200 et 1350°C. La figure 6.7 présente également, en b., la signature spectrale du  $Mn^{3+}$  normalisée à 1, pour des verres contenant 1-1,2 pds% de MnO des séries à un seul chromophore et des séries *mixtes*, qui présentent la bande d'absorption du  $Mn^{3+}$  sur leur spectre optique, pour les températures de 1200 et 1350°C. La forme des bandes des échantillons de la série Sx n'a pas été comparée aux autres verres car aucun des échantillons de cette série ne contient des pourcentages de FeO ou MnO équivalents à ceux des échantillons des séries ne contenant qu'un seul chromophore.

La figure montre, pour des échantillons contenant 1,2-1,3 pds% de FeO (figure 6.7.a) que la forme de la bande du  $Fe^{2+}$  ne semble pas changer, quel que soit l'échantillon considéré, qu'il contienne uniquement du fer ou un mélange des deux chromophores. Les mêmes observations peuvent être faites pour des verres contenant du manganèse d'après la figure 6.7.b, sur laquelle on observe des formes de la bande du  $Mn^{3+}$  similaires pour les différents échantillons (D-120-1350, D-120-1200, C-Mn120-1350 et C-Mn100-1200). On peut donc conclure que les variations de coloration observées dans la gamme de concentration FeO/MnO des séries *mixtes* sont bien uniquement dues aux proportions variables des ions en présence, et non à la teneur en FeO ou MnO ou à un effet de changement d'environnement.

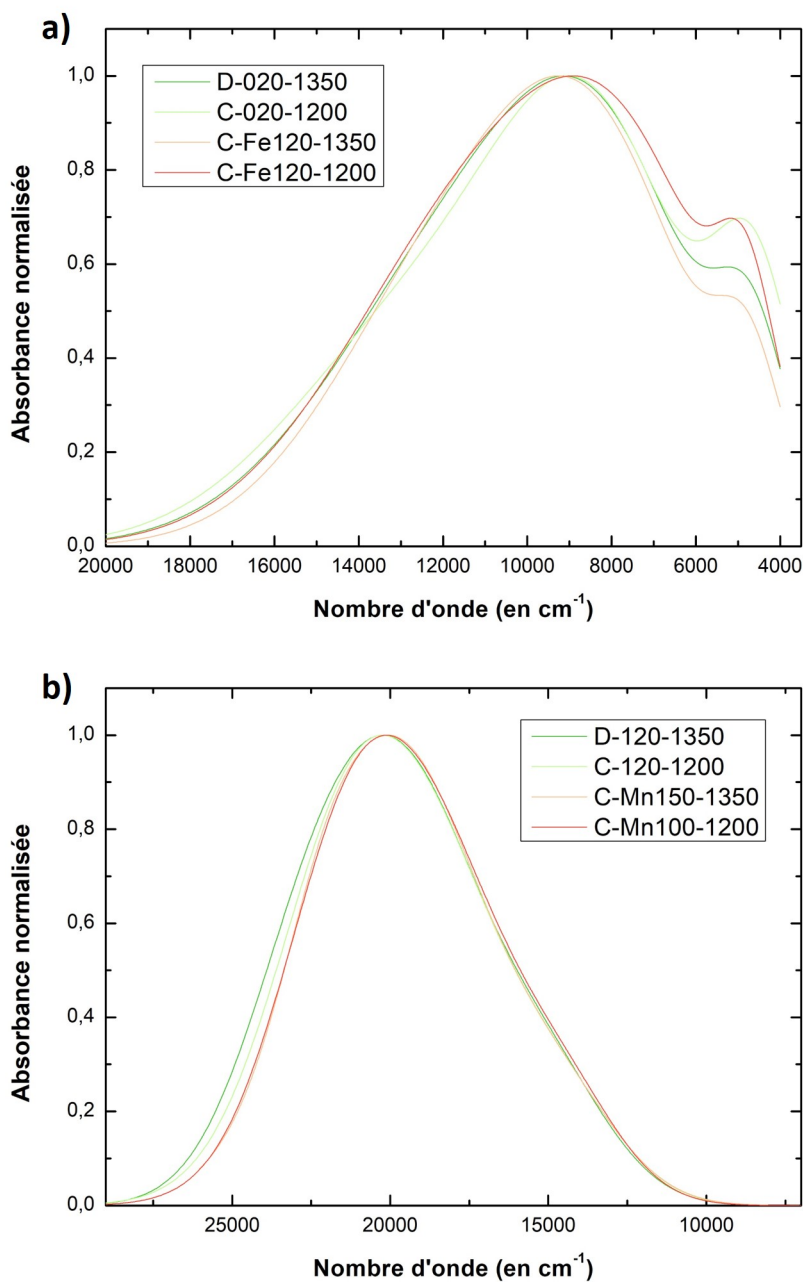


FIGURE 6.7 – a) Signature spectrale du  $\text{Fe}^{2+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 20 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  normalisée à 1 pour les échantillons contenant entre 1,2 et 1,3 pds% de  $\text{FeO}$ , réalisés à 1200 ou 1350°C, dans les séries  $\text{Fex}$  ou les séries *mixtes* et b) Signature spectrale du  $\text{Mn}^{3+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 26 000 et 10 000  $\text{cm}^{-1}$  normalisée à 1 pour les échantillons contenant entre 1 et 1,2 pds% de  $\text{MnO}$ , réalisés à 1200 ou 1350°C, dans les séries  $\text{Mnx}$  ou les séries *mixtes*.



Les coordonnées colorimétriques des verres des séries *mixtes* peuvent également être comparées à celles des échantillons des séries ne contenant qu'un seul chromophore. Nous prendrons ici l'exemple des coordonnées des verres contenant du fer, puisque, contrairement aux verres au manganèse, il est possible d'obtenir une valeur de longueur d'onde dominante.

La figure 6.8 présente les coordonnées de Helmholtz (a. la longueur d'onde  $\lambda_D$ , b. la pureté d'excitation  $Pe\%$  et c. la luminance  $Y\%$ ) en fonction de la quantité de FeO, pour comparer les valeurs des trois séries Fex, réalisées à 1200°C ( $\square$ ), à 1350°C ( $\circ$ ) et à 1500°C ( $\triangle$ ), et les trois séries *mixtes*, réalisées à 1200°C ( $\square$ ), à 1350°C ( $\circ$ ) et à 1500°C ( $\triangle$ ).

Sur la graphique a. de la figure 6.8, la valeur de  $\lambda_D$  est similaire, ou peu différente entre 1,5 et 1,2 pds% pour toutes les séries. Une légère augmentation de la valeur de  $\lambda_D$  est ensuite observée, quand FeO diminue pour les séries *mixtes*, en comparaison aux séries ne contenant que du fer. En dessous de 1 pds% de FeO, la valeur de  $\lambda_D$  augmente fortement pour les séries *mixtes* tandis que la longueur d'onde dominante des verres des séries Fex reste constante ou diminue légèrement. Les verres des séries *mixtes* ont donc une coloration qui tire vers le rose-rouge, très différente de celle des verres ne contenant que du fer, à mesure que l'on diminue la quantité de FeO (et donc qu'on augmente la quantité de MnO).

En ce qui concerne la pureté d'excitation (figure 6.8.b.), tous les verres des séries *mixtes* présentent une valeur de  $Pe\%$  systématiquement plus élevée que leur équivalent ne contenant que du fer.

La luminance des séries (figure 6.8.c.) est très proche entre 1,5 et 1 pds% de FeO pour les séries réalisées à 1200°C, et entre 1,5 et 0,8 pds% de FeO pour les séries réalisées à 1350°C et 1500°C. Puis une chute de la luminance est observée en dessous de ces concentrations en fer pour les séries *mixtes*. Ajouter du manganèse à des verres contenant du fer rend donc la coloration du verre plus saturée et le verre moins transparent, en comparaison aux verres ne contenant que du fer.

Les éléments présentés ci-dessus montrent, qu'à teneur égale en oxyde de fer ou de manganèse, les concentrations de  $Fe^{2+}$  et de  $Mn^{3+}$  absolues sont plus basses pour les séries *mixtes* que pour les séries ne contenant qu'un seul chromophore, mettant en évidence l'existence d'une interaction entre le fer et le manganèse.

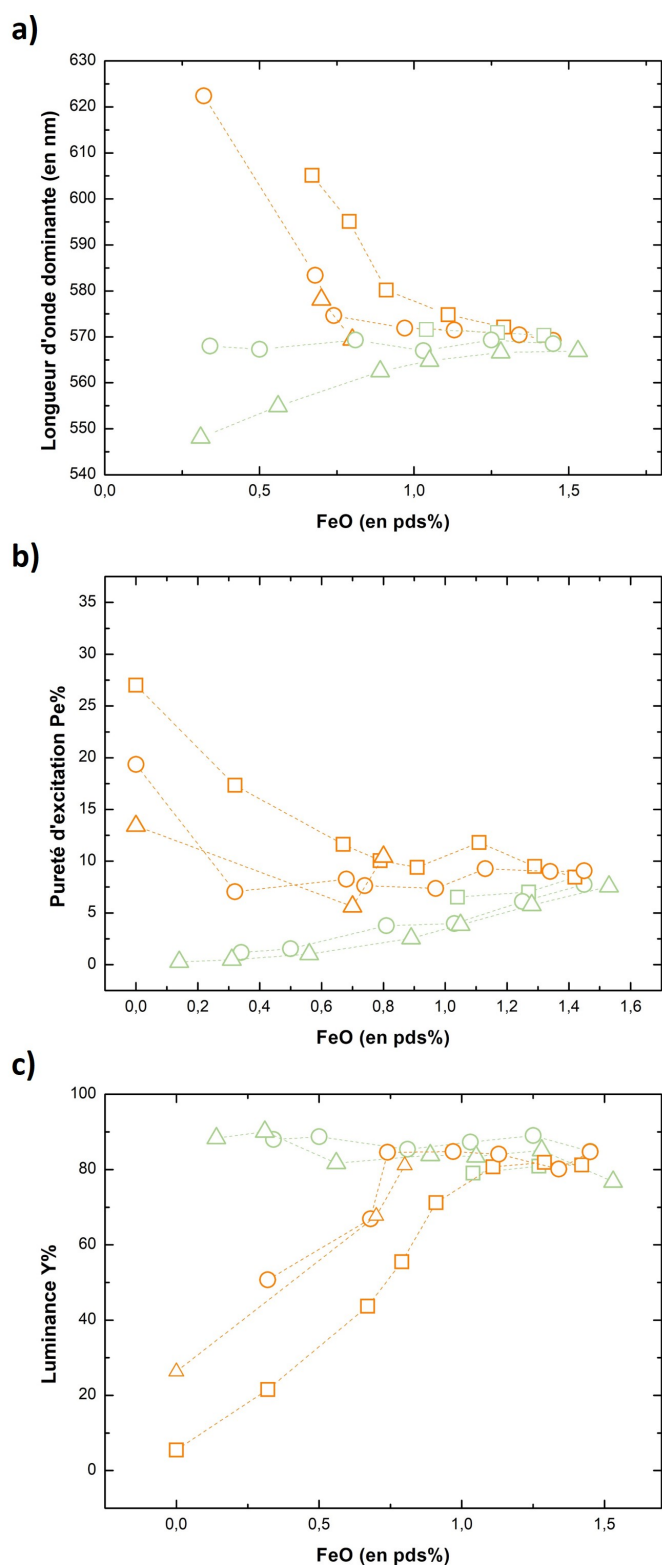


FIGURE 6.8 – Variation de a) la longueur d'onde dominante  $\lambda_D$ , b) la pureté d'excitation  $Pe\%$  et c) la luminance  $Y\%$  en fonction de la teneur en FeO en pds%, pour les trois séries Fex, C-Fex-1200 (□), C-Fex-1350 (○) et D-Fex-1500 (△), ainsi que pour les trois séries *mixtes*, C-xxx-1200 (□), D-xxx-1350 (○) et Sx (△).

## 6.5 Discussion

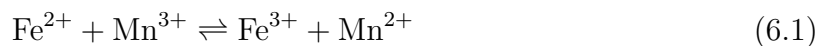
Que ce soit pour la série réalisée à 1200°C, à 1350°C ou à 1500°C, le verre ne contenant que du manganèse est pourpre, marqueur de la présence du  $\text{Mn}^{3+}$  et le verre ne contenant que du fer est vert, marqueur de la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  (coloration bleue) et  $\text{Fe}^{3+}$  (coloration jaune). Les principaux agents colorants de nos systèmes sont le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Mn}^{3+}$  car ils ont des transitions permises de spin, résultant en des bandes d'absorption de fortes intensités sur les spectres. La présence du  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Mn}^{2+}$  se traduit sur les spectres par des bandes de faibles intensités ayant peu d'influence sur la couleur finale du verre. La présence de  $\text{Mn(II)}$  ne conduit à aucune coloration du verre. Le  $\text{Fe}^{3+}$  engendre une coloration jaune résiduelle. Le pied de la bande de l'*OMCT* de ce dernier absorbe en effet dans le visible, proche de l'UV (sur une gamme de 25 000 à 22 500  $\text{cm}^{-1}$ , soit 400 à 450 nm environ). La couleur résultante est donc jaune.

Pour tous les autres échantillons des séries *mixtes*, on peut voir des bandes caractéristiques du  $\text{Fe}^{2+}$ , du  $\text{Fe}^{3+}$ , du  $\text{Mn}^{2+}$  ou du  $\text{Mn}^{3+}$ , mais pas toutes simultanément.

L'étude de la variation des caractéristiques des bandes élémentaires du  $\text{Fe}^{2+}$  d'un côté et du  $\text{Mn}^{3+}$  de l'autre permet d'observer l'évolution des bandes d'absorption en fonction du rapport  $r$ . La variation des aires des bandes du fer et du manganèse (figure 6.5) montre qu'aucun spectre ne présente à la fois les bandes du  $\text{Mn}^{3+}$  et du  $\text{Fe}^{2+}$ .

Dans les séries *mixtes*, les verres peuvent contenir une combinaison de trois ions colorants soit 1/  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , résultant en une coloration verte du verre, ou 2/  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , résultant en une coloration pourpre. Si l'équilibre du système est atteint pendant la synthèse, cela signifie que  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  ne peuvent pas exister en même temps dans le verre. Pourtant, leur présence respective a bien été confirmée dans les verres ne contenant qu'un seul agent colorant (chapitre 5, section 5.1 et section 5.2). On peut donc en déduire que les ions du fer et du manganèse interagissent.

C'est donc l'interaction entre ces deux ions qui empêche leur coexistence, selon l'équation :



Nos résultats sont en accord avec ce qui est observé dans la littérature. En effet, différents travaux ont étudié des systèmes contenant du fer et du manganèse (Schofield et Cressey, 1995; Thiemsorn *et al.*, 2008; Mirhadi et Mehdikhani, 2011; Ruangtaweeep et Kaewkhao, 2017; Capobianco, 2018; Bidegaray *et al.*, 2019, 2020).

D'après l'étude des potentiels standards (Schreiber, 1987; Schreiber *et al.*, 1989) des couples  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  (1,542 V) et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (-0,037 V) calculés à 25°C, la réaction d'oxydo-réduction est favorisée dans le sens de l'oxydation du fer et de la réduction du

manganèse.

Di Nardo (2002) définit une grandeur appelée  $p(\text{O}_2)_{\text{caractéristique}}$ , qui indique à partir de quelle valeur de pression en oxygène la forme oxydée prédomine pour des couples rédox de métaux au sein des verres fondus. Cette grandeur est définie en fonction du couple rédox, de la température et de la composition du verre, autrement dit sa basicité. Si  $\log p(\text{O}_2)$  de l'atmosphère est plus grande que  $\log p(\text{O}_2)_{\text{caractéristique}}$ , on aura une prédominance des espèces oxydées. Si  $\log p(\text{O}_2)$  de l'atmosphère est plus faible que  $\log p(\text{O}_2)_{\text{caractéristique}}$ , on aura une prédominance des espèces réduites. Une classification des couples rédox en fonction de  $\log p(\text{O}_2)_{\text{caractéristique}}$ , en fonction de la température (1085 à 1500°C) et de la basicité des verres (0,57 à 0,65), a été réalisée dans les travaux de Di Nardo (2002). Dans le cas de systèmes proches des nôtres, à la pression partielle en oxygène de l'air, le  $\log p(\text{O}_2)_{\text{caractéristique}}$  du couple Mn(II)/Mn(III) est toujours supérieur à  $\log p(\text{O}_2)$  tandis que dans le cas du couple Fe(II)/Fe(III)  $p(\text{O}_2)_{\text{caractéristique}} < p(\text{O}_2)$ . On a donc une prédominance de la forme réduite du manganèse et de la forme oxydée du fer quand les verres sont réalisés sous air pour des températures allant de 1085 à 1500°C, ce qui est en accord avec ce qui est observé dans les sections 5.1 et 5.2.

Dans nos systèmes, la variation des bandes d'absorption peut donc être expliquée selon l'équation 6.1. Le  $\text{Fe}^{2+}$  va réagir avec le  $\text{Mn}^{3+}$  pour donner du  $\text{Mn}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$ . L'intensité des bandes du  $\text{Fe}^{2+}$  va donc diminuer à mesure que l'on ajoute du manganèse. La réaction a lieu jusqu'à ce que un des réactifs,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$  soit entièrement consommé, ce qui explique pourquoi on ne voit pas de bandes de ces deux ions en même temps. Dans une approche patrimoniale, cette réaction permet d'expliquer la notion de *savon du verrier* : en maîtrisant les proportions de chaque ion en présence, le verrier pouvait obtenir la couleur souhaitée. Il est donc crucial de comprendre les mécanismes de coloration liée à cette réaction rédox, en fonction des différents paramètres de synthèse notamment, pour comprendre les processus de fabrication historique ou espérer déduire les paramètres de synthèse de l'étude des verres.

A 1350°C, le verre a une coloration jaune, marqueur de la présence de  $\text{Fe}^{3+}$ , pour un  $r$  égal à 0,47 (D-075-1350).

Cependant, pour les mêmes conditions atmosphériques (sous air), à composition égale ( $r$  proche de 0,47), le verre réalisé à 1200°C est pourpre, tandis que celui réalisé à 1500°C est vert (figure 6.9). Les spectres respectifs (figure 6.9) de ces verres présentent la bande caractéristique du  $\text{Mn}^{3+}$  centrée à 20 000  $\text{cm}^{-1}$  pour C-075-1200, aucune absorption entre 25 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  (hormis le pied de la bande de l'OMCT) pour D-075-1350 et la bande caractéristique du  $\text{Fe}^{2+}$  centrée à 9 500  $\text{cm}^{-1}$  pour S3.

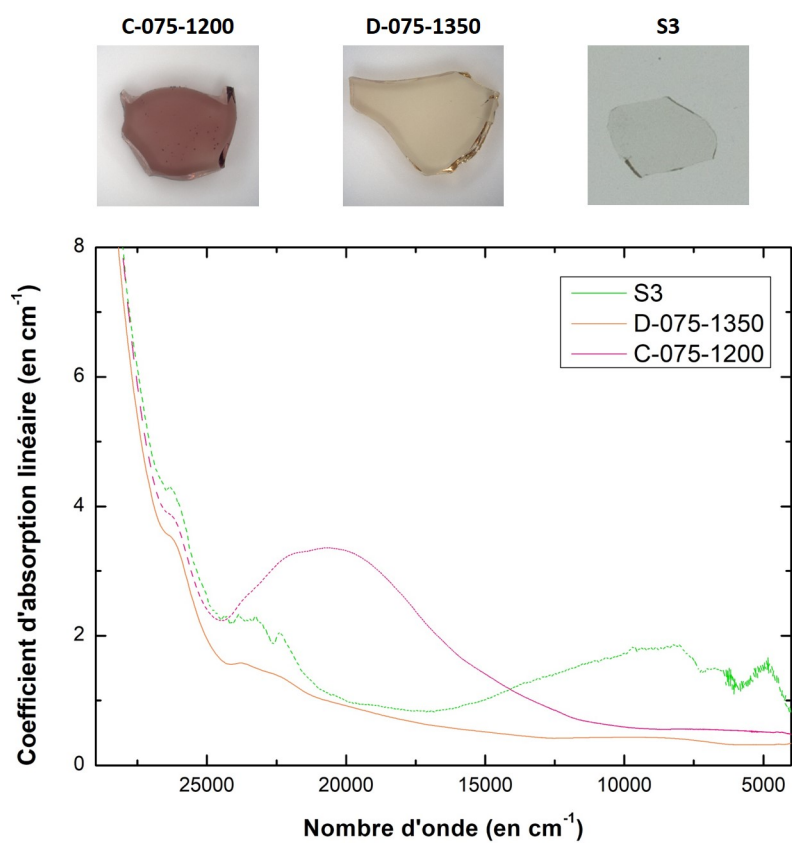


FIGURE 6.9 – Spectres normalisés à l'épaisseur des verres ayant un  $r$  proche de 0,5, synthétisés à 1200°C (C-075-1200), à 1350°C (D-075-1350) et 1500°C (S3).

D'après la réaction 6.1 et ce qui a été dit précédemment, quand aucune bande n'est visible, comme c'est le cas de D-075-1350, il n'y a plus aucune contribution ni du Fe(II), ni du Mn(III), les deux ions étant présents initialement en proportions stœchiométriques. Quand on augmente la température à 1500°C, la présence de la bande du Fe<sup>2+</sup> sur le spectre de S3 indique que la réaction n'est pas totale, c'est à dire que la quantité de Mn<sup>3+</sup> ajoutée n'est pas suffisante pour oxyder tout le fer. A l'inverse, en passant de 1350°C à 1200°C, la présence de la bande du Mn<sup>3+</sup> sur le spectre de C-075-1200 suggère que le manganèse est en excès et que tout le Fe(II) a réagi pour former du Fe(III). Les compositions des trois verres étant identiques, les différences observées indiquent que plus la température de synthèse est élevée, plus la quantité de MnO ajoutée doit être grande, pour avoir au sein du mélange, une concentration en Mn<sup>3+</sup> suffisante pour oxyder tout le Fe<sup>2+</sup>. On sait, de plus, d'après les sections 5.1 et 5.2, qu'une diminution de la température de fusion entraîne une diminution des ratios Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> et que ces ratios ne varient pas de manière similaire.

Ces résultats impliquent que ce n'est donc pas la quantité de FeO et de MnO introduite initialement qui va déterminer la coloration du verre, mais la teneur en Fe<sup>2+</sup> et la teneur en Mn<sup>3+</sup>, fixées par les conditions de synthèse, avant qu'ils ne réagissent ensemble. A une température de fusion et pression partielle en oxygène données, les rédox des couples Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> et Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> du système s'équilibrent indépendamment l'un de l'autre, pour, dans un deuxième temps, réagir selon la réaction 6.1. Si l'un des réactifs de l'équation 6.1 considérée est en excès, on aura la persistance d'une coloration au sein du verre : soit d'une coloration pourpre pour l'excès de Mn<sup>3+</sup> combinée à la coloration par les ions Fe<sup>3+</sup>, soit d'une coloration verte par effet conjoint du Fe<sup>2+</sup> et du Fe<sup>3+</sup>. Quand le Fe<sup>2+</sup> et Mn<sup>3+</sup> ont réagi en proportions stœchiométriques, et que plus aucun des deux n'est présent au sein du verre, la présence du Mn<sup>2+</sup> et du Fe<sup>3+</sup> uniquement, agent peu ou pas colorant, conduit à l'obtention d'un verre incolore. L'étude des verres incolores des séries *mixtes* sera effectuée plus en détail dans un chapitre distinct.



# Chapitre 7

## Mécanismes et cinétiques d'altération en milieu aqueux des verres modèles

Un des enjeux des sciences du patrimoine est la conservation et la restauration des vitraux. Ces derniers sont très sujets à l'altération, principalement causée par l'eau, que ce soit sous forme de vapeur ou de précipitations. La compréhension des mécanismes d'altération est primordiale dans ce contexte patrimonial afin de prédire l'évolution des vitraux au cours du temps et de pouvoir améliorer les procédés de conservation et de protection. Ce chapitre veut explorer le lien existant entre les conditions de synthèse (composition, température et atmosphère) des verres de vitraux médiévaux et leur altération, à travers des expériences de dissolution réalisées sur une sélection de verres modèles décrits dans le chapitre 2. L'étude des cinétiques à court terme et des comportements à la dissolution de certains éléments des verres sera utilisée pour tenter d'apporter des informations complémentaires aux résultats discutés précédemment, concernant le rôle structural du fer et du manganèse ainsi que le rôle joué par leur rédox sur la stabilité des verres. Réciproquement, l'effet des conditions de synthèse sur l'altération des verres sera étudié.

Afin de répondre à ces objectifs, un panel de 13 verres a été sélectionné :

- les verres ne contenant ni fer ni manganèse et synthétisés aux trois températures (C-Fe0-Mn0-1200, C-Fe0-Mn0-1350 et D-Fe0-Mn0-1500), qui serviront de référence par rapport au rôle du Fe et du Mn,

- les verres contenant 1,5 pds% théorique de FeO synthétisés sous air aux trois températures (C-Fe150-1200, C-Fe150-1350 et D-Fe150-1500), pour étudier l'effet du fer quand il



est le seul agent colorant présent,

-les verres contenant 1,5 pds% théorique de MnO synthétisés sous air aux trois températures (C-Mn150-1200, C-Mn150-1350 et D-Mn150-1500), pour étudier l'effet du manganèse quand il est le seul agent colorant présent,

- les verres contenant 1,5 pds% de FeO ou de MnO synthétisés sous atmosphère oxydante ou réductrice à 1500°C (C-Fe150-1500-red, C-Fe150-1500-ox, C-Mn150-1500-red et C-Mn150-1500-ox), pour étudier l'effet de l'atmosphère de synthèse, et implicitement de l'effet du rédox sur la durabilité des verres.

Des tests de dissolution en milieu aqueux ont été réalisés pour ces 13 verres modèles, en conditions diluées et sur des temps courts. Ce choix permet de s'affranchir des effets indirects de saturation de la solution vis-à-vis de phases de silice, notamment sur les vitesses d'hydrolyse ainsi que de minimiser l'effet éventuel de la formation d'une couche d'altération pouvant freiner/empêcher le relargage des éléments du verre en solution.

## 7.1 Réalisation des expériences de dissolution : Protocoles et analyses

### 7.1.1 Mise en forme des échantillons

Les 13 verres sélectionnés pour la réalisation des expériences de dissolution sont répertoriés sur la figure 7.1.

#### Poudres de verre

Les expériences d'altération ont été réalisées sur des poudres de verre. Les échantillons ont été délicatement concassés et broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention de poudres. Ces dernières ont été tamisées afin de sélectionner la fraction de granulométrie comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ . Des cycles de concassage-tamissage ont été répétés jusqu'à l'obtention d'une quantité de poudre suffisante. Les poudres ont ensuite été lavées à l'acétone afin d'éliminer les particules de plus petite granulométrie qui seraient restées agglomérées. Le lavage se base sur le principe de la Loi de Stokes, qui relie la vitesse de sédimentation d'une particule dans un fluide de masse volumique connue à la taille et à la masse volumique des particules. La fraction des fines particules résiduelles sera éliminée en évacuant le surnageant, tandis que la fraction 100-200  $\mu\text{m}$  sera récupérée au fond du

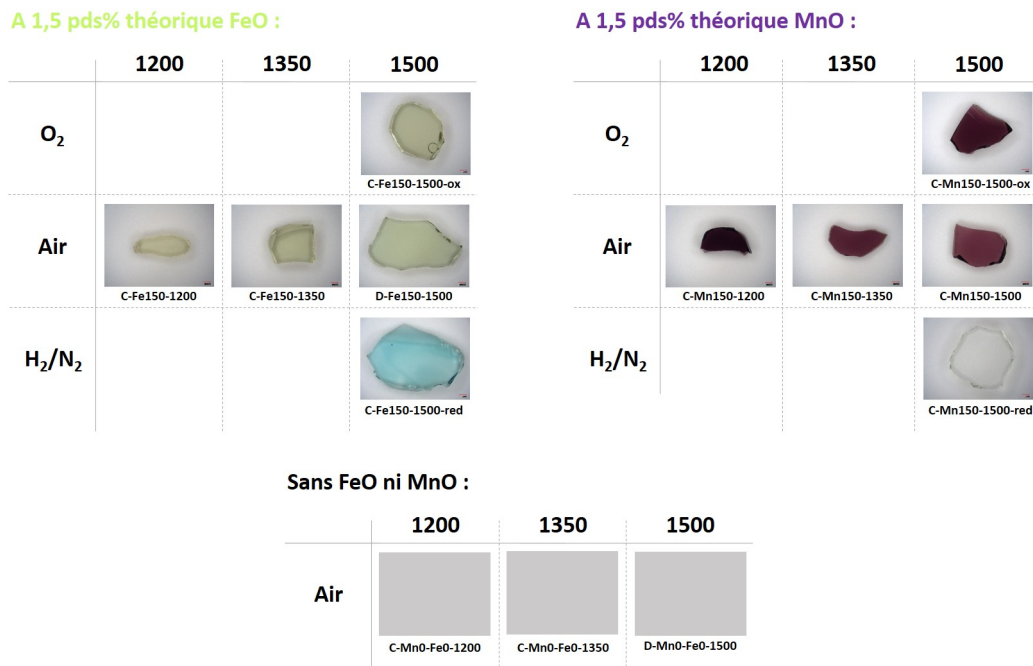


FIGURE 7.1 – Récapitulatif des verres utilisés dans les expériences de dissolution.

contenant. L'efficacité de cette technique a été confirmée par observation des poudres au microscope optique à balayage dans le travail de Valbi (2020). Après lavage, les poudres ont été stockées dans un dessiccateur pour éviter que les échantillons s'altèrent au contact de l'air ambiant et de l'humidité.

### Mesure de surface spécifique

La surface spécifique des poudres a été mesurée au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (Université de Lorraine) par Angelina Razafitianamaharavo, par analyse BET. Cette méthode se base sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer *et al.*, 1938) qui modélise l'adsorption de gaz (absorbat) à la surface d'un solide, en l'occurrence du verre. Les mesures sont effectuées avec un absorbomètre qui donne un isotherme d'adsorption/désorption. Ces isothermes représentent la quantité de gaz adsorbé/désorbé à la surface du verre en fonction de la pression relative mesurée. La surface spécifique du solide, définie comme la surface totale accessible par unité de masse, est alors calculée à partir de l'isotherme en appliquant l'équation BET. L'absorbat peut être différents gaz (azote, krypton ...) en fonction de la gamme de valeurs de la surface spécifique du solide. Du fait de la surface spécifique faible des verres (inférieure à  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), l'utilisation du krypton est à privilégier. Cependant, des soucis de pénuries n'ont pas permis d'effectuer les mesures au krypton. Les mesures ont donc été réalisées par adsorption-désorption d'azote à la température de l'azote liquide (77K) sous pres-

sion relative allant de 0 à 0,98. Pour tous les échantillons, la surface spécifique moyenne obtenue est de  $0,06 \pm 0,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 7.1.2 Expériences en milieu aqueux

#### Protocole de lavage du matériel

Le matériel utilisé pour les expériences (réacteurs, verrerie, tubes pour l'échantillonnage) a été intégralement nettoyé selon un protocole de lavage strict. Après avoir été au préalable savonné et rincé, il a été plongé dans un bain contenant un mélange eau osmosée/produit décontaminant (ici du Décon®) pendant 24 heures. Le matériel a ensuite été rincé à l'eau osmosée. La troisième étape consiste à placer le matériel dans un bain d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à 10% (vol.) pendant 48 heures. Le matériel a été finalement rincé à l'eau osmosée, puis à l'eau ultra-pure (EUP à  $18 \text{ m}\cdot\Omega\cdot\text{cm}$ ). Le matériel a ensuite été mis à sécher et conservé dans un endroit abrité et sec pour éviter d'éventuelles contaminations.

#### Expériences de dissolution

Les expériences de dissolution ont été réalisées en milieu aqueux. 100 mg de poudres de verre ont été immergés dans 200 ml de solution d'EUP tamponnée avec  $\text{NaHCO}_3$  à 1mM afin de minimiser les fluctuations de pH au cours de l'expérience de dissolution, dans un réacteur Savillex® en PTFE de 250 ml. Les réacteurs sont placés dans une enceinte thermostatée à  $25^\circ\text{C}$ , agités à 160 rotation par minute (rpm), avec un pH initial fixé à 6,8, pendant 25 jours.

En absence de renouvellement de la solution, les expériences ont été dimensionnées de manière à présenter un faible rapport S/V (avec S surface du verre et V volume de solution altérante), ici de  $0,15 \text{ cm}^{-1}$ . Un rapport S/V faible, autrement dit des conditions diluées loin de l'équilibre thermodynamique, permet d'éviter d'éventuels effets de la saturation de la solution vis-à-vis de phases secondaires pouvant se former suite au relargage abondant d'éléments provenant du verre. Les tests ont été dimensionnés pour que la variation de volume de solution liée aux prélèvements n'excède pas 10% après 25 jours. La valeur de pH proche de la neutralité a été choisie pour se rapprocher au mieux des conditions réelles d'altération des verres de vitraux, le pH de l'eau de pluie étant entre 5,5 et 6,5 (Singh *et al.*, 2016).

Au cours de l'expérience, des prélèvements de la solution ont été régulièrement effectués. 3 ml de solution ont été prélevés à 0, 2, 4, 7, 11, 21 et 25 jours et filtrés à l'aide de filtres-seringues (filtres en acétate de cellulose,  $\emptyset 0,45 \mu\text{m}$ ) pour éliminer d'éventuels grains de

verre. Le pH a été mesuré en début et en fin d'expérience. Pour chaque test de dissolution, deux répliquats ont été effectués pour tester la reproductibilité des résultats. Les prélèvements ont ensuite été acidifiés avec de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  5% (vol.).

### 7.1.3 Analyse des solutions des tests de dissolution

Les prélèvements ont été analysés par Spectrométrie Optique d'Emission à Plasma Induit (ICP-OES pour *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy*), afin de doser les éléments majeurs présents en solution. Dans cette étude, les concentrations en Si, Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe dissous ont été mesurées. Le sodium n'a pas été mesuré car il est abondamment présent dans la solution (*via* l'ajout du tampon  $\text{NaHCO}_3$  à 1mM). L'appareil utilisé est un ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8300, localisé au Laboratoire Géomatériaux et Environnement. Lors de l'analyse, un volume de solution est prélevé à l'aide de capillaires et rendu à l'état d'aérosol lors d'un passage dans un nébuliseur. Les plus fines particules sont injectées dans un plasma d'argon. Sous l'effet du plasma, les électrons des atomes sont excités puis retournent à leur état fondamental en émettant un rayonnement caractéristique pour chaque longueur d'onde donnée. La détection de ce rayonnement émis permet d'identifier les éléments présents en solution et de les quantifier en convertissant les intensités mesurées en concentrations à partir d'une gamme étalon.

La réalisation d'une courbe d'étalonnage est donc nécessaire pour calibrer le spectromètre. Des solutions étalons ont été réalisées à partir d'une solution standard multi-éléments (solution *Merck Chemicals Certipur* à 1 000 ppm) pour Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe et d'une solution standard de silicium (*Merck Chemicals* à 1000 ppm) sur une gamme allant de 50 à 5 000 ppb (50, 100, 500, 1000, 2500, 5000). Les solutions étalons ont été préparées dans la même matrice que celle correspondant aux échantillons (eau ultra-pure acidifiée avec de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  à hauteur de 5% (vol)). Pour chaque prélèvement analysé, la mesure a résulté de la moyenne de trois analyses successives. La solution à 1000 ppb est mesurée tous les dix échantillons pour s'assurer de la stabilité de l'appareil au cours de l'analyse. Pour chaque élément, la longueur d'onde ayant la mesure la plus stable au cours du temps ainsi qu'une bonne reproductibilité entre les valeurs des triplicats a été sélectionnée et les raies choisies dans le cadre de cette étude sont reportées dans le tableau 7.1.

Suite à un problème du détecteur des longueurs d'onde du visible sur l'ICP-OES du LGE, des analyses complémentaires ont été effectuées pour le potassium, par ICP-AES (AES pour *Atomic Emission Spectroscopy*) au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) (Paris-Créteil/Université Paris-Diderot). Le principe de l'ICP-AES

Élément	Si	Al	Mg	Ca	K	Mn	Fe
$\lambda$	251,611	237,313	285,213	317,933	766,490	259,372	238,204

TABLE 7.1 – Longueurs d'onde  $\lambda$  (en nm) des éléments mesurés par ICP-OES.

est le même que celui de l'ICP-OES. L'appareil utilisé est un Spectro/AMETEK ARCOS installé dans une salle blanche. Les solutions ont été analysées sous hotte à l'aide d'un passeur automatique (ASX-520 AutoSampler CETAC). La solution a été nébulisée dans une chambre de pulvérisation Scott couplée à un nébuliseur pneumatique à écoulement transversal. Des blancs et le standard à 1000 ppb ont été passés tout au long de la session d'analyse.

Un récapitulatif des expériences de dissolution ainsi que des analyses effectuées est présenté figure 7.2.

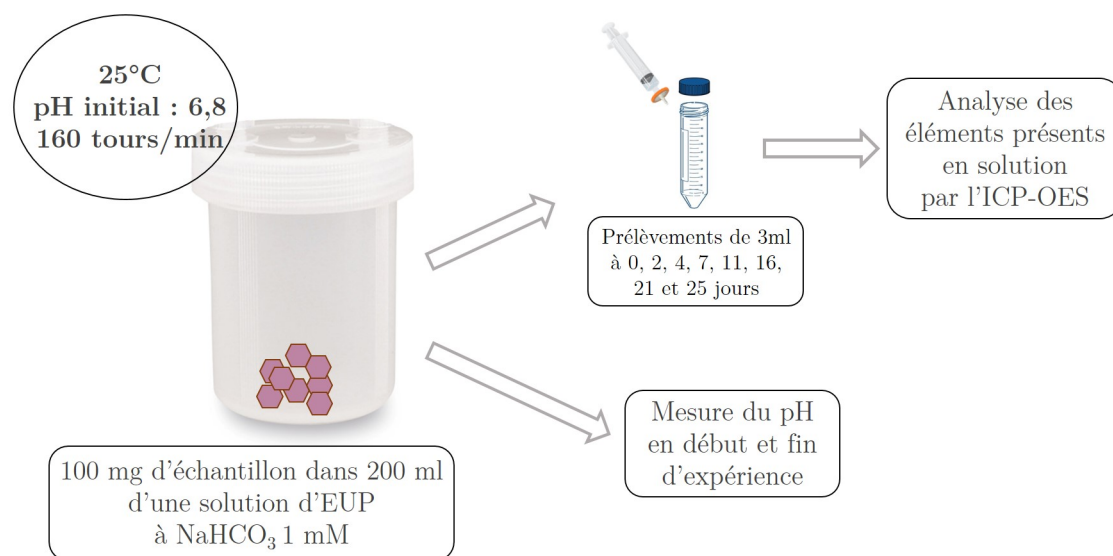


FIGURE 7.2 – Récapitulatif des expériences de dissolution réalisées.

### 7.1.4 Traitement des données

#### Pertes de masse normalisées

Les concentrations mesurées en ICP-OES ont été normalisées en utilisant l'équation 7.1 de la perte de masse normalisée NL (pour *Normalized Loss*) afin de comparer 1/ le comportement à la dissolution des différents éléments relargués par un même verre et 2/ le

comportement d'un même élément lors de la dissolution de verres de compositions différentes. Pour chaque élément  $i$  et pour chaque prélèvement (c'est-à-dire à chaque temps d'altération), l'équation suivante permet de normaliser la concentration au rapport  $S/V$  de l'expérience et à la composition nominale de l'élément dans le verre considéré :

$$NL_i = \frac{[i]}{\frac{S}{V} \times x_i} \quad (7.1)$$

Avec  $NL_i$  la perte de masse normalisée de l'élément  $i$  (en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $[i]$  la concentration en solution de l'élément  $i$  (en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  $S$  la surface spécifique du verre,  $V$  le volume de solution et  $x_i$  la fraction massique de l'élément  $i$  au sein du verre.

Pour chaque expérience, les NLs calculées et présentées dans les paragraphes suivants correspondent à la moyenne des NLs calculées pour chaque réplicat. Les erreurs calculées sur les NLs correspondent, pour chaque temps d'expérience, à l'écart-type entre les valeurs des réplicats. Cette erreur expérimentale tient compte, en outre, des petites fluctuations de volume lors des prélèvements et des variations éventuelles de la masse de verre introduit en solution d'une expérience à l'autre. L'erreur analytique relative à la mesure par ICP-OES (autour de 10 %) et l'erreur sur la fraction massique de chaque élément dans le verre (calculée à partir des mesures par microsonde électronique) sont considérées comme négligeables face à l'erreur expérimentale. La différence de concentration mesurée entre deux réplicats pour un même verre, à un élément et un  $t$  donnés, est très largement supérieure à 10%. L'incertitude sur la valeur de la surface spécifique est quant-à-elle élevée. Cette valeur est liée à la quantité de poudre introduite dans l'absorbomètre et au gaz utilisé lors de l'analyse. En effet, une mesure de surface spécifique à l'azote nécessite l'utilisation d'une quantité conséquente de poudres de verre, en particulier si on s'attend à une surface spécifique faible, ce qui est le cas ici. Or, la mesure est limitée par la quantité de poudre que l'on peut introduire dans l'absorbomètre. Par conséquent, l'erreur absolue sur ces surfaces est élevée. Cette erreur importante n'a néanmoins pas été prise en compte dans le calcul des NLs, puisqu'on considère que les poudres de verre sont toutes caractérisées par la même valeur de surface spécifique, et que l'erreur se répercute de la même manière sur toutes les normalisations de concentration, n'influençant pas la comparaison des éléments entre eux, ni des résultats d'une expérience à l'autre. Si les comportements relatifs sont donc conservés, il conviendra de ne pas considérer les valeurs absolues des vitesses comme exactes, notamment en comparaison avec la littérature.

### Vitesse d'hydrolyse

Pour rappel, la vitesse d'hydrolyse d'un verre est assimilée à la vitesse de relâchement du silicium en solution. La détermination de cette vitesse passe par une régression linéaire de

la courbe obtenue en traçant les NLs du Si en fonction du temps. La vitesse d'hydrolyse s'obtient par le calcul de la pente, suivant l'équation :

$$v_{\text{Si}} = \frac{d\text{NL}_{\text{Si}}}{dt} \quad (7.2)$$

Avec  $v_{\text{Si}}$  la vitesse d'hydrolyse (en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ),  $\text{NL}_i$  la perte de masse normalisée de l'élément  $i$  (en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) et  $t$  le temps (en jours).

Pour chaque verre considéré, la valeur de vitesse d'hydrolyse présentée est la valeur moyenne entre les vitesses calculées pour les différentes séries de réplicats. L'erreur relative à la détermination de la vitesse d'hydrolyse est l'écart-type entre les valeurs de ces vitesses.

## 7.2 Étude des cinétiques de dissolution d'un panel de verres modèles

### 7.2.1 pH

Les pHs des solutions mesurés en début et fin d'expériences, à 0 et 25 jours, sont reportés dans le tableau 7.2, pour toutes les expériences réalisées. Ces valeurs ont été calculées en moyennant les valeurs de pH de chaque réplicat. L'erreur a été estimée à partir de l'écart-type entre ces valeurs de pH.

TABLE 7.2 – Valeurs du pH en début ( $t = 0$ ) et fin ( $t = 25$  jours) d'expérience de dissolution des 13 verres sélectionnés en présence de tampon carbonaté. Pour chaque verre, la valeur présentée correspond à la moyenne des valeurs de pH obtenues à partir de deux séries de réplicats et l'erreur correspond à l'écart-type entre ces valeurs de pH ( $\pm\sigma$ ).

Jours	C-Fe150-1200	C-Fe150-1350	D-Fe150-1500	C-Mn150-1200	C-Mn150-1350	D-Mn150-1500
0	6,9 ± 0,1	6,9 ± 0,1	7,0 ± 0,2	7,0 ± 0,2	6,9 ± 0,1	7,0 ± 0,1
25	7,9 ± 0,0	7,7 ± 0,1	7,7 ± 0,0	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1	7,9 ± 0,0
Jours	C-Mn0-Fe0-1200		C-Mn0-Fe0-1350		D-Mn0-Fe0-1500	
0	7,0 ± 0,1		6,9 ± 0,3		6,9 ± 0,1	
25	7,8 ± 0,2		7,8 ± 0,3		7,5 ± 0,0	
Jours	C-Fe150-1500-red		C-Fe150-1500-ox	C-Mn150-1500-red	C-Mn150-1500-ox	
0	6,9 ± 0,0		6,9 ± 0,0	6,9 ± 0,0	6,9 ± 0,0	
25	7,5 ± 0,1		7,5 ± 0,0	7,6 ± 0,1	7,7 ± 0,0	

A  $t = 0$ , le pH initial oscille entre 6,8 et 7,0 pour tous les tests. Pour toutes les expériences de dissolution, le pH augmente entre le premier et le dernier jour de l'expérience, pour

atteindre un pH final variant entre 7,5 et 7,9. Cette évolution du pH est un marqueur du mécanisme d'interdiffusion, qui est un échange entre les éléments les plus labiles du verre (le plus souvent les alcalins et les alcalino-terreux) et les protons de la solution altérante. Cet échange induit un appauvrissement de la solution en ions  $H^+$  (cf. chapitre 1) et donc une augmentation du pH. Ces variations de pH ne semblent pas corrélées à la présence ou à l'absence de fer ou de manganèse dans les verres. On ne constate pas non plus un effet significatif des températures de synthèse ou des atmosphères utilisées sur les différences entre les valeurs du pH dans les expériences.

### 7.2.2 Concentrations en solution

Les concentrations en solution obtenues par ICP-OES des éléments Si, Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe relargués par les verres sont présentées dans :

- le tableau 7.3 pour les trois verres ne contenant ni fer ni manganèse,
- le tableau 7.4 pour les six verres contenant 1,5 pds% de FeO théorique et 1,5 pds% de MnO,
- le tableau 7.5 pour les verres synthétisés sous atmosphères réductrice et oxydante.

Pour Si, Mg, Ca, K et Mn (dans les cas où il est initialement présent dans le verre), les concentrations en solution augmentent avec le temps. Dans le cas de Al et Fe, les concentrations obtenues se situent sous les limites de détection de l'appareil. Le fer et l'aluminium étant très peu solubles à pH neutre (Hem et Cropper, 1962; Hem et Roberson, 1967), ils ne sont donc pas présents dans la solution sous forme dissoute et donc non mesurable par une analyse en liquide. Ces deux éléments ne seront pas traités par la suite.

Les valeurs de concentrations ne dépassent jamais 1000 ppb pour le silicium, confirmant que la dissolution des verres s'opère bien loin de l'équilibre thermodynamique et de la formation de phases silicatés, la limite de solubilité du silicium étant de 54 ppm à 20°C (Alexander *et al.*, 1954; Gunnarsson et Arnórsson, 2000).

### 7.2.3 Pertes de masse normalisées et vitesses d'hydrolyse

A partir des concentrations précédentes, les NLs ont pu être calculées pour chaque élément étudié et tracées en fonction du temps d'expérience. Cette normalisation à la fraction massique de l'élément dans le verre et au rapport S/V permet de comparer les relargages



TABLE 7.3 – Concentrations (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) des éléments relâchés en solution Si, Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe en fonction du temps pour les verres faits sous air à 1200, 1350 et 1500°C, ne contenant ni fer ni manganèse. Les x indiquent que la mesure de la concentration n'a pu être effectuée et les 0 indiquent que l'élément n'a pas été détecté en solution. Pour chaque condition expérimentale, des duplicats ont été réalisés et les expériences correspondantes sont notées (1) et (2).

Jours	Si		Al		Mg		Ca		K		Mn		Fe		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
C-Mn0-Fe0-1200	0	49,8	26,6	0	0	32,8	22,79	48,9	54,2	388,3	562,1	0	0	0	0
	2	71,6	62,1	0	0	56,2	54,37	126,7	175,9	559,1	629,6	0	0	0	0
	4	83,1	86,3	0	0	66,3	70,71	134,7	286,8	622,2	728,9	0	0	0	0
	7	98,0	128,2	0	0	79,6	88,66	224,0	384,8	670,9	801,3	0	0	0	0
	11	166,9	181,5	0	0	97,0	110,1	299,5	411,5	705,3	888,2	0	0	0	0
	16	306,2	381,3	0	0	126,7	153,3	433,6	537,4	825,7	1045,0	0	0	0	0
	21	474,9	609,4	0	0	152,9	211,9	455,4	617,0	925,4	1171,0	0	0	0	0
	25	686,6	810,7	0	12,7	170,9	193,6	551,9	692,6	1008,9	1238,0	0	0	0	0
C-Mn0-Fe0-1350	0	43,5	0	0	0	36,3	48,8	63,3	203,8	543,0	1102,0	0	0	0	0
	2	68,6	14,9	0	0	54,8	68,1	127,3	368,3	571,2	1260,5	0	0	0	0
	4	91,0	34,1	0	0	66,2	80,7	169,4	349,8	627,0	1379,6	0	0	0	0
	7	122,8	68,8	0	0	82,2	88,4	218,0	359,8	686,1	1371,3	0	0	0	0
	11	195,2	141,7	0	0	103,7	106,5	257,0	407,4	742,3	1480,6	0	0	0	0
	16	310,4	302,0	0	0	128,8	140,3	337,4	600,0	862,0	1594,2	0	0	0	0
	21	563,6	440,6	0	0	158,6	146,8	426,1	592,3	961,0	1627,7	0	0	0	0
	25	796,1	x	0	x	183,6	x	511,9	x	1100,8	1809,7	0	x	0	x
D-Mn0-Fe0-1500	0	0	20,7	0	0	51,7	20,9	77,5	113,3	556,8	806,3	0	0	0	0
	2	29,9	67,5	0	0	81,0	81,7	211,2	567,0	1158,8	940,9	0	0	0	0
	4	48,8	114,9	0	0	97,7	66,9	345,7	221,6	1230,2	1016,4	0	0	0	0
	7	88,7	170,5	0	0	113,4	88,2	314,3	306,1	1351,1	1080,8	0	0	0	0
	11	182,2	222,5	0	1,4	135,6	99,3	411,9	376,0	1393,7	1198,0	0	0	0	0
	16	x	323,8	x	6,3	x	117,4	x	438,7	x	1190,4	x	0	x	0
	21	521,1	430,3	0	5,2	168,2	131,0	506,8	467,4	1526,0	1362,2	0	7,2	0	0
	25	x	649,5	x	0,7	x	181,6	x	782,0	x	1598,8	x	0	x	0

TABLE 7.4 – Concentrations (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) des éléments relâchés en solution Si, Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe en fonction du temps pour les verres faits sous air à 1200, 1350 et 1500°C, contenant soit 1,5 pds% de FeO, soit 1,5 pds% de MnO théorique. Pour chaque condition expérimentale, des duplicats ont été réalisés et les expériences correspondantes sont notées (1) et (2).

Jours	Si		Al		Mg		Ca		K		Mn		Fe		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
C-Fe150-1200	0	49,8	32,3	0	8,6	31,2	24,8	50,5	54,0	372,1	653,4	0	0	0	0
	2	96,5	75,1	0	0	55,7	45,7	358,3	190,6	533,6	921,5	0	0	0	0
	4	129,5	124,5	0	2,2	60,1	61,4	195,0	234,0	570,2	934,8	0	0	0,1	0
	7	162,7	175,9	0	0	69,0	67,9	224,0	285,4	659,6	1005,0	0,8	0	0	0
	11	203,4	215,8	0	0	80,5	79,3	251,8	336,9	698,1	1080,0	2,6	0	0	0
	16	301,9	301,7	0	0	95,0	96,9	338,7	390,7	742,5	1100,0	3,9	0	0	0
	21	369,7	383,3	0	0	107,0	113,6	394,7	484,7	898,5	1253,0	5,6	0,6	0	0
	25	433,7	440,8	0	9,2	118,3	123,5	439,6	500,9	858,9	1265,0	6,6	1,5	0	3,3
C-Fe150-1350	0	39,9	37,8	0	0	32,5	22,6	83,3	49,2	206,1	641,7	0	0	0	0
	2	74,9	62,2	0	0	46,6	39,7	133,2	126,8	322,5	775,7	0	0	0	0
	4	95,1	69,8	0	0	52,1	45,3	167,0	159,8	411,8	789,4	0	0	0	0
	7	125,0	98,5	0	0	56,7	51,5	185,6	182,3	377,4	915,5	0	0	0	0
	11	140,6	132,6	0	0	84,8	60,7	448,9	223,9	407,1	907,2	0,7	0	6,1	0
	16	194,1	172,1	0	0	75,0	71,1	273,5	228,7	492,9	956,4	0,1	0	0	0
	21	232,1	207,3	0	0	82,4	78,4	258,1	287,6	487,7	987,7	0,9	0	0	0
	25	259,4	229,0	0	13,1	84,4	83,5	241,2	306,5	499,2	990,6	1,5	0	0	0
D-Fe150-1500	0	37,5	26,4	0	2,3	30,9	19,0	73,1	32,6	195,0	670,9	0	0	0	0
	2	53,3	35,1	0	2,3	42,7	33,2	114,6	101,1	367,6	1365,4	0	0	0	55,1
	4	59,3	40,0	0	7,2	48,0	38,6	130,6	168,0	391,0	1074,6	0	0	0	0
	7	71,8	46,8	0	11,2	52,0	64,2	129,3	409,2	406,1	1129,5	0	0	0	0
	11	77,2	54,4	0	4,0	60,4	62,4	52,1	227,5	495,7	1067,9	0	0	0	0
	16	98,6	71,4	0	0,8	60,2	66,9	210,2	230,4	432,3	1144,4	0	0	0	0
	21	122,2	89,6	0	2,8	62,5	74,7	179,3	276,1	451,5	1091,6	0	0	0	0
	25	130,6	105,0	0	0	65,1	113,7	195,3	568,5	471,0	1255,2	0	0	0	0
C-Mn150-1200	0	66,6	51,2	0	8,1	32,6	53,8	58,2	50,0	376,8	888,6	0	0	0	0
	2	99,9	96,6	0	0	59,6	54,1	211,5	161,0	558,1	954,9	7,1	4,3	0	0
	4	153,4	120,7	0	0	75,7	99,1	296,5	604,4	808,4	1029,0	10,7	9,5	0	0
	7	189,1	189,6	0	0	86,8	88,5	372,7	389,9	658,5	1134,0	16,9	15,8	0	0
	11	299,4	270,3	0	0	105,9	109,3	415,9	452,2	874,2	1304,0	23,4	22,8	0	0
	16	468,8	428,6	0	0	127,5	121,2	532,3	446,2	809,6	1386,0	30,1	33,5	0	0
	21	641,9	645,4	0	0	141,8	152,7	546,3	571,1	883,4	1551,0	35,7	40,8	0	0
	25	797,8	805,5	0	0	159,4	176,3	561,9	634,4	939,3	1657,0	40,8	48,1	0	0
C-Mn150-1350	0	18,2	0	2,4	0	20,0	48,4	40,5	245,2	192,1	149,3	0	0	0	0
	2	33,8	29,7	0,5	0	43,2	73,4	124,1	325,1	268,9	330,9	6,1	0	0	0
	4	50,6	45,5	0,6	0	55,3	88,3	202,0	381,4	357,6	406,8	10,6	0	0	0
	7	82,6	89,6	0,4	0	79,4	111,3	247,4	460,2	369,7	461,6	13,6	0	0	0
	11	137,4	143,3	2,3	0	87,7	119,9	300,6	497,5	434,5	549,4	16,0	1,9	0	0
	16	266,5	259,5	4,0	0	99,0	152,0	384,2	621,0	438,5	654,5	19,6	9,9	0	0
	21	358,8	424,0	2,8	0	107,8	179,3	358,8	707,5	712,0	772,6	22,2	19,2	0	0
	25	428,4	x	9,5	x	156,7	x	650,0	x	498,4	x	23,3	x	0	x
D-Mn150-1500	0	18,5	23,2	0	6,4	53,5	19,6	99,0	38,5	550,3	202,2	13,2	0	1,4	0
	2	38,9	37,7	0	0	72,5	42,3	188,6	140,3	753,8	371,1	21,2	5,1	0	0
	4	64,1	56,9	0	0	84,8	53,0	225,9	183,6	837,0	548,6	25,9	9,0	0	0
	7	92,0	91,4	0	3,7	103,3	78,7	326,4	259,9	919,4	449,3	31,9	13,0	0	0
	11	170,7	135,2	0	0	121,6	95,1	357,7	309,1	945,3	545,1	38,4	17,2	0	0
	16	x	244,6	x	0	x	117,2	x	417,2	x	627,0	x	25,4	x	0
	21	450,1	372,1	0	7,2	181,0	137,7	573,2	501,0	1209,9	672,8	55,4	32,5	0	0
	25	x	509,7	x	5,6	x	200,6	x	847,2	x	790,0	x	37,8	x	0

TABLE 7.5 – Concentrations (en  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) des éléments relâchés en solution Si, Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe en fonction du temps pour les verres faits sous atmosphères spécifiques à 1500°C. C-Fe150-1500-red et C-Mn150-1500-red ont été réalisés sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  et C-Fe150-1500-ox et C-Mn150-1500-ox sous  $\text{O}_2$ . Les x indiquent que la mesure de la concentration n'a pas pu être effectuée et les 0 indiquent que l'élément n'a pas été détecté en solution. Pour chaque condition expérimentale, des duplicats ont été réalisés et les expériences correspondantes sont notées (1) et (2).

Jours	Si		Al		Mg		Ca		K		Mn		Fe		
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
C-Fe150-1500-red	0	4,6	18,6	0	0	27,2	27,8	227,8	231,8	x	x	0	0	0	0
	3	22,8	35,2	0	0	44,5	41,4	380,4	296,2	x	x	0	0	0	0
	4	34,1	65,9	0	0,3	41,6	57,0	287,4	429,1	x	x	0	0	0	0
	9	68,6	61,7	0	0	56,3	47,2	358,9	320,9	x	x	0	0	0	0
	11	59,4	73,0	0	0	69,7	57,0	368,9	359,7	x	x	0,4	0	0	0
	16	90,4	97,7	0	0	41,0	41,4	316,2	345,5	x	x	0	0	0	0
	21	98,5	133,6	0	0	43,8	57,0	325,9	380,4	x	x	0	0	0	0
	25	111,0	153,7	0	0	45,3	47,2	342,9	377,7	x	x	0	0	0	0
C-Fe150-1500-ox	0	42,2	29,5	0	0	31,8	33,4	242,4	275,8	x	x	0	0	0	0
	3	56,1	37,8	0	0	39,5	41,7	303,9	330,1	x	x	0	0	0	0
	4	55,9	42,3	0	0	42,7	44,5	345,6	424,3	x	x	0	0	0	0
	9	87,9	57,5	0	0	53,7	52,8	376,7	395,9	x	x	0	0	0	0
	11	98,6	59,8	0	0	65,2	52,8	388,0	381,1	x	x	0	0	0	0
	16	138,6	81,3	0	0	45,6	33,8	338,5	380,3	x	x	0	0	0	0
	21	139,1	94,4	0	0	50,2	38,9	394,3	375,2	x	x	0	0	0	0
	25	161,9	121,1	0	0	60,3	45,6	421,2	418,0	x	x	0	0	0	0
C-Mn150-1500-red	0	5,7	9,7	0	0	26,5	27,5	223,9	236,5	x	x	0	0	0	0
	3	44,3	31,2	0	0	48,7	62,8	325,0	317,9	x	x	0	0	0	0
	4	58,9	32,5	0	0	45,60	45,7	295,3	344,1	x	x	0	0	0	0
	9	87,1	51,5	0	0	61,8	50,6	402,1	346,7	x	x	0	0	0	0
	11	119,0	58,8	0	0	84,1	56,8	443,7	372,2	x	x	0	0	0	0
	16	167,4	108,5	0	0	93,4	50,6	456,5	361,0	x	x	0	0	0	0
	21	242,6	138,5	0	0	85,7	64,0	512,4	415,5	x	x	0	0	0	0
	25	316,9	195,6	0	0	89,1	91,6	386,6	496,3	x	x	0	0	0	0
C-Mn150-1500-ox	0	17,6	18,8	0	0	20,7	31,7	223,2	280,5	x	x	0	0	0	0
	3	73,8	42,8	0	0	68,3	50,6	446,8	358,1	x	x	0	0	0	0
	4	89,9	62,7	0	0	60,1	56,5	498,2	361,5	x	x	0	0	0	0
	9	132,6	105,0	0	0	81,2	75,0	537,0	428,2	x	x	0	0	0	0
	11	145,3	120,7	0	0	96,4	76,6	550,7	443,6	x	x	0	0	0	0
	16	255,4	264,5	0	0	87,3	98,5	499,7	557,0	x	x	0	0	0	0
	21	389,2	386,7	0	0	112,3	106,2	596,9	568,1	x	x	0	0	0	0
	25	516,1	506,9	0	0	125,3	117,1	610,3	598,7	x	x	0	0	0	0

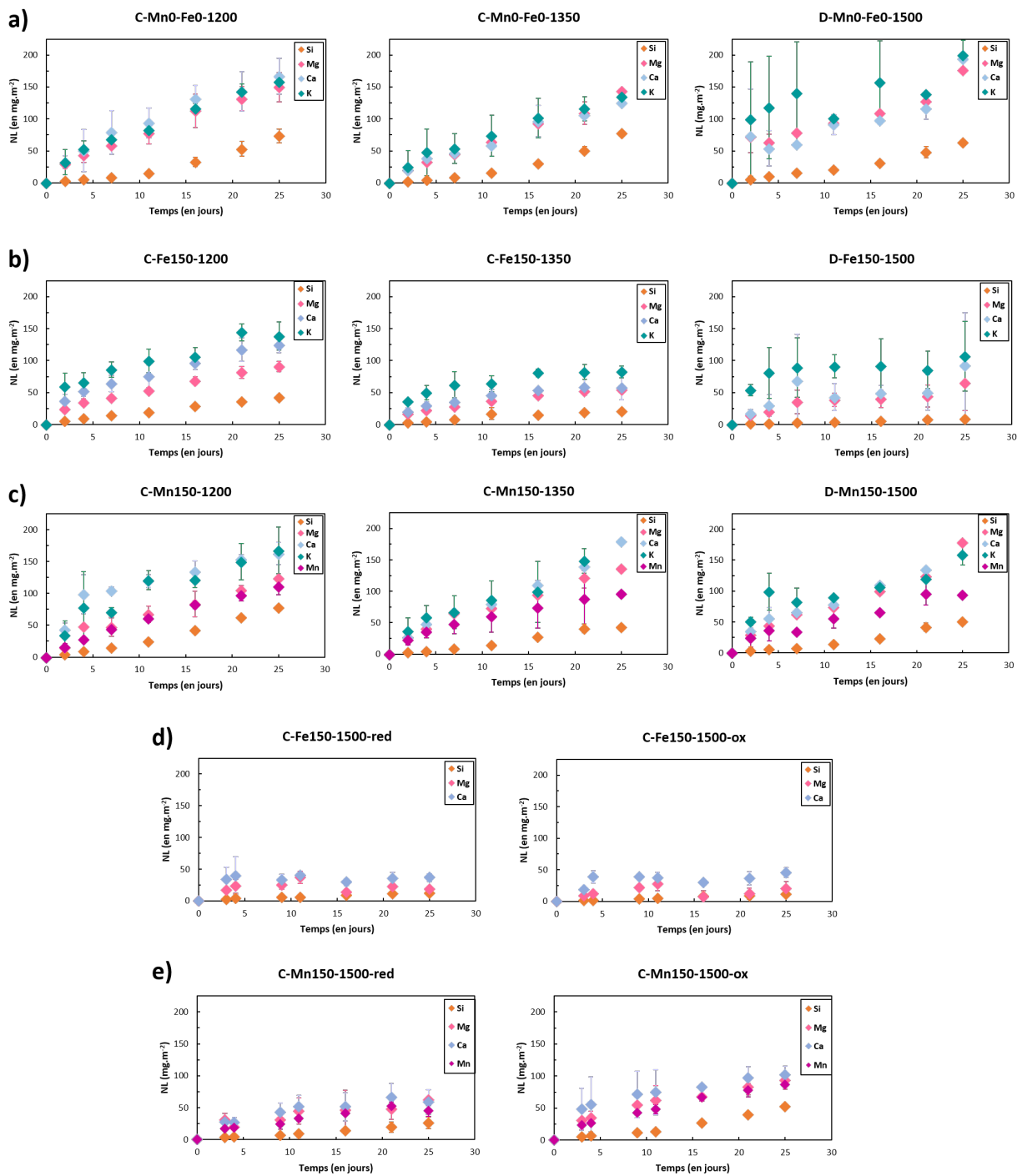


FIGURE 7.3 – Pertes de masse normalisées (NLs en  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) des éléments, Si ( $\blacklozenge$ ), Mg ( $\blacklozenge$ ), Ca ( $\blacklozenge$ ), K ( $\blacklozenge$ ) et Mn ( $\blacklozenge$ ) en fonction du temps en jours pour les verres a) C-Mn0-Fe0-1200, C-Mn0-Fe0-1350 et D-Mn0-Fe0-1500, b) C-Fe150-1200, C-Fe150-1350 et D-Fe150-1500, c) C-Mn150-1200, C-Mn150-1350 et D-Mn150-1500, d) C-Fe150-1500-red et C-Fe150-1500-ox et e) C-Mn150-1500-red et C-Mn150-1500-ox. Toutes les expériences ont été réalisées deux fois et chaque point représente la moyenne entre deux duplicats. Les barres d'erreur représentées correspondent à l'écart-type calculé entre chaque duplicat.

des différents éléments d'un même verre et d'évaluer, en cas de dissolution incongruente, quels éléments sont relâchés en solution préférentiellement à d'autres, et aussi de comparer les verres entre eux. Les profils de dissolution ainsi obtenus sont donnés sur la figure 7.3 :

- en a) pour les verres sans FeO et sans MnO synthétisés sous air à 1200, 1350 et 1500°C,
- en b) pour les verres contenant 1,5 pds% de FeO synthétisés sous air à 1200, 1350 et 1500°C,
- en c) pour les verres contenant 1,5 pds% MnO synthétisés sous air à 1200, 1350 et 1500°C,
- en d) pour les verres contenant 1,5 pds% de FeO synthétisés sous atmosphères réductrice ou oxydante à 1500°C,
- en e) pour les verres contenant 1,5 pds% de MnO synthétisés sous atmosphères réductrice ou oxydante à 1500°C.

Les vitesses d'hydrolyse, déterminées à partir des profils linéaires de dissolution du silicium sont répertoriées dans le tableau 7.6. Pour le calcul de ces vitesses, les coefficients de détermination  $r^2$  ne sont jamais inférieurs à 0,97.

Quel que soit le verre, les paramètres de synthèse ou encore l'élément considéré, les NLs augmentent au cours du temps, linéairement pour le silicium et avec un aplatissement progressif des courbes pour les alcalins, les alcalino-terreux et le manganèse (détecté dans les séries Mnx, cf figure 7.3.c). La dissolution est incongruente pour tous les verres. Parmi les éléments détectés, le potassium, le calcium et le magnésium sont tous relâchés préférentiellement au silicium. Les NLs du potassium sont les plus élevées dans tous les systèmes étudiées (valeurs entre 200 et 400 mg/m<sup>2</sup> en fin d'expérience). Les barres d'erreur importantes concernant le potassium, notamment pour D-Mn0-Fe0-1500 et D-Fe150-1500, proviennent du fait que les concentrations de potassium dans les deux répliquats n'ont pas été mesurées sur le même ICP (LGE et LISA). De plus, le potassium n'a pas pu être mesuré dans les prélèvements concernant les expériences de dissolution des quatre verres faits sous atmosphères spécifiques (figure 7.3.d pour les verres au fer et 7.3.e pour les verres au manganèse).

TABLE 7.6 – Vitesses d'hydrolyse ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ) de tous les verres étudiés. Chaque vitesse reportée représente la moyenne des vitesses calculées pour chaque réplikat. Les incertitudes correspondent à  $\pm$  la valeur de l'écart-type calculées entre les valeurs de vitesses des réplikats.

	Si
C-Mn0-Fe0-1200 □	$2,47 \pm 0,47$
C-Mn0-Fe0-1350 ○	$2,24 \pm 0,41$
D-Mn0-Fe0-1500 △	$2,32 \pm 0,13$
C-Fe150-1200 □	$1,75 \pm 0,11$
C-Fe150-1350 ○	$0,96 \pm 0,16$
D-Fe150-1500 △	$0,37 \pm 0,07$
C-Mn150-1200 □	$2,89 \pm 0,03$
C-Mn150-1350 ○	$1,78 \pm 0,20$
D-Mn150-1500 △	$1,91 \pm 0,23$
C-Fe150-1500-red ⚡	$0,53 \pm 0,04$
C-Fe150-1500-ox ▲	$0,45 \pm 0,13$
C-Mn150-1500-red ⚡	$0,96 \pm 0,38$
C-Mn150-1500-ox ▲	$1,83 \pm 0,05$

### Verres $\emptyset$ FeO et $\emptyset$ MnO

La Figure 7.4 regroupe les profils de dissolution du silicium pour les verres sans agent colorant, c'est-à-dire ne contenant ni manganèse ni fer, et ayant été synthétisés à 1200°C, 1350°C et 1500°C. Les trois profils sont superposables, avec des vitesses d'hydrolyse similaires ( $2,47 \pm 0,47$ ,  $2,24 \pm 0,41$  et  $2,32 \pm 0,13$   $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  pour les verres ayant été réalisés respectivement à 1200, 1350 et 1500°C, voir tableau 7.6).

On observe aussi des profils de dissolution quasi-superposés (dans la limite des barres d'erreur) pour les alcalins et alcalino-terreux mesurés en solution, quelle que soit la température de synthèse du verre (Figure 7.3.a.).

Réaliser un verre sans agent colorant à 1200°C, 1350°C ou 1500°C ne modifie donc pas sa vitesse initiale de dissolution en milieu aqueux : les vitesses d'hydrolyse sont les mêmes pour les trois verres, et les profils de dissolution superposables. Si les températures de fusion différentes engendrent des différences d'organisation structurale au sein des trois verres, les résultats montrent que celles-ci n'impactent pas de manière significative les cinétiques de dissolution.

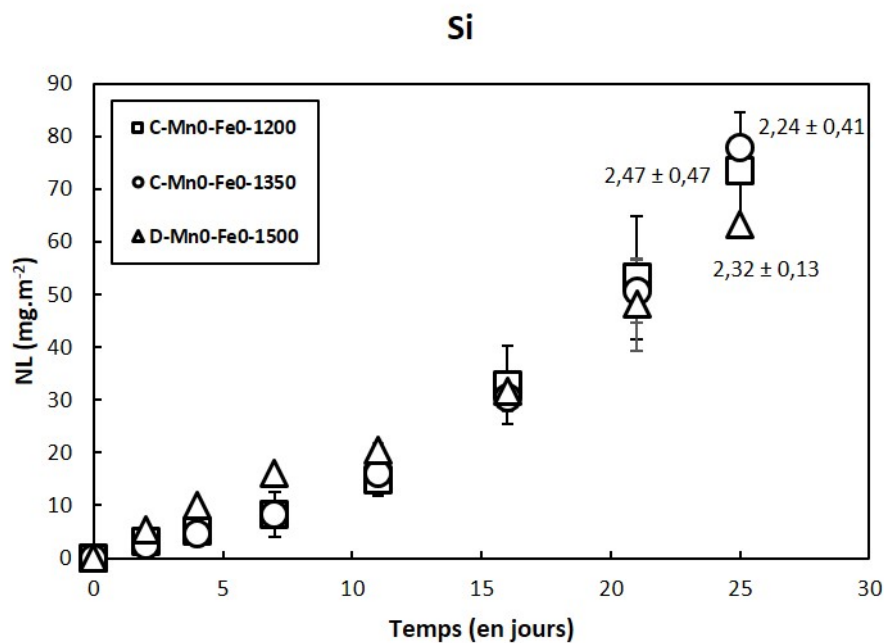


FIGURE 7.4 – Pertes de masse normalisées (NLs en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour a) C-MnO-FeO-1200 ( $\square$ ), C-MnO-FeO-1350 ( $\circ$ ) et C-MnO-FeO-1500 ( $\triangle$ ). Les verres réalisés à 1200°C sont représentés avec un carré, à 1350°C par un rond et à 1500°C par un triangle. Chaque point représente la valeur moyenne entre deux duplicats et les barres d'erreur représentent l'écart-type entre deux valeurs d'un même doublet.

## Verres au fer

Les profils de dissolution du silicium dans les expériences impliquant les verres avec 1,5 pds% de FeO, synthétisés aux trois températures sont représentés sur la figure 7.5.

Les profils de dissolution du silicium sont tous différents : le verre C-Fe150 réalisé à 1200°C se dissout 2 fois plus vite qu'un verre de même composition réalisé à 1350°C, qui se dissout lui même 2 fois plus vite qu'un verre de même composition réalisé à 1500°C.

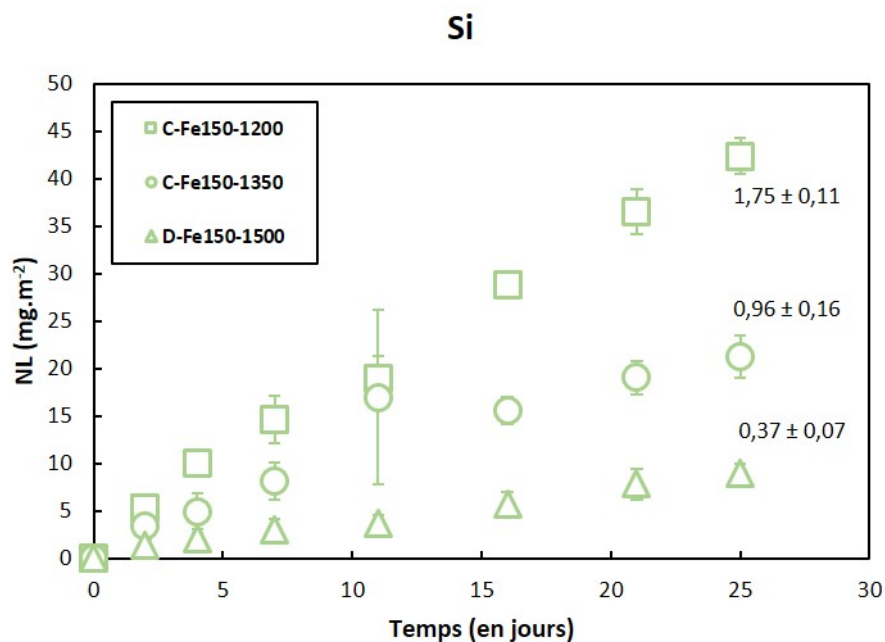


FIGURE 7.5 – Pertes de masse normalisées (NLs en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour C-Fe150-1200 ( $\square$ ), C-Fe150-1350 ( $\circ$ ) et C-Fe150-1500 ( $\triangle$ ). Les verres réalisés à 1200°C sont représentés avec un carré, à 1350°C par un rond et à 1500°C par un triangle. Chaque point représente la valeur moyenne entre deux duplicats et les barres d'erreur représentent l'écart-type entre deux valeurs d'un même doublet.

Notons aussi que même le verre au fer se dissolvant le plus rapidement de cette série (C-Fe150-1200) a une vitesse d'hydrolyse plus faible que les verres sans chromophore présentés précédemment. L'ajout de fer, à hauteur de 1,5 pds%, conduit à un abaissement significatif des vitesses d'hydrolyse, en comparaison aux verres synthétisés sans agent colorant. L'écart entre la vitesse d'hydrolyse du verre au fer et celle du verre sans chromophore à une température fixée, est d'autant plus important que la température est élevée (1,4 à 1200°C, 2,3 à 1350°C et 6,3 à 1500°C d'après les vitesses reportées dans le tableau 7.6).

Concernant les alcalins et les alcalino-terreux, l'ajout de fer conduit à l'observation de profils de dissolution plus éclatés, en comparaison avec les verres à concentration en fer



et manganèse nulle. En fonction de la température, on constate aussi une évolution de la stoechiométrie des profils de dissolution des alcalins et alcalino-terreux (figure 7.3.b) :

- A 1200°C, ces derniers sont relâchés dans cet ordre :  $K > Ca > Mg$ ,
- 1350°C et à 1500°C, on observe des profils superposables pour le magnésium et le calcium, avec un relâchement préférentiel du potassium ( $K > Ca \simeq Mg$ ).

On constate que le magnésium est d'autant plus facilement extrait du réseau de verre que la température de synthèse de ce dernier est élevée. Pour rappel, on n'observe pas de différence concernant les profils de dissolution des alcalins et des alcalino-terreux entre les trois verres sans agent colorant faits aux trois températures. La non-détection du fer en solution et l'absence des profils de dissolution de cet élément ne permet malheureusement pas d'apporter un complément d'information.

Néanmoins, on sait que ces trois verres ont des rédox différents : les expériences Mössbauer, explicitées dans le chapitre 2, ont montré que le rapport  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  est de 0,17 pour C-Fe150-1200, de 0,28 pour C-Fe150-1350 et de 0,45 pour D-Fe150-1500. Les rapport rédox différents entre les verres pourraient être un élément d'explication des différences de cinétiques de dissolution. Plus la teneur en fer ferreux est élevée, moins le verre semble s'altérer rapidement.

### Verres au fer sous atmosphères spécifiques

La figure 7.6 présente les profils de dissolution des trois verres faits à 1500°C, sous trois atmosphères différentes :

- en a) C-Fe150-1500-red, verre contenant 1,5 pds% de FeO, réalisé sous atmosphère réductrice ( $H_2/N_2$ ),
- en b) D-Fe150-1500, verre contenant 1,5 pds% de FeO, réalisé sous air,
- en c) C-Fe150-1500, verre contenant 1,5 pds% de FeO, réalisé sous atmosphère réductrice ( $O_2$ ).

Pour faciliter la comparaison, la courbe du potassium de D-Fe150-1500 a été retirée et l'échelle des NLs été modifiée par rapport à la figure 7.3.

La figure 7.7 montre quant-à-elle les profils de dissolution du silicium des verres au fer synthétisés sous  $O_2$  et  $H_2/N_2$ , en comparaison à celui obtenu pour un verre de même composition, fait à la même température, mais sous air.

Pour les verres faits sous atmosphères spécifiques, les deux échantillons au fer réalisés sous  $H_2/N_2$  et sous  $O_2$  ont des profils de dissolution similaires. Les profils du silicium sont superposables et les vitesses semblables, autour de  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ . Cette vitesse est du même ordre de grandeur que la vitesse d'hydrolyse obtenue pour le même verre fait à 1500°C sous air ( $0,37 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ).

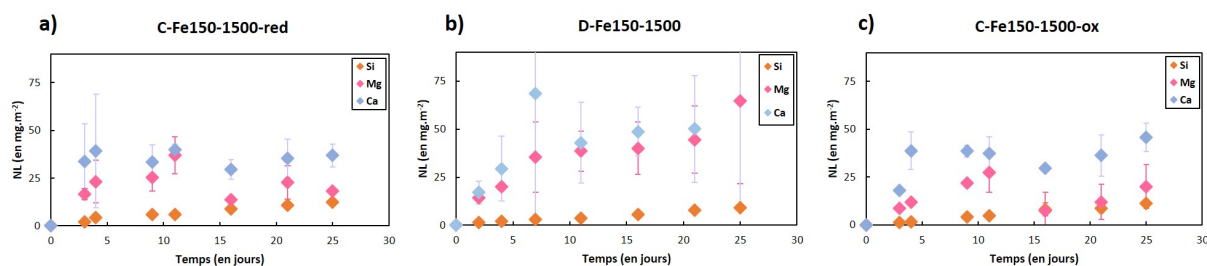


FIGURE 7.6 – Pertes de masse normalisées (NLs en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) des éléments, Si ( $\blacklozenge$ ), Mg ( $\blacklozenge$ ) et Ca ( $\blacklozenge$ ) en fonction du temps en jours pour les verres a) C-Fe150-1500-red, b) D-Fe150-1500 et c) C-Fe150-1500-ox. Toutes les expériences ont été réalisées en duplicats et chaque point représente la moyenne entre deux duplicats. Les barres d'erreur représentées correspondent à l'écart-type calculé entre chaque duplicat.

En ce qui concerne les alcalino-terreux, le calcium est relâché préférentiellement au magnésium, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Les profils du calcium et du magnésium sont similaires pour les verres faits sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Les barres d'erreur importantes sur les profils de dissolution du même verre fait sous air rendent la comparaison difficile.

Aucun effet significatif lié au changement d'atmosphère de synthèse sur les vitesses d'hydrolyse des verres n'est observé, bien que les trois verres soient caractérisés par des rapports rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  distincts : 0,94 pour C-Fe150-1500-red, 0,45 pour C-Fe150-1500 et 0,2 pour C-Fe150-1500-ox.

### Verres au manganèse

Les profils de dissolution du silicium sont regroupés sur la figure 7.8, pour les verres contenant 1,5 pds% de  $\text{MnO}$ , réalisés aux trois températures de synthèse.

Les profils du silicium des verres C-Mn150-1350 et C-Mn150-1500 sont superposables et leur vitesse d'hydrolyse est semblable (autour de  $1,8 \text{ mg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{j}^{-1}$ ). Cependant, la vitesse d'hydrolyse du verre C-Mn150-1200 synthétisé à  $1200^\circ\text{C}$  est environ 1,5 fois plus importante que celles des verres de même composition réalisés à des températures plus élevées. L'ajout de manganèse semble jouer sur la vitesse d'hydrolyse du verre, par rapport aux verres sans fer ni manganèse, même si cet effet n'est pas aussi clairement marqué que celui observé avec l'ajout de fer. La température de synthèse a aussi un impact sur l'hydrolyse des verres au manganèse : plus cette dernière est élevée, moins la dissolution initiale du verre est forte.

A la différence des verres au fer, l'effet de température ne se voit pas à  $1200^\circ\text{C}$  (en comparaison aux verres sans agent colorant) : les vitesses de dissolution de C-Mn150-

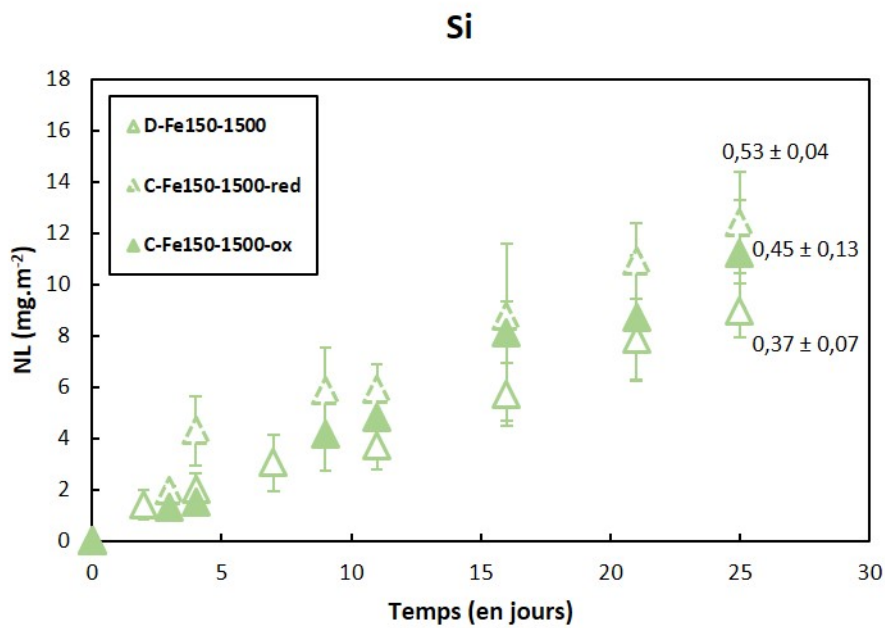


FIGURE 7.7 – Pertes de masse normalisées ((NLs en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour C-Fe150-1500 ( $\triangle$ ), C-Fe150-1500-red ( $\triangleleft$ ) et C-Fe150-1500-ox ( $\blacktriangle$ ). Les verres réalisés à  $1200^\circ\text{C}$  sont représentés avec un carré, à  $1350^\circ\text{C}$  par un rond et à  $1500^\circ\text{C}$  par un triangle. Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein. Chaque point représente la valeur moyenne entre deux duplicats et les barres d'erreur représentent l'écart-type entre deux valeurs d'un même doublet.

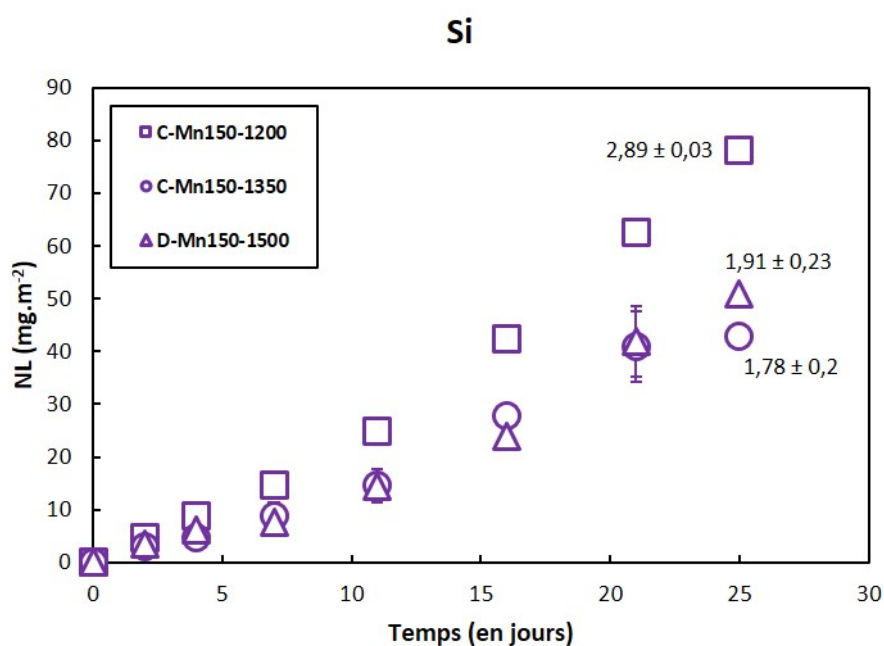


FIGURE 7.8 – Pertes de masse normalisées (NLs en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour C-Mn150-1200 ( $\square$ ), C-Mn150-1350 ( $\circ$ ) et C-Mn150-1500 ( $\triangle$ ). Les verres réalisés à  $1200^{\circ}\text{C}$  sont représentés avec un carré, à  $1350^{\circ}\text{C}$  par un rond et à  $1500^{\circ}\text{C}$  par un triangle. Chaque point représente la valeur moyenne entre deux duplicats et les barres d'erreur représentent l'écart-type entre deux valeurs d'un même doublet.

1200 et C-Mn0-Fe0-1200 sont proches (dans la limite des barres d'erreur). Cet effet est uniquement visible pour les verres réalisés à 1350°C et 1500°C, bien que moins marqué que pour ceux contenant du fer : A 1500°C, on diminue la vitesse d'hydrolyse du verre d'un facteur 6 en présence de fer en comparaison avec le même verre élaboré à 1200°C, contre un facteur 1,2 en présence de manganèse.

En comparaison aux verres au fer, les verres contenant du manganèse sont donc caractérisés par des vitesses d'hydrolyse plus élevées dans les premiers stades de dissolution, quelle que soit la température fixée.

Comme vu avec le fer, l'ajout de manganèse entraîne aussi un éclatement des profils de dissolution des alcalins et alcalino-terreux. En fonction de la température de synthèse, on constate également une évolution de la stœchiométrie des profils de dissolution :

- A 1200°C, ils sont relâchés dans cet ordre :  $K \approx Ca > Mg$ .
- A 1350°C, le calcium et le potassium sont toujours préférentiellement relâchés au magnésium, mais le profil de dissolution de ce dernier tend à se rapprocher des deux autres.
- A 1500°C, les profils de dissolution du calcium, du potassium et du magnésium sont superposés.

En comparant les profils des trois verres entre eux, élément par élément, on remarque que le potassium et le calcium sont relâchés à la même vitesse, indépendamment de la température de synthèse utilisée. Ce n'est pas le cas pour le magnésium, sa vitesse variant dans cet ordre :  $1200^\circ\text{C} < 1350^\circ\text{C} < 1500^\circ\text{C}$ .

Contrairement au fer, il nous a été possible de doser le manganèse en solution. Quel que soit l'échantillon considéré, le manganèse est toujours relargué à la même vitesse (profils de dissolution superposés pour les trois verres). Les relargages du manganèse et du magnésium sont en proportions stœchiométriques pour le verre synthétisé à 1200°C (figure 7.3.c). Cependant, plus la température de synthèse augmente, plus le magnésium se rapproche du calcium et du potassium et s'éloigne du manganèse.

La température de synthèse semble donc avoir un impact sur l'organisation structurale des verres et la répartition des rôles joués par les alcalins et les alcalino-terreux, notamment  $Mg^{2+}$ , dont la vitesse de relargage en solution est d'autant plus proche de celle du manganèse que la température de synthèse du verre est faible.

N'ayant pas pu mesurer le rédox du manganèse dans les verres, il est plus difficile de faire un lien entre les profils cinétiques obtenus et le degré d'oxydation du manganèse dans les verres correspondants. On sait néanmoins que plus la température de synthèse est faible, plus les espèces oxydantes sont favorisées. Le verre à 1200°C contient donc plus de  $Mn^{3+}$  que les deux autres verres.

## Verres au manganèse sous atmosphères spécifiques

Concernant les verres au manganèse faits sous atmosphères spécifiques, la figure 7.9 montre les pertes de masses normalisées pour les trois verres faits à 1500°C, sous trois atmosphères différentes :

- a) C-Mn150-1500-red, verre contenant 1,5 pds% de MnO, réalisé sous atmosphère réductrice ( $H_2/N_2$ ),
- b) D-Mn150-1500, verre contenant 1,5 pds% de MnO, réalisé sous air,
- c) C-Mn150-1500-ox, verre contenant 1,5 pds% de MnO, réalisé sous atmosphère réductrice ( $O_2$ ).

La courbe du potassium correspondant à la dissolution de D-Mn150-1500 a été retirée puisque le potassium n'a pas pu être mesuré dans les deux autres expériences.

Cette figure est couplée à la figure 7.10, qui présente les courbes de dissolution du Si pour les trois verres.

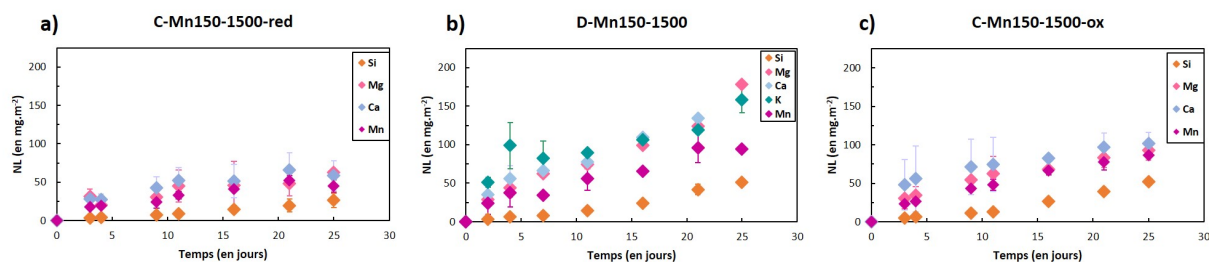


FIGURE 7.9 – Pertes de masse normalisées (NLs en  $mg \cdot m^{-2}$ ) des éléments, Si ( $\blacklozenge$ ), Mg ( $\blacklozenge$ ), Ca ( $\blacklozenge$ ) et Mn ( $\blacklozenge$ ) en fonction du temps en jours pour les verres a) C-Mn150-1500-red, b) D-Mn150-1500 et c) C-Mn150-1500-ox. Toutes les expériences ont été réalisées en duplicats et chaque point représente la moyenne entre deux duplicats. Les barres d'erreur représentées correspondent à l'écart-type calculé entre chaque duplicat.

Contrairement aux verres contenant du fer, les profils et les vitesses de dissolution varient en fonction de l'atmosphère spécifique utilisée : la vitesse de dissolution de C-Mn150-1500-red ( $0,96 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ), synthétisé sous  $H_2/N_2$ , est multipliée par deux lorsque le même verre est réalisé sous atmosphère oxydante ( $1,83 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ). Cet effet se retrouve aussi pour les alcalino-terreux mesurés et le manganèse, qui semblent relâchés en proportions stœchiométriques, que la synthèse ait été oxydante ou réductrice. La vitesse obtenue pour le verre fait sous atmosphère oxydante est proche de celle mesurée dans le cas du verre fait sous air ( $1,91 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ ). Les profils de dissolution du manganèse sont également comparables dans le cas de ces deux verres.

Pour conclure, contrairement aux verres au fer, pour lesquels l'utilisation d'atmosphères spécifiques ne semble pas avoir d'effet sur la dissolution initiale des verres produits, imposer une atmosphère réductrice lors de la synthèse d'un verre au manganèse semble

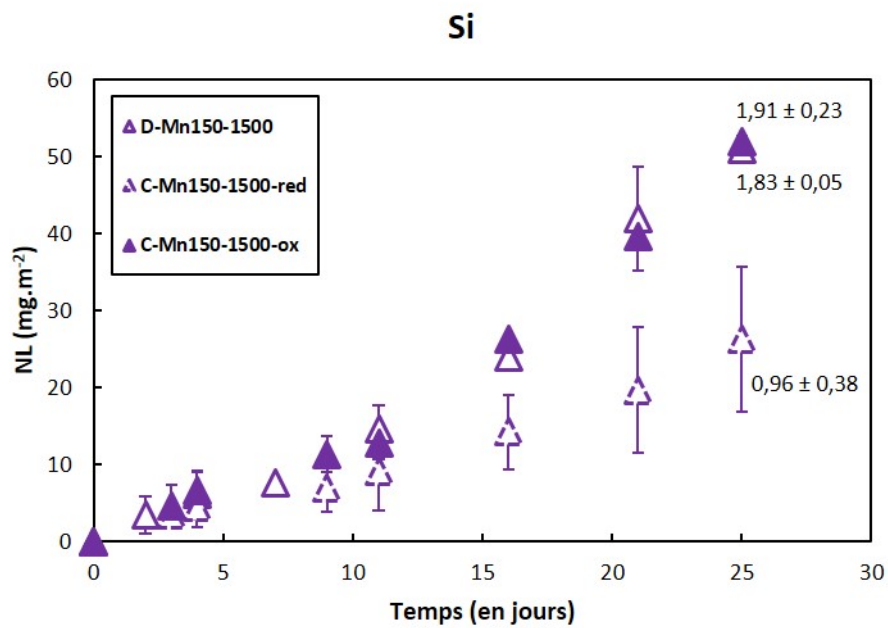


FIGURE 7.10 – Pertes de masse normalisées (NLs en  $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour D-Mn150-1500 ( $\triangle$ ), C-Mn150-1500-red ( $\triangleleft$ ) et C-Mn150-1500-ox ( $\blacktriangle$ ). Les verres réalisés à  $1200^\circ\text{C}$  sont représentés avec un carré, à  $1350^\circ\text{C}$  par un rond et à  $1500^\circ\text{C}$  par un triangle. Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein. Chaque point représente la valeur moyenne entre deux duplicats et les barres d'erreur représentent l'écart-type entre deux valeurs d'un même doublet.

impacter sa vitesse d'hydrolyse. Augmenter la quantité de cations  $Mn^{2+}$  par l'effet de l'atmosphère, même si le manganèse total est présent en tout à hauteur de 1,5 pds% dans le verre, semble engendrer des modifications structurales suffisamment importantes au sein de la matrice vitreuse pour qu'elles se répercutent sur les cinétiques de dissolution. A l'inverse, une synthèse sous atmosphère oxydante ne semble pas modifier la dissolution du verre produit par rapport au même verre fait sous air.

### 7.3 Discussion

Dans cette partie, nous allons discuter et donner des pistes d'interprétation des résultats en se focalisant sur le lien entre l'altération des verres et leur structure, en connexion avec les différents paramètres de synthèse utilisés et la présence des chromophores fer et manganèse.

Tous les profils de dissolution présentés dans ce chapitre sont bien caractéristiques de la dissolution d'un verre silicaté en milieu immergé. L'observation d'une dissolution incongruente et l'augmentation du pH traduisent la prédominance du phénomène d'interdiffusion, que l'on souhaitait, pour rappel, utiliser dans cette étude notamment pour comparer le relargage des différents modificateurs de réseau d'une expérience à une autre. L'aplatissement des courbes de dissolution de ces éléments traduit bien l'apparition progressive en surface d'une couche de verre désalcalinisée, à travers laquelle la dissolution du verre sain se poursuit par diffusion des espèces hydrogénées de la solution et des éléments du verre. En effet, la diffusion des éléments à travers cette couche de gel vient freiner la réaction de dissolution du verre et le relâchement des éléments alcalins et alcalino-terreux en solution suit une loi de Fick en  $t^{1/2}$  :

$$D = \left( \frac{\partial NL}{\partial t^{1/2}} \right)^2 \times \frac{\pi}{4p^2} \quad (7.3)$$

Ce phénomène est confirmé par la figure 7.11, qui présente, à titre d'exemple, les pertes de masse normalisées du Mg, Ca, K pour le verre fait sans chromophore à 1200°C. Les courbes étant linéaires, Ca, K et Mg suivent bien cette loi de diffusion caractéristique de la cinétique d'interdiffusion.

Les résultats des expériences de dissolution ont montré que les profils de dissolution des verres de cette étude présentaient des différences parfois significatives en fonction des conditions de synthèse utilisées. Ces différences vont être discutées dans les paragraphes suivants.



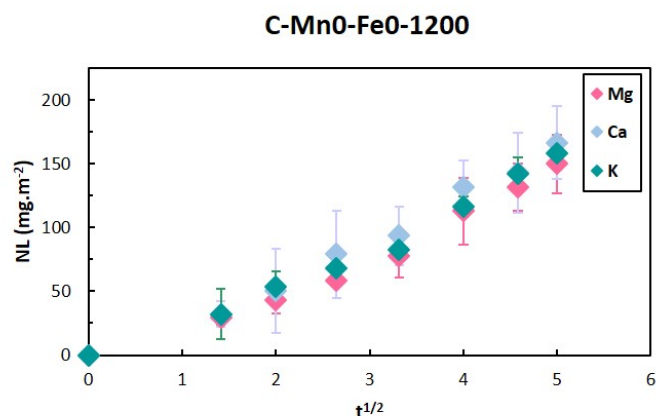


FIGURE 7.11 – Pertes de masse normalisées (NLs) des éléments Mg (♦), Ca (◆) et K (◆) relâchés en solution en fonction de la racine carré du temps pour le verre C-Mn0-Fe0-1200.

Les verres sans fer et sans manganèse présentent des profils de dissolution identiques pour tous les éléments (figure 7.4). La température de synthèse n'a donc, dans ce cas, aucun effet sur l'altération des verres. Dès lors que l'on ajoute du fer ou du manganèse à la composition du verre, même en faible quantité (de l'ordre de 1,5 pds% de FeO ou de MnO), le comportement des verres face à la dissolution varie. Les résultats sont d'autant plus différents que l'on compare entre eux les effets des deux agents colorants.

### 7.3.1 Ajout de chromophores dans un verre modèle médiéval : conséquences sur l'hydrolyse et l'altération

#### Le cas du fer

L'ajout de 1,5 pds% de FeO dans la composition du verre peut diminuer jusqu'à un facteur 6 sa vitesse d'hydrolyse, en comparaison au verre sans fer ni manganèse, et cet effet est d'autant plus marqué que la température de synthèse est élevée (figure 7.5). L'ajout, même en faible quantité, de fer dans les verres semble être un paramètre-clé, nécessaire pour qu'un effet du paramètre température de synthèse sur la durabilité des verres soit aussi observé. Les verres s'altèrent d'autant plus vite qu'ils ont été synthétisés à basse température.

Pour expliquer ces résultats, nous pouvons utiliser ce que nous avons appris dans les chapitres précédents sur le rédox du fer dans ces verres.

Une température de synthèse élevée favorise l'existence des espèces réduites. Pour les verres contenant du FeO, la présence de Fe<sup>2+</sup> sera donc favorisée à haute température.

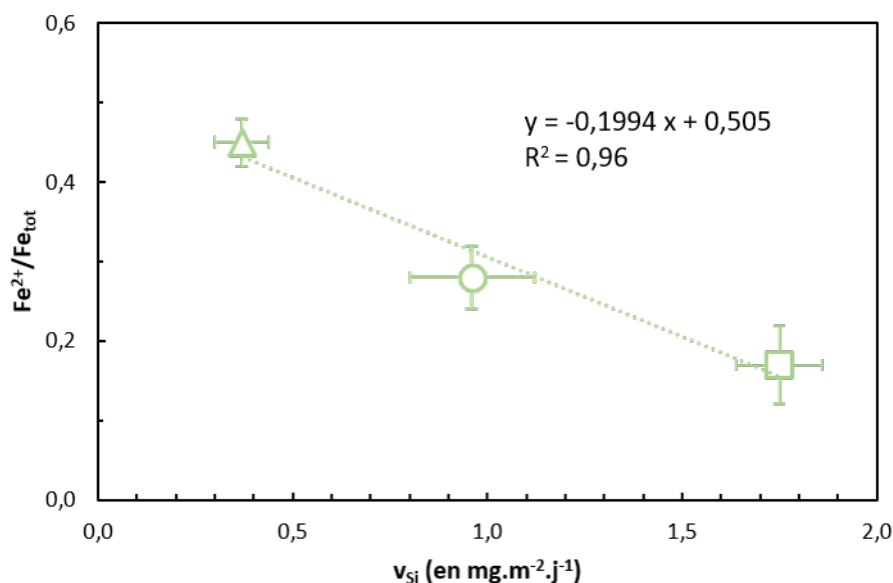


FIGURE 7.12 – Rapport rédox  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  en fonction de la vitesse d'hydrolyse pour les verres possédant 1,5 pds% de FeO, réalisé à 1500°C (D-Fe150-1500 △), à 1350°C (C-Fe150-1350 ○) et 1200°C (C-Fe150-1200 □)

Ces affirmations sont confirmées par les analyses Mössbauer, qui concluent sur un rapport rédox  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  égal à 0,45 pour D-Fe150-1500, égal à 0,28 pour C-Fe150-1350 et égal à 0,17 pour C-Fe150-1200. Pour aller plus loin, nous avons tracé sur la figure 7.12 les vitesses d'hydrolyse obtenues pour chaque expérience impliquant un verre contenant du FeO et réalisé sous air, en fonction du rapport rédox  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  correspondant. On observe une corrélation linéaire entre la vitesse d'hydrolyse initiale et le rapport  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$ . D-Fe150-1500 est donc le verre contenant le plus de  $Fe^{2+}$  (et donc le moins de  $Fe^{3+}$ ), et le moins réactif lors des premiers stades de dissolution. A l'inverse, C-Fe150-1200, le verre se dissolvant le plus rapidement d'après les résultats présentés, est celui contenant le plus de  $Fe^{3+}$ .

Ce résultat suggère un impact significatif sur la stabilité des verres en phase aqueuse de variations du rédox du fer, alors qu'il n'est présent dans la structure du verre qu'à hauteur de 1,5 pds% d'oxyde de fer.

L'environnement structural du  $Fe^{2+}$  et du  $Fe^{3+}$ , autrement dit leur géométrie et leur coordination, pourrait être une piste pour expliquer ce phénomène. Au sein du verre, le  $Fe^{2+}$  se trouverait dans un mélange de coordinence 4, 5 et/ou 6 (cf. chapitre 3), les conclusions variant en fonction de la technique utilisée. Le  $Fe^{3+}$  peut quant à lui se trouver en coordinence 4 et 5 avec une potentielle proportion de 6. Le fer étant un élément intermédiaire,

les forces de liaisons du  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$  sont proches, et vont varier en fonction de la géométrie du site. Nous avons de plus vu que l'environnement du  $\text{Fe}^{2+}$  ne semble pas changer mais que ce soit le cas pour  $\text{Fe}^{3+}$  (cf. chapitre 5. Dans les trois verres, la valeur constante du NBO/T n'indique pas de différence concernant le nombre d'oxygènes pontants en fonction de la composition. Une étude plus poussée de la coordinence du fer dans nos verres pourrait permettre de conclure sur un rôle structural joué préférentiellement par  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  dans notre cas.

Les verres faits sous atmosphères spécifiques ont des rapports rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  de 0,94 pour l'atmosphère réductrice (quasiment que du  $\text{Fe}^{2+}$ ) et 0,2 pour l'atmosphère oxydante ( $\text{Fe}^{3+}$  largement majoritaire). Si l'on s'en tient à l'hypothèse faite à partir des résultats des expériences concernant les verres faits sous air, on s'attend à une dissolution plus rapide pour le verre caractérisé par le rapport rédox le plus faible. Si l'on suit la loi linéaire mis en évidence sur la figure 7.12, la vitesse d'hydrolyse de C-Fe150-1500-ox peut être extrapolée à  $1,53 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ . Les résultats montrent pourtant que, quelle que soit l'atmosphère utilisée, les profils de dissolution sont superposables d'un verre à l'autre. Plus surprenant encore, leurs vitesses de dissolution sont équivalentes à celle du verre fait à la même température, mais sous air (figure 7.7). La variation du rédox n'est donc pas corrélée ici à une variation de vitesse d'hydrolyse. Ceci semble, à première vue, contredire l'hypothèse faite précédemment, selon laquelle les variations de rédox au sein des verres au fer ont un impact significatif sur la durabilité de ces derniers.

En réalité, ce résultat suggère que le rédox du fer a un impact différent sur la structure du verre si il est induit par la température de synthèse ou par l'atmosphère du four.

Une nouvelle hypothèse est que, dans les cas des synthèses sous atmosphères spécifiques, c'est la composition et la température qui fixent en premier le rédox, et déterminent la place du fer au sein du réseau vitreux (environnement géométrique et coordinence). Puis, dans un deuxième temps, l'atmosphère vient modifier le rédox du fer, sans pour autant modifier sa place dans le réseau. Cette hypothèse est difficile à vérifier sachant que la quantité d'oxygène dissous dans le mélange fondu dépend à la fois de la température et de la pression partielle en  $\text{O}_2$  (Claes et Decelle, 2001), et qu'il est difficile d'isoler l'effet de chaque paramètre. Dans la littérature, Virgo et Mysen (1985) observent que le  $\text{Fe}^{3+}$  passe d'un environnement tétraédrique à octaédrique quand on modifie la pression partielle en  $\text{O}_2$ . Vercamer (2016) montre un changement de l'environnement local du redox du  $\text{Fe}^{2+}$  sous atmosphère réductrice par rapport à l'air, avec un décalage de la bande principale d'absorption vers de plus hautes énergies. Hannant *et al.* (2008) suggèrent que dans des verres, réalisés à  $1450^\circ\text{C}$  et ayant un rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  élevé,  $\text{Fe}^{3+}$  se trouve sous

une coordinence octaédrique fixe, et que les  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique sont générés par l'oxydation de  $\text{Fe}^{2+}$  quand le rapport rédox diminue. C'est uniquement pour des rapport rédox bas que l'on observe un changement de  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrique en  $\text{Fe}^{3+}$  tétraédrique. Cependant, le rédox de ces verres a été modifié par changement de la composition, et non par un changement de l'atmosphère. Cela étant dit, on observe une dépendance de la répartition des sites liés au rédox qui concordent avec nos observations.

Pour vérifier ces hypothèses, il faudrait réaliser les mêmes expériences de dissolution avec des verres synthétisés sous atmosphères spécifiques à 1200 et 1350°C. Une autre expérience intéressante pour valider notre hypothèse serait de synthétiser un verre réduit par ajout de carbone au mélange fondu puis de l'altérer afin de comparer les comportements.

### Le cas du manganèse

L'ajout de 1,5 pds% d'oxyde de manganèse a aussi une influence sur la dissolution du verre, mais contrairement aux verres au fer, cet effet n'est visible que pour les verres synthétisés à 1350°C et 1500°C (figure 7.8).

Contrairement au fer, nous n'avons pas mesuré le rédox du manganèse. Cependant, d'après ce qui a été observé chapitre 3 et dans la littérature, nous pouvons dire qu'une température élevée va favoriser l'existence de  $\text{Mn}^{2+}$  au sein du verre. De plus, nous avons estimé sur la base de la littérature et des spectres d'absorption optique, un rapport rédox  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  de 0,83-0,87  $\pm$  0,01 pour C-Mn150-1200, 0,86-0,90  $\pm$  0,02 pour C-Mn150-1350 et 0,87-0,91 pour D-Mn150-1500.

C-Mn150-1200 est le verre ayant la vitesse de dissolution initiale la plus élevée, et à priori celui avec la plus forte proportion de  $\text{Mn}^{3+}$ , mais si cette dernière reste quand même faible. C-Mn150-1350 et C-Mn150-1500 ont des vitesses proches et plus faibles que C-Mn150-1200. Ils contiennent a priori plus de  $\text{Mn}^{2+}$ .

La température, bien qu'elle ait un impact, ne ferait donc varier que modérément le rédox, et pas nécessairement linéairement. Le degré d'oxydation du manganèse semble tout de même jouer un rôle sur les vitesses de dissolution des verres. Les vitesses similaires de C-Mn150-1350 et D-Mn150-1500 peuvent donc être corrélées à des rapports redox  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  proches. Au sein de la structure vitreuse, la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  favoriserait la dissolution par rapport au  $\text{Mn}^{2+}$ .

Ces résultats démontrent qu'un très faible pourcentage de manganèse, à hauteur de 1,5 pds%, ajouté au réseau vitreux, semble impacter la dissolution du verre. L'effet stabilisant de l'ajout de MnO pour un verre fait à 1500°C a aussi été observé dans le travail de Valbi *et al.* (2022), dans lequel la dissolution d'un verre sans manganèse a été comparée à celle d'un verre contenant 2 pds% de MnO.

A l'inverse de ce qui a été observé pour les verres au fer, l'atmosphère de synthèse a un impact sur la dissolution des verres contenant du manganèse. La vitesse d'hydrolyse du verre fait sous air (C-Mn150-1500) est proche de celle du verre fait sous atmosphère oxydante  $O_2$  (C-Mn150-1500-ox) alors que le verre fait sous atmosphère réductrice ( $H_2/N_2$ ) se dissout quasiment 2 fois moins vite que les deux autres. On sait d'après les résultats présentés dans le chapitre 3 dédié à la spectroscopie optique, que l'atmosphère réductrice est supposée donner quasiment 100% de  $Mn^{2+}$ . L'atmosphère oxydante, bien qu'elle devrait pousser l'équilibre vers les espèces oxydantes (soit  $Mn^{3+}$ ), tout comme la température, ne permet pas d'augmenter fortement la concentration en  $Mn^{3+}$ . On peut alors supposer que le rapport rédox change peu entre C-Mn150-1500 et C-Mn150-1500-ox, ce qui expliquerait pourquoi on obtient des vitesses équivalentes pour ces deux verres. Ces observations sont en accord avec les rapports rédox  $Mn^{2+}/Mn_{tot}$  calculées dans le chapitre 5, qui sont similaires pour C-Mn150-1500-ox (0,86-0,89%) et les verres réalisés sous air à 1350 et 1500°C. La vitesse plus faible obtenue pour C-Mn150-1500-red pourrait, elle, être liée à un effet stabilisant du  $Mn^{2+}$  sur la structure du verre, ce qui va dans le sens des résultats présentés dans les paragraphes précédents, concernant l'effet de la température de synthèse. D'après les estimations du rédox du manganèse dans les verres faits sous air et les verres réalisés sous atmosphères spécifiques, on observe une corrélation entre le rapport  $Mn^{2+}/Mn_{tot}$  dans les verres et les vitesses d'hydrolyse mesurées, sur la figure 7.13 en tenant compte des barres d'erreur. Ce résultat vient fortement étayer l'hypothèse selon laquelle quelle que soit l'atmosphère de synthèse, les variations du rédox du manganèse ont un effet significatif sur les cinétiques de dissolution des verres.

Dans ce cas-ci, l'effet de la température ne semble pas dominer celui de l'atmosphère dans la compétition pour le contrôle de l'environnement et du rédox du manganèse. Il semblerait ici que le manganèse change de site lorsque l'atmosphère réduit le Mn(III) en Mn(II). Dans le chapitre 3, nous avons vu que le  $Mn^{3+}$  est majoritairement en coordinence 6 tandis que le  $Mn^{2+}$  est majoritairement en coordinence 4. Nous faisons donc l'hypothèse que sous l'effet d'une atmosphère réductrice imposée, le manganèse réduit en Mn(II) va se réarranger au sein de la structure pour donner un nouveau site tétraédrique.

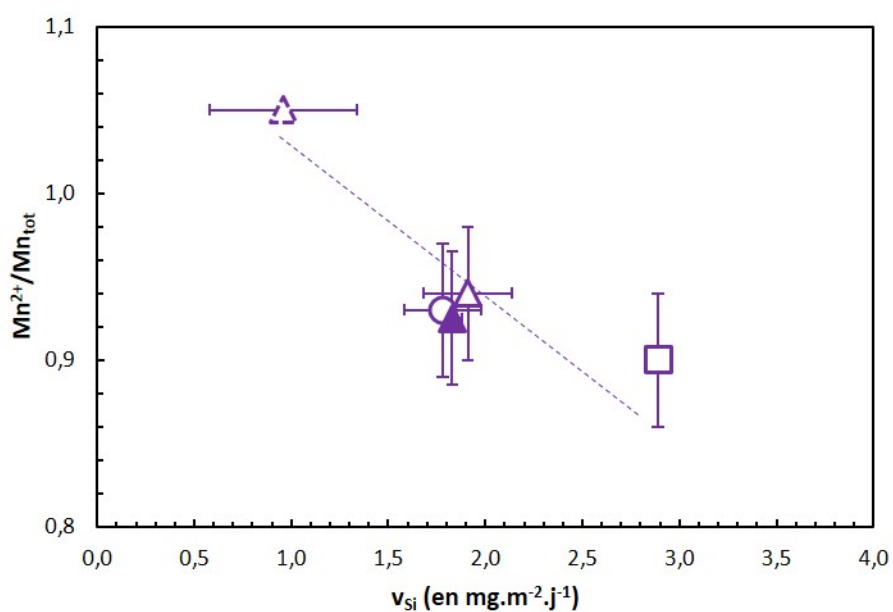


FIGURE 7.13 – Rapport rédox  $Mn^{2+}/Mn_{tot}$  en fonction de la vitesse d'hydrolyse pour les verres possédant 1,5 pds% de MnO, réalisés à 1500°C (D-Mn150-1500  $\Delta$ ), à 1350°C (C-Mn150-1350  $\circ$ ), à 1200°C (C-Mn150-1200  $\square$ ), sous  $H_2/N_2$  à 1500°C (C-Mn150-1500-red  $\blacktriangledown$ ) et sous  $O_2$  à 1500°C (C-Mn150-1500-red  $\blacktriangle$ ).

### Comparaisons entre les deux chromophores étudiés

Comparons maintenant les effets sur l'altération liés à l'ajout du fer et à l'ajout de manganèse.

Température par température, pour les verres réalisés sous air, on peut voir que (figure 7.6) :

- A 1500°C :  $v_{\text{Si}}(\text{FeO})$  est environ 4 fois inférieure à  $v_{\text{Si}}(\text{MnO})$  et 6,3 fois inférieure à  $v_{\text{Si}}(\emptyset\text{FeO-MnO})$
- A 1350°C : est  $v_{\text{Si}}(\text{FeO})$  environ 2 fois plus faible que  $v_{\text{Si}}(\text{MnO})$  et 2,5 fois plus faible pour  $v_{\text{Si}}(\emptyset\text{FeO-MnO})$
- A 1200°C :  $v_{\text{Si}}(\text{FeO})$  est 1,2 fois plus faible que  $v_{\text{Si}}(\emptyset\text{FeO-MnO})$  et  $v_{\text{Si}}(\text{MnO})$ . Les barres d'erreur empêchent de distinguer  $v_{\text{Si}}(\emptyset\text{FeO-MnO})$  et  $v_{\text{Si}}(\text{MnO})$ .

Le fer et le manganèse jouent globalement sur le ralentissement de la vitesse d'hydrolyse du verre, même si l'effet de l'ajout de fer est beaucoup plus prononcé que celui de l'ajout de manganèse, à teneur en pds% d'oxyde égale dans le verre.

Rappelons ce qui a été mentionné précédemment : la quantité de  $\text{Mn}^{3+}$  serait minoritaire par rapport à celle de  $\text{Mn}^{2+}$ , alors que les rapports  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  varient entre 0 et 1. La répartition des espèces  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  au sein des verres au manganèse est différente de la répartition des espèces  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . La prédominance d'espèces réduites, on l'a vu, entraîne l'augmentation de la durabilité des verres. Or, si les ratios  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  sont globalement plus faibles que les ratios  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$ , les verres au fer sont pourtant les verres se dissolvant le moins vite dans l'eau.

Quelques pistes sont envisageables pour expliquer ces différences. Le Mn a un rayon ionique plus important que celui du Fe (Shannon et Prewitt (1969); Brown *et al.* (1995); Sterpenich (1998), voir chapitre 1, tableau 1.1). De par son rayon ionique plus grand, on pourrait envisager que le manganèse prend plus d'espace au sein du réseau vitreux, et que par conséquent, son départ en solution déstabiliserait plus ce dernier. Autre explication possible, les ions Mn seraient beaucoup plus mobiles que les ions Fe. Chakraborty et Ganguly (1992) et Korolyuk et Lepezin (2008) ont montré, qu'à haute température, le coefficient de diffusion du Mn est plus élevé que celui du Fe dans des minéraux silicatés. On peut faire un parallèle et supposer que le manganèse diffuse plus rapidement au sein du réseau vitreux. Il serait plus mobile, plus facilement relâché en solution donc plus efficace pour déstabiliser le réseau vitreux et faciliter l'hydrolyse.

Une différence importante entre les verres au fer et les verres au manganèse concerne la dissolution des verres sous atmosphères spécifiques : les expériences ont montré que les trois verres au fer synthétisés à 1500°C mais sous trois atmosphères différentes se dissolvent à la même vitesse alors que, dans le cas des verres au manganèse, l'atmosphère réductrice permet de produire un verre montrant une dissolution initiale plus lente. Nous avons fait l'hypothèse d'un effet de compétition entre la température et l'atmosphère de synthèse pour imposer le rédox final du verre. Dans le cas des verres au Fe, la température fixe l'environnement structural du fer et l'atmosphère viendrait modifier le rédox par la suite, tandis que dans le cas des verres au Mn, l'atmosphère semble aussi modifier la sphère de coordination du manganèse en même temps que le rédox. Ces observations suggèrent que les systèmes des verres au fer et verres au manganèse sont différents (rédox et environnement des cations) mais aussi que le rôle (formateur, modificateur) au sein de la structure n'est pas le même pour le fer et pour le manganèse, ce qui pourrait aussi expliquer les différences en terme de vitesse de dissolution.

### 7.3.2 Profils de dissolution : Indices de la structure ?

Le comportement d'un verre en solution, sa réactivité, la vitesse à laquelle les liaisons Si-O sont hydrolysés et le silicium relargué en solution témoignent de l'organisation structurale de ce dernier. S'intéresser aux différences entre les vitesses d'hydrolyse calculées pour le panel de verres modèles sélectionnés a permis de mettre en évidence le rôle impactant joué par le manganèse et le fer sur la durabilité des verres. Néanmoins, les résultats ont aussi montré des différences significatives des profils des alcalins et des alcalino-terreux en fonction des paramètres de synthèse.

Si on s'intéresse dans un premier temps aux verres sans agent colorant, pour les trois températures de synthèse testées, les profils de dissolution montrés sur la figure 7.3.a sont caractérisés par un relâchement stœchiométrique des alcalins et des alcalino-terreux (courbes de K, Ca, Mg superposées). En revanche, l'ajout de fer ou de manganèse dans les verres conduit à l'obtention de profils de dissolution non stœchiométriques.

On observe un éclatement des courbes du Ca, K et Mg entre elles à 1200°C (figure 7.3.b et .c) et un rapprochement progressif de ces courbes en augmentant la température uniquement pour les verres contenant des chromophores. L'observation d'une hiérarchie en terme de relargage en solution de K, Ca et Mg signifie que l'ajout à hauteur de 1,5 pds% de fer ou de manganèse redistribue les différents rôles des modificateurs de réseau au sein du verre. Ces rôles semblent évoluer avec l'augmentation de la température de synthèse, en d'autres termes, avec l'évolution du rédox du fer ou du manganèse. Ce résultat a son



importance, puisqu'il suggère que les variations de vitesses d'hydrolyse décrites dans la section précédente seraient aussi la conséquence d'une réorganisation plus globale du réseau vitreux, induite par l'ajout de fer et de manganèse, et modulée par le paramètre température de synthèse.

Les profils de dissolution des verres contenant du fer montrent un comportement du Mg et du Ca qui évolue en fonction de la température de synthèse du verre. A basse température (1200°C), le calcium est relâché préférentiellement au magnésium, tandis que l'augmentation de la température de synthèse conduit à une superposition des profils de ces deux éléments. Une étude de Trcera *et al.* (2009) a montré que le Fe(II) et les alcalino-terreux (principalement Mg) ont des rôles structuraux similaires, c'est à dire qu'ils se trouvent dans des sites semblables.

Le relâchement du fer n'ayant pas pu être dosé en ICP-OES, il est difficile ici d'aller plus loin sur la base des résultats d'analyse des solutions. Cependant, dans le système des verres au manganèse, le relâchement du Mn a pu être mesuré, et il est possible d'en discuter, en fonction des autres cations du verre.

La figure 7.14 représente les ratios Mn/Mg calculés à partir des concentrations en manganèse et en magnésium mesurées en solution (à 25 jours).

En ce qui concerne les verres faits sous air, on constate un ratio proche de 1 du Mn et du Mg pour le verre synthétisé à 1200°C ( $r_{\text{Mn/Mg}} = 0,90$ ). On constate ensuite que plus la température augmente, plus le Mg est relâché préférentiellement au Mn ( $r_{\text{Mn/Mg}} < 1$ ).

Ce résultat suggère une évolution/modification du lien entre le manganèse et le magnésium au sein de la structure en fonction de la température de synthèse du verre ou une redistribution des rôles de chacun.

A 1200°C, le magnésium est plus lié au manganèse qu'à 1350° et 1500°C. On sait de plus qu'une diminution de la température de synthèse favorise la présence d'espèces oxydées ( $\text{Mn}^{3+}$ ).

Ces observations semblent prouver qu'une faible variation de ratio Mn(II)/Mn(II) impacte de manière globale la structure du verre. Ces résultats dégagent de nouvelles pistes de réflexions : sonder l'environnement structural du Mg au sein de ses verres, avec des techniques telles que le XANES notamment, pourrait permettre d'obtenir des informations sur le rôle du manganèse au sein de la structure de ces verres modèles.

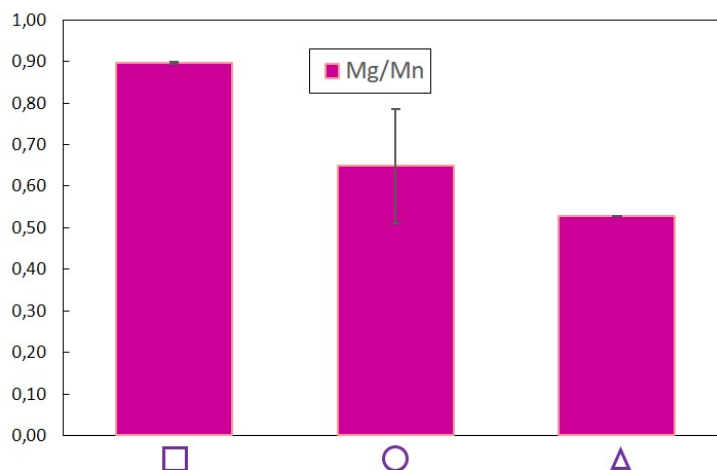


FIGURE 7.14 – Comparaison des ratio Mn/Mg à 25 jours pour C-Mn150-1200 □, C-Mn150-1350 ○, C-Mn150-1500 △, C-Mn150-1500-red ▲ et C-Mn150-1500-ox ▲. Les verres réalisés à 1200°C sont représentés avec un carré, à 1350°C par un rond et à 1500°C par un triangle. Le verre réalisé sous atmosphère réductrice est représenté par un symbole en pointillé et celui sous atmosphère oxydante par un symbole plein. Chaque colonne représente le ratio moyen entre deux duplicats et les barres d'erreur représentent l'écart-type entre les deux ratios calculés pour un même doublet.

Cette étude a permis de montrer, à travers l'ajout de faible quantité de fer ou de manganèse dans les verres, que :

1/ des petits changements de composition en éléments de transition, caractérisés par plusieurs états d'oxydation, pouvaient induire des changements significatifs sur le comportement des verres à la dissolution (Figure 7.15.)

2/ cet effet de composition sur la durabilité des verres était dépendant du rédox, et gouverné par le paramètre de la température de synthèse lors de synthèses réalisées sous air (pour rappel, un même verre contenant du fer à hauteur de 1,5 pds% se dissout 6 fois plus vite à 1200°C qu'à 1500°C) et, dans certains cas, de l'atmosphère de synthèse (forcer le manganèse à être sous la forme  $Mn^{2+}$  permet de diviser la vitesse d'un verre contenant 1,5 pds% de manganèse par deux).

3/ l'effet des conditions de synthèse sur les cinétiques de dissolution des verres était d'autant plus marqué que le rédox de l'élément chromophore introduit dans le verre variait en fonction de la température. Nous avons constaté un effet significatif de la température de synthèse sur la durabilité des verres au fer (les rapports  $Fe^{2+}/Fe_{tot}$  varient entre 0,17 et 0,45 pour des synthèses réalisées entre 1200°C et 1500°C), et un effet beaucoup moins marqué pour les verres au manganèse (les rapports  $Mn^{2+}/Mn_{tot}$  varient eux entre 0,83 et 0,91 pour la même gamme de températures d'après nos calculs). De manière générale, nous avons mis en évidence une relation linéaire entre le rédox des éléments chromophores

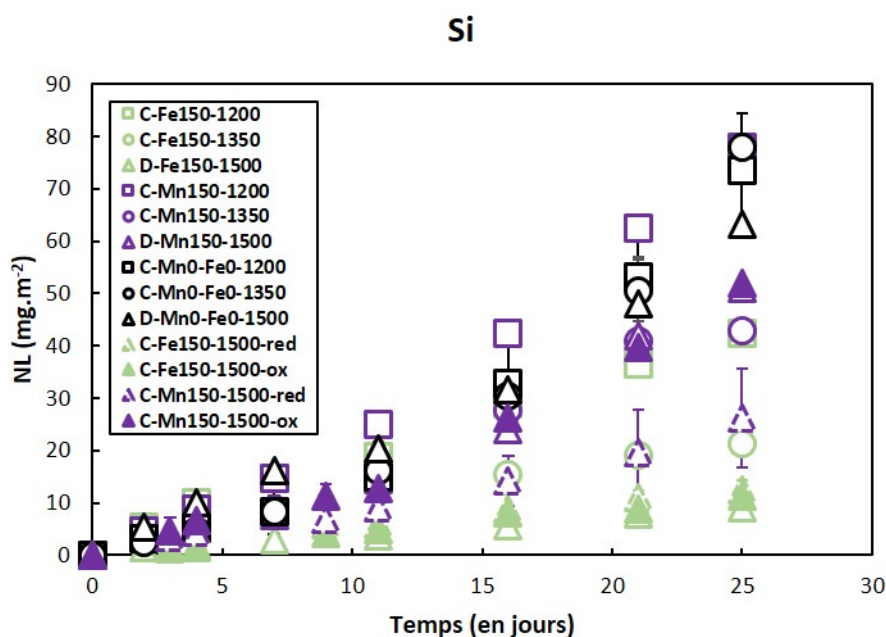


FIGURE 7.15 – Pertes de masse normalisées ( $\text{mg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{j}^{-1}$ ) du Si en fonction du temps pour les 13 échantillons du panel de verres.

étudiés et les vitesses d'hydrolyse calculées.

4/ les fluctuations de rédox au sein des verres, provoquées par des conditions de synthèse différentes, ne modifient pas seulement l'environnement structural (et donc le rôle) du chromophore au sein du réseau vitreux, mais entraînent une redistribution des rôles de modificateurs de réseau joués par les alcalins et les alcalino-terreux, en particulier par les éléments divalents.

Les vitesses d'hydrolyse calculées dans ce manuscrit sont bien plus faibles que celles reportées dans la littérature pour des verres médiévaux potassiques, dans des conditions de dissolution similaire. Gentaz (2011) fait état d'une vitesse de  $0,45 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-2}$  à  $20^\circ\text{C}$  à pH neutre. Dans les travaux de Sessegolo *et al.* (2020), la vitesse de dissolution obtenue est de  $0,11 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-2}$  pour une expérience réalisée à  $20^\circ\text{C}$  et à pH 6,7. Valbi *et al.* (2022) ont calculé des vitesses de dissolution allant de  $0,4$  à  $0,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-2}$  à  $25^\circ\text{C}$  avec un pH initial de 6,8. La différence entre les vitesses de cette étude et celles de la littérature, d'un facteur 100, peut être expliquée par la différence de composition. Les verres étudiés ici ayant eux aussi une composition modèle de verres de vitraux, ce travail permet donc d'enrichir la littérature sur le sujet de l'altération des verres médiévaux à plus forte concentration en silice. Il attire aussi l'attention sur le fait que si des fluctuations de composition de l'ordre de 1,5 pds% peuvent modifier considérablement l'hydrolyse des verres, la compa-

raison, d'une étude à une autre, des cinétiques de dissolution de verres de compositions différentes, parfois très éloignées, est peut-être vaine, ou en tout cas à utiliser avec une grande précaution. Ce travail montre aussi que des variations de conditions de synthèse (traitement thermique, trempe, atmosphère dans le four) de verres contenant des éléments caractérisés par plusieurs états d'oxydation peuvent impacter les cinétiques d'altération de ces derniers de manière non négligeable. Dans le cas des verres au manganèse de cette étude, pour rappel, de très petites variations du rédox du manganèse, élément lui-même faiblement concentré dans les verres, semblent avoir des répercussions sur la durabilité de ces derniers. Ce résultat ne fait donc qu'appuyer le fait que la comparaison des phénomènes d'altération de verres issus d'études différentes, d'histoires thermiques différentes, peut induire des biais d'interprétation.

Si, dans cette étude, l'analyse des profils de dissolution ne peut pas permettre de trancher fermement quant aux rôles structuraux endossés par les différents éléments dans nos verres modèles, elle déploie de nombreuses pistes (étude du Mg, effet de l'atmosphère de synthèse sur la structure ...). L'utilisation inédite, dans ce travail, des cinétiques de dissolution des verres pour tenter d'accéder à des informations structurales, en surface du verre altéré, rappelle d'ailleurs à quel point le lien entre la composition d'un verre, sa structure, et son comportement dans les premiers stades de dissolution est fondamental.

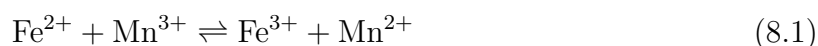


# Chapitre 8

## Le cas des verres incolores : Application aux verres du patrimoine

Ce chapitre va porter sur l'étude des verres incolores réalisés dans les séries *mixtes*, brièvement évoqués dans le chapitre 6. En comparant nos verres modèles incolores, ayant des paramètres de fabrication connus aux verres incolores anciens de la littérature, nous tenterons de tirer des informations sur les techniques d'élaboration des verres historiques.

Comme vu au chapitre 1, au Moyen Âge, une des difficultés du verrier est la fabrication du verre le moins coloré possible, à partir de matières premières qui contiennent des impuretés potentiellement colorantes, et notamment du fer (Schreurs et Brill, 1984; Jackson et Smedley, 2004b). Afin de contrecarrer l'effet colorant du fer, il était courant d'utiliser *le savon du verrier*, à savoir des matériaux comportant soit du manganèse, par exemple la pyrolusite ( $\text{MnO}_2$ ) (Jackson, 2005; Gliozzo, 2016), soit de l'antimoine (Arletti *et al.*, 2008; Schibille *et al.*, 2012; Bidegaray *et al.*, 2018). D'après ce que nous avons vu au chapitre 6, la réaction entre le fer et le manganèse au moment de la synthèse est la suivante :



Un verre incolore est donc théoriquement obtenu si le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Mn}^{3+}$  sont présents initialement en proportions stœchiométriques. Ce qui est appelé dans la littérature verre incolore ou verre blanc aura donc en réalité une coloration résiduelle légèrement jaune liée à la présence du  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans nos séries *mixtes* contenant simultanément du fer et du manganèse, nous avons, pour chaque série, défini le verre *optiquement incolore*. Sur son spectre d'absorption, le verre ne doit présenter ni de bande d'absorption sur la gamme

25 000 - 12 000  $\text{cm}^{-1}$  (zone d'absorption du  $\text{Mn}^{3+}$ ), ni sur les gammes 16 000 - 6 000  $\text{cm}^{-1}$ ) et 6 000 - 4 000  $\text{cm}^{-1}$  (zones d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$ ). Des bandes de faible intensité peuvent être observées autour de 26 000, 24 000 et 22 000  $\text{cm}^{-1}$ , en raison de la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Mn}^{2+}$ .

Les spectres des verres incolores pour les trois séries *mixtes*, ainsi que les coordonnées chromatiques associées avec en a. C-040-1200, en b. D-075-1350 et en c. S5 sont présentés sur la figure 8.1. Le spectre de S5 montre une bande de faible intensité autour de 5 000  $\text{cm}^{-1}$ , qui est probablement liée à un artefact du spectromètre. D'après les coordonnées chromatiques x et y reportées sur le diagramme de la figure 8.1.d, les trois échantillons ont une coloration apparaissant jaune. La couleur de C-040-1200 est plus intense et plus saturée que celle de D-075-1350, elle-même plus saturée que celle de S5. Plus la température de fusion du verre est élevée, moins la couleur est saturée et plus on se rapproche du blanc.

Un décalage de la bande de l'*OMCT* vers des nombres d'onde plus grands avec l'augmentation de la température est observé. Une plus forte teneur en  $\text{Fe}^{3+}$  ou plus faible en  $\text{Mn}^{2+}$  décale l'*OMCT* vers des nombres d'onde plus faibles, autrement dit ceux du visible. La quantité de  $\text{Fe}^{3+}$  (respectivement de  $\text{Mn}^{2+}$ ) étant plus élevée dans cet ordre S5 < D-075-1350 < C-040-1200 (rôle inverse pour le  $\text{Mn}^{2+}$ ), l'*OMCT* du verre réalisé à 1200°C absorbera plus dans le visible que celui réalisé à 1350°C, lui-même plus que celui réalisé à 1500°C, ce qui explique la coloration jaune plus intense observée.

A partir de la décomposition des spectres pour chaque série *mixte* du chapitre 6 (figure 6.5, page 171), nous avons déterminé les spectres présentant les caractéristiques énoncées précédemment, et défini les verres optiquement incolores correspondants. Pour la série C-xxx-1200, le verre incolore est C-040-1200. Il contient 0,46 pds% de MnO et 1,11 pds% de FeO, et est donc défini par  $r = 0,29$ . Pour la série D-xxx-1350, le verre incolore est D-075-1350. Il contient 0,65 pds% de MnO et 0,74 pds% de FeO, et est défini par  $r = 0,47$ . Pour la série Sx, le verre incolore est S5. Il contient 1,3 pds% de MnO et 0,7 pds% de FeO, et est défini par  $r = 0,65$ .

Pour les trois températures, on obtient donc des verres incolores à différentes concentrations en MnO et FeO : à 1200°C,  $r = 0,29$ , à 1350°C,  $r = 0,47$  et à 1500°C  $r = 0,65$ . D'après l'équation 9.1, et à travers les résultats que nous venons de montrer, il apparaît qu'un verre incolore n'est pas défini par la quantité de MnO et de FeO introduite initialement mais par la présence en proportions stœchiométriques de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Mn}^{3+}$  au sein du mélange fondu. Cet équilibre est fortement influencé par les conditions de synthèse, et notamment la température (Kress et Carmichael, 1991). Rappelons l'hypothèse

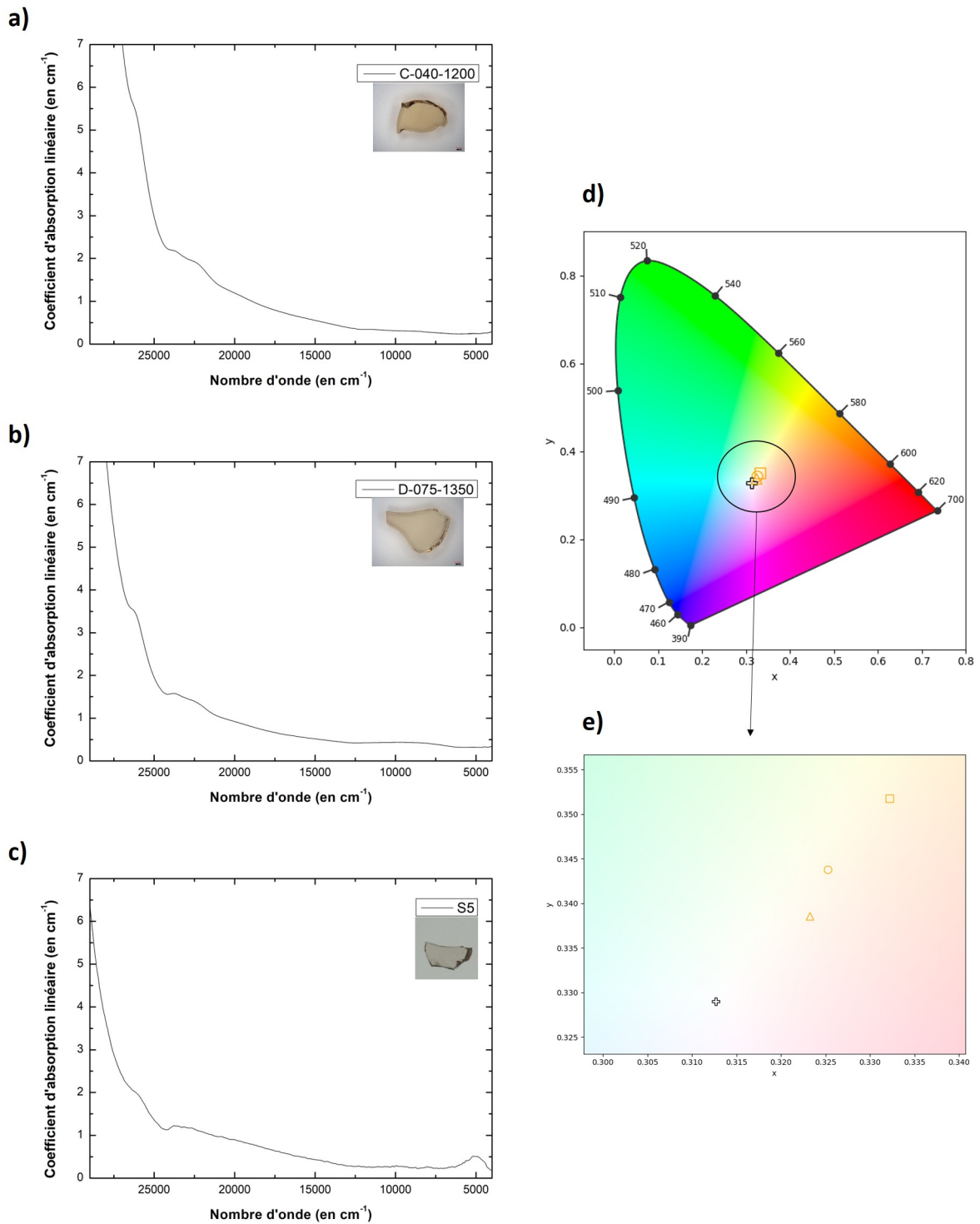


FIGURE 8.1 – Spectres d’absorption optique normalisés à l’épaisseur des verres incolores avec a) C-040-1200, b) D-075-1350 et c) S5. Les coordonnées chromatiques xy des échantillons incolores sont représentés en d) sur un diagramme de chromaticité, avec en e) un zoom sur la zone d’intérêt. Sur ces diagrammes, C-040-1200 est représenté par un carré vide orange ( $\square$ ), D-075-1350 par un rond vide orange ( $\circ$ ) et S5 par un triangle vide orange ( $\triangle$ ). La croix blanche sur d. représente le point blanc.



précédemment faite dans le chapitre 6 : lors de la synthèse du verre, l'équilibre au sein des couples rédox pris séparément (d'une part  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  et de l'autre  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) se fait individuellement avant qu'ils n'interagissent ensemble, selon la réaction de l'équation 9.1. De ce fait, l'échantillon incolore fait à 1500°C sous air, présente un rapport  $r$  de 0,65 ce qui indique que le ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  pondéré par  $[\text{Fe}]$  à l'équilibre est plus faible que  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  pondéré par  $[\text{Mn}]$ . A l'inverse, le verre incolore réalisé à 1200°C sous air ( $r = 0,29$ ) est caractérisé par un ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  pondéré par  $[\text{Fe}]$  à l'équilibre plus grand que  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  pondéré par  $[\text{Mn}]$ . Autrement dit, à 1200°C, il y a une plus grande proportion de  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  par rapport à  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ , et l'inverse à 1500°C. A 1350°C, le rapport  $r$  est de 0,47, les proportions de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  et de  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  introduites sont proches. Travailler avec une température de synthèse plus élevée implique donc une plus grande quantité de MnO à introduire pour contrecarrer l'effet du fer et supprimer la coloration verte.

On peut aussi définir les verres incolores en utilisant les coordonnées colorimétriques, et notamment les coordonnées de Helmholtz. Le verre *le plus incolore* est celui dont la couleur est la moins saturée (Pe% le plus faible possible) et qui présente la plus grande transparence (valeur de luminance Y% la plus haute possible) (Jackson, 2005).

A partir de la figure 6.4 du chapitre 3, qui donne les valeurs de Pe% et de Y% en fonction du rapport  $r$ , nous pouvons donc pour chaque série *mixte* définir un *chromatiquement incolore*.

Pour la série à 1200°C, le minimum de la pureté d'excitation soit obtenu pour le verre optiquement incolore (C-040-1200), avec Pe% = 9,4. La série à 1350°C présente un minimum pour  $r = 0,8$  (D-120-1350) avec Pe% = 7,05 mais les variations de la pureté d'excitation entre  $r$  égal 0,15-0,8 sont faibles. Le verre incolore à 1350°C (D-075-1350) est donc considéré comme peu saturé. Pour la série 1500°C, le verre *chromatiquement* incolore est le même que celui identifié par spectroscopie optique (S5,  $r = 0,65$ ), avec Pe% = 5,62. Les variations de pureté d'excitation sont faibles entre les différents verres incolores, mais montrent néanmoins que la teinte du verre incolore réalisé à 1200°C est légèrement plus saturé que celui réalisé à 1350°C, lui même plus saturé que le verre incolore fait 1500°C.

En ce qui concerne la luminance, Y% varie très peu sur la gamme de  $r$  0-0,29 pour C-xxx-1200, la gamme 0-0,47 pour D-xxx-1350 et la gamme 0-0,5 pour Sx, et présente des valeurs de Y% faibles. Il est donc difficile de définir le verre le plus transparent sur ces gammes. Les verres optiquement incolores se trouvent cependant dans ces gammes, ce qui atteste de leur transparence. La chute de luminance après ces valeurs de  $r$  peut être associée à

l'apparition des ions  $\text{Mn}^{3+}$ , dont l'absorption va diminuer la transparence de l'échantillon.

Dans la suite de ce chapitre, nous travaillerons avec les trois verres incolores suivants :

- C-040-1200,  $r = 0,29$  (0,46 pds% de MnO et 1,11 pds% de FeO à 1200°C,
- D-075-1350,  $r = 0,47$  (0,65 pds% de MnO et 0,74 pds% de FeO) à 1350°C,
- S5,  $r = 0,65$  (1,3 pds% de MnO et 0,7 pds% de FeO) à 1500°C.

## 8.1 Abaques de synthèse de verres incolores (à l'air)

Le rapport  $r$  des trois verres incolores a été tracé en fonction de la température de synthèse sur la figure 8.2. Le graphique montre une relation linéaire entre la température de fusion et la teneur en chromophores pour laquelle un verre est incolore ( $R^2 = 1$ ). Ce résultat confirme qu'à composition constante en éléments majeurs (pour des synthèses sous air), la teneur en FeO et MnO nécessaire à la réalisation d'un verre incolore est contrôlée par la température de fusion. Cette dernière fixe la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  d'un côté et en  $\text{Mn}^{3+}$  de l'autre, avant qu'ils n'interagissent ensemble. C'est seulement quand ils sont en proportions stœchiométriques qu'un verre incolore peut être obtenu.

En utilisant la loi linéaire déduite de la figure 8.2, deux échantillons ont été synthétisés à des températures intermédiaires, 1275 et 1425°C.

Pour rappel, la quantité de FeO+MnO a été fixée à 1,5 pds%. D'après l'équation de la droite de la figure 8.2, un verre réalisé sous air à 1275°C, contenant 0,57 pds% de MnO et 0,93 pds% de FeO devrait en théorie être incolore. De même, un verre synthétisé sous air à 1425°C, devrait contenir 0,84 pds% de MnO et 0,66 pds% de FeO pour être incolore.

Les échantillons C-057-1275 et C-084-1425 ont été synthétisés dans les mêmes conditions que les autres verres des séries *mixtes*, sous air avec la même composition modèle de base. Des lames des deux échantillons ont été réalisées et analysées en spectroscopie UV-visible-NIR. Les photographies de ces lames sont visibles sur la figure 8.3. A l'oeil nu, les deux verres ont une coloration jaune, bien que cette dernière tire un peu vers le vert pour C-084-1425. Les compositions des deux échantillons ont été vérifiées par microsonde électronique, pour évaluer la valeur expérimentale de  $r$  et sont reportées dans le tableau 8.1. Les valeurs de  $r$  calculées à partir de la composition réelle sont de 0,38 pour l'échantillon fait à 1275°C et de 0,57 pour celui fait à 1425°C.

Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 8.3. La figure présente aussi les trois spectres des trois incolores des séries *mixtes* à 1200, 1350 et 1500°C pour comparaison.

TABLE 8.1 – Compositions des verres incolores C-057-1275 et C-084-1425, en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. Les deux verres ont été synthétisés sous air. Les valeurs reportées représentent la moyenne de dix mesures et les écart-types associés ont été calculés sur ces dix mesures. Les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T sont également reportés : Fe et Mn sont supposés modificateurs pour le calcul de NBO/T<sub>1</sub> et formateurs dans le calcul de NBO/T<sub>2</sub>.

Incolores	C-057-1275	C-084-1425
SiO <sub>2</sub>	60,95 ± 0,45	61,47 ± 0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,32 ± 0,07	2,39 ± 0,09
MgO	5,04 ± 0,05	5,02 ± 0,06
CaO	14,68 ± 0,15	14,80 ± 0,20
Na <sub>2</sub> O	2,08 ± 0,07	2,04 ± 0,07
K <sub>2</sub> O	14,49 ± 0,31	14,49 ± 0,28
FeO	0,95 ± 0,09	0,68 ± 0,10
MnO	0,59 ± 0,06	0,90 ± 0,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04 ± 0,05	0,04 ± 0,03
TiO <sub>2</sub>	0,03 ± 0,04	0,02 ± 0,03
Total	101,19 ± 0,31	101,86 ± 0,47
r	0,38	0,57
$\Lambda$	0,61	0,61
NBO/T <sub>1</sub>	1,12	1,12
NBO/T <sub>2</sub>	1,06	1,05

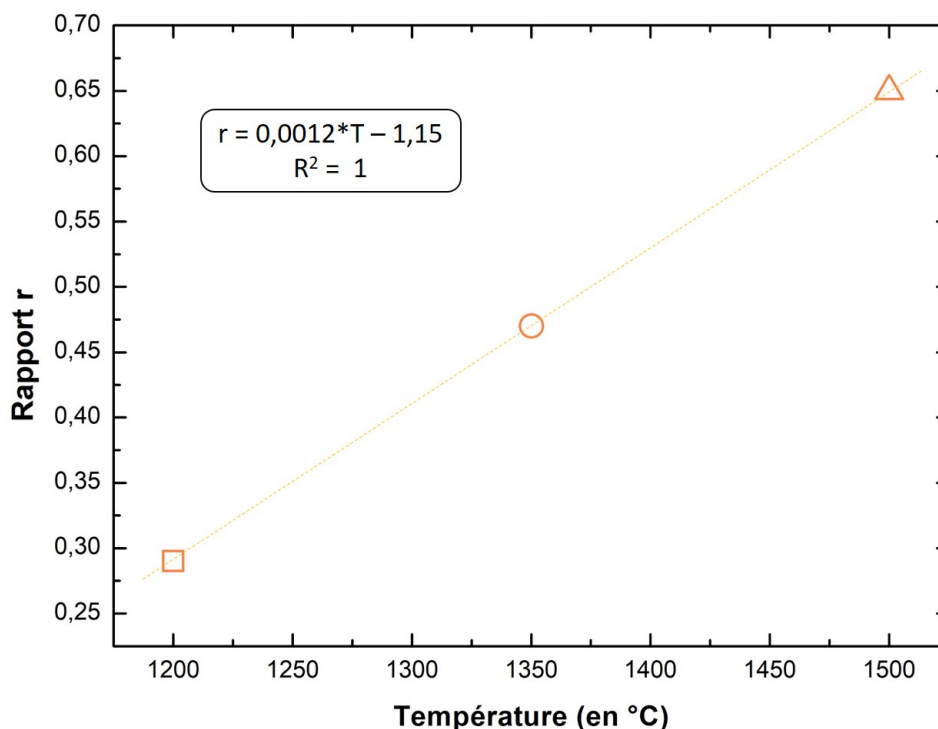


FIGURE 8.2 – Rapport  $r = \text{MnO}/(\text{FeO}+\text{MnO})$  en fonction de la température de synthèse, pour les trois verres incolores, réalisés sous air, à 1200°C (C-040-1200 □), à 1350°C (D-075-1350 ○) et à 1500°C (S5 △).

Le spectre de C-057-1275 ne présente pas de bande entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de l'absorption liée à l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , ni celle liée à la présence du  $\text{Mn}^{3+}$  centrée à 20 000  $\text{cm}^{-1}$ . Le verre C-057-1275 peut donc effectivement être considéré comme incolore. Ce verre se situe sur la droite expérimentale (figure 8.4). Sur le spectre de C-084-1425, on remarque cependant la présence de cette bande indiquant que du  $\text{Fe}^{2+}$  est toujours présent au sein du verre. On remarque de plus que les coordonnées  $(r, T)$  ne se situent pas exactement sur la droite expérimentale (figure 8.4). Dans cet échantillon, la quantité de MnO introduite (0,9 pds%) n'a visiblement pas suffi à transformer tout le  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ , en suivant l'équation 9.1. Il faudrait donc ajouter encore plus d'oxyde de manganèse, pour avoir une concentration absolue en Mn(III) plus élevée, ceci augmenterait néanmoins la valeur de  $r$  et nous éloignerait du modèle.

Cependant, un échantillon similaire a été synthétisé et présente une coloration plus jaune. Malheureusement, par manque de temps, le spectre n'a pas pu être acquis avant la soumission de ces travaux. Si la non validation du modèle est avérée pour le premier verre

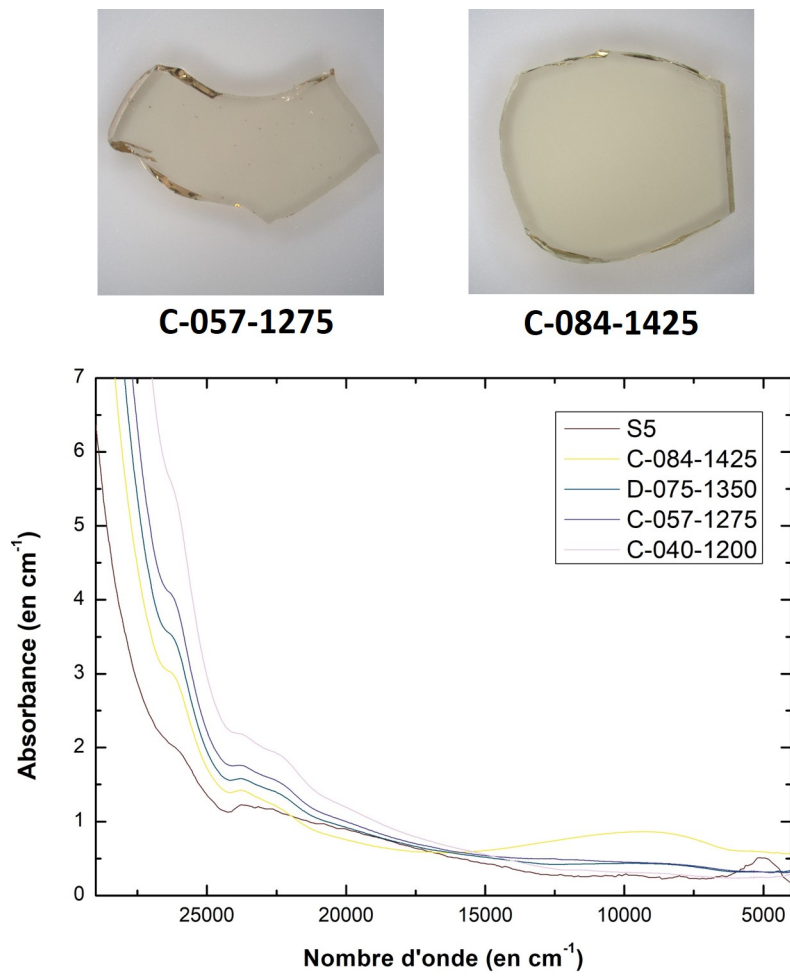


FIGURE 8.3 – Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des verres incolores.

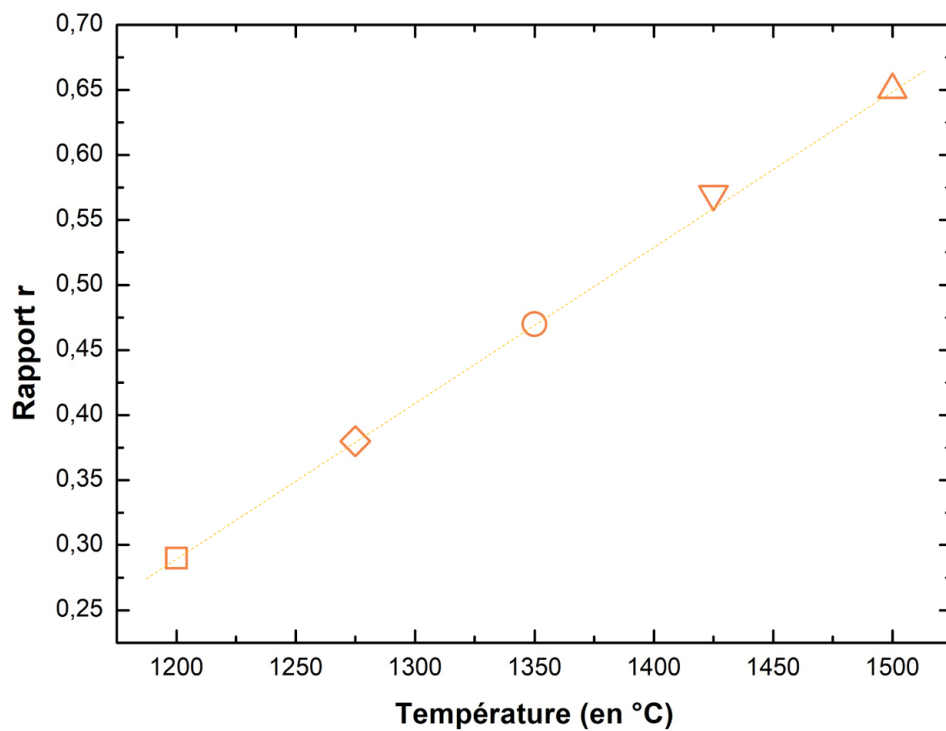


FIGURE 8.4 – Rapport  $r = \text{MnO}/(\text{FeO} + \text{MnO})$  en fonction de la température de synthèse, pour les cinq verres incolores théoriquement, réalisés sous air, à 1200°C (C-040-1200 □), à 1275°C (C-057-1275 ◇) 1350°C (D-075-1350 ○), 1425°C (C-084-1425 ◁) et à 1500°C (S5 △).

synthétisé à 1425°C, ce dernier pourrait avoir une teneur en FeO trop élevée (cf. SD élevée pour un faible pourcentage, dans le tableau 8.1), qui ferait augmenter la valeur réelle de  $r$ . Une autre erreur possible, même si peu probable, pourrait être liée à une mauvaise programmation du four (température trop élevée, favorisant l'apparition de  $\text{Fe}^{2+}$ ). Le modèle proposé étant valide pour quatre points, jusqu'à 1500°C, et la synthèse d'un nouvel échantillon montrant une coloration différente, l'hypothèse d'une relation linéaire entre la température et  $r$ , au moins sur la gamme [1200°C-1500°C], semble pertinente. Il s'agira néanmoins de le confirmer à nouveau.

## 8.2 Calcul du rédox du manganèse à partir des verres incolores

Dans les verres incolores,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  sont en proportions stœchiométriques et on a donc :

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Mn}^{3+}] \quad (8.2)$$

Si on remplace par les quantités de MnO et FeO, on peut écrire :

$$\% \text{Fe}^{2+} \times [\text{Fe}] = \% \text{Mn}^{3+} \times [\text{Mn}] \quad (8.3)$$

En connaissant la concentration de l'un avec exactitude, il est possible de remonter à la quantité de l'autre. Pour rappel, nous avons montré dans le chapitre 5 que les ratios  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  restent constants en fonction de la composition. Nous avons aussi fait l'hypothèse que la température fixe les rapports rédox des deux couples indépendamment, et que ces derniers interagissent ensemble dans un second temps. Ainsi, avant que le fer ne réagisse avec le manganèse selon la réaction 9.1, le rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est fixé par la température à 0,17 à 1200°C pour C-040-1200, à 0,28 pour D-075-1350 et 0,45 à 1500°C pour S5. Nous connaissons la concentration en fer et en manganèse dans nos verres grâce à la microsonde, et nous connaissons le pourcentage de  $\text{Fe}^{2+}$  au sein de nos verres, on peut remonter aux pourcentages de  $\text{Mn}^{3+}$  à l'équilibre dans nos verres incolores. Le tableau 8.2 récapitule les données utilisées et le résultat des calculs mis en œuvre.

D'après ces calculs, le rapport rédox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  est de 0,40 à 1200°C, de 0,31 à 1350°C et de 0,24 à 1500°C. Ces rapports sont deux fois plus élevés que ceux estimés dans le chapitre 5.

TABLE 8.2 – Tableau récapitulant la concentration en mol · L<sup>-1</sup> en fer, en manganèse et le pourcentage d’ion Fe<sup>2+</sup> et Mn<sup>3+</sup> dans les verres incolores.

	C-040-1200	D-075-1350	S5
[Fe]	0,3883	0,2564	0,2426
% Fe <sup>2+</sup>	17	28	45
[Fe <sup>2+</sup> ]	0,0660	0,0718	0,10917
[Mn]	0,163	0,2301	0,4563
% Mn <sup>3+</sup>	40	31	24

Deux biais potentiels peuvent être discutés à ce stade pour expliquer les différences de rapports calculés entre le chapitre 5 et ce chapitre : une erreur a été faite sur le rédox du manganèse et/ou une erreur a été faite sur la mesure du rédox du fer.

Une sous-estimation du rédox du manganèse a pu être faite dans le chapitre 5, le rédox variant entre 9 et 17% de Mn<sup>3+</sup>. Pour rappel, ces rapports ont été calculés à partir de coefficients d’extinction molaire  $\epsilon$  compris entre 100 et 130 L · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup> extraits de la littérature (Singh et Kumar, 1992; Thiemsorn *et al.*, 2007b; Capobianco *et al.*, 2019). Les résultats présentés ici suggéreraient donc que l’on a surestimé la valeur de  $\epsilon$  dans nos verres. Des approximations ont aussi été faites sur la densité des verres pour calculer la concentration en fer et manganèse, ce qui peut aussi conduire à des incertitudes sur la valeur absolue du rédox. Cependant, les pourcentages de Mn<sup>3+</sup> déduits dans ce chapitre sont nettement plus hauts que ceux reportés dans la littérature, qui s’approchent plus des pourcentages calculés dans le chapitre 5 (rapport Mn<sup>3+</sup>/Mn<sub>tot</sub> de l’ordre de 3 à 10% dans Paul et Lahiri (1966), de 10% dans Winterstein-Beckmann *et al.* (2013), de 11% dans Thiemsorn *et al.* (2008) et de 14% dans Capobianco (2018)). Ces résultats laissent à penser que l’erreur viendrait en réalité de l’estimation du rapport rédox du fer par spectrométrie Mössbauer.

En effet, les spectres Mössbauer, bien qu’ayant été acquis sur plusieurs semaines, présentent un rapport signal/bruit assez élevé, pouvant fausser la valeur réelle en Fe<sup>2+</sup>. De plus, l’hypothèse d’un facteur de Lamb-Mössbauer égal à 1, à température ambiante, pourrait être une source d’erreur sur la précision du rapport rédox (Roskosz *et al.*, 2022). Par ailleurs, les valeurs de 28 et 45% de Fe<sup>2+</sup> des verres synthétisés à 1350 et 1500°C respectivement semblent être supérieures à celles observées dans la littérature pour des systèmes similaires : Vercamer *et al.* (2015) ont obtenu un pourcentage de Fe<sup>2+</sup> égal à 25% dans un verre calco-sodique silicaté réalisé sous air à 1500°C, et contenant 0,5 pds% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Klement *et al.* (2009) ont un pourcentage de Fe<sup>2+</sup> entre 25 et 28 pds% environ



pour des verres borosilicatés synthétisés à 1500°C contenant de 0,3 à 1,3 pds% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou encore Thiemsorn *et al.* (2008) qui obtiennent un rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  équivalent à 20% pour des verres silicatés sodo-calciques réalisés à 1500°C. Ainsi, la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  au sein de nos verres a pu être surestimée. Si ce pourcentage est en réalité plus faible, il serait plus proche du rapport rédox du couple  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ , et serait plus en adéquation avec la tendance observée pour les verres incolores (variation linéaire de la quantité de Fe/Mn avec la température).

Pour vérifier le degré d'oxydation du fer comme celui du manganèse au sein de nos verres, d'autres méthodes de quantification du rédox doivent être réalisées, par exemple une quantification par voie chimique, afin de trancher sur les erreurs potentiellement commises.

Les profils de dissolution du silicium en fonction du temps sont présentés sur la figure 8.6 pour a. les verres réalisés à 1200°C, b. les verres à 1350°C et c. les verres à 1500°C. Chaque graphique montre le profil du silicium pour le verre incolore, ainsi que les profils du silicium des verres présentés au chapitre 7 et réalisés à la même température.

En comparant verre incolore à verre incolore, D-075-1350 et S5 présentent des vitesses de dissolution proches. Ces vitesses ont été calculées à partir des NLs du silicium et valent  $1,79 \pm 0,27 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-2}$  pour D-075-1350 et  $1,93 \pm 0,36 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-2}$  pour S5, tandis que l'on observe un départ du silicium quasiment deux fois moins rapide pour C-040-1200 ( $0,88 \pm 0,36 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-2}$ ).

Comparons maintenant chaque verre incolore, pour chaque température, à un équivalent sans Fe, sans Mn et sans Fe, ni Mn :

- A 1200°C : la vitesse d'hydrolyse de C-040-1200 (1,11 % FeO - 0,46 % MnO) est 2 fois plus faible que celle de C-Fe150-1200, le verre ne contenant que du fer, et, environ 3 fois plus faible que celle de C-Mn0-Fe0-1200 et C-Mn150-1200 (figure 8.6.a),
- A 1350°C : D-075-1350 et C-Mn150-1350 ont des vitesses d'hydrolyses similaires, et proche de celle de C-Fe0-Mn0-1350, dans la limite des barres d'erreur. La vitesse d'hydrolyse de C-Fe150-1350 est 2 fois plus faible que celle de D-075-1350 (8.6.b),
- A 1500°C : le profil de dissolution et la vitesse du silicium de S5 (0,7% FeO - 1,3% MnO) est équivalente à la vitesse de dissolution du verre ne contenant que du manganèse fait à la même température, D-Mn150-1500 ( $1,91 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-2}$ ) et proche de celle du verre C-Mn0-Fe0-1500, dans la limite des barres d'erreur. Par contre la vitesse d'altération du verre contenant du fer (C-Fe150-1500) est 6 fois plus faible que celle de S5 (8.6.c).

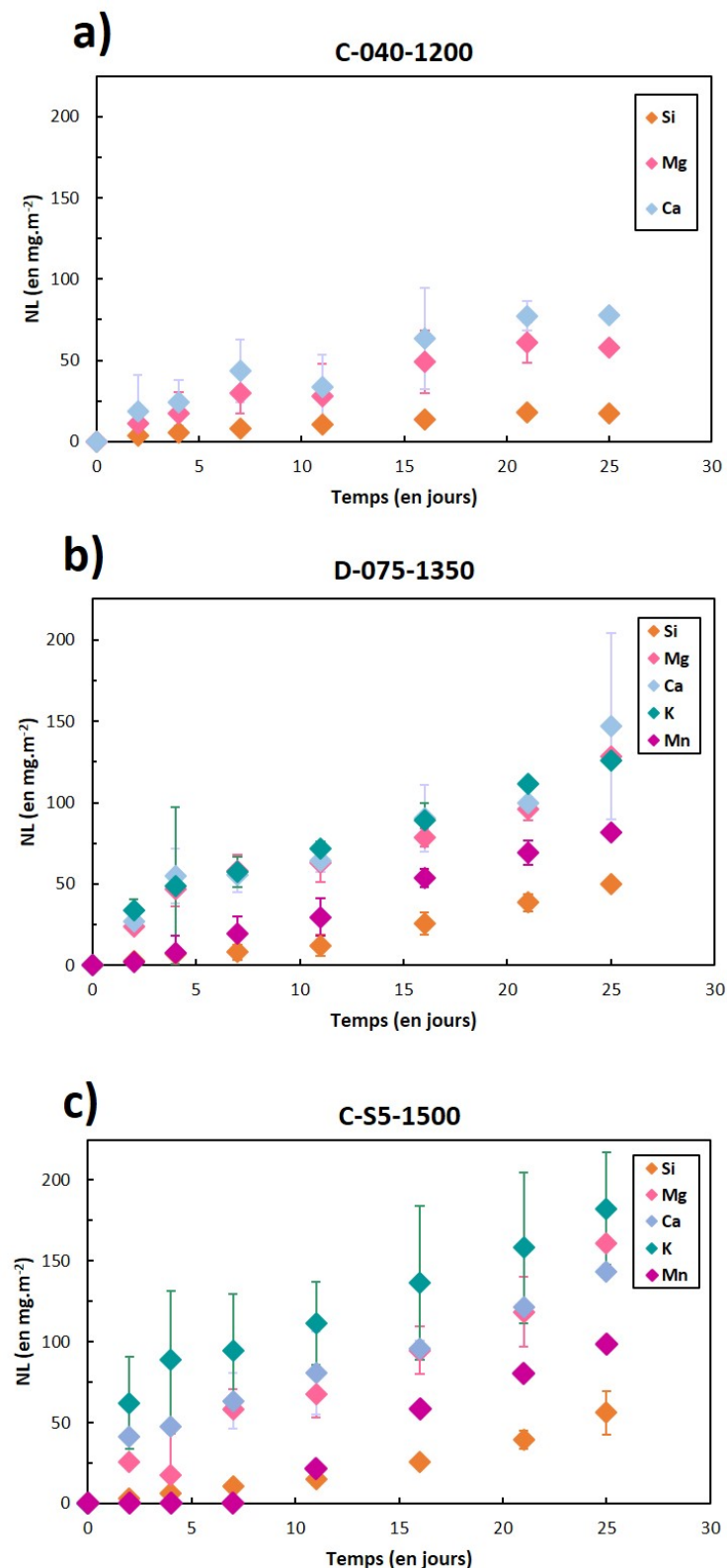


FIGURE 8.5 – Pertes de masse normalisées ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) des éléments, Si ( $\blacklozenge$ ), Mg ( $\blacklozenge$ ), Ca ( $\blacklozenge$ ), K ( $\blacklozenge$ ) et Mn ( $\blacklozenge$ ) en fonction du temps (en jours) pour les verres incolores a) C-040-1200, b) D-075-1350 et c) S5. Toutes les expériences ont été réalisées deux fois et chaque point représente la moyenne entre deux duplicats. Les barres d'erreur représentées correspondent à l'écart-type calculé entre chaque duplicat.

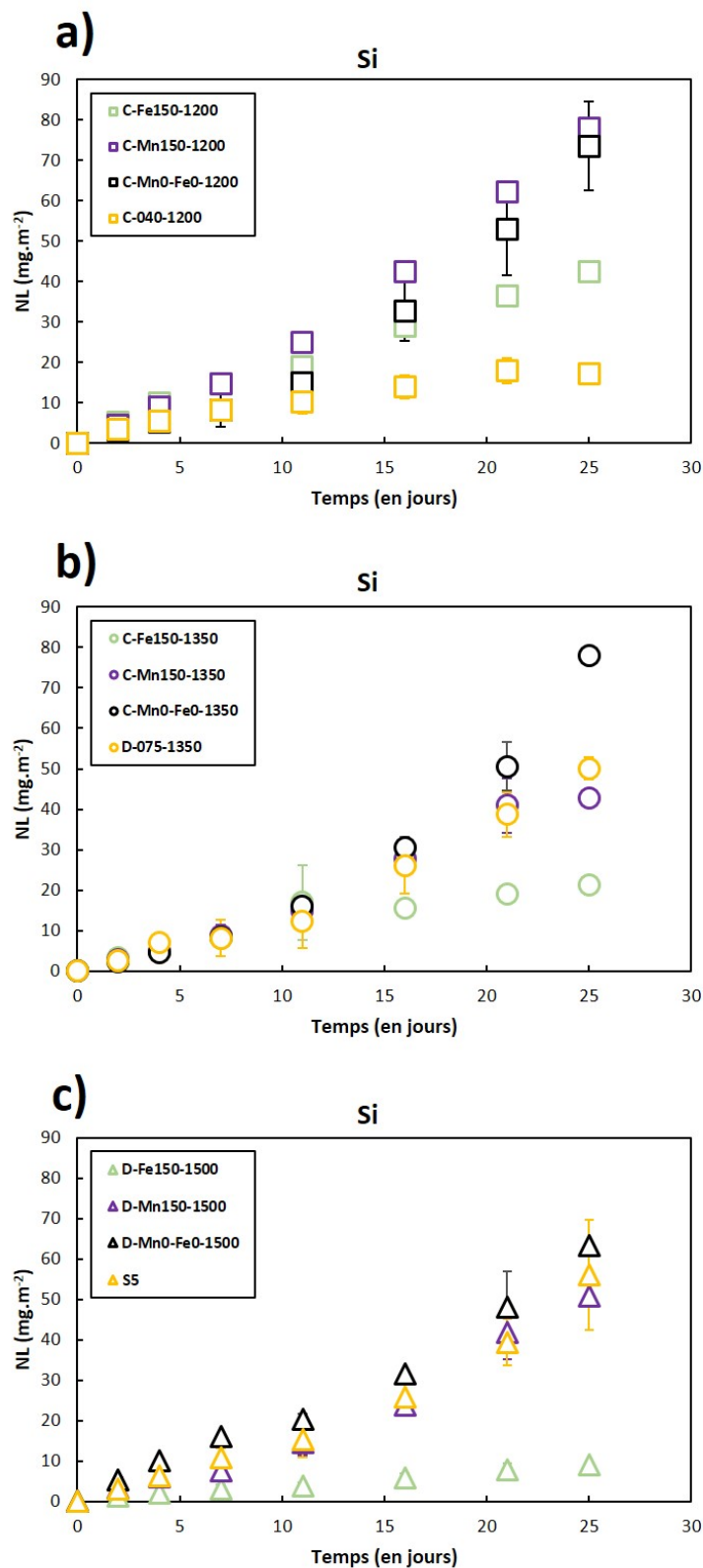


FIGURE 8.6 – Pertes de masse normalisées ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps (en jours) pour a) les verres réalisés à  $1200^\circ\text{C}$  : C-Mn0-Fe0-1200 ( $\square$ ), C-Fe150-1200 ( $\square$ ), C-Mn150-1200 ( $\square$ ) et C-040-1200 ( $\square$ ), b) les verres réalisés à  $1350^\circ\text{C}$  : C-Mn0-Fe0-1350 ( $\circ$ ), C-Fe150-1350 ( $\circ$ ), C-Mn150-1350 ( $\circ$ ) et D-075-1350 ( $\circ$ ), c) les verres réalisés à  $1500^\circ\text{C}$  : D-Mn0-Fe0-1500 ( $\triangle$ ), D-Fe150-1500 ( $\triangle$ ), D-Mn150-1500 ( $\triangle$ ) et S5 ( $\triangle$ ). Toutes les expériences ont été réalisées deux fois et chaque point représente la moyenne entre deux duplicats. Les barres d'erreur représentées correspondent à l'écart-type calculé entre chaque duplicat.

Les résultats précédents montrent que les trois verres incolores ne se dissolvent pas à la même vitesse. Le verre incolore réalisé à 1200°C (C-040-1200) se dissout deux fois moins rapidement que les deux autres verres réalisés à 1350 et 1500°C.

Les trois verres incolores n'ont pas été réalisés aux mêmes températures de synthèse. Cette dernière peut donc avoir un impact sur la vitesse de dissolution du verre. Nous avons montré au chapitre 7 que les verres sans fer ni manganèse se dissolvent à la même vitesse mais que l'augmentation de la température de synthèse, en jouant sur le rédox, diminue la vitesse d'hydrolyse pour les verres ne contenant que du fer, et plus modérément pour les verres ne contenant que du manganèse. Cependant, dans le cas des verres incolores, on remarque l'inverse, car c'est le verre réalisé à la température de fusion la plus basse (1200°C) qui a la vitesse la plus faible. De plus, dans ces trois verres, à cause de leur caractère incolore, le fer est uniquement présent sous la forme Fe(III) et le manganèse sous la forme Mn(II). De ce fait, si la température de synthèse du verre a un effet, celui-ci n'est pas lié à la variation du rédox du fer ou du manganèse. Pour rappel, C-040-1200 contient 1,11 pds% FeO et 0,46 % MnO, D-075-1350 contient 0,74 pds% FeO et 0,65 pds% MnO et S5 contient 0,7 pds% FeO et 1,3 pds% MnO, estimé comme étant donc uniquement du Fe<sup>3+</sup> et du Mn<sup>2+</sup>. Les verres réalisés à 1350 et 1500°C ont donc des teneurs en [FeO] similaires, donc des concentrations en Fe<sup>3+</sup> similaires et le verre réalisé à 1200°C contient plus de Fe<sup>3+</sup> que les deux autres verres. Concernant la quantité de Mn<sup>2+</sup>, cette dernière augmente de la façon suivante : C-040-1200 < D-075-1350 < S5.

En plus de l'impact potentiel de la température de synthèse, les différences observées pourraient être liées à une compétition entre l'effet du fer et du manganèse sur la dissolution du verre, puisque la composition en Fe et en Mn fluctue aussi d'un verre incolore à un autre.

La discussion du chapitre 7 a montré que la présence de fer avait un impact bien plus fort que la présence du manganèse sur la dissolution de nos verres : l'effet de l'ajout de MnO est moindre par rapport à l'effet de l'ajout de FeO sur la diminution de la vitesse d'hydrolyse, en comparaison à des verres sans fer et sans manganèse. La littérature et les résultats du chapitre 3 montrent que le rédox du Mn varie moins largement que celui du Fe sur la gamme de température utilisée, on peut donc en déduire que ce serait la présence de fer, sous le degré d'oxydation +3, qui va impacter le plus fortement la dissolution des verres dans ces systèmes à deux chromophores.

Cette hypothèse pourrait permettre d'expliquer pourquoi S5 et D-075-1350 qui ont des concentrations en FeO proches (respectivement 0,74 pds% et 0,7 pds%), se dissolvent à la même vitesse. Le verre incolore réalisé à 1200°C se dissout quant à lui beaucoup moins rapidement que les deux autres. La teneur plus élevée en fer (1,11 pds%) pourrait expliquer la différence observée sur les vitesses de dissolution.

Les vitesses d'hydrolyse de ces verres contenant environ 0,7 pds% de FeO sont de plus peu éloignées des vitesses des verres ne contenant aucun chromophore. L'ajout de fer, à hauteur de 0,7 pds% ne semble donc pas avoir un impact sur la dissolution du verre, et donc ne semble pas modifier fortement la structure du verre. Par contre, dès qu'il est introduit à plus de 1 pds%, l'ajout du fer semble avoir un effet significatif sur la dissolution des verres.

La comparaison entre le verre incolore et le verre à 1,5 pds% de FeO à 1200°C montre une diminution de la vitesse d'un facteur 2 pour le verre le moins riche en fer. Ce résultat suggère un effet combiné du fer et du manganèse, ralentissant encore plus la dissolution, en comparaison au système à un chromophore. Si on se tient à ce qui a été dit précédemment, cet effet combiné n'est donc visible que pour des teneurs en FeO supérieures à 1 pds%.

### 8.3 Comparaisons aux vitraux anciens

Pour une température, une atmosphère et une basicité optique  $\Lambda$  données, les verres incolores devraient être obtenus pour des rapport  $r$  ( $\text{MnO}/\text{FeO}+\text{MnO}$ ) similaires. De ce fait, des rapports  $r$  qui diffèrent, pour des verres incolores, indiquent probablement un changement dans les conditions de synthèse utilisées.

En ce qui concerne les verres anciens *incolores* contenant du fer et du manganèse, de nombreux articles montrent que la teneur en oxyde de manganèse est toujours supérieure à la teneur en oxyde de fer ( $r > 0,5$ ). En voici quelques exemples :

- des verres sodiques datant de l'Empire romain : Arletti *et al.* (2013) avec  $r = 0,83$  ( $\Lambda = 0,58$ ), Schibille et Freestone (2013) avec  $r = 0,59$  ( $\Lambda = 0,58$ ), Maltoni *et al.* (2015) avec  $r = 0,56$  ( $\Lambda = 0,58$ ) et Bidegaray *et al.* (2020) avec  $r = 0,91$  ( $\Lambda = 0,57$ ).

- des verres sodiques médiévaux : Gallo et Silvestri (2012) avec  $r = 0,65$  ( $\Lambda = 0,58$ ) , Gliozzo (2016) avec  $r = 0,64$  ( $\Lambda = 0,58$ ) et Vandini *et al.* (2018) avec  $r = 0,65$  ( $\Lambda = 0,57$ ).

- des verres calco-potassiques du Moyen Âge : Royce-Roll (1994) avec  $r = 0,62$  (verre Normandy 2-6) ( $\Lambda = 0,65$ ), Machado *et al.* (2017) avec  $r = 0,79$  (verre VCR-10) ( $\Lambda = 0,60$ ), Capobianco *et al.* (2021) avec  $r = 0,74$  (verre 44-3) et  $r = 0,66$  (verre 47-28) ( $\Lambda = 0,60$ ).

Dans le cas des verres sodiques, la basicité optique est plus faible que celle de nos verres. Quand la basicité optique diminue, les espèces réduites sont favorisées (dans notre cas

$\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ) (Duffy, 1993). Une augmentation du  $\text{Fe}^{2+}$  et une diminution du  $\text{Mn}^{3+}$ , engendrées par la composition du verre, impliquent que, pour obtenir un verre incolore : 1/ soit le rapport  $r$  augmente (augmentation de la concentration absolue en  $\text{Mn}^{3+}$ ), 2/ soit la température de synthèse diminue (pour favoriser les espèces oxydées) ou 3/ l'atmosphère de synthèse est plus oxydante, afin de contrecarrer l'effet du  $\text{Fe}^{2+}$  sur la coloration.

Puisque les verres incolores de Gallo et Silvestri (2012), Gliozzo (2016) et Vandini *et al.* (2018) ont un  $r$  identique à S5, mais une basicité plus faible, cela implique que la température de fusion de ces verres était inférieure à  $1500^\circ\text{C}$  ou que l'atmosphère était plus oxydante que l'air.

Les incolores romains dans Schibille et Freestone (2013) et Maltoni *et al.* (2015) présente une valeur  $r$  proche de celle de C-084-1425 mais ayant la même basicité que les verres patrimoniaux précédents. La diminution du  $r$  pourrait donc être due à l'effet de la diminution de la température de synthèse, qui serait alors inférieure à  $1425^\circ\text{C}$ . Les rapports  $r$  de Arletti *et al.* (2013) et Bidegaray *et al.* (2020) sont supérieurs au rapport  $r$  le plus élevé de nos verres incolores. La basicité plus faible pourrait expliquer cette différence, favorisant le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Mn}^{2+}$ .

Quand les verres sont potassiques, la basicité des échantillons anciens est très similaire à celle de nos verres modèles. Les rapports  $r$  sont équivalents ou supérieurs à celui de S5 ( $r = 0,62$  pour Royce-Roll (1994),  $r = 0,79$  pour Machado *et al.* (2017) avec  $r = 0,79$  (verre VCR-10) ( $\Lambda = 0,60$ ), et  $r = 0,74$  (verre 44-3) et  $0,66$  (verre 44-3) Capobianco *et al.* (2021). Un rapport  $r$  équivalent implique que les verres anciens ont été réalisés dans des conditions similaires, à  $1500^\circ\text{C}$  sous air (que l'on peut considérer comme conditions oxydantes). Ce rapport  $r$  augmente mais la basicité est la même : ce n'est plus le paramètre composition qui pourrait expliquer les changements de rédox. Le rapport  $r$  plus élevé supposerait une température de synthèse supérieure à  $1500^\circ\text{C}$  ou une atmosphère plus réductrice, augmentant initialement la quantité de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Mn}^{2+}$ .

Si les verres anciens avaient été réalisés sous air, leur température d'élaboration devrait avoisiner celle de nos verres modèles, c'est-à-dire  $1500^\circ\text{C}$ . Or, d'après ce que nous avons vu au chapitre 1, les températures de fusion des verres historiques peuvent être estimées entre  $1000$  et  $1300^\circ\text{C}$  (Gasparetto, 1967; Henderson, 1985; Merchant, 1998; Taylor et David, 2008). De ce fait, nous nous attendons à trouver des verres incolores caractérisés par des valeurs de  $r$  entre  $0,1$  et  $0,4$  d'après la figure 8.2, ce qui n'est manifestement pas le cas ici. Un autre paramètre que la température intervient donc pour expliquer les différences entre les valeurs de  $r$ . Ce paramètre pourrait être l'atmosphère.

La littérature montre que le verrier était capable de contrôler l'atmosphère du four pour obtenir la couleur finale souhaitée (Royce-Roll, 1994; Davison et Newton, 2008; Genga *et al.*, 2008) mais cette dernière semblait être plutôt réductrice (Merchant, 1998; Bertini *et al.*, 2011; Van Wersch *et al.*, 2016). Cependant, une atmosphère 100% réductrice ou 100% oxydante ne peut pas permettre de réaliser un verre incolore, en raison de la réaction ayant besoin de  $Mn^{3+}$  pour réduire  $Fe^{2+}$  (et inversement pour oxydé) afin de décolorer le verre. Nous avons vu au chapitre 5 qu'il était assez facile de réaliser des verres complètement réduits, c'est à dire dans lesquels tout le fer est sous la forme de  $Fe^{2+}$  et le manganèse est sous la forme  $Mn^{2+}$ , si l'atmosphère est 100% réductrice (Bingham, 2000; Möncke *et al.*, 2014). Par contre, dès qu'un pourcentage d' $O_2$  est présent, au moins à hauteur de 21%, le verre présente une majorité de  $Fe^{3+}$ , quelle que soit la température étudiée (Klement *et al.*, 2009; Nayak *et al.*, 2019), rendant le verre vert. Arletti *et al.* (2013) ont montré que les conditions pouvaient être légèrement réductrices dans les fours (donnant un pourcentage de  $Fe^{3+}$  entre 50 et 70%). L'obtention d'un verre bleu au fer, comme notre échantillon C-Fe150-1500-red, ne semblait pas réalisable à l'époque du Moyen Âge. La coloration bleue étant aussi donnée par des ions Co et Cu (Hunault *et al.*, 2016b; Hunault et Loisel, 2020; Zlámálová Cílová *et al.*, 2021), une atmosphère complètement réductrice des fours anciens est donc peu probable.

Nous pouvons donc envisager que la valeur de  $r$  supérieure à celles de nos verres est due à une atmosphère plus réductrice des fours verriers anciens, sans pour autant que cette dernière ne soit complètement réductrice. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de Hunault *et al.* (2016a). Dans ces travaux, la refonte d'un verre médiéval aux conditions 1200°C/air a entraîné une oxydation des éléments (en l'occurrence Fe et Mn). L'hypothèse étant faite qu'il est peu probable que la température d'un four médiéval ait été supérieure à 1200°C, il en a été déduit que l'atmosphère de fabrication précédente était plus réductrice. La création d'une atmosphère partiellement réductrice pouvait aussi être réalisée via l'ajout de carbone, ce qui semblait être utilisé par les verriers (Silvestri *et al.*, 2014).

La notion de verre incolore peut être subjective et repose sur la perception de chaque individu. Quelques études utilisent les coordonnées colorimétriques pour permettre une caractérisation standardisée de la couleur. Dans Capobianco *et al.* (2021), les verres incolores 44-3 et 47-28 ont respectivement pour coordonnées  $L^*a^*b^*$  76,20/-10,78/5,28 et 39,97/-7,01/46,38. De Ferri *et al.* (2011) ont calculé des coordonnées  $L^*a^*b^*$  équivalentes à 84,06/-0,57/1,35, pour l'échantillon G26, datant de l'époque romaine, avec un  $r = 0,83$ . Dans notre étude, les coordonnées  $L^*a^*b^*$  de nos verres incolores sont de 92,01/-0,99/11,55

pour C-040-1200, 93,70/-0,76/7,61 pour D-075-1350 et 85,85/0,64/4,98 pour S5. Il semble donc que les verres anciens incolores soient moins transparents que nos verres modèles ( $L^*$  plus bas pour les échantillons anciens). Plusieurs facteurs peuvent jouer. L'épaisseur des vitraux, plus grande que 1 mm (Bidegaray *et al.*, 2020) ou la présence d'une couche d'altération (Garcia-Vallès *et al.*, 2003) pourraient être des facteurs faisant diminuer la luminance/augmenter la saturation perçue de l'échantillon analysé. Meulebroeck *et al.* (2011) ont montré, sur des verres de coloration verte datant de l'époque romaine, que la position des coordonnées chromatiques sur le diagramme de chromaticité permet d'identifier les chromophores présents ainsi que les verres ayant été éventuellement réalisés dans les mêmes conditions de synthèse. Ces résultats montrent donc que l'étude des coordonnées colorimétriques, calculées à partir des spectres d'absorption, est un bon outil pour discriminer les échantillons anciens, voire obtenir des informations sur les conditions de synthèse des échantillons, en comparant les valeurs entre elles.

Ce chapitre, par l'étude des verres incolores, a montré que la composition des vitraux peut permettre de fournir des hypothèses sur les conditions de fabrication des verres anciens. Ces travaux, grâce à l'étude de la couleur et de la dissolution des verres, sont prometteurs car ils apportent des pistes de réflexions qui pourraient permettre de faire des hypothèses sur les verres anciens à protéger, afin d'éviter leur altération.





# Chapitre 9

## Discussion générale et perspectives

Cette thèse avait pour objectif d'apporter des éléments de compréhension sur le rôle joué par deux éléments chromophores (fer et manganèse), sur la couleur et sur la durabilité de certains vitraux du Moyen Âge. La réalisation et l'étude de verres modèles de composition variable et synthétisés en faisant varier la température et l'atmosphère, ont apporté des informations sur les processus de coloration et d'altération de ces systèmes. Un bref récapitulatif et un retour sur les résultats principaux de cette thèse sont présentés dans ce chapitre. Des perspectives sont également proposées dans l'objectif de conforter certains résultats et d'ouvrir de nouvelles pistes de recherche.

### 9.1 Récapitulatif des résultats

Dans ce travail, un large panel de verres modèles (environ 80 échantillons) a été synthétisé, en faisant varier plusieurs paramètres d'élaboration :

- La composition du verre : Elle est basée sur une composition médiévale modèle dans laquelle les teneurs en oxyde de fer et de manganèse ont varié. Nous avons synthétisé différentes séries de verres, à partir de cette composition type : série de verres contenant uniquement du fer (de 0,1 à 3 pds% de FeO, série de verres contenant uniquement du manganèse (de 0,1 à 2 pds% de Mn) et série de verres contenant simultanément du fer et du manganèse (Avec  $[\text{MnO}] = x$  allant de 0 à 1,5 pds% et  $[\text{FeO}] = 1,5 - x$ ),
- La température de fusion a également varié : 1200°C, 1350°C ou 1500°C
- L'atmosphère de synthèse du four a elle aussi varié : atmosphère réductrice ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ), air ou atmosphère oxydante ( $\text{O}_2$ ).

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse est récapitulé sur la figure 9.1. Elle combine les résultats des études spectroscopiques et des expériences de dissolution, pour tous les échantillons, représentés sur un diagramme de chromaticité.

La spectroscopie d'absorption optique, combinée à l'utilisation de la spectrométrie Mössbauer et de la spectroscopie d'absorption des rayons X, a permis d'obtenir des informations sur le rédox du fer et du manganèse, et plus particulièrement sur le  $\text{Fe}^{2+}$  et du  $\text{Mn}^{3+}$ . Le calcul des coordonnées colorimétriques a permis de caractériser quantitativement la couleur des échantillons de cette étude afin de les comparer entre eux et avec la littérature.

Pour des systèmes ne contenant qu'un seul chromophore, les changements d'états d'oxydation du fer et du manganèse, induits par les conditions de synthèse, ont une influence sur la coloration finale du verre. La présence de  $\text{Mn}^{3+}$  colore le verre en pourpre, tandis que la présence des deux degrés d'oxydation du fer,  $\text{Fe}^{2+}$  (coloration bleue) et  $\text{Fe}^{3+}$  (coloration légèrement jaune) apporte une coloration verte à l'échantillon.

Outre les paramètres de synthèse, la teneur en oxyde métallique peut également avoir un effet sur le rédox. Dans le cas de verres ne contenant que du fer, le rapport rédox est constant pour une gamme variable avec la température (entre 0,5 et 1,5 pds% pour les verres faits à 1500°C, entre 0,3 et 1,5 pds% pour les verres faits à 1350 et entre 1 et 1,5 pds% pour les verres faits à 1200°C). Sur cette gamme de concentration, l'environnement du  $\text{Fe}^{2+}$  ne change pas. À faible teneur en  $\text{FeO}$  ( $\leq 0,3$  pds% de  $\text{FeO}$ ),  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente. De nouvelles analyses en spectroscopie d'absorption optique devront néanmoins être réalisées sur les échantillons ayant une teneur inférieure à 1 pds% de  $\text{FeO}$  de la série réalisée à 1200°C pour s'assurer que la même tendance est observée, la qualité des spectres n'ayant pas permis de tirer des conclusions.

Dans le cas de verres ne contenant que du manganèse, le rapport rédox reste constant sur la gamme de concentration étudiée (entre 0,1 et 2 pds% de  $\text{MnO}$ ), quelle que soit la température de synthèse utilisée. L'environnement du  $\text{Mn}^{3+}$  ne change pas, quelle que soit la composition ou la température de fusion. En comparaison au fer, qui est majoritairement sous sa forme oxydée ( $\text{Fe}^{3+}$ ), les verres au manganèse ne contiennent qu'une faible quantité de  $\text{Mn}^{3+}$ . Le manganèse est très majoritairement sous sa forme réduite ( $\text{Mn}^{2+}$ ) quand la synthèse est réalisée sous air.

Les expériences de dissolution des verres modèles contenant un seul chromophore ont montré, quant à elles, que l'ajout d'élément colorant, oxyde de fer ou de manganèse,

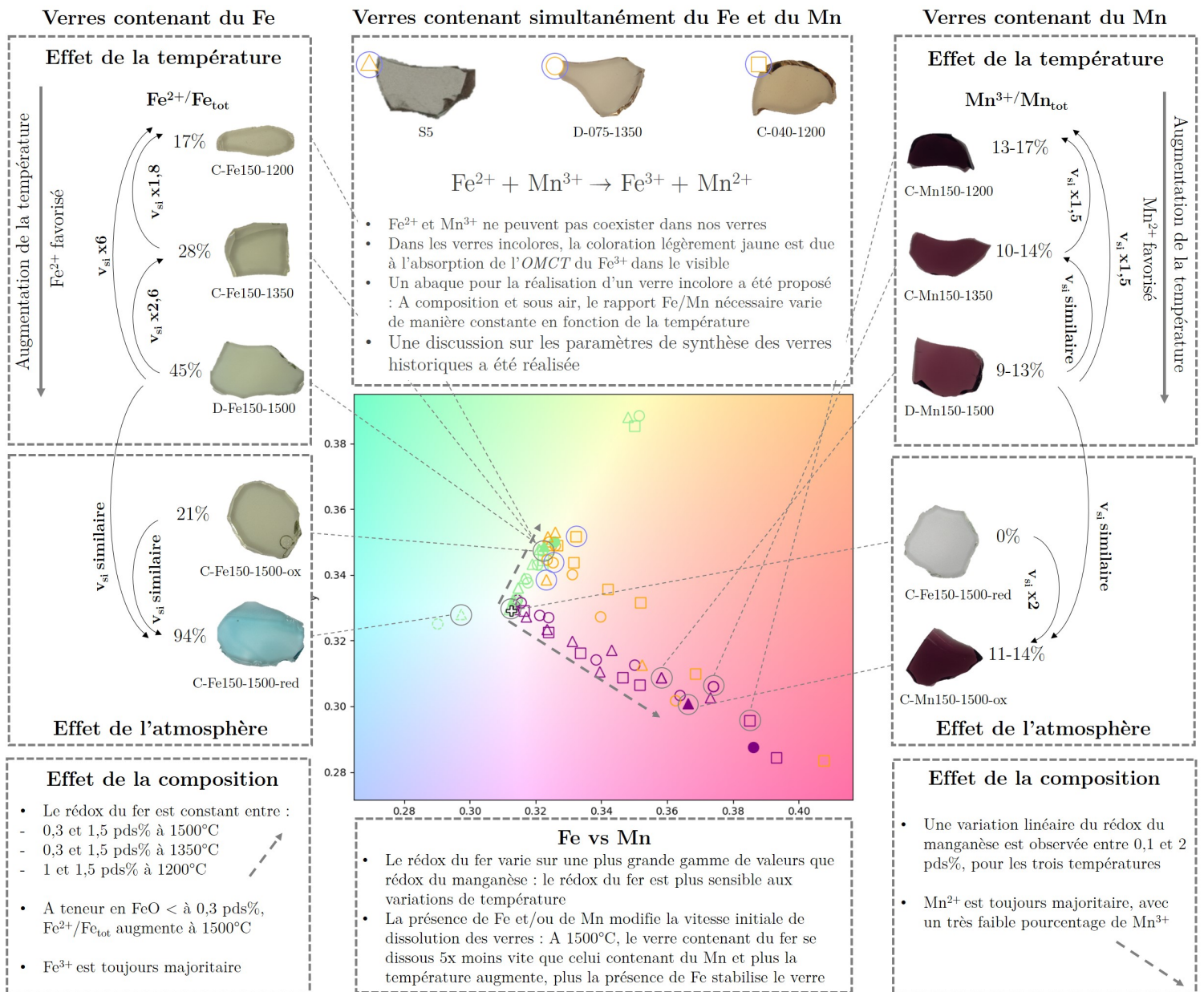


FIGURE 9.1 – Récapitulatif des résultats obtenus dans cette thèse. Les verres réalisés lors de ces travaux sont reportés sur un diagramme de chromaticité selon leurs coordonnées chromatiques xy. Les photographies de certains échantillons sont reportées sur la figure, en lien avec leur position sur le diagramme. Les résultats principaux des échantillons contenant du fer sont reportés à gauche et ceux des échantillons comportant du manganèse à droite. Les flèches en pointillés indiquent le sens de l'augmentation de la teneur en FeO ou en MnO. Le paramètre  $v_{si}$  correspond à la vitesse d'hydrolyse des verres considérés. Les verres incolores sont marqués sur le diagramme à l'aide d'un rond gris et d'un symbole orange (C-040-1200 avec □, D-075-1350 avec ○ et S5 avec △).

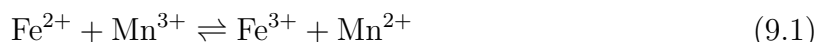
même à hauteur de quelques pds%, provoque des changements significatifs des vitesses de dissolution initiales. Les verres contenant du fer se dissolvent jusqu'à 6 fois moins vite que les verres sans fer et sans manganèse, tandis que l'ajout de manganèse a un effet beaucoup moins marqué que celui du fer mais stabilise néanmoins le verre par rapport à celui qui ne contient pas de manganèse, quand le verre est réalisé à 1350 et 1500°C.

Que ce soit pour les verres contenant du fer ou du manganèse, plus la température est élevée, plus les espèces réduites sont favorisées. Le rapport rédox du couple  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  varie cependant sur une gamme moins large (9 à 17 % de  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$  d'après nos évaluations) que celui du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (17 à 45 % de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  d'après les mesures Mössbauer) sur la gamme de température étudiée. Cette variation du rapport rédox semble influencer les vitesses de dissolution des verres. Plus la gamme de variation est large (pour le fer), plus les vitesses de dissolution semblent affectées. En effet, une vitesse de dissolution 4,7 fois plus élevée est observée entre les verres contenant 1,5 pds% de FeO et réalisés à 1500°C (D-Fe150-1500,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 45\%$ ) et 1200°C (C-Fe150-1200,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}} = 17\%$ ). L'effet du rédox est beaucoup moins marqué sur la dissolution des verres contenant du manganèse (facteur 1,5 entre la vitesse d'hydrolyse de D-Mn150-1500 et celle de C-Mn150-1200).

L'atmosphère de synthèse des verres a aussi un impact sur leur coloration et sur leur vitesse de dissolution. Si imposer une atmosphère réductrice conduit à quasiment 100% d'espèces réduites, que ce soit pour les verres au fer ou ceux au manganèse, imposer une atmosphère oxydante ne conduit pas à 100% des espèces oxydées. La vitesse de dissolution du silicium est similaire pour les verres contenant 1,5 pds% de FeO, quelle que soit l'atmosphère imposée, malgré des différences de rédox importantes entre les échantillons et malgré les résultats obtenus sur les verres synthétisés à l'air. Dans le cas du manganèse, le verre réduit présente une vitesse d'hydrolyse 2 fois plus faible que celle des verres réalisés sous air et sous  $\text{O}_2$ . Le rédox changeant peu entre ces deux derniers verres, cela pourrait suggérer qu'un verre ne contenant que du  $\text{Mn}^{2+}$  se dissout moins vite qu'un verre contenant une fraction de  $\text{Mn}^{3+}$ .

L'étude des systèmes contenant les deux chromophores (séries *mixtes*) a permis de mettre en évidence l'interaction entre les éléments colorants et l'effet des paramètres de synthèse sur la coloration. Pour une température donnée, l'ajout de manganèse à une composition de verre contenant du fer provoque une diminution de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  et une augmentation de la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  par rapport à la composition d'un verre sans

manganèse. Ainsi, le fer et le manganèse réagissent selon l'équation rédox :



Dans nos échantillons des séries *mixtes*,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  ne peuvent pas coexister, puisqu'ils réagissent ensemble pour former du  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Mn}^{2+}$ . Un verre incolore est donc théoriquement obtenu si le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{Mn}^{3+}$  sont présents initialement en proportions stœchiométriques. Une partie de l'*OMCT* liée au  $\text{Fe}^{3+}$  absorbe dans le visible, le verre incolore aura donc une coloration résiduelle jaune. À travers l'étude des spectres d'absorption optique des verres des séries *mixtes*, nous avons montré que la composition de verre incolore était obtenue pour différents teneurs en Mn/Fe lorsque la température de fusion variait (entre 1200 et 1500°C), en accord avec le fait que le paramètre de température influence de manière significative la distribution des différents états d'oxydation du Mn et du Fe, comme montré sur les séries à un seul chromophore. Les expériences de dissolution réalisées sur les verres incolores semblent confirmer l'impact de la présence de fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sur la diminution de la vitesse de dissolution, et que cet impact n'est observé qu'à partir d'une concentration seuil ( $> 1$  pds% de FeO). Nous avons proposé un abaque pour la réalisation d'un verre incolore sous air pour différentes températures et pour notre composition modèle afin de prédire la quantité d'oxyde de fer et de manganèse nécessaire pour obtenir un verre incolore.

Enfin, la comparaison de nos verres incolores avec des verres historiques médiévaux de la littérature a permis d'obtenir des pistes de réflexions sur les techniques de fabrication des verres au Moyen Âge. Les différences de composition entre les verres incolores de cette étude et les verres historiques semblent montrer que l'atmosphère des fours était partiellement réductrice par rapport à leur température de fusion supposée. Ces résultats mettent aussi en lumière la complexité de l'obtention d'informations sur les processus de fabrication des verres anciens à partir de la composition notamment, de nombreux paramètres pouvant influencer la coloration finale du verre.

## 9.2 Retour sur la méthodologie expérimentale

Les conditions réelles dans lesquelles les verres de vitraux historiques ont été fabriqués et dans lesquelles ils s'altèrent, sont, sans conteste, différentes de celles que nous avons mises en œuvre dans ce travail. Notre stratégie expérimentale, qui se base sur l'étude de systèmes simplifiés (compositions en éléments majeurs, expériences de dissolution dans l'eau pure, etc ...) a néanmoins permis de mettre en évidence des variations de couleur/rédox/structure/comportement à la dissolution en fonction de la composition, de la

température ou encore de l'atmosphère utilisées lors de la fabrication des verres. Même si des hypothèses ont été faites à partir de la comparaison entre les échantillons modèles et les verres historiques (cf. chapitre 8), la complexification des systèmes étudiés ou des expériences réalisées dans cette thèse permettraient de se rapprocher progressivement des phénomènes réels.

### Les techniques spectroscopiques

Un premier objectif de cette thèse était d'utiliser la couleur comme une sonde de la structure et du rédox, en couplant les différentes techniques spectroscopiques : spectroscopie d'absorption optique, spectroscopie d'absorption des rayons X et spectrométrie Mössbauer.

Des trois techniques abordées dans ces travaux, le Mössbauer est la seule technique dont le signal est directement relié au nombre d'atomes émetteurs, elle est donc directement quantitative (Kurkjian, 1970; Virgo et Mysen, 1985). La technique est optimale pour accéder au rédox quand les systèmes étudiés présentent peu de  $\text{Fe}^{2+}$  dans beaucoup de  $\text{Fe}^{3+}$ , du fait de la position respective des signaux du fer ferreux et du fer ferrique, ce qui est le cas dans nos verres (Rossano *et al.*, 2008). Cependant, les acquisitions sont très longues (plusieurs semaines par échantillon) car la concentration en élément Mössbauer est faible et que les échantillons n'ont pas été enrichis. De ce fait, le rapport signal sur bruit des spectres est faible et mettre en œuvre ces analyses sur l'ensemble de nos échantillons n'était donc pas envisageable. La précision de l'évaluation du rapport rédox s'en trouve certainement affectée. Par ailleurs, l'hypothèse d'un facteur de Lamb-Mössbauer égal à 1, à température ambiante, est probablement également un facteur de diminution de la précision du rapport rédox (Roskosz *et al.*, 2022).

Un autre moyen d'accéder au rédox des verres a été d'utiliser la spectroscopie d'absorption des rayons X. Le but initial était, à partir d'un verre complètement réduit et d'un verre complètement oxydé, de réaliser une courbe de calibration du rédox. En XAS, le signal élémentaire varie en fonction du rédox et de la symétrie du site. La signature du  $\text{Fe}^{3+}$  est beaucoup plus intense que celle du  $\text{Fe}^{2+}$  et la variation d'absorption observée n'est pas linéaire en fonction de la valeur du centroïde (Wilke *et al.*, 2001; Berry *et al.*, 2003; Fiege *et al.*, 2017). Séparer, sur le spectre, la contribution due au  $\text{Fe}^{2+}$  de celle due au  $\text{Fe}^{3+}$  est d'autant plus difficile que les signatures spectrales se recouvrent sur une plage d'énergie (Farges *et al.*, 2005; Henderson *et al.*, 2014). Nous avons vu que nos échantillons, à l'exception des verres réalisés sous  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , présentent des valeurs de centroïdes élevées indiquant une forte concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  d'après la littérature, ce qui a été confirmé par

les mesures Mössbauer. La variation du centroïde étant peu sensible à peu de  $\text{Fe}^{2+}$  dans beaucoup de  $\text{Fe}^{3+}$ , la quantification via la mise en place d'une courbe de calibration n'a pas pu être réalisée.

La troisième technique utilisée pour étudier la coloration/le rédox des verres modèles est la spectroscopie d'absorption optique. La technique est sensible, notamment, aux éléments de transition en configuration  $d^5$  ( $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ) mais pas aux éléments en configuration  $d^4$  ou  $d^6$  ( $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) (Burns, 1993). Le coefficient d'extinction de chaque ion dépend de l'environnement de celui-ci au sein du verre (Bingham, 2000). Si les spectres ont permis d'identifier les bandes liées au  $\text{Mn}^{3+}$  et au  $\text{Fe}^{2+}$ , les bandes du  $\text{Fe}^{3+}$  et du  $\text{Mn}^{2+}$  (transitions interdites de spin) sont de trop faible intensité pour en extraire des informations quantitatives. Il serait donc utile d'avoir recours à une technique qui pourrait détecter le  $\text{Mn}^{2+}$  et le  $\text{Fe}^{3+}$ , telle que la RPE.

Par ailleurs, sur les trois techniques utilisées au cours de cette thèse, seule la spectroscopie d'absorption optique a permis de détecter le manganèse. La détermination du rédox du manganèse à l'aide de l'optique reste cependant incertaine, au vu des approximations réalisées (voir chapitre 5).

Une étude plus poussée du rédox du manganèse, par voie chimique par exemple, serait utile pour confirmer ou infirmer les observations faites en spectroscopie optique. De même, une confirmation du rédox du fer par une deuxième technique, autre que le Mössbauer serait à envisager.

### Les expériences d'altération

Un autre objectif de ce travail était d'obtenir des informations sur l'altération des verres modèles, à travers l'étude des profils de dissolution. Dans un contexte patrimonial comme celui de cette étude, préciser les connexions entre les paramètres de fabrication d'un matériau/sa structure/son altération est aussi d'un grand intérêt : ces connexions peuvent permettre de prédire plus finement l'altération des verres de vitraux, et de comprendre pourquoi certains verres s'altèrent plus vite que d'autres ou sont caractérisés par une altération différente.

Au delà de l'utilisation des cinétiques de dissolution des verres pour tenter d'obtenir des informations sur la structure, ce travail a surtout montré que les vitesses de dissolution sont influencées par les conditions de synthèse des verres et que la connaissance de la seule composition chimique ne permet pas de prédire l'évolution du verre dans le temps. Cependant, ces expériences ont été réalisées sur des temps courts, par rapport aux temps d'altération des vitraux historiques et en milieu aqueux, ce qui diffère des conditions



de dissolution réelles (Melcher et Schreiner, 2005; Gentaz *et al.*, 2011). Si des études ont déjà montré une complémentarité entre la réalité et les modèles (Verney-Carron, 2008; Alloteau, 2017; Sessegolo, 2018), elles ont aussi montré que la transposition de ces altérations à des systèmes réels nécessite des ajustements. Dans nos systèmes, les couches d'altération étudiées sont très fines (inférieures à  $0,1 \mu\text{m}$ ), nous altérons donc principalement la subsurface du verre et non le *bulk*. Pour savoir si ces expériences de dissolution initiale sont représentatives de la durabilité des verres, il faudrait réaliser des études à long terme. De plus, l'évolution du gel d'altération peut conduire à la création d'une couche possédant des propriétés passivantes (Gislason et Oelkers, 2003; Ribet et Gin, 2004; Gin *et al.*, 2015b). Aurait-on toujours une différence d'un facteur 6 sur les vitesses résiduelles entre les verres au fer et ceux au manganèse après un an d'altération ? Il serait intéressant d'étudier plus en détail le gel, les phases secondaire formées, et voir si la présence de fer ou de manganèse influe sur la composition/stabilité de ces phases.

### 9.3 Perspectives

Si l'ambition initiale de cette thèse d'arriver à construire des abaques qui connectent couleur, composition chimique et conditions d'élaboration des vitraux (température et atmosphère) n'est pas atteinte, nos travaux permettent cependant d'ouvrir la voie vers une compréhension globale des conditions de production et de leur évolution.

Pour consolider les résultats et tendre vers des conditions proches de la réalité, nous proposons dans la partie qui va suivre plusieurs pistes de réflexions et perspectives à tester, en plus de celles déjà évoquées, pour améliorer notre compréhension des mécanismes de coloration, en lien avec l'altération des vitraux médiévaux :

- La source en chromophore utilisée : les matières premières utilisées pourraient avoir un effet sur le rédox des éléments colorants au sein du réseau vitreux. Dans cette étude, nous avons utilisé du  $\text{MnO}_2$  et du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'utilisation de  $\text{MnO}_2$  ne conduit pas à la présence de  $\text{Mn}^{4+}$  au sein des verre : d'après les résultats du chapitre 5, tout le  $\text{Mn}^{4+}$  se transforme en  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ . Nous avons aussi vu que la proportion de  $\text{Mn}^{3+}$  était toujours plus faible que celle de  $\text{Mn}^{2+}$  (Thiemsorn *et al.*, 2007b; Capobianco *et al.*, 2019) et que la proportion de  $\text{Fe}^{3+}$  était plus importante que celle du  $\text{Fe}^{2+}$  (Bingham, 2000; Uchino *et al.*, 2000). En prenant l'exemple du fer, on peut se demander si l'utilisation du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , donc du fer sous le degré d'oxydation 3+ dans la composition initiale, n'influencerait pas le rapport rédox vers une majorité de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Dans Bidegaray *et al.* (2019), les auteurs ont remarqué que la matière première utilisée avait un effet sur le degré d'oxydation final du fer et du manganèse dans le

verre. A pds% en Fe égal, l'utilisation du FeO à la place du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> triple le rapport rédox Fe<sup>2+</sup>/Fe<sub>tot</sub> (De 0,12 à 0,34%). Ils montrent aussi qu'en présence de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'ajout de MnO oxyderait le fer, faisant augmenter le rapport rédox de ce dernier (12% sans MnO et 15% avec du MnO). Ceci suggère que l'ajout de MnO n'entraîne pas la présence de Mn<sup>3+</sup>, et que Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est un meilleur agent oxydant que MnO<sub>2</sub>, qui a un comportement intermédiaire. Ce résultat est cependant contredit par les travaux de Valbi (2020) qui a utilisé du MnO dans ses synthèses et obtient un verre pourpre, indiquant la présence de Mn<sup>3+</sup>.

Nous pourrions donc envisager de fabriquer des verres de même composition que les verres modèles avec des matières premières différentes : du FeO à la place du Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du MnO à la place du MnO<sub>2</sub>. Ainsi, nous pourrions voir si les équilibres des degrés d'oxydation sont décorrélés de l'état d'oxydation de la source première. Le cas échéant, le degré d'oxydation serait lié à la matrice et aux conditions de synthèse (température et atmosphère) et non à la matière première en elle-même.

- La composition : la composition de nos verres modèles est similaire à celle des verres médiévaux, à la différence près que les verres historiques peuvent contenir des éléments mineurs (Basso *et al.*, 2009; Wedepohl et Simon, 2010). Ces éléments peuvent potentiellement influencer le rédox des éléments de transition présents. Nous pourrions donc envisager de réaliser des synthèses dont les compositions sont plus complexes et contiennent plus d'oxydes que ceux sélectionnés pour cette étude, pour se rapprocher des compositions réelles.

Tout comme le manganèse, l'antimoine pouvait être utilisé comme décolorant par le verrier (Gliozzo *et al.*, 2017; Bidegaray *et al.*, 2020). Les verres modèles pourraient être réalisés avec la même composition de base, mais en remplaçant le manganèse par de l'antimoine, pour quantifier le pouvoir décolorant de chacun.

Il serait aussi envisageable de réaliser des verres modèles sodiques en complément des verres potassiques de cette étude. La littérature a montré que lorsque l'on substitue le potassium par du sodium, l'altération de ces verres est différente (Sterpenich, 1998), et que les bandes d'absorption du fer et du manganèse sont modifiées, à composition constante en autres éléments par ailleurs (Vercamer *et al.*, 2015). Les deux systèmes (potassiques et sodiques) existant dans la réalité (Foy, 2000; Du Pasquier, 2005; Pactat *et al.*, 2015), il serait donc intéressant d'élargir notre étude à des verres sodiques. Voir l'effet sur la couleur et la dissolution du passage du potassium au sodium dans nos verres modèles pourrait permettre d'expliquer d'autres différences observées sur les vitraux.

- L'atmosphère : l'ajout de carbone provoque, au sein du mélange fondu, un environnement plus réducteur, qui va favoriser l'existence de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Mn}^{2+}$  (Freestone *et al.*, 2003; Paynter et Jackson, 2018). Des synthèses de verres réduits par ajout de carbone pourraient être réalisées pour vérifier si l'effet d'une "atmosphère chimique" (ajout de carbone) est le même que l'effet d'une atmosphère imposée par un gaz externe.
- Les paramètres d'élaboration du verre au sein du four : des variations de la vitesse de montée en température, du temps de fusion à haute température, de la vitesse de trempe ou l'effet d'un recuit (Kido *et al.*, 2005; Yamashita *et al.*, 2008; Bidegaray *et al.*, 2019) pourraient aussi être explorées.

Yamashita *et al.* (2008) ont notamment montré qu'une montée en température lente entraîne un environnement légèrement plus oxydant pour le fer qu'une montée en température rapide. Ray *et al.* (1999) ont montré que l'équilibre rédox était atteint au bout d'une heure de fusion à  $1200^\circ\text{C}$  pour des verres contenant du fer. Dans les travaux de Bidegaray *et al.* (2019), les auteurs parviennent aux mêmes conclusions en laissant les verres à haute température entre 7 heures et 32 heures. Les montées en température des fours anciens étant probablement très lentes et la durée du palier de fusion très longue (Davison et Newton, 2008), ces paramètres ne semblent pas influencer très fortement le processus de fabrication des verres historiques.

Cependant, pour vérifier l'influence de ces paramètres, des synthèses de nos verres modèles pourraient être réalisées en augmentant le temps du palier de fusion de 2 heures à 24 heures par exemple, en ne pratiquant pas de trempe thermique, en pratiquant un recuit ou en augmentant le temps de montée en température dans le four. Des études préliminaires ont été effectuées et les verres ne semblent pas présenter de variations de coloration, quel que soit le paramètre de synthèse modifié. Une étude plus poussée en spectroscopie d'absorption optique devra cependant être réalisée pour confirmer ces observations.

- L'épaisseur du verre : elle varie d'un vitrail à un autre (Capobianco *et al.*, 2021) et a un impact sur la couleur finale perçue, et sur le calcul des données chromatiques (Bidegaray *et al.*, 2020). Dans nos travaux, nous nous affranchissons de ce paramètre en normalisant les spectres à l'épaisseur. Une étude en spectroscopie optique de nos échantillons, en faisant varier l'épaisseur de la lame pourraient être réalisée pour voir l'effet sur les coordonnées chromatiques si l'on envisage d'utiliser ces dernières pour comparer les verres entre eux.

- La solarisation : les verres contenant du manganèse sont sujets à un phénomène appelé solarisation. L'effet des UV du soleil peut provoquer l'oxydation du  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  (Long *et al.*, 1996; Abd-Allah, 2009). Une rapide étude pourrait être mise en place pour s'assurer que ce phénomène n'intervient pas dans le cas des vitraux et n'induit pas un biais lors de l'étude de la couleur pour remonter aux conditions de fabrication.

Dans le cadre de ce travail, plusieurs axes de recherche ont été explorés et ont apporté des outils pour la compréhension des processus de coloration et d'altération des verres modèles comme anciens. Nous avons montré que le contrôle de la coloration d'un verre nécessite de connaître l'influence des différents paramètres de synthèse sur le rédox du fer et/ou du manganèse, notamment de la température et de l'atmosphère. Quand les deux chromophores sont présents simultanément, la réalisation d'un verre incolore est régie, non pas par la quantité de fer et de manganèse initialement introduite, mais par les équilibres d'oxydoréduction entre les ions du fer et du manganèse. La dissolution des verres est aussi contrôlée par les paramètres de fabrication de ces derniers. Cette étude met notamment en évidence un lien entre la vitesse de dissolution et la présence de fer et/ou de manganèse, conjointement à la variation de la température et de l'atmosphère, et ce malgré de faibles teneurs en chromophore dans les verres ( $\leq 1,5$  pds%). Cette thèse a permis d'émettre des hypothèses sur les techniques d'élaboration des vitraux médiévaux, grâce au très large nombre d'échantillons réalisés. Ces recherches ouvrent la voie sur diverses perspectives afin d'améliorer la compréhension des phénomènes de coloration et d'altération des verres, notamment par l'étude plus poussée des processus de dissolution des verres à long terme et sur la réalisation d'abaque connectant la couleur aux conditions de synthèse des verres. Ainsi, l'ensemble des données expérimentales présentées dans cette thèse forme un ensemble inédit de résultats sur la coloration et l'altération de verres contenant du fer et du manganèse, séparément ou simultanément, ainsi que sur les conditions de synthèse des verres incolores.



# Annexes

TABLE A – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du  $Fe^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série C-Fe $x$ -1200, ainsi que  $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. Les spectres de C-Fe010-1200, C-Fe030-1200, C-Fe050-1200 et C-Fe080-1200 n'ont pas pu être décomposés car ils présentent une déformation du spectre au niveau du saut de détecteur.

Série C-Fe $x$ -1200		010	030	050	080	100	120	150	300
	<b>pds% FeO</b>	0,2	0,34	0,56	0,86	1,04	1,27	1,42	3,03
<b>Gauss. 1</b>	<i>Centre</i>	x	x	x	x	4852	4776	4587	4679
	<i>Aire</i>	x	x	x	x	172	309	710	1024
	<i>Intensité</i>	x	x	x	x	0,100	0,182	0,320	0,477
	<i>FWHM</i>	x	x	x	x	1612,2	1593,3	2085,3	2014,2
<b>Gauss. 2</b>	<i>Centre</i>	x	x	x	x	7662	7418	7375	7599
	<i>Aire</i>	x	x	x	x	851	1658	1841	4508
	<i>Intensité</i>	x	x	x	x	0,186	0,296	0,362	0,902
	<i>FWHM</i>	x	x	x	x	4297,4	5269,3	4778,9	4695,9
<b>Gauss. 3</b>	<i>Centre</i>	x	x	x	x	10292	10873	11009	11351
	<i>Aire</i>	x	x	x	x	1794	3699	5058	7156
	<i>Intensité</i>	x	x	x	x	0,311	0,455	0,641	1,123
	<i>FWHM</i>	x	x	x	x	5425,1	7639,1	7409,4	5985,8
	$\Gamma_{Fe}$ (tot. aire)	x	x	x	x	2816	5665	7608	12688

TABLE B – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du  $Fe^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série C-Fex-1350, ainsi que  $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. Le spectre de C-Fe010-1350 n'a pas pu être décomposé car ils présentent une déformation du spectre au niveau du saut de détecteur.

Série C-Fex-1350		010	030	050	080	100	120	150	300
	pds% FeO	0,14	0,34	0,5	0,81	1,03	1,25	1,45	2,81
Gauss. 1	Centre	x	4838	4891	4846	4824	4585	4545	4792
	Aire	x	125	269	273	359	1159	1923	1117
	Intensité	x	0,077	0,157	0,163	0,211	0,449	0,649	0,581
	$FWHM$	x	1529,6	1607,6	1568,7	1594,3	2427,1	2786,2	1806,8
Gauss. 2	Centre	x	7910	6806	8182	8135	7745	7840	8267
	Aire	x	314	1334	1274	2379	3426	4681	8179
	Intensité	x	0,082	0,278	0,291	0,477	0,754	1,044	1,557
	$FWHM$	x	3602,8	4505,8	4111,6	4677,6	4269,4	4212,9	4936,1
Gauss. 3	Centre	x	10287	10771	10848	10933	11331	11437	11712
	Aire	x	1792	2563	3791	4480	5512	7184	8504
	Intensité	x	0,240	0,383	0,502	0,621	0,891	1,200	1,358
	$FWHM$	x	7026,9	6278,3	7087,4	6780	5810,1	5621,7	5880,9
	$\Gamma_{Fe}$ (tot. aire)	x	2231	4165	5337	7209	10097	13788	17800



TABLE C – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du  $Fe^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série D-Fex-1500, ainsi que  $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre.

Série D-Fex-1500		010	030	050	080	100	120	150	300
	pds% FeO	0,14	0,31	0,56	0,89	1,05	1,28	1,53	3,14
Gauss. 1	Centre	3964	4789	4801	4856	4850	4809	4830	4882
	Aire	1885	305	529	520	715	856	1140	2076
	Intensité	0,378	0,150	0,286	0,304	0,410	0,471	0,592	1,128
	$FWHM$	4681,7	1912,6	1736,5	1607,7	1638,1	1708,2	1810,5	1729,0
Gauss. 2	Centre	7929	7650	7966	8049	7923	7964	7959	7955
	Aire	1391	242	2296	3270	3237	4359	5281	9585
	Intensité	0,334	0,093	0,492	0,721	0,699	0,927	1,198	2,335
	$FWHM$	3913,8	2441,5	4386,1	4257,8	4349,9	4418,3	4141,2	3855,7
Gauss. 3	Centre	11600	9715	11150	11048	10639	10842	10982	10951
	Aire	2697	5133	4605	5873	8773	9932	11168	21411
	Intensité	0,452	0,631	0,663	0,897	1,206	1,422	1,714	3,444
	$FWHM$	5604,1	7643,9	6526,8	6150,9	6832,5	6563,6	6120,3	5841,1
	$\Gamma_{Fe}$ (tot. aire)	5974	5679	7430	9662	12724	15148	17589	33072

TABLE D – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du  $Fe^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons réalisés sous atmosphères spécifiques contenant 1,5 pds% de  $FeO$  théorique, ainsi que  $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre.

C-Fe150-		1350-red	1500-red	1350-ox	1500-ox
pds%FeO		1,39	1,14	1,55	1,54
Gauss. 1	<i>Centre</i>	4802	4557	4320	4789
	<i>Aire</i>	3548	4253	802	695
	<i>Intensité</i>	2,006	1,778	0,237	0,290
	<i>FWHM</i>	1661,2	2246,5	3175,7	2248,7
Gauss. 2	<i>Centre</i>	8098	8108	8297	8212
	<i>Aire</i>	21844	16316	1159	3593
	<i>Intensité</i>	4,847	3,580	0,288	0,882
	<i>FWHM</i>	4233,7	4281,3	3786,2	3826,2
Gauss. 3	<i>Centre</i>	10896	10936	11053	11579
	<i>Aire</i>	52005	37965	3752	4731
	<i>Intensité</i>	7,273	5,143	0,469	0,935
	<i>FWHM</i>	6717,1	6935,2	7510,8	4751,2
$\Gamma_{Fe}$ (tot. aire)		77397	58533	5713	9019

TABLE E – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité des deux fonctions pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil  $K$  des échantillons de la série C-Fex-1200, ainsi que le centroïde calculé à partir de ces paramètres.

<b>C-Fex-1200</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>80</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>300</b>
<b>pds% FeO</b>	0,1	0,3	0,56	0,86	1,04	1,27	1,42	3,03
<b>P-V. 1</b> <i>Centre</i>	7114,16	7114,16	7114,20	7114,15	7114,14	7114,16	7114,18	7114,16
<i>Aire</i>	0,289	0,315	0,316	0,315	0,316	0,321	0,322	0,333
<i>Intensité</i>	0,129	0,141	0,141	0,141	0,141	0,143	0,144	0,149
<b>P-V. 2</b> <i>Centre</i>	7112,34	7112,32	7112,48	7112,30	7112,29	7112,27	7112,32	7112,30
<i>Aire</i>	0,038	0,023	0,037	0,023	0,021	0,019	0,020	0,019
<i>Intensité</i>	0,017	0,010	0,016	0,010	0,009	0,009	0,009	0,008
<b>Centroïde</b>	7113,95	7114,03	7114,02	7114,03	7114,03	7114,05	7114,08	7114,06

TABLE F – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité des deux fonctions pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil  $K$  des échantillons de la série C-Fex-1350, ainsi que le centroïde calculé à partir de ces paramètres.

<b>C-Fex-1350</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>80</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>300</b>
<b>pds% FeO</b>	0,14	0,34	0,5	0,81	1,03	1,25	1,45	2,46
<b>P-V. 1</b> <i>Centre</i>	7114,15	7114,16	7114,18	7114,14	7114,15	7114,15	7114,19	7114,16
<i>Aire</i>	0,273	0,293	0,301	0,303	0,305	0,305	0,315	0,317
<i>Intensité</i>	0,122	0,131	0,134	0,135	0,136	0,136	0,140	0,142
<b>P-V. 2</b> <i>Centre</i>	7112,40	7112,33	7112,40	7112,30	7112,30	7112,29	7112,31	7112,32
<i>Aire</i>	0,048	0,039	0,040	0,029	0,030	0,031	0,031	0,027
<i>Intensité</i>	0,021	0,018	0,018	0,013	0,013	0,014	0,014	0,012
<b>Centroïde</b>	7113,89	7113,94	7113,97	7113,98	7113,99	7113,98	7114,02	7114,01

TABLE G – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité des deux fonctions pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil  $K$  des échantillons de la série D-Fex-1500, ainsi que le centroïde calculé à partir de ces paramètres.

<b>D-Fex-1500</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>80</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>300</b>
<b>pds% FeO</b>	0,14	0,31	0,56	0,89	1,05	1,28	1,53	3,14
<b>P-V. 1</b> <i>Centre</i>	7114,16	7114,16	7114,16	7114,14	7114,15	7114,14	7114,18	7114,16
<i>Aire</i>	0,254	0,272	0,280	0,277	0,284	0,289	0,288	0,295
<i>Intensité</i>	0,113	0,121	0,125	0,124	0,127	0,129	0,128	0,132
<b>P-V. 2</b> <i>Centre</i>	7112,39	7112,34	7112,33	7112,32	7112,32	7112,30	7112,34	7112,33
<i>Aire</i>	0,055	0,050	0,044	0,043	0,045	0,040	0,040	0,039
<i>Intensité</i>	0,025	0,022	0,020	0,019	0,020	0,018	0,018	0,018
<b>Centroïde</b>	7113,84	7113,88	7113,91	7113,89	7113,90	7113,92	7113,96	7113,94

TABLE H – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande du  $Mn^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $cm^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série C-Mnx-1200, ainsi que  $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. Le spectre de C-Mn120-1200 n'a pas pu être acquis car la lame présentait un défaut affectant l'acquisition du spectre.

<b>C-Mnx-1200</b>		<b>010</b>	<b>030</b>	<b>050</b>	<b>080</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>200</b>
<b>pds%MnO</b>		0,1	0,29	0,51	0,83	1,04	1,24	1,53	2,05
<b>Gauss. 1</b>	<i>Centre</i>	13653	14732	14895	14743	14267	x	14745	14261
	<i>Aire</i>	723	1708	4013	5832	3849	x	12603	9063
	<i>Intensité</i>	0,149	0,381	0,769	0,989	0,897	x	2,317	1,986
	<i>FWHM</i>	4560,7	4206,5	4901,9	5539,5	4031,2	x	5109,1	4285,0
<b>Gauss. 2</b>	<i>Centre</i>	19055	19751	19286	19837	19217	x	19550	19277
	<i>Aire</i>	2459	11625	14544	35984	37231	x	59869	72282
	<i>Intensité</i>	0,389	1,740	2,696	5,328	5,288	x	9,359	10,788
	<i>FWHM</i>	5934,1	6276,3	5067,8	6343,9	6613,7	x	6009,0	6294,7
<b>Gauss. 3</b>	<i>Centre</i>	22406	22243	22112	22299	21725	x	22151	21891
	<i>Aire</i>	1016	599	5513	1621	9330	x	14503	20608
	<i>Intensité</i>	0,204	0,187	1,306	0,544	1,876	x	2,962	4,197
	<i>FWHM</i>	4686,6	3014,8	3965,9	2801,9	4673,1	x	4600,2	4612,3
<b><math>\Gamma_{Mn}</math> (tot. aire)</b>		4198	13932	24070	43437	50410	x	86976	101952

TABLE I – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande du  $Mn^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $cm^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série C-Mnx-1350, ainsi que  $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre.

<b>C-Mnx-1350</b>		<b>010</b>	<b>030</b>	<b>050</b>	<b>080</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>200</b>
<b>pds%MnO</b>		0,12	0,3	0,44	0,86	1,01	1,32	1,52	2,01
<b>Gauss. 1</b>	<i>Centre</i>	15483	14628	14682	14743	14498	14608	14286	14080
	<i>Aire</i>	430	1006	2230	5832	3670	7236	5256	5286
	<i>Intensité</i>	0,079	0,217	0,409	0,989	0,886	1,470	1,353	1,280
	<i>FWHM</i>	5143,7	4358,1	5127,7	5539,5	3892,5	4624,7	3648,3	3881,3
<b>Gauss. 2</b>	<i>Centre</i>	19921	19644	19729	19661	19764	19896	19662	19389
	<i>Aire</i>	936	6504	9148	22374	36343	52438	57302	60655
	<i>Intensité</i>	0,168	1,008	1,444	3,627	5,293	7,695	8,226	8,483
	<i>FWHM</i>	5220,9	6062,8	5952,4	5794,9	6450,6	6402,0	6544,4	6717,1
<b>Gauss. 3</b>	<i>Centre</i>	23344	22518	22755	22293	22216	22246	22167	21851
	<i>Aire</i>	345	846	1443	4455	2175	2256	4644	11139
	<i>Intensité</i>	0,087	0,220	0,356	1,012	0,681	0,756	1,328	2,435
	<i>FWHM</i>	3707,4	3612,5	3806,5	4134,1	2999,7	2801,7	3284,7	4297,3
<b><math>\Gamma_{Mn}</math> (tot. aire)</b>		1711	8356	12821	32662	42188	61931	67202	77080

TABLE J – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande du  $Mn^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $cm^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série D-Mnx-1500, ainsi que  $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre.

<b>D-Mnx-1500</b>		<b>010</b>	<b>030</b>	<b>050</b>	<b>080</b>	<b>100</b>	<b>120</b>	<b>150</b>	<b>200</b>
<b>pds% MnO</b>		0,1	0,32	0,48	0,83	0,98	1,28	1,54	2,08
<b>Gauss. 1</b>	<i>Centre</i>	14989	14936	14205	14532	14378	14859	14683	14488
	<i>Aire</i>	523	1797	1076	2455	3445	6631	6594	7700
	<i>Intensité</i>	0,068	0,309	0,239	0,537	0,729	1,383	0,922	1,644
	<i>FWHM</i>	7210,1	5455,6	4266,7	4291,4	4440,6	5204,1	4477,5	4398,9
<b>Gauss. 2</b>	<i>Centre</i>	19946	19511	19204	19470	19612	19652	19637	19298
	<i>Aire</i>	535	3470	9838	17109	28205	26864	40000	48251
	<i>Intensité</i>	0,089	0,629	1,381	2,561	4,029	4,347	6,256	7,526
	<i>FWHM</i>	5659,1	5185,5	6692,9	6275,2	6577,0	5805,1	6006,3	6023,1
<b>Gauss. 3</b>	<i>Centre</i>	23339	22574	21713	22222	22079	22422	22390	22086
	<i>Aire</i>	240	1154	2797	3823	4418	4261	5806	15232
	<i>Intensité</i>	0,056	0,267	0,534	0,738	0,945	1,115	1,438	3,102
	<i>FWHM</i>	4004,7	4064,1	4917,6	4869,5	4390,14	3588,6	3794,5	4613,4
<b><math>\Gamma_{Mn}</math> (tot. aire)</b>		1298	6421	13710	23387	36069	37757	52400	71183

TABLE K – Paramètres de la position, de l’aire sous la courbe, de l’intensité et de hauteur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du  $Mn^{3+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons réalisés sous atmosphères spécifiques contenant 1,5 pds% de FeO théorique, ainsi que  $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. Les spectres de C-Mn150-1350-red et C-Mn150-1500-red n’ont pas été décomposés car ils ne présentaient pas de bandes d’absorption liées au  $Mn^{3+}$ .

C-Mn150-		1350-red	1500-red	1350-ox	1500-ox
<b>pds% MnO</b>		1,52	1,36	1,50	1,50
<b>Gauss. 1</b>	<i>Centre</i>	x	x	14700	14479
	<i>Aire</i>	x	x	12070	5037
	<i>Intensité</i>	x	x	2,469	1,200
	<i>FWHM</i>	x	x	4593,3	3943,4
<b>Gauss. 2</b>	<i>Centre</i>	x	x	19704	19655
	<i>Aire</i>	x	x	70907	47359
	<i>Intensité</i>	x	x	11,081	7,377
	<i>FWHM</i>	x	x	6011,4	6031,2
<b>Gauss. 3</b>	<i>Centre</i>	x	x	22362	22259
	<i>Aire</i>	x	x	8685	5427
	<i>Intensité</i>	x	x	2,184	1,511
	<i>FWHM</i>	x	x	3736,2	3373,5
$\Gamma_{Mn}$ (tot. aire)		x	x	91662	57822



TABLE L – Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes d'absorption du  $Fe^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  (en vert) et celle du  $Mn^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $cm^{-1}$  (en violet), pour chaque spectre des échantillons de la série C-xxx-1200. Les croix (x) indiquent que le spectre n'a pas pu être décomposé car il ne présentait pas de bandes liées au  $Fe^{2+}$  ou au  $Mn^{3+}$ , ou que l'ajustement ne nécessitait pas d'introduire une troisième gaussienne.

<b>C-xxx-1200</b>		000	020	040	060	075	90	120	150
	<b>r</b>	0	0,15	0,29	0,41	0,49	0,59	0,79	0,98
		[Bandes du $Fe^{2+}$ ]			[ Bandes du $Mn^{3+}$ ]				
<b>Gauss. 1</b>	<i>Centre</i>	4587	4572	x	19499	14219	14738	14180	14745
	<i>Aire</i>	710	373	x	3262	1072	2964	4443	12603
	<i>Intensité</i>	0,320	0,157		0,612	0,270	0,726	0,998	2,317
	<i>FWHM</i>	2085,3	2227,1	x	5009,4	3727,3	3836,5	4182,4	5109,1
<b>Gauss. 2</b>	<i>Centre</i>	7375	8329	x	23176	19775	19702	19460	19550
	<i>Aire</i>	1841	1426	x	3898	15596	23759	49746	59869
	<i>Intensité</i>	0,362	0,253	x	0,559	2,297	3,699	6,755	9,360
	<i>FWHM</i>	4778,9	5292,3	x	6548,5	6378,6	6034,0	6918,2	6009,0
<b>Gauss. 3</b>	<i>Centre</i>	11009	12241	x	x	22442	21452	21843	22151
	<i>Aire</i>	5058	1338	x	x	2630	931	10755	14504
	<i>Intensité</i>	0,641	0,169	x	x	0,600	0,410	2,065	2,962
	<i>FWHM</i>	7409,4	7418,1	x	x	4117,1	2134,6	4893,8	4600,2
<b><math>\Gamma_{mix}</math> (tot. aire)</b>		7608	3137	x	7160	19298	27654	64944	86976

TABLE M – Paramètres de la position, de l’aire sous la courbe, de l’intensité et de hauteur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes d’absorption du  $Fe^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  (en vert) et celle du  $Mn^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $cm^{-1}$  (en violet), pour chaque spectre des échantillons de la série D-xxx-1350. Les croix (x) indiquent que l’ajustement ne nécessitait pas d’introduire une troisième gaussienne.

<b>D-xxx-1350</b>		000	020	040	060	075	90	120	150
	<b>r</b>	0	0,14	0,27	0,4	0,47	0,59	0,79	1
		[ <b>Bandes du <math>Fe^{2+}</math></b> ]				[ <b>Bandes du <math>Mn^{3+}</math></b> ]			
<b>Gauss. 1</b>	<i>Centre</i>	4729	4659	4322	4795	4881	14700	14992	14391
	<i>Aire</i>	658	660	583	187	70	1223	4055	6429
	<i>Intensité</i>	0,344	0,320	0,203	0,101	0,047	0,226	0,816	1,394
	<i>FWHM</i>	1794,6	1936,8	2702,2	1731,3	1392,9	5091,2	4666,5	4332,0
<b>Gauss. 2</b>	<i>Centre</i>	8127	8012	8217	8530	8673	20399	19445	19578
	<i>Aire</i>	4559	2754	1022	1633	501	8281	16799	47426
	<i>Intensité</i>	0,822	0,508	0,260	0,340	0,105	1,242	2,819	7,200
	<i>FWHM</i>	5212,7	5090,2	3696,6	4508,5	4473,0	6262,4	5597,5	6187,8
<b>Gauss. 3</b>	<i>Centre</i>	11545	11017	10635	12031	x	x	22703	22218
	<i>Aire</i>	5672	5899	3448	815	x	x	7541	6306
	<i>Intensité</i>	0,803	0,717	0,459	0,203	x	x	1,444	1,578
	<i>FWHM</i>	6634,4	7728,2	7051,9	3775,3	x	x	4906,5	3755,2
<b><math>\Gamma_{mix}</math> (tot. aire)</b>		10889	9312	5053	2635	571	9504	28395	60161

TABLE N – Paramètres de la position, de l’aire sous la courbe, de l’intensité et de hauteur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes d’absorption du  $Fe^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $cm^{-1}$  (en vert) et celle du  $Mn^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $cm^{-1}$  (en violet), pour chaque spectre des échantillons de la série Sx. Les croix (x) indiquent que l’ajustement ne nécessitait pas d’introduire une troisième gaussienne.

Sx		S1	S3	S5	S8
	<b>r</b>	0	0,5	0,65	1
		<b>[Bandes du <math>Fe^{2+}</math>]</b>		<b>[Bandes du <math>Mn^{3+}</math>]</b>	
<b>Gauss. 1</b>	<i>Centre</i>	4622	4873	20016	14471
	<i>Aire</i>	779	642	1599	8175
	<i>Intensité</i>	0,402	0,604	0,238	1,604
	<i>FWHM</i>	1821,5	998,1	6312,8	4788,5
<b>Gauss. 2</b>	<i>Centre</i>	8303	7797	22758	19731
	<i>Aire</i>	5543	2972	403	40014
	<i>Intensité</i>	1,104	0,655	0,178	5,960
	<i>FWHM</i>	4716,8	4262,2	2122,8	6307,4
<b>Gauss. 3</b>	<i>Centre</i>	10924	11022		22349
	<i>Aire</i>	12908	4482	x	3094
	<i>Intensité</i>	1,755	0,713	x	0,878
	<i>FWHM</i>	6908,2	5903,9	x	3312,4
$\Gamma_{mix}$ (tot. aire)		19230	8096	2003	51283

# Liste des tableaux

1.1	Valence, coordinence, rayon ionique en Å, distance moyenne cation-oxygène $R = d(M-O)$ à 298 K en Å et force de liaison $A$ de quelques cations pour des verres et des liquides silicatés, d'après Shannon et Prewitt (1969), Brown <i>et al.</i> (1995) et Sterpenich (1998). . . . .	20
1.2	Valeurs de basicité optique $\Lambda_i$ pour quelques oxydes composant les verres, extraits de Duffy (1996). . . . .	21
1.3	Coloration du verre obtenue par l'ajout de quelques ions colorants, d'après Bontemps (1868) et Burns (1993). . . . .	29
2.1	Composition théorique de trois échantillons d'une série Fex ( avec 1,5 pds%, 0,1 pds% ou 3 pds% de FeO) et trois échantillons d'une série Mnx (1,5 pds%, 0,1 pds% ou 2 pds% de MnO). . . . .	46
2.2	Compositions des verres de la C-Fex-1200 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	56
2.3	Compositions des verres de la C-Fex-1350 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	57
2.4	Compositions des verres de la D-Fex-1500 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	58
2.5	Compositions des verres de la C-Mnx-1200 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	59
2.6	Compositions des verres de la C-Mnx-1350 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	60

2.7	Compositions des verres de la D-Mnx-1500 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	61
2.8	Compositions des verres de la C-xxx-1200 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que le r calculé, les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	62
2.9	Compositions des verres de la D-xxx-1350 en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que le r calculé, les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	63
2.10	Compositions des verres de la Sx en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que le r calculé, les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	64
2.11	Compositions des verres synthétisés sous atmosphères contrôlées (atmosphère réductrice sous $H_2/N_2$ et atmosphère oxydante sous $O_2$ ) en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	65
2.12	Compositions des verres synthétisés sans ajout de FeO ni de MnO en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde, ainsi que les paramètres basicité optique ( $\Lambda$ ) et NBO/T calculés à partir de ces compositions. . . . .	66
2.13	Paramètres hyperfins extraits des spectres Mössbauer pour les verres C-Fe150-1500-red et C-Fe150-1500-ox. . . . .	70
2.14	Pourcentages de $Fe^{2+}/Fe_{tot}$ , de $Fe^{3+}/Fe_{tot}$ et ratio $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ des cinq verres sélectionnés, selon les données extraites des analyses Mössbauer. . . . .	71
3.1	Récapitulatif des transitions possibles dans le cas du fer et du manganèse, en spectroscopie optique, des interdictions et de l'ordre de grandeur des coefficients d'extinction molaire $\epsilon$ en $mol \cdot L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ associés, d'après Burns (1993) et Lefrère (2002). . . . .	79
4.1	Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe et de l'intensité des deux pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil $K$ des échantillons réalisés sous atmosphères spécifiques, contenant 1,5 pds% de FeO théorique, à 1500°C. . . . .	105
5.1	Données utilisées pour le calcul du rédox du manganèse avec l'intensité maximum de la bande d'absorption liée au $Mn^{3+}$ , la concentration en $Mn^{3+}$ déduite avec un $\epsilon = 100 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et un $\epsilon = 130 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ , la concentration en manganèse $[Mn]$ et les deux moyennes du rapport $Mn^{3+}/Mn$ calculées pour $\epsilon = 100 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et $\epsilon = 130 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . .	148

7.1	Longueur d'onde $\lambda$ (en nm) des éléments mesurés par ICP-OES. . . . .	188
7.2	Valeurs du pH en début ( $t = 0$ ) et fin ( $t = 25$ jours) d'expérience de dissolution des 13 verres sélectionnés en présence de tampon carbonate. . .	190
7.3	Concentrations (en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) des éléments relâchés en solution Si, Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe en fonction du temps pour les verres faits sous air à 1200, 1350 et 1500°C, ne contenant ni fer ni manganèse. . . . .	192
7.4	Concentrations (en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) des éléments relâchés en solution Si, Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe en fonction du temps pour les verres faits sous air à 1200, 1350 et 1500°C, contenant soit 1,5 pds% de FeO ou 1,5 pds% de MnO théorique. . . . .	193
7.5	Concentrations (en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) des éléments relâchés en solution Si, Al, Mg, Ca, K, Mn et Fe en fonction du temps pour les verres faits sous atmosphères spécifiques à 1500°C. . . . .	194
7.6	Vitesses d'hydrolyse ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ ) de tous les verres étudiés. Chaque vitesse reportée représente la moyenne des vitesses calculées pour chaque réplicat. Les incertitudes correspondent à $\pm$ la valeur de l'écart-type calculées entre les valeurs de vitesses des réplicats. . . . .	197
8.1	Compositions des verres incolores C-057-1275 et C-084-1425, en pds% d'oxyde, déterminées par microsonde. . . . .	226
8.2	Tableau récapitulant la concentration en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en fer, en manganèse et le pourcentage d'ion $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Mn}^{3+}$ dans les verres incolores. . . . .	231
A	Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du $\text{Fe}^{2+}$ entre 16 000 et 4 000 $\text{cm}^{-1}$ pour chaque spectre des échantillons de la série C-Fex-1200, ainsi que $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. . . . .	254
B	Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du $\text{Fe}^{2+}$ entre 16 000 et 4 000 $\text{cm}^{-1}$ pour chaque spectre des échantillons de la série C-Fex-1350, ainsi que $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. . . . .	255
C	Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du $\text{Fe}^{2+}$ entre 16 000 et 4 000 $\text{cm}^{-1}$ pour chaque spectre des échantillons de la série D-Fex-1500, ainsi que $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. . . . .	256

- D Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur (*FWHM*) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du  $\text{Fe}^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons réalisés sous atmosphères spécifiques contenant 1,5 pds% de FeO théorique, ainsi que  $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. . . . . 257
- E Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité des deux fonctions pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil *K* des échantillons de la série C-Fex-1200, ainsi que le centroïde calculé à partir de ces paramètres. . . . . 258
- F Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité des deux fonctions pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil *K* des échantillons de la série C-Fex-1350, ainsi que le centroïde calculé à partir de ces paramètres. . . . . 258
- G Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité des deux fonctions pseudo-Voigt introduites pour décomposer le pré-seuil *K* des échantillons de la série D-Fex-1500, ainsi que le centroïde calculé à partir de ces paramètres. . . . . 259
- H Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur (*FWHM*) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande du  $\text{Mn}^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $\text{cm}^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série C-Mnx-1200, ainsi que  $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. . . . . 260
- I Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur (*FWHM*) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande du  $\text{Mn}^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $\text{cm}^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série C-Mnx-1350, ainsi que  $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. . . . . 261
- J Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de largeur à mi-hauteur (*FWHM*) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande du  $\text{Mn}^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $\text{cm}^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons de la série D-Mnx-1500, ainsi que  $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. . . . . 262

- K Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur (*FWHM*) des trois gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes du  $\text{Mn}^{3+}$  entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  pour chaque spectre des échantillons réalisés sous atmosphères spécifiques contenant 1,5 pds% de FeO théorique, ainsi que  $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires de ces trois gaussiennes pour chaque spectre. . . . . 263
- L Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur (*FWHM*) des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  (en vert) et celle du  $\text{Mn}^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $\text{cm}^{-1}$  (en violet), pour chaque spectre des échantillons de la série C-xxx-1200. . . . . 264
- M Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur (*FWHM*) des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  (en vert) et celle du  $\text{Mn}^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $\text{cm}^{-1}$  (en violet), pour chaque spectre des échantillons de la série D-xxx-1350. . . . . 265
- N Paramètres de la position, de l'aire sous la courbe, de l'intensité et de hauteur à mi-hauteur (*FWHM*) des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer les bandes d'absorption du  $\text{Fe}^{2+}$  entre 16 000 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  (en vert) et celle du  $\text{Mn}^{3+}$  entre 25 000 et 12 000  $\text{cm}^{-1}$  (en violet), pour chaque spectre des échantillons de la série Sx. . . . . 266





# Table des figures

1.1	Panneau d'un vitrail de la cathédrale Notre Dame de Strasbourg en Alsace (12-13ème siècle). . . . .	17
1.2	Composition type des vitraux du Moyen-Age, extraites de Schalm <i>et al.</i> (2003) et Tournié (2009). . . . .	24
1.3	Techniques de production du verre plat au Moyen Âge avec a) le soufflage en plateau ou cive et b) le soufflage en manchon. . . . .	26
1.4	Croquis représentant l'architecture des fours du Moyen Âge. . . . .	27
1.5	Représentation schématique des différentes étapes de l'altération d'un verre boro-silicaté (verre nucléaire), extrait de Gin <i>et al.</i> (2012) et Ribet et Godon (2014). . . . .	34
1.6	Visage sur un vitrail du XVème siècle (Troyes), présentant le phénomène de brunissement, extrait de Ferrand (2014). . . . .	39
2.1	Composition théorique des verres synthétisés. . . . .	41
2.2	Programme de synthèse des verres dans a) le four Carbolite 1700 pour les synthèses sous air et b) le four vertical pour les synthèses sous atmosphères contrôlées. . . . .	43
2.3	Photographies de : a) Four à moufle avec sortie du creuset à l'aide d'une pince à bout platine, b) trempe thermique du creuset dans l'eau à température ambiante et c) système du four vertical. . . . .	44
2.4	Composition nominale des séries de verres synthétisés, pour a) les séries de verres de contenant que du fer, b) les séries de verres ne contenant que du manganèse et c) les séries de verres <i>mixtes</i> tel que $[\text{FeO}]+[\text{MnO}] = 1,5 \text{ pds}\%$ . . . . .	45
2.5	Récapitulatif des règles de nomenclature des échantillons, à travers un verre exemple. . . . .	48
2.6	Photographies des lames à faces parallèles des trois séries Fex : a) C-Fex-1200, b) C-Fex-1350 et c) D-Fex-1500. . . . .	49
2.7	Photographies au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des trois séries Mnx. . . . .	50

2.8	Photographies au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des verres des séries a. C-xxx-1200, b. D-xxx-1350 et c. Sx. . . . .	51
2.9	Photographies au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des verres contenant 1,5 pds% de FeO faits sous atmosphères contrôlées. . . . .	52
2.10	Photographies au microscope optique numérique des lames à faces parallèles des verres contenant 1,5 pds% de MnO faits sous atmosphère contrôlée. . . . .	53
2.11	Spectres Mössbauer des verres contenant 1,5 pds% de FeO, réalisés à 1500°C, réalisés a) sous atmosphère réductrice H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (C-Fe150-1500-red) et b) sous atmosphère oxydante (C-Fe150-1500-ox). . . . .	69
3.1	Diagrammes de levée de dégénérescence des niveaux d'énergies <i>d</i> sous l'effet des ligands pour quelques symétries. . . . .	75
3.2	Configuration électronique des orbitales <i>d</i> du Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> et Mn <sup>3+</sup> en site octaédrique. . . . .	76
3.3	Diagramme de Tanabe Sugano d'un métal <i>d</i> <sup>5</sup> (Fe <sup>3+</sup> et Mn <sup>2+</sup> ). . . . .	78
3.4	Étapes de décomposition des spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur à travers l'exemple du verre D-Mn150-1500, contenant 1,5 pds% de MnO synthétisé sous air à 1500°C. . . . .	82
3.5	Spectre d'absorption optique normalisé à l'épaisseur de l'échantillon D-Fe150-1500, contenant 1,5 pds% de FeO et synthétisé sous air à 1500°C, et sa décomposition en composantes gaussiennes élémentaires du Fe <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> . . . . .	84
3.6	Spectre d'absorption optique normalisé à l'épaisseur de l'échantillon D-Mn030-1200, contenant 0,3 pds% de MnO et synthétisé sous air à 1200°C, et sa décomposition en bandes élémentaires du Mn <sup>3+</sup> et du Mn <sup>2+</sup> . . . . .	87
3.7	Représentation de a) l'illuminant standard D65 et b) "matching functions" de l'observateur 1931 2° par la CIE (commission internationale de l'éclairage). . . . .	91
3.8	Représentation en a) du diagramme de chromaticité avec les axes des coordonnées <i>x</i> et <i>y</i> pour <i>Y</i> = 100%, en b) des coordonnées de Helmholtz ( $\lambda_D$ , <i>Pe</i> %, <i>Y</i> %) et en c) des coordonnées <i>L*a*b*</i> . . . . .	93
3.9	Représentation des coordonnées colorimétriques à travers l'exemple de D-Fe150-1500 et D-Mn150-1500 : les coordonnées chromatiques <i>xy</i> et les coordonnées de Helmholtz ( $\lambda_D$ , <i>Pe</i> %, <i>Y</i> %), sont représentées sur le diagramme de chromaticité pour D-Fe150-1500 ( $\Delta$ ) et D-Mn150-1500 ( $\Delta$ ). . . . .	96
4.1	Exemple de spectre d'absorption des rayons X au seuil <i>K</i> du fer, ainsi qu'un zoom sur la zone du pré-seuil. . . . .	100

4.2	Région du pré-seuil $K$ du fer des spectres normalisés pour les échantillons contenant 1,5 pds% de FeO, faits à 1500°C, sous atmosphère réductrice (C-Fe150-1500-ox, en bleu foncé (—)) et oxydante (C-Fe150-1500-ox), ainsi que leurs décompositions en bandes élémentaires. . . . .	104
4.3	Variation du centroïde en fonction de la teneur en $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ pour les échantillons ayant été caractérisés par spectrométrie Mössbauer. . . . .	106
5.1	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Fex-1200, synthétisée à 1200°C sous air. . . . .	110
5.2	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Fex-1350, synthétisée à 1350°C sous air. . . . .	111
5.3	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série D-Fex-1500, synthétisée à 1500°C sous air. . . . .	112
5.4	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons contenant 1,5 pds% théorique de FeO, synthétisés sous atmosphères spécifiques. . . . .	113
5.5	Variation de a) la longueur d'onde dominante $\lambda_D$ , b) la pureté d'excitation $\text{Pe}\%$ et c) la luminance $\text{Y}\%$ en fonction du pds% de FeO pour les trois séries Fex. Les coordonnées xy des échantillons des trois séries Fex sont représentées en d) sur un diagramme de chromaticité, avec en e) un zoom sur la zone d'intérêt. . . . .	115
5.6	Variation de a) la longueur d'onde dominante $\lambda_D$ , b) la pureté d'excitation $\text{Pe}\%$ et c) la luminance $\text{Y}\%$ en fonction de la fugacité en $\text{O}_2$ (en %) pour les verres synthétisés sous atmosphères spécifiques et les verres de même composition faits sous air. Les coordonnées xy des échantillons de ces verres sont représentées en d) sur un diagramme de chromaticité, avec en e) un zoom sur la zone d'intérêt. . . . .	118
5.7	Variation de $\Gamma_{Fe}$ , somme des aires des trois bandes élémentaires du $\text{Fe}^{2+}$ , en fonction de la teneur en FeO en pds% pour les échantillons des trois séries Fex. . . . .	119
5.8	Variation de $\Gamma_{Fe}$ , somme des aires des trois bandes élémentaires du $\text{Fe}^{2+}$ , en fonction du pourcentage d' $\text{O}_2$ pour les échantillons contenant 1,5 pds% de FeO, synthétisés sous atmosphères contrôlées et sous air, à 1350 et 1500°C. . . . .	121
5.9	Variation du centroïde en fonction de la teneur en pds% de FeO pour la série C-Fex-1200, la série C-Fex-1350 et la série D-Fex-1500. . . . .	122
5.10	Variation du centroïde en fonction du pourcentage d' $\text{O}_2$ pour les échantillons contenant 1,5 pds% de FeO, synthétisés sous atmosphères contrôlées et sous air, à 1350 et 1500°C. . . . .	124

5.11 Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Mnx-1200, synthétisée à 1200°C sous air. . . . .	126
5.12 Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Mnx-1350, synthétisée à 1350°C sous air. . . . .	127
5.13 Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-Mnx-1500, synthétisée à 1500°C sous air. . . . .	128
5.14 Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons contenant 1,5 pds% théorique de MnO, synthétisés sous atmosphères spécifiques. . . . .	129
5.15 Variation de a) la pureté d'excitation Pe% et b) la luminance Y% en fonction du pds% de MnO pour les trois séries Mnx. Les coordonnées xy des échantillons des trois séries Mnx sont représentées en c) sur un diagramme de chromaticité, avec en d) un zoom sur la zone d'intérêt. . . . .	131
5.16 Variation de a) la pureté d'excitation Pe% et b) la luminance Y% en fonction de la fugacité en O <sub>2</sub> en % pour les verres synthétisés sous atmosphères spécifiques et les verres de même composition faits sous air. Les coordonnées xy des échantillons de ces verres sont représentées en c) sur un diagramme de chromaticité, avec en d) un zoom sur la zone d'intérêt. . . . .	133
5.17 Variation de $\Gamma_{Mn}$ , somme des aires des trois bandes élémentaires du Mn <sup>3+</sup> en fonction de la teneur en MnO en pds% pour les trois séries Mnx. . . . .	135
5.18 Variation de $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires des trois bandes élémentaires du Mn <sup>3+</sup> en fonction du pourcentage d'O <sub>2</sub> pour les échantillons contenant 1,5 pds% de MnO, synthétisés sous atmosphères contrôlées et sous air, à 1350 et 1500°C. . . . .	136
5.19 Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur et à la concentration en fer total des échantillons des trois séries contenant du fer, synthétisées sous air avec a) D-Fex-1500, b) C-Fex-1350 et c) C-Fex-1200. . . . .	139
5.20 Signature spectrale du Fe <sup>2+</sup> (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 20 000 et 4 000 cm <sup>-1</sup> dont l'intensité maximum a été normalisée à 1, pour les échantillons de la série D-Fex-1500, synthétisée sous air à 1500°C. . . . .	141
5.21 Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur et à la concentration en manganèse total des échantillons des trois séries contenant du manganèse, synthétisées sous air avec a) D-Mnx-1500, b) C-Mnx-1350 et c) C-Mnx-1200. . . . .	143

- 5.22 Signature spectrale du  $\text{Mn}^{3+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 29 000 et 7 000  $\text{cm}^{-1}$  en a), b) et c) normalisée à la concentration en manganèse total et en d), e) et f) intensité maximum normalisée à 1, pour les échantillons des trois séries contenant du manganèse, synthétisés sous air : D-Mnx-1500, C-Mnx-1350 et C-Mnx-1200 respectivement. . . . . 145
- 5.23 Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des verres à a) 1,5 pds% de FeO, réalisés à 1200°C, C-Fe150-1200, 1350°C, C-Fe150-1350 et 1500°C, D-Fe150-1500 et b) 1,5 pds% de MnO, réalisés à 1200°C, C-Mn150-1200, 1350°C, C-Mn150-1350 et 1500°C, D-Mn150-1500 et en c) la variation de  $\Gamma_{\text{Fe}}$  à gauche et de  $\Gamma_{\text{Mn}}$  à droite des spectres optiques en fonction de la température pour les six verres précédents. . . . . 150
- 5.24 Variation du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  en fonction de la température de synthèse, pour les verres à 1,5 pds% de FeO aux trois températures. . . . . 151
- 5.25 a) Signature spectrale du  $\text{Fe}^{2+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) avec l'intensité maximum normalisée à 1 entre 20 000 et 3 500  $\text{cm}^{-1}$  pour les verres contenant 1,5 pds% de FeO, réalisé sous air, à 1200°C (C-Fe150-1200), à 1350°C (C-Fe150-1350) et à 1500°C (D-Fe150-1500) et b) Signature spectrale du  $\text{Mn}^{3+}$  (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) avec l'intensité maximum normalisée à 1 entre 29 000 et 7 000  $\text{cm}^{-1}$  pour les verres contenant 1,5 pds% de MnO, réalisé sous air, à 1200°C (C-Mn150-1500-red --), sous air (C-Mn150-1350 —) et à 1500°C (D-Mn150-1500 ----). . . . . 153
- 5.26 Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur et à la concentration en fer total des deux verres au fer ayant été synthétisés sous atmosphère réductrice C-Fe150-1350-red et C-Fe150-1500-red. . . . . 155
- 5.27 Rapport rédox  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  en fonction de la fugacité d'oxygène pour les verres faits à 1500°C, sous atmosphère réductrice (0 %) C-Fe150-1500-red, sous air (21 %) C-Fe150-1500 et sous atmosphère oxydante C-Fe150-1500-ox. 156

5.28	a) Signature spectrale du $\text{Fe}^{2+}$ (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) avec l'intensité maximum normalisée à 1 entre 20 000 et 3 500 $\text{cm}^{-1}$ pour les verres contenant 1,5 pds% de FeO, réalisé à 1500°C, sous atmosphère oxydante (C-Fe150-1500-red), sous air (D-Fe150-1500) et sous atmosphère réductrice (C-Fe150-1500-ox) et b) Signature spectrale du $\text{Mn}^{3+}$ (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) avec l'intensité maximum normalisée à 1 entre 29 000 et 7 000 $\text{cm}^{-1}$ pour les verres contenant 1,5 pds% de MnO, réalisé à 1500°C, sous atmosphère oxydante (C-Mn150-1500-red), sous air (D-Mn150-1500) et sous atmosphère réductrice (C-Fe150-1500-ox). . . . .	160
5.29	Signature spectrale du $\text{Fe}^{3+}$ (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 28 000 et 19 000 $\text{cm}^{-1}$ pour les échantillons contenant 1,5 pds% de FeO, synthétisés sous air, à 1200, 1350 et 1500°C. . . . .	161
6.1	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série C-xxx-1200, synthétisée à 1200°C sous air. . . . .	164
6.2	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série D-xxx-1350, synthétisée à 1350°C sous air. . . . .	165
6.3	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des échantillons de la série Sx, synthétisée à 1500°C sous air. . . . .	166
6.4	Variation de a) la longueur d'onde dominante $\lambda_D$ , b) la pureté d'excitation $\text{Pe}\%$ et c) la luminance $\text{Y}\%$ en fonction du rapport r pour les trois séries <i>mixtes</i> . Les coordonnées xy des échantillons des trois séries <i>mixtes</i> sont représentés en d) sur un diagramme de chromaticité, avec en e) un zoom sur la zone d'intérêt. . . . .	169
6.5	Variation de $\Gamma_{Fe}$ , la somme des aires des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande d'absorption principale liée au $\text{Fe}^{2+}$ et de $\Gamma_{Mn}$ , la somme des aires des gaussiennes élémentaires introduites pour décomposer la bande d'absorption principale liée au $\text{Mn}^{3+}$ , en fonction du rapport r, pour les verres des séries <i>mixtes</i> , synthétisées sous air à a) 1200°C, b) 1350°C et c. 1500°C. . . . .	171
6.6	Variation de l'aire des bandes liées au $\text{Fe}^{2+}$ en fonction de la teneur en FeO pour a) les séries C-Fex-1200 et C-xxx-1200, b) les séries C-Fex-1350 et D-xxx-1350 et c) les séries D-Fex-1500 et Sx ainsi que l'aire des bandes liées au $\text{Mn}^{3+}$ en fonction de la teneur en MnO pour d) les séries C-Mnx-1200 et C-xxx-1200, e) les séries C-Mnx-1350 et D-xxx-1350 et f) les séries D-Mnx-1500 et Sx. . . . .	173

6.7	a) Signature spectrale du $\text{Fe}^{2+}$ (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 20 000 et 4 000 $\text{cm}^{-1}$ normalisée à 1 pour les échantillons contenant entre 1,2 et 1,3 pds% de FeO, réalisés à 1200 ou 1350°C, dans les séries Fex ou les séries <i>mixtes</i> et b) Signature spectrale du $\text{Mn}^{3+}$ (somme des trois gaussiennes introduites lors de la décomposition) entre 26 000 et 10 000 $\text{cm}^{-1}$ normalisée à 1 pour les échantillons contenant entre 1 et 1,2 pds% de MnO, réalisés à 1200 ou 1350°C, dans les séries Mnx ou les séries <i>mixtes</i> . . . . .	175
6.8	Variation de a) la longueur d'onde dominante $\lambda_D$ , b) la pureté d'excitation Pe% et c) la luminance Y% en fonction de la teneur en FeO en pds%, pour les trois séries Fex, C-Fex-1200 ( $\square$ ), C-Fex-1350 ( $\circ$ ) et D-Fex-1500 ( $\triangle$ ), ainsi que les trois séries <i>mixtes</i> , C-xxx-1200 ( $\square$ ), D-xxx-1350 ( $\circ$ ) et Sx ( $\triangle$ ). . . . .	177
6.9	Spectres normalisés à l'épaisseur des verres ayant un r proche de 0,5, synthétisés à 1200°C (C-075-1200), à 1350°C (D-075-1350) et 1500°C (S3). . . . .	180
7.1	Récapitulatif des verres utilisés dans les expériences de dissolution. . . . .	185
7.2	Récapitulatif des expériences de dissolution réalisées. . . . .	188
7.3	Pertes de masse normalisées (NLs, en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) des éléments, Si ( $\blacklozenge$ ), Mg ( $\blacklozenge$ ), Ca ( $\blacklozenge$ ), K ( $\blacklozenge$ ) et Mn ( $\blacklozenge$ ) en fonction du temps en jours pour les verres a) C-Mn0-Fe0-1200, C-Mn0-Fe0-1350 et D-Mn0-Fe0-1500, b) C-Fe150-1200, C-Fe150-1350 et D-Fe150-1500, c) C-Mn150-1200, C-Mn150-1350 et D-Mn150-1500, d) C-Fe150-1500-red et C-Fe150-1500-ox et e) C-Mn150-1500-red et C-Mn150-1500-ox. . . . .	195
7.4	Pertes de masse normalisées (NLs en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour a) C-Mn0-Fe0-1200 ( $\square$ ), C-Mn0-Fe0-1350 ( $\circ$ ) et C-Mn0-Fe0-1500 ( $\triangle$ ). Les verres réalisés à 1200°C sont représentés avec un carré, à 1350°C par un rond et à 1500°C par un triangle. . . . .	198
7.5	Pertes de masse normalisées (NLs en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour C-Fe150-1200 ( $\square$ ), C-Fe150-1350 ( $\circ$ ) et C-Fe150-1500 ( $\triangle$ ). Les verres réalisés à 1200°C sont représentés avec un carré, à 1350°C par un rond et à 1500°C par un triangle. . . . .	199
7.6	Pertes de masse normalisées (NLs en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) des éléments, Si ( $\blacklozenge$ ), Mg ( $\blacklozenge$ ) et Ca ( $\blacklozenge$ ) en fonction du temps en jours pour les verres a) C-Fe150-1500-red, b) D-Fe150-1500 et c) C-Fe150-1500-ox. . . . .	201



7.7	Pertes de masse normalisées (NLs en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour D-Fe150-1500 ( $\Delta$ ), C-Fe150-1500-red ( $\blacktriangle$ ) et C-Fe150-1500-ox ( $\blacktriangle$ ). Les verres réalisés à 1200°C sont représentés avec un carré, à 1350°C par un rond et à 1500°C par un triangle. Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein. . . . .	202
7.8	Pertes de masse normalisées (NLs en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour C-Fe150-1200 $\square$ , C-Fe150-1350 $\circ$ et C-Mn150-1500 $\Delta$ . Les verres réalisés à 1200°C sont représentés avec un carré, à 1350°C par un rond et à 1500°C par un triangle. . . . .	203
7.9	Pertes de masse normalisées (NLs en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) des éléments, Si ( $\blacklozenge$ ), Mg ( $\blacklozenge$ ), Ca et Mn ( $\blacklozenge$ ) en fonction du temps en jours pour les verres a) C-Mn150-1500-red, b) D-Mn150-1500 et c) C-Mn150-1500-ox. . . . .	205
7.10	Pertes de masse normalisées (NLs en $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) du Si en fonction du temps pour D-Mn150-1500 $\Delta$ , C-Mn150-1500-red $\blacktriangle$ et C-Mn150-1500-ox $\blacktriangle$ . Les verres réalisés à 1200°C sont représentés avec un carré, à 1350°C par un rond et à 1500°C par un triangle. Les verres réalisés sous atmosphère réductrice sont représentés par un symbole en pointillé et ceux sous atmosphère oxydante par un symbole plein. . . . .	206
7.11	Pertes de masse normalisées (NLs) des éléments Mg ( $\blacklozenge$ ), Ca ( $\blacklozenge$ ) et K ( $\blacklozenge$ ) relâchés en solution en fonction de la racine carré du temps pour le verre C-Mn0-Fe0-1200. . . . .	208
7.12	Rapport rédox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ en fonction de la vitesse d'hydrolyse pour les verres possédant 1,5 pds% de FeO, réalisé à 1500°C (D-Fe150-1500 $\Delta$ ), à 1350°C (C-Fe150-1350 $\circ$ ) et 1200°C (C-Fe150-1200 $\square$ ) . . . . .	209
7.13	Rapport rédox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}_{\text{tot}}$ en fonction de la vitesse d'hydrolyse pour les verres possédant 1,5 pds% de MnO, réalisés à 1500°C (D-Mn150-1500 $\Delta$ ), à 1350°C (C-Mn150-1350 $\circ$ ) à 1200°C (C-Mn150-1200 $\square$ ), sous $\text{H}_2/\text{N}_2$ à 1500°C (C-Mn150-1500-red $\blacktriangle$ ) et sous $\text{O}_2$ à 1500°C (C-Mn150-1500-red $\blacktriangle$ ). . . . .	213
7.14	Comparaison des ratio Mn/Mg à 25 jours pour C-Mn150-1200 $\square$ , C-Mn150-1350 $\circ$ , C-Mn150-1500 $\Delta$ , C-Mn150-1500-red $\blacktriangle$ et C-Mn150-1500-ox $\blacktriangle$ . . . . .	217
7.15	Pertes de masse normalisées ( $\text{mg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{j}^{-1}$ ) du Si en fonction du temps pour les 13 échantillons du panel de verres. . . . .	218
8.1	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des verres incolores avec a) C-040-1200, b) D-075-1350 et c) S5. Les coordonnées chromatiques xy des échantillons incolores sont représentés en d) sur un diagramme de chromaticité, avec en e) un zoom sur la zone d'intérêt. . . . .	223

8.2	Rapport $r = \text{MnO}/(\text{FeO}+\text{MnO})$ en fonction de la température de synthèse, pour les trois verres incolores, réalisés sous air, à 1200°C (C-040-1200 □), à 1350°C (D-075-1350 ○) et à 1500°C (S5 Δ). . . . .	227
8.3	Spectres d'absorption optique normalisés à l'épaisseur des verres incolores.	228
8.4	Rapport $r = \text{MnO}/(\text{FeO}+\text{MnO})$ en fonction de la température de synthèse, pour les cinq verres incolores théoriquement, réalisés sous air, à 1200°C (C-040-1200), à 1275°C (C-057-1275) à 1350°C (D-075-1350), à 1425 (C-084-1425) et à 1500°C (S5). . . . .	229
8.5	Pertes de masse normalisées en ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) des éléments, Si (◆), Mg (◆), Ca (◆), K (◆) et Mn (◆) en fonction du temps (en jours) pour les verres incolores a) C-040-1200, b) D-075-1350 et c) S5. . . . .	233
8.6	Pertes de masse normalisées ( $\text{mg} \cdot \text{m}^2$ ) du Si en fonction du temps (en jours) pour a) les verres réalisés à 1200°C : C-Mn0-Fe0-1200 (□), C-Fe150-1200 (□), C-Mn150-1200(□) et C-040-1200 (□), b) les verres réalisés à 1350°C : C-Mn0-Fe0-1350 (○), C-Fe150-1350 (○), C-Mn150-1350 (○) et D-075-1350 (○), c) les verres réalisés à 1500°C : D-Mn0-Fe0-1500 (Δ), D-Fe150-1500 (Δ), D-Mn150-1500(Δ) et S5 (Δ). . . . .	234
9.1	Récapitulatif des résultats obtenus dans cette thèse. . . . .	243



# Bibliographie

- Aagaard, P. et Helgeson, H. C. (1982). Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, 282 :237–285. (Voir page 33)
- Abd-Allah, R. (2009). Solarization behaviour of manganese-containing glass : An experimental and analytical study. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 9(1) :37–53. (Voir page 251)
- Abrajano, T. A., Bates, J. K., et Mazer, J. J. (1989). Aqueous corrosion of natural and nuclear waste glasses II. Mechanisms of vapor hydration of nuclear waste glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 108(3) :269–288. (Voir page 37)
- Abuín, M., Serrano, A., Chaboy, J., García, M. A., et Carmona, N. (2013). XAS study of Mn, Fe and Cu as indicators of historical glass decay. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(7) :1118–1124. (Voir page 31)
- Ades, C., Toganidis, T., et Traverse, J. P. (1990). High temperature optical spectra of soda-lime-silica glasses and modelization in view of energetic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125(3) :272–279. (Voir page 85)
- Advocat, T., Vernaz, E., Charpentier, H., Crovisier, J., et Ehret, G. (1990). Hydrolysis of R7T7 nuclear waste glass in dilute media : mechanisms and rate as a function of pH. In *990 Fall Meeting : Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIV (Boston, USA)*. (Voir page 35)
- Agricola, G. (1556). *De re metallica*. (Voir page 27)
- Ait Chaou, A., Abdelouas, A., El Mendili, Y., Bouakkaz, R., Utsunomiya, S., Martin, C., et Bourbon, X. (2015). Vapor hydration of a simulated borosilicate nuclear waste glass in unsaturated conditions at 50 °c and 90 °c. *RSC Advances*, 5(79) :64538–64549. (Voir page 37)
- Alexander, G. B., Heston, W. M., et Iler, R. K. (1954). The solubility of amorphous silica in water. *Journal of Physical Chemistry*, 58(6) :453–455. (Voir page 191)

- Alloteau, F. (2017). *Contribution à la compréhension des mécanismes de l'altération atmosphérique des verres et étude d'un traitement de protection à base de sels de zinc*. Thèse de doctorat. (Voir pages 14, 37, et 248)
- Alloteau, F., Lehuédé, P., Majérus, O., Biron, I., Dervanian, A., Charpentier, T., et Caurant, D. (2017). New insight into atmospheric alteration of alkali-lime silicate glasses. *Corrosion Science*, 122 :12–25. (Voir pages 37 et 38)
- Arab, M., Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Girard, L., et Spalla, O. (2008). Aqueous alteration of five-oxide silicate glasses : Experimental approach and Monte Carlo modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2-9) :155–161. (Voir page 36)
- Aréna, H., Rébiscoul, D., Podor, R., Garcès, E., Cabie, M., Mestre, J. P., et Godon, N. (2018). Impact of Fe, Mg and Ca elements on glass alteration : Interconnected processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 239 :420–445. (Voir page 36)
- Arletti, R., Conte, S., Vandini, M., Fiori, C., Bracci, S., Bacci, M., et Porcinai, S. (2011a). Florence baptistry : Chemical and mineralogical investigation of glass mosaic tesserae. *Journal of Archaeological Science*, 38(1) :79–88. (Voir page 25)
- Arletti, R., Ferrari, D., et Vezzalini, G. (2012). Pre-Roman glass from Mozia (Sicily-Italy) : The first archaeometrical data. *Journal of Archaeological Science*, 39(11) :3396–3401. (Voir page 13)
- Arletti, R., Giacobbe, C., Quartieri, S., Sabatino, G., Tigano, G., Triscari, M., et Vezzalini, G. (2010a). Archaeometrical investigation of sicilian early byzantine glass : Chemical and spectroscopic data. *Archaeometry*, 52(1) :99–114. (Voir page 29)
- Arletti, R., Quartieri, S., et Freestone, I. C. (2013). A XANES study of chromophores in archaeological glass. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 111(1) :99–108. (Voir pages 31, 236, 237, et 238)
- Arletti, R., Vezzalini, G., Benati, S., Mazzeo Saracino, L., et Gamberini, A. (2010b). Roman window glass : A comparison of findings from three different Italian sites. *Archaeometry*, 52(2) :252–271. (Voir page 13)
- Arletti, R., Vezzalini, G., Biaggio Simona, S., et Maselli Scotti, F. (2008). Archaeometrical studies of roman imperial age glass from canton ticino. *Archaeometry*, 50(4) :606–626. (Voir pages 30 et 221)
- Arletti, R., Vezzalini, G., Fiori, C., et Vandini, M. (2011b). Mosaic glass from st peter's, Rome : Manufacturing techniques and raw materials employed in late 16th-century Italian opaque glass. *Archaeometry*, 53(2) :364–386. (Voir page 13)

- Bamford, C. R. (1977). *Colour Generation and Control in Glass*. (Voir pages 86, 88, 109, et 147)
- Basso, E., Invernizzi, C., Malagodi, M., Russa, M. F. L., et Bersani, D. (2014). Characterization of colorants and opacifiers in roman glass mosaic tesserae through spectroscopic and spectrometric techniques. *Journal of Raman Spectroscopy*, (45) :238–245. (Voir pages 13, 14, 29, et 30)
- Basso, E., Riccardi, M. P., Messiga, B., Mendera, M., Gimeno, D., Garcia-Valles, M., Fernandez-Turiel, J. L., Bazzocchi, F., Aulinas, M., et Tarozzi, C. (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) :1545–1554. (Voir pages 13, 23, 25, et 249)
- Bedidi, A., Cerveille, B., Madeira, J., et Pouget, M. (1992). Moisture effects on visible spectral characteristics of lateritic soils. *Soil Science*, 153(2) :129–141. (Voir page 94)
- Berry, A. J., O'Neill, H. S. C., Jayasuriya, K. D., Campbell, S. J., et Foran, G. J. (2003). XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *American Mineralogist*, 88(7) :967–977. (Voir pages 102 et 246)
- Bertini, C., Henderson, J., et Chenery, S. (2020). Seventh to eleventh century CE glass from Northern Italy : between continuity and innovation. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12(6). (Voir pages 13 et 25)
- Bertini, M., Shortland, A., Milek, K., et Krupp, E. M. (2011). Investigation of Iron Age north-eastern Scottish glass beads using element analysis with LA-ICP-MS. *Journal of Archaeological Science*, 38(10) :2750–2766. (Voir pages 13, 28, et 238)
- Bethe, H. (1929). Termaufspaltung in Kristallen. *Annalen der Physik*, 395(2) :133–208. (Voir page 75)
- Bianchin, S., Brianese, N., Casellato, U., Fenzi, F., Guerriero, P., et Vigato, P. A. (2005a). Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 3 : vitreous finds and crucibles. *Journal of Cultural Heritage*, 6 :165–182. (Voir page 13)
- Bianchin, S., Brianese, N., Casellato, U., Fenzi, F., Guerriero, P., Vigato, P. A., Nodari, L., Russo, U., Galgani, M., et Mendera, M. (2005b). Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 2 : Vitreous finds and sands. *Journal of Cultural Heritage*, 6(1) :39–54. (Voir page 30)

- Bidegaray, A. I., Ceglia, A., Cicconi, M. R., Pham, V. T., Crabbé, A., Mernissi Cherigui, E. A., Nys, K., Terryn, H., Neuville, D. R., et Godet, S. (2018). An in-situ XANES investigation of the interactions between iron, manganese and antimony in silicate melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 502 :227–235. (Voir pages 30 et 221)
- Bidegaray, A. I., Godet, S., Bogaerts, M., Cosyns, P., Nys, K., Terryn, H., et Ceglia, A. (2019). To be purple or not to be purple? How different production parameters influence colour and redox in manganese containing glass. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 27 :101975. (Voir pages 30, 88, 152, 167, 178, 248, et 250)
- Bidegaray, A. I., Nys, K., Silvestri, A., Cosyns, P., Meulebroeck, W., Terryn, H., Godet, S., et Ceglia, A. (2020). 50 shades of colour : how thickness, iron redox and manganese/antimony contents influence perceived and intrinsic colour in Roman glass. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 12(6) :109. (Voir pages 14, 167, 178, 236, 237, 239, 249, et 250)
- Bingham, P. A. (2000). *The Environment of Iron in Silicate Glasses*. Thèse de doctorat. (Voir pages 152, 159, 238, 247, et 248)
- Bingham, P. A. et Jackson, C. M. (2008). Roman blue-green bottle glass : chemical-optical analysis and high temperature viscosity modelling. *Journal of Archaeological Science*, 35(2) :302–309. (Voir pages 13, 27, et 28)
- Bingham, P. A., Parker, J. M., Searle, T., Williams, J. M., et Fyles, K. (1999). Redox and clustering of iron in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253(1-3) :203–209. (Voir pages 138, 140, et 149)
- Bingham, P. A., Parker, J. M., Searle, T., Williams, J. M., et Smith, I. (2002). Novel structural behaviour of iron in alkali-alkaline-earth-silica glasses. *Comptes Rendus Chimie*, 5(11) :787–796. (Voir page 85)
- Bishay, A. M. et Makar, L. (1969). Role of Iron in Calcium Phosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(11) :605–609. (Voir page 85)
- Bjerrum, J., Ballhausen, C. J., Jørgensen, C. K., et Sørensen, N. A. (1954). Studies on Absorption Spectra. I. Results of Calculations on the Spectra and Configuration of Copper(II) Ions. *Acta Chemica Scandinavica*, 8 :1275–1289. (Voir page 75)
- Blondel, N. (2000). *Le Vitrail : Vocabulaire typologique et technique*. (Voir page 18)
- Bontemps, G. (1868). *Guide du Verrier - Traité Historique et Pratique de la Fabrication des Verres, Cristaux, Vitraux*. (Voir pages 13, 22, 29, et 267)

- Boon, J. A. et Fyfe, W. S. (1972). The coordination number of ferrous ions in silicate glasses. *Chemical Geology*, 10(4) :287–298. (Voir page 85)
- Brill, R. H. (1972). Some Chemical Observations. *Annales du 5e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre*, pages 329–351. (Voir page 22)
- Brill, R. H. (1975). Crizzling – a problem in glass conservation. *Studies in Conservation*, 20 :121–134. (Voir pages 36 et 37)
- Brown, G. E., Farges, F., et Calas, G. (1995). X-Ray scattering and X-Ray spectroscopy studies of silicates melts. In *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts*. (Voir pages 20, 214, et 267)
- Brunauer, S., Emmett, P. H., et Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319. (Voir page 185)
- Brunswic, L., Angeli, F., Hee, P., Georges, P., et Gin, S. (2022). Altération des verres industriels en milieux aqueux et atmosphérique : mécanismes, cinétiques, caractérisations. *Matériaux et Techniques*, 110(4) :402. (Voir pages 31 et 37)
- Bunker, B. C. (1994). Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179 :300–308. (Voir pages 14, 32, et 36)
- Burns, R. G. (1993). *Mineralogical applications of crystal field theory. Second edition*. (Voir pages 29, 76, 79, 85, 88, 247, 267, et 268)
- 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- $\mu$ -XANES/XRF and SR- $\mu$ -CT. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12) :2442–2451. (Voir page 39)
- Cailleateau, C., Weigel, C., Ledieu, A., Barboux, P., et Devreux, F. (2008). On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2-9) :117–123. (Voir pages 14 et 36)
- Calas, G. et Petiau, J. (1983). Coordination of iron in oxide glasses through high-resolution K-edge spectra : Information from the pre-edge. *Solid State Communications*, 48(7) :625–629. (Voir page 86)
- Capobianco, N. (2018). *La couleur des vitraux au XIIIe siècle : Étude chimique et spectroscopique*. Thèse de doctorat. (Voir pages 88, 137, 146, 147, 157, 167, 178, et 231)



- Capobianco, N., Hunault, M. O., Balcon-Berry, S., Galois, L., Sandron, D., et Calas, G. (2019). The Grande Rose of the Reims Cathedral : an eight-century perspective on the colour management of medieval stained glass. *Scientific Reports*, 9(1) :1–10. (Voir pages 14, 29, 30, 231, et 248)
- Capobianco, N., Hunault, M. O., Loisel, C., Trichereau, B., Bauchau, F., Trcera, N., Galois, L., et Calas, G. (2021). The representation of skin colour in medieval stained glasses : The role of manganese. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 38 :103082. (Voir pages 30, 99, 236, 237, 238, et 250)
- Carl, R., Gerlach, S., et Ru, C. (2007). The effect of composition on UV – vis – NIR spectra of iron doped glasses in the systems Na<sub>2</sub>O/MgO/SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O/MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :244–249. (Voir pages 85 et 109)
- Carmona, N., García-Heras, M., Villegas, M. A., Jiménez, P., et Navarro, J. (2008). Study of chromophores of Islamic glasses from Al-Andalus (Murcia, Spain). *Lasers in the Conservation of Artworks - Proceedings of the International Conference LACONA 7*, 10 :73–78. (Voir pages 14 et 30)
- Carmona, N., Laiz, L., Gonzalez, J. M., Garcia-Heras, M. H., Villegas, M. A., et Saiz-Jimenez, C. (2006). Biodeterioration of historic stained glasses from the Cartuja de Miraflores (Spain). *International Biodeterioration and Biodegradation*, 58(3-4) :155–161. (Voir page 38)
- Casellato, U., Fenzi, F., Guerriero, P., Sitran, S., Vigato, P. A., et Russo, U. (2003). Medieval and renaissance glass technology in Valdelsa (Florence). Part 1 : raw materials , sands and non-vitreous finds. *Journal of Cultural Heritage*, 4 :337–353. (Voir pages 13, 22, 25, et 30)
- Ceglia, A., Meulebroeck, W., Baert, K., Wouters, H., Nys, K., Thienpont, H., et Terry, H. (2012a). Cobalt absorption bands for the differentiation of historical Na and Ca/K rich glass. *Surface and Interface Analysis*, 44(2) :219–226. (Voir page 30)
- Ceglia, A., Meulebroeck, W., Wouters, H., Baert, K., Nys, K., Terry, H., et Thienpont, H. (2012b). Using optical spectroscopy to characterize the material of a 16 th c. stained glass window. *Integrated Approaches to the Study of Historical Glass*, 8422. (Voir page 30)
- Ceglia, A., Nuyts, G., Meulebroeck, W., Cagno, S., Silvestri, A., Zoleo, A., Nys, K., Janssens, K., Thienpont, H., et Terry, H. (2015). Iron speciation in soda-lime-silica glass : a comparison of XANES and UV-vis-NIR spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(7) :1552–1561. (Voir pages 13, 102, et 147)

- Chakraborty, S. et Ganguly, J. (1992). Cation diffusion in aluminosilicate garnets : experimental determination in spessartine-almandine diffusion couples , evaluation of effective binary diffusion coefficients , and applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 111 :74–86. (Voir page 214)
- 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(1) :111–126. (Voir page 88)
- Charleston, R. J. (1978). Glass furnaces through the ages. *Journal of Glass Studies*, 20 :9–33. (Voir page 23)
- CIE (2004). Colorimetry (Third Edition). Technical report. (Voir page 89)
- Claes, P. et Decelle, E. (2001). Redox chemistry in glass melts out of equilibrium with their gaseous atmosphere. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288 :37–45. (Voir page 210)
- Clark, D. E. et Yen-Bower, E. L. (1980). Corrosion of glass surfaces. *Surface Science*, 100(1) :53–70. (Voir page 37)
- Collin, M., Fournier, M., Charpentier, T., Moskura, M., et Gin, S. (2018). Impact of alkali on the passivation of silicate glass. *npj Materials Degradation*, 2(1) :1–10. (Voir page 36)
- Colomban, P. et Faurel, X. (2001). Differentiation of antique ceramics from the Raman. *Journal of Raman Spectroscopy*, 32 :351–360. (Voir page 17)
- Colour Developers (2022). Colour Python Package, <https://github.com/colour-science/colour>. (Voir page 94)
- Damodaran, K., Delaye, J. M., Kalinichev, A. G., et Gin, S. (2022). Deciphering the non-linear impact of Al on chemical durability of silicate glass. *Acta Materialia*, 225 :117478. (Voir page 36)
- Davison, S. et Newton, R. (2008). *Conservation and Restoration of Glass*. (Voir pages 13, 23, 26, 27, 28, 36, 238, et 250)
- De Ferri, L., Arletti, R., Ponterini, G., et Quartieri, S. (2011). XANES, UV-VIS and luminescence spectroscopic study of chromophores in ancient HIMT glass. *European Journal of Mineralogy*, 23(6) :969–980. (Voir pages 30 et 238)
- De Francesco, A. M., La Marca, A., Colelli, C., et Barca, D. (2022). Chemical Characterization of the Roman Glass Finds from Muricelle Archaeological Site (Luzzi, Cosenza). *Minerals*, 12(4) :1–12. (Voir pages 13 et 25)

- De Juan Ares, J., Vigil-Escalera Guirado, A., Cáceres Gutiérrez, Y., et Schibille, N. (2019). Changes in the supply of eastern Mediterranean glasses to Visigothic Spain. *Journal of Archaeological Science*, 107 :23–31. (Voir page 13)
- Degryse, P., Scott, R. B., et Brems, D. (2014). The archaeometry of ancient glassmaking : reconstructing ancient technology and the trade of raw materials. *Perspective*, 2 :224–238. (Voir page 13)
- Di Nardo, C. (2002). *Etude et contrôle des réactions d'oxydo-réductions au cours de l'élaboration des matrices vitreuses de confinement des déchets nucléaires*. Thèse de doctorat. (Voir page 179)
- Diderot et D'Alembert (1780). L'Encyclopédie : L'art du verre. (Voir page 26)
- Dietzel, A. (1942). Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 48 :9–23. (Voir page 19)
- Dodwell, C. (1961). Theophilus, De Diversis Artibus. *London and Edinburgh : Nelson*. (Voir page 22)
- Doremus, R. H. (1975). Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19 :137–144. (Voir page 32)
- Dran, J.-C., Petit, J.-C., Trotignon, L., Paccagnella, A., et Delia Mea, G. (1988). Hydration Mechanisms of Silicate Glasses : Discussion of the Respective Role of ion Exchange and Water Permeation. *MRS Proceedings*, 127(3) :248–253. (Voir page 32)
- Du Pasquier, J. (2005). *Histoire du verre : Le Moyen Age*. (Voir pages 23 et 249)
- Duffy, J. A. (1993). A review of optical basicity and its applications to oxidic systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(16) :3961–3970. (Voir page 237)
- Duffy, J. A. (1996). Optical basicity : A practical acid-base theory for oxides and oxyanions. *Journal of Chemical Education*, 73(12) :1138–1142. (Voir pages 21 et 267)
- Duffy, J. A. et Ingram, M. D. (1976). An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 21(3) :373–410. (Voir page 21)
- Edwards, R., Paul, A., et Douglas, R. (1972). Spectroscopy and Oxidation-Reduction of Iron in MO-P2O5 Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 13 :137–143. (Voir page 85)

- Ehrt, D., Leister, M., et Matthai, A. (2001). Polyvalent elements iron, tin and titanium in silicate, phosphate and fluoride glasses and melts. *Physics and Chemistry of Glasses*, 42(3) :231–239. (Voir pages 85 et 109)
- Ehrt, D. et Moncke, D. (2002). Charge transfer absorption of Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup> complexes and UV radiation induced defects in different glasses. In *Proceedings of the 6th ESG Conference - 2002 Glass Odyssey*. (Voir page 77)
- El-Batal, F. H., Khalil, E. M., Hamdy, Y. M., Zidan, H. M., Aziz, M. S., et Abdelghany, A. M. (2010). FTIR spectral analysis of corrosion mechanisms in soda lime silica glasses doped with transition metal oxides. *Silicon*, 2(1) :41–47. (Voir page 37)
- Falcone, R., Licenziati, F., Orsega, E. F., et Verità, M. (2011). The dependence of the weathering of soda-lime-silica glass on environmental parameters : A preliminary investigation. *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 52(1) :23–29. (Voir page 37)
- Farges, F., Lefrère, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G., et Brown, G. E. (2004). The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses : A combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 344(3) :176–188. (Voir pages 102 et 105)
- Farges, F., Rossano, S., Lefrère, Y., Wilke, M., et Brown, G. E. (2005). Iron in silicate glasses : A systematic analysis of pre-edge, XANES and EXAFS features. *Physica Scripta*, T115 :957–959. (Voir pages 99, 105, et 246)
- Farnan, I., Grandinetti, P. J., Baltisberger, J. H., Stebbins, J. F., Werner, U., Eastman, M. A., et Pines, A. (1992). Quantification of the disorder in network-modified silicate glasses. *Nature*, 358 :31–35. (Voir page 19)
- Fenstermacher, J. E. (1980). Optical absorption due to tetrahedral and octahedral ferric iron in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 39 :239–244. (Voir page 86)
- Ferrand, J. (2014). *Le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux : critères d'identification et nature de la phase d'altération*. Thèse de doctorat. (Voir pages 14, 39, 41, et 273)
- Ferrand, J., Rossano, S., Loisel, C., Trcera, N., Van Hullebusch, E. D., Bousta, F., et Pallot-Frossard, I. (2015). Browning Phenomenon of Medieval Stained Glass Windows. *Analytical Chemistry*, 87(7) :3662–3669. (Voir pages 39 et 99)

- Ferrand, K., Abdelouas, A., et Grambow, B. (2006). Water diffusion in the simulated French nuclear waste glass SON 68 contacting silica rich solutions : Experimental and modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 355(1-3) :54–67. (Voir page 32)
- Fiege, A., Ruprecht, P., Simon, A. C., Bell, A. S., Göttlicher, J., Newville, M., Lanzirotti, T., et Moore, G. (2017). Calibration of Fe XANES for high-precision determination of Fe oxidation state in glasses : Comparison of new and existing results obtained at different synchrotron radiation sources. *American Mineralogist*, 102(2) :369–380. (Voir pages 102, 105, et 246)
- Fox, K. E., Furukawa, T., et White, W. B. (1982). Transition metal ions in silicate melts. Part 2. Iron in sodium silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 23 :169–178. (Voir pages 85 et 109)
- Foy, D. (2000). Technologie, géographie, économie : les ateliers de verriers primaires et secondaires en Occident. Esquisse d'une évolution de l'Antiquité au Moyen Âge. *La route du verre. Ateliers primaires et secondaires du second millénaire avond J.C. au Moyen Age*, pages 147–170. (Voir pages 13, 23, et 249)
- Foy, D. (2010). L'implantation des ateliers de verriers en Gaule : Centres urbains, péri-urbains et ruraux. In *Aspects de l'artisanat en milieu urbain : Gaule et Occident romain, Acte du colloque international d'Autun 20-22 septembre 2007 (28e supplément à la Revue Archéologique de l'Est)*, pages 345–361. (Voir pages 13 et 23)
- Foy, D. (2012). Les verres des Ve-VIIe siècles de la place Camille Jullian. In *Un quartier de Bordeaux du Ier au VIIIe siècle. Les fouilles de la place Camille Jullian 1989-1990. (Documents archéologiques du grand sud-ouest 3)*, pages 335–372. (Voir page 23)
- Foy, D. (2015). À propos de quelques verreries des VIII e - X e siècles du Midi de la France. *Bulletin de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre*, pages 1–5. (Voir page 23)
- Frankel, G. S., Vienna, J. D., Lian, J., Scully, J. R., Gin, S., Ryan, J. V., Wang, J., Kim, S. H., Windl, W., et Du, J. (2018). A comparative review of the aqueous corrosion of glasses, crystalline ceramics, and metals. *npj Materials Degradation*, 15 :1–17. (Voir pages 14 et 36)
- Freestone, I. C. (1992). Theophilus and the Composition of Medieval Glass. *MRS Proceedings*, 267. (Voir pages 13 et 22)

- Freestone, I. C. (2006). Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period : A geochemical perspective. *Geological Society Special Publication*, 257 :201–216. (Voir page 28)
- Freestone, I. C., Leslie, K. A., Thirlwall, M., et Gorin-Rosen, Y. (2003). Strontium isotopes in the investigation of early glass production : Byzantine and early islamic glass from the near East. *Archaeometry*, 45(1) :19–32. (Voir page 250)
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J. E., Jollivet, P., Ayrat, A., De Windt, L., et Santarini, G. (2008). SON68 nuclear glass dissolution kinetics : Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *Journal of Nuclear Materials*, 380(1-3) :8–21. (Voir page 33)
- Frugier, P., Martin, C., Ribet, I., Advocat, T., et Gin, S. (2005). The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses : R7T7, AVM and VRZ. *Journal of Nuclear Materials*, 346(2-3) :194–207. (Voir pages 14, 33, et 37)
- Gaddam, A., Fernandes, H. R., Tulyaganov, D. U., Pascual, M. J., et Ferreira, J. M. (2014). Role of manganese on the structure, crystallization and sintering of non-stoichiometric lithium disilicate glasses. *RSC Advances*, 4(26) :13581–13592. (Voir pages 88, 125, et 154)
- Gallo, F. et Silvestri, A. (2012). Medieval glass from rocca di asolo (northern italy) : An archaeometric study. *Archaeometry*, 54(6) :1023–1039. (Voir pages 236 et 237)
- Galoisy, L. et Calas, G. (2021). The unique speciation of iron in calc-alkaline obsidians. *Chemical Geology*, 559 :119925. (Voir page 77)
- 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(1-3) :307–319. (Voir pages 99, 102, et 107)
- Galoisy, L., Calas, G., Cormier, L., Marcq, B., et Thibault, M. H. (2005). Overview of the environment of Ni in oxide glasses in relation to the glass colouration. *Physics and Chemistry of Glasses*, 46(4) :394–399. (Voir page 138)
- Garcia-Vallès, M., Gimeno-Torrente, D., Martínez-Manent, S., et Fernández-Turiel, J. L. (2003). Medieval stained glass in a Mediterranean climate : Typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products - TABLE 1. *American Mineralogist*, 88(11-12 PART 2) :1996–2006. (Voir pages 38 et 239)
- Gasparetto, A. (1967). A proposito dell'officina vetraria torcellana : Forni e sistemi di fusione antichi. *Journal of Glass Studies*, 9 :50–75. (Voir pages 13, 27, 42, et 237)

- Genga, A., Siciliano, M., Tepore, A., Mangone, A., Traini, A., et Laganara, C. (2008). An archaeometric approach about the study of medieval glass from Siponto (Foggia, Italy). *Microchemical Journal*, 90(1) :56–62. (Voir pages 13, 24, 28, et 238)
- Gentaz, L. (2011). *Simulation Et Modelisation De L'Alteration Des Verres De Composition Medievale Dans L'Atmosphere Urbaine*. Thèse de doctorat. (Voir page 218)
- Gentaz, L., Lombardo, T., Chabas, A., Loisel, C., Neff, D., et Verney-Carron, A. (2016). Role of secondary phases in the scaling of stained glass windows exposed to rain. *Corrosion Science*, 109 :206–216. (Voir page 38)
- Gentaz, L., Lombardo, T., Chabas, A., Loisel, C., et Verney-Carron, A. (2012). Impact of neocrystallisations on the SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-CaO glass degradation due to atmospheric dry depositions. *Atmospheric Environment*, 55 :459–466. (Voir page 37)
- Gentaz, L., Lombardo, T., Loisel, C., Chabas, A., et Vallotto, M. (2011). Early stage of weathering of medieval-like potash-lime model glass : Evaluation of key factors. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(2) :291–300. (Voir page 248)
- Gilbert, B., Frazer, B. H., Belz, A., Conrad, P. G., Nealson, K. H., Haskel, D., Lang, J. C., Srajer, G., et De Stasio, G. (2003). Multiple scattering calculations of bonding and X-ray absorption spectroscopy of manganese oxides. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(16) :2839–2847. (Voir page 99)
- Gin, S., Beaudoux, X., Angéli, F., Jégou, C., et Godon, N. (2012). Effect of composition on the short-term and long-term dissolution rates of ten borosilicate glasses of increasing complexity from 3 to 30 oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(18-19) :2559–2570. (Voir pages 14, 34, et 273)
- Gin, S., Delaye, J. M., Angeli, F., et Schuller, S. (2021). Aqueous alteration of silicate glass : state of knowledge and perspectives. *npj Materials Degradation*, 42 :1–20. (Voir page 31)
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Angeli, F., Frugier, P., et Charpentier, T. (2015a). Origin and consequences of silicate glass passivation by surface layers. *Nature Communications*, 6. (Voir page 34)
- Gin, S., Jollivet, P., Fournier, M., Berthon, C., Wang, Z., Mitroshkov, A., Zhu, Z., et Ryan, J. V. (2015b). The fate of silicon during glass corrosion under alkaline conditions : A mechanistic and kinetic study with the International Simple Glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 151 :68–85. (Voir page 248)

- Gislason, S. R. et Oelkers, E. H. (2003). Mechanism, rates, and consequences of basaltic glass dissolution : II. An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(20) :3817–3832. (Voir pages 14, 35, et 248)
- Giuli, G., Paris, E., Hess, K. U., Dingwell, D. B., Cicconi, M. R., Eeckhout, S. G., Fehr, K. T., et Valenti, P. (2011). XAS determination of the Fe local environment and oxidation state in phonolite glasses. *American Mineralogist*, 96(4) :631–636. (Voir pages 103 et 105)
- Glebov, L. B. et Boulos, E. N. (1998). Absorption of iron and water in the Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> glasses. II. Selection of intrinsic, ferric, and ferrous spectra in the visible and UV regions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 242(1) :49–62. (Voir pages 86 et 109)
- Glozzo, E. (2016). The composition of colourless glass : a review. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9(4) :455–483. (Voir pages 14, 29, 30, 221, 236, et 237)
- Glozzo, E., Barbone, A. S., et D’Acapito, F. (2013). Waste glass, vessels and window-panes from thamusida (Morocco) : Grouping natron-based blue-green and colourless roman glasses. *Archaeometry*, 55(4) :609–639. (Voir page 13)
- Glozzo, E., Lepri, B., Saguì, L., et Memmi, I. (2017). Glass ingots, raw glass chunks, glass wastes and vessels from fifth century AD Palatine Hill (Rome, Italy). *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9(5) :709–725. (Voir page 249)
- Glozzo, E., Lepri, B., Saguì, L., et Turbanti Memmi, I. (2015). Colourless glass from the Palatine and Esquiline hills in Rome (Italy). New data on antimony- and manganese-decoloured glass in the Roman period. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9(2) :165–180. (Voir pages 13 et 30)
- Gratuze, B., Pactat, I., et Schibille, N. (2018). Changes in the signature of cobalt colorants in late antique and early Islamic glass production. *Minerals*, 8 :1–20. (Voir pages 13 et 23)
- Greaves, G. et Ngai, K. (1995). Reconciling ionic-transport properties. *Physical Review B*, 52(9) :6358–6380. (Voir page 19)
- Greaves, G. N. (1985). EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71(1-3) :203–217. (Voir page 18)
- Greaves, G. N., Fontaine, A., Lagarde, P., Raoux, D., et Gurman, S. J. (1981). Local structure of silicate glasses. *Nature*, 293 :611–616. (Voir page 18)



- Green, L. R. et Alan Hart, F. (1987). Colour and chemical composition in ancient glass : An examination of some roman and wealden glass by means of ultraviolet-visible-infrared spectrometry and electron microprobe analysis. *Journal of Archaeological Science*, 14(3) :271–282. (Voir page 30)
- Griffith, B. J. S. et Orgel, L. E. (1957). Ligand-Field Theory. *Quarterly reviews, Chemical Society*, 11 :381–393. (Voir page 75)
- Gunnarsson, I. et Arnórsson, S. (2000). Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of  $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$  in the range of  $0^\circ$  to  $350^\circ\text{C}$  at P(sat). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13) :2295–2307. (Voir page 191)
- Guy, C. et Schott, J. (1989). Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology*, 78 :181–204. (Voir page 35)
- Hannant, O., Bingham, P. A., et Hand, R. (2008). The structural properties of iron in vitrified toxic waste ashes. *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 49 :27–32. (Voir page 210)
- Hannoyer, B., Lenglet, M., Dürr, J., et Cortes, R. (1992). Spectroscopic evidence of octahedral iron (III) in soda-lime silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 151(3) :209–216. (Voir page 86)
- Harden, D. B. (1971). Ancient Glass, III : Post-Roman. *Archaeological Journal*, 128(1) :78–117. (Voir page 23)
- Hawthorne, J. et Smith, C. (1963). *On Divers Arts : the Treatise of Theophilus*. (Voir page 22)
- Hem, J. D. et Cropper, W. H. (1962). Chemistry of Iron in Natural Water : Survey of Ferrous-Ferric Chemical Equilibria and Redox Potentials. *USGS Water Supply Paper*, 1459 :1–31. (Voir page 191)
- Hem, J. D. et Roberson, C. E. (1967). Chemistry of Aluminium in Natural Water : Form and Stability of Aluminum Hydroxide Complexes in Dilute Solution. *USGS Water Supply Paper*, 1827 :1–55. (Voir page 191)
- Henderson, G. S. (2005). The structure of silicate melts : A glass perspective. *Canadian Mineralogist*, 43(6) :1921–1958. (Voir pages 85, 109, et 158)
- Henderson, G. S., De Groot, F. M., et Moulton, B. J. (2014). X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 78 :75–138. (Voir pages 99, 102, et 246)

- Henderson, J. (1985). the Raw Materials of Early Glass Production. *Oxford Journal of Archaeology*, 4(3) :267–291. (Voir pages 13, 27, et 237)
- Henderson, J. (2000). *The Science and Archaeology of Materials : An Investigation of Inorganic Materials*. (Voir pages 25, 26, et 42)
- Henderson, J., Chenery, S., Faber, E., et Kröger, J. (2016). The use of electron probe microanalysis and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry for the investigation of 8th-14th century plant ash glasses from the Middle East. *Microchemical Journal*, 128 :134–152. (Voir page 13)
- Holland, D., Mekki, A., Gee, I. A., McConville, C. F., Johnson, J. A., Johnson, C. E., Appleyard, P., et Thomas, M. (1999). Structure of sodium iron silicate glass - a multi-technique approach. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 253(1-3) :192–202. (Voir page 141)
- Huang, P. Y., Kurasch, S., Srivastava, A., Skakalova, V., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V., Hovden, R., Mao, Q., Meyer, J. C., Smet, J., Muller, D. A., et Kaiser, U. (2012). Imaging the Atoms in a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene. *Microscopy and Microanalysis*, 18 :1496–1497. (Voir page 18)
- Huisman, D. J., Laan, J. V. D., Davies, G. R., Os, B. J. H. V., Roymans, N., et Fermin, B. (2017). Purple haze : Combined geochemical and Pb-Sr isotope constraints on colourants in Celtic glass. *Journal of Archaeological Science*, 81 :59–78. (Voir page 30)
- Hunault, M., Bauchau, F., Loisel, C., Hérold, M., Galois, L., Newville, M., et Calas, G. (2016a). Spectroscopic Investigation of the Coloration and Fabrication Conditions of Medieval Blue Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(1) :89–97. (Voir page 238)
- Hunault, M., Lelong, G., Gauthier, M., Gélébart, F., Ismael, S., Galois, L., Bauchau, F., Loisel, C., et Calas, G. (2016b). Assessment of Transition Element Speciation in Glasses Using a Portable Transmission Ultraviolet-Visible-Near-Infrared (UV-Vis-NIR) Spectrometer. *Applied Spectroscopy*, 70(5) :778–784. (Voir pages 14, 30, et 238)
- Hunault, M. O., Bauchau, F., Boulanger, K., Hérold, M., Calas, G., Lemasson, Q., Pichon, L., Pacheco, C., et Loisel, C. (2021). Thirteenth-century stained glass windows of the Sainte-Chapelle in Paris : An insight into medieval glazing work practices. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 35 :102753. (Voir page 30)

- Hunault, M. O. et Loisel, C. (2020). Looking through model medieval green glasses : From color to recipe. *International Journal of Applied Glass Science*, 11(3) :463–470. (Voir page 238)
- Hunault, M. O., Vinel, V., Cormier, L., et Calas, G. (2017). Thermodynamic insight into the evolution of medieval glassworking properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(6) :2363–2367. (Voir page 13)
- Hunter, J. (1981). The medieval glass industry. In *Medieval Industry* (D.W. Crossley, ed.). Technical Report 40. (Voir page 23)
- Ionescu, C., Hoeck, V., et Ghergari, L. (2011). Electron microprobe analysis of ancient ceramics : A case study from Romania. *Applied Clay Science*, 53(3) :466–475. (Voir page 13)
- Jackson, C. M. (2005). Making colourless glass in the Roman period. *Archaeometry*, 47(4) :763–780. (Voir pages 14, 29, 221, et 224)
- Jackson, C. M., Booth, C. A., et Smedley, J. W. (2005a). Glass by design ? Raw materials, recipes and compositional data. *Archaeometry*, 47(4) :781–795. (Voir pages 13 et 29)
- Jackson, C. M. et Smedley, J. W. (2004a). Medieval and post-medieval glass technology : melting characteristics of some glasses melted from vegetable ash and sand mixtures. *Glass Technology*, 45 :36–42. (Voir pages 14, 22, et 29)
- Jackson, C. M. et Smedley, J. W. (2004b). Medieval and post-medieval glass technology : Melting characteristics of some glasses melted from vegetable ash and sand mixtures. *Glass Technology*, 45(1) :36–42. (Voir page 221)
- Jackson, W. E., Farges, F., Yeager, M., Mabrouk, P. A., Rossano, S., Waychunas, G. A., Solomon, E. I., et Brown, G. E. (2005b). Multi-spectroscopic study of Fe(II) in silicate glasses : Implications for the coordination environment of Fe(II) in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(17) :4315–4332. (Voir pages 85, 102, et 105)
- Jollivet, P., Angeli, F., Cailleteau, C., Devreux, F., Frugier, P., et Gin, S. (2008). Investigation of gel porosity clogging during glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(45-46) :4952–4958. (Voir pages 14 et 34)
- Kassa, B., Leta Tesfaye, J., Bulcha, B., Kiran, R., Deepak, T., Lal, D., Venkatesh, S., et Krishnaraj, R. (2021). Effect of Manganese Ions on Spectroscopic and Insulating Properties of Aluminophosphate Glasses. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021 :1–11. (Voir page 152)

- Khomenko, V., Langer, K., et Geiger, C. A. (2001). Structural location of the iron ions in cordierite : A spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141(4) :381–396. (Voir page 83)
- Khomenko, V. et Platonov, A. (1987). *Rock-Forming Pyroxenes : Optical Spectra, Color, and Pleochroism*. (Voir page 83)
- Kido, L., Müller, M., et Rüssel, C. (2005). High temperature spectroscopy of manganese and chromium doped glasses with the basic composition  $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2$ . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351(6-7) :523–529. (Voir pages 88 et 250)
- Klement, R., Kraxner, J., et Liška, M. (2009). Spectroscopic analysis of iron doped glasses with composition close to the e-glass a preliminary study. *Ceramics - Silikaty*, 53(3) :180–183. (Voir pages 85, 109, 149, 231, et 238)
- Konidakis, I., Varsamis, C. P. E., Kamitsos, E. I., Möncke, D., et Ehrt, D. (2010). Structure and properties of mixed strontium-manganese metaphosphate glasses. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(19) :9125–9138. (Voir page 147)
- Korolyuk, V. N. et Lepezin, G. G. (2008). Analysis of experimental data on the diffusion coefficients of Fe , Mn , Mg , and Ca in garnets. *Russian Geology and Geophysics*, 49 :557–569. (Voir page 214)
- Kress, V. C. et Carmichael, I. S. (1991). The compressibility of silicate liquids containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108(1-2) :82–92. (Voir pages 149 et 222)
- 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 :89–105. (Voir page 13)
- Kurkjian, C. R. (1970). Mössbauer spectroscopy in inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 3(2) :157–194. (Voir pages 85, 109, et 246)
- Landrot, G. (2018). Fastosh. In *Goldschmidt Abstracts*, page 1402. (Voir page 102)
- Lanford, W. A., Davis, K., Lamarche, P., Laursen, T., Groleau, R., et Doremus, R. H. (1979). Hydration of soda-lime glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 33(2) :249–266. (Voir page 32)

- Laporte, O. et Meggers, W. F. (1925). Some rules of spectral structure. *Journal of the Optical Society of America and Review of Scientific Instruments*, 11(5) :459–463. (Voir page 76)
- Le Losq, C., Neuville, D. R., Chen, W., Florian, P., Massiot, D., Zhou, Z., et Greaves, G. N. (2017). Percolation channels : A universal idea to describe the atomic structure and dynamics of glasses and melts. *Scientific Reports*, 7 :16490. (Voir page 19)
- Le Losq, C. L., Cicconi, M. R., et Neuville, D. R. (2020). Iron in silicate glasses and melts : implications for volcanological processes. *ESSOAr*, 1 :1–29. (Voir page 142)
- Lefrère, Y. (2002). *Propriétés d'absorption optique du Fe<sup>2+</sup> et du Fe<sup>3+</sup> dans des verres d'intérêt industriel : mesure, modélisation et implications structurales*. Thèse de doctorat. (Voir pages 77, 78, 79, 85, 86, 109, 137, 140, 152, et 268)
- Lombardo, T., Gentaz, L., et Loisel, C. (2015). Altération des verres - Cas des vitraux du Moyen Âge. Technical report. (Voir pages 14 et 38)
- 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 :10–19. (Voir page 38)
- Lombardo, T., Ionescu, A., Lefèvre, R. A., Chabas, A., Ausset, P., et Cachier, H. (2005). Soiling of silica-soda-lime float glass in urban environment : Measurements and modeling. *Atmospheric Environment*, 39(6) :989–997. (Voir page 37)
- Long, B. T., Peters, L. J., et Schreiber, H. D. (1996). Solarization of soda-lime-silicate glass containing manganese. *Journal of Alloys and Compounds*, 239(1) :126–130. (Voir page 251)
- Machado, A., Wolf, S., Alves, L. C., Katona-Serneels, I., Serneels, V., Trümpler, S., et Vilarigues, M. (2017). Swiss Stained-Glass Panels : An Analytical Study. *Microscopy and Microanalysis*, 23(4) :878–890. (Voir pages 236 et 237)
- Machado, I. E., Prado, L., Gomes, L., Prison, J. M., et Martinelli, J. R. (2004). Optical properties of manganese in barium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 348 :113–117. (Voir pages 88 et 125)
- Majérus, O., Lehuédé, P., Biron, I., Alloteau, F., Narayanasamy, S., et Caurant, D. (2020). Glass alteration in atmospheric conditions : crossing perspectives from cultural heritage, glass industry, and nuclear waste management. *npj Materials Degradation*, 4 :1–16. (Voir page 37)

- Maltoni, S., Chinni, T., Vandini, M., Cirelli, E., Silvestri, A., et Molin, G. (2015). Archaeological and archaeometric study of the glass finds from the ancient harbour of Classe (Ravenna- Italy) : New evidence. *Heritage Science*, 3 :1–19. (Voir pages 13, 236, et 237)
- Maltoni, S. et Silvestri, A. (2018). Innovation and tradition in the fourth century mosaic of the Casa delle Bestie Ferite in Aquileia, Italy : archaeometric characterisation of the glass tesserae. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 10(2) :415–429. (Voir page 25)
- Marvasi, M., Vedovato, E., Balsamo, C., Macherelli, A., Dei, L., Mastromei, G., et Perito, B. (2009). Bacterial community analysis on the Mediaeval stained glass window "Natività" in the Florence Cathedral. *Journal of Cultural Heritage*, 10(1) :124–133. (Voir page 38)
- Melcher, M. et Schreiner, M. (2004). Statistical evaluation of potash-lime-silica glass weathering. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379(4) :628–639. (Voir page 37)
- 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(14-15) :1210–1225. (Voir page 248)
- Merchant, I. J. (1998). *English Medieval Glass-Making Technology : Scientific Analysis of the Evidence*. Thèse de doctorat. (Voir pages 13, 27, 28, 42, 237, et 238)
- Meulebroeck, W., Baert, K., Wouters, H., Cosyns, P., Ceglia, A., Cagno, S., Janssens, K., Nys, K., Terryn, H., et Thienpont, H. (2010). The identification of chromophores in ancient glass by the use of UV-VIS-NIR spectroscopy. *Optical Sensing and Detection*, 7726 :77260D. (Voir pages 14 et 30)
- Meulebroeck, W., Cosyns, P., Baert, K., Wouters, H., Cagno, S., Janssens, K., Terryn, H., Nys, K., et Thienpont, H. (2011). Optical spectroscopy as a rapid and low-cost tool for the first-line analysis of glass artefacts : A step-by-step plan for Roman green glass. *Journal of Archaeological Science*, 38(9) :2387–2398. (Voir page 239)
- Mirhadi, B. et Mehdikhani, B. (2011). Effect of manganese oxide on redox iron in sodium silicate glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13(10) :1309–1312. (Voir pages 167 et 178)

- 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(1) :221–229. (Voir page 30)
- Möncke, D., Papageorgiou, M., Winterstein-Beckmann, A., et Zacharias, N. (2014). Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions : Redox-reactions, optical spectroscopy and ligand field theory. *Journal of Archaeological Science*, 46(1) :23–36. (Voir pages 14, 30, 88, 125, 147, 152, 154, 157, et 238)
- Montenero, A., Friggeri, M., Giori, D. C., Belkhiria, N., et Pye, L. D. (1986). Iron-soda-silica glasses : Preparation, properties, structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84(1-3) :45–60. (Voir pages 85 et 109)
- Nayak, M. T., Desa, J. A., Reddy, V. R., Nayak, C., Bhattacharyya, D., et Jha, S. N. (2019). Structures of silicate glasses with varying sodium and fixed iron contents. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 509 :42–47. (Voir pages 152 et 238)
- Neeway, J., Abdelouas, A., Grambow, B., Schumacher, S., Martin, C., Kogawa, M., Utsumomiya, S., Gin, S., et Frugier, P. (2012). Vapor hydration of SON68 glass from 90 °c to 200 °c : A kinetic study and corrosion products investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(21) :2894–2905. (Voir page 37)
- Nelson, C. et White, W. B. (1980). Transition metal ions in silicate melts-I. Manganese in sodium silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(6) :887–893. (Voir pages 88 et 125)
- Nolet, D. A. (1980). Optical absorption and Mössbauer spectra of Fe, Ti silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 37(1) :99–110. (Voir page 85)
- Nuyts, G., Cagno, S., Bugani, S., et Janssens, K. (2015). Micro-XANES study on Mn browning : Use of quantitative valence state maps. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30(3) :642–650. (Voir pages 14, 39, et 99)
- Ojovan, M. I. (2016). Mass spectrometric evidencing on modified random network microstructure and medium range order in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 434 :71–78. (Voir page 19)
- Ojovan, M. I. (2021). The modified random network (Mrn) model within the configuron percolation theory (cpt) of glass transition. *Ceramics*, 4(2) :121–134. (Voir page 19)
- Ojovan, M. I., Pankov, A., et Lee, W. E. (2006). The ion exchange phase in corrosion of nuclear waste glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 358(1) :57–68. (Voir page 32)

- Ookawa, M., Sakurai, T., Mogi, S., et Yokokawa, T. (1997). Optical spectroscopic study of lead silicate glasses doped heavily with iron oxide. *Materials Transactions, JIM*, 38(3) :220–225. (Voir page 85)
- Pactat, I., Guérit, M., Simon, L., Gratuze, B., Raux, S., et Aunay, C. (2015). Evolution of Glass Recipes During the Early Middle Ages in France : Analytical Evidence of Multiple Solutions Adapted To Local Contexts. *AIHV Annales du 20e Congrès*, pages 334–340. (Voir pages 23 et 249)
- Pallot-Frossard, I. (2006). Manuel de conservation, restauration et création de vitraux. (Voir page 17)
- Papadopoulos, N. et Drosou, C. (2012). Influence of weather conditions on glass properties. *Journal of the University of Chemical Tehcnology and Metallurgy*, 47 :429–439. (Voir page 38)
- Paul, A. et Lahiri, D. (1966). Manganous-Manganic Equilibrium in Alkali Borate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 49(10) :566–568. (Voir pages 137, 146, 152, et 231)
- Paynter, S. (2008). Experiments in the Reconstruction of Roman Wood-Fired Glass-working Furnaces : Waste Products and Their Formation Processes. *Journal of Glass Studies*, 50 :271–290. (Voir pages 13 et 28)
- Paynter, S. et Jackson, C. M. (2018). Mellow yellow : An experiment in amber. *Journal of Archaeological Science : Reports*, 22 :568–576. (Voir page 250)
- Paynter, S., Kearns, T., Cool, H., et Chenery, S. (2015). Roman coloured glass in the Western provinces : The glass cakes and tesserae from West Clacton in England. *Journal of Archaeological Science*, 62 :66–81. (Voir page 25)
- Peterson, N., Backa, S., Ross, J., et Schweitzer, R. (2012). Glass on Fire : Temperatures in reconstructed Viking Era bead furnaces. In *International Congress on Medieval Studies*. (Voir page 28)
- Pigeonneau, F. et Muller, S. (2013). The impact of iron content in oxidation front in soda-lime silicate glasses : An experimental and comparative study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 380 :86–94. (Voir page 156)
- Piñar, G., Garcia-Valles, M., Gimeno-Torrente, D., Fernandez-Turiel, J. L., Eettenauer, J., et Sterflinger, K. (2013). Microscopic, chemical, and molecular-biological investigation of the decayed medieval stained window glasses of two Catalonian churches. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 84 :388–400. (Voir page 38)



- Quartieri, S. et Arletti, R. (2013). The Use of X-Ray Absorption Spectroscopy in Historical Glass Research. In *Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass*, pages 301–309. (Voir page 31)
- Ray, C. S., Fang, X., Karabulut, M., Marasinghe, G. K., et Day, D. E. (1999). Effect of melting temperature and time on iron valence and crystallization of iron phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 249(1) :1–16. (Voir pages 149 et 250)
- Rébiscoul, D., Rieutord, F., Né, F., Frugier, P., Cubitt, R., et Gin, S. (2007). Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(22) :2221–2230. (Voir page 32)
- Ribet, I. et Godon, N. (2014). Altération par l'eau des verres borosilicatés - Exemple des verres nucléaires. Technical Report 0. (Voir pages 34 et 273)
- Ribet, S. et Gin, S. (2004). Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2-3) :152–164. (Voir pages 14, 35, et 248)
- Richet, P. (2007). Une brève histoire du verre. 13 :4–8. (Voir pages 13 et 25)
- Robinet, L. (2006). *The Role Of Organic Pollutants In The Alteration Of Historic Soda Silicate Glasses*. Thèse de doctorat. (Voir page 37)
- Robinet, L., Eremin, K., Coupry, C., Hall, C., et Lacome, N. (2007). Effect of organic acid vapors on the alteration of soda silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(16-17) :1546–1559. (Voir page 37)
- Rodrigues, A., Fearn, S., et Vilarigues, M. (2018). Historic K-rich silicate glass surface alteration : Behaviour of high-silica content matrices. *Corrosion Science*, 145 :249–261. (Voir page 37)
- Rodrigues, A., Gutierrez-Patricio, S., Miller, A. Z., Saiz-Jimenez, C., Wiley, R., Nunes, D., Vilarigues, M., et Macedo, M. F. (2014). Fungal biodeterioration of stained-glass windows. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 90 :152–160. (Voir page 38)
- Roskosz, M., Dauphas, N., Hu, J., Hu, M. Y., Neuville, D. R., Brown, D., Bi, W., Nie, N. X., Zhao, J., et Alp, E. E. (2022). Structural, redox and isotopic behaviors of iron in geological silicate glasses : A NRIXS study of Lamb-Mössbauer factors and force constants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 321 :184–205. (Voir pages 231 et 246)

- Rossano, S., Behrens, H., et Wilke, M. (2008). Advanced analyses of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer data of alumino-silicate glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 35(2) :77–93. (Voir pages 85, 101, et 246)
- Rossano, S., Jean-Soro, L., Boizot, B., Farges, F., Van Hullebusch, E., Labanowski, J., Gouzin, L., Combes, R., Linares, J., Swarbrick, J. C., et Harfouche, M. (2009). Oxidation state variation under  $\beta$ -irradiation in an iron-bearing soda lime glass system. *Journal of Physics : Conference Series*, 190. (Voir pages 102 et 142)
- Rossano, S., Khomenko, V., Bedidi, A., Muller, C., Loisel, C., Ferrand, J., Sarrasin, L., et Bertin, A. (2022). Glass colourations caused by Mn-Fe redox pair : Application to ancient glass technology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 594 :121710. (Voir page 83)
- Rossano, S., Ramos, A., Delaye, J. M., Creux, S., Filipponi, A., Brouder, C., et Calas, G. (2000a). EXAFS and molecular dynamics combined study of CaO-FeO-2SiO<sub>2</sub> glass. New insight into site significance in silicate glasses. *Europhysics Letters*, 49(5) :597–602. (Voir page 85)
- Rossano, S., Ramos, A. Y., et Delaye, J. (2000b). Environment of ferrous iron in CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> glass ; contributions of EXAFS and molecular dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 273 :48–52. (Voir page 85)
- Rossman, G. R. et Taran, M. N. (2001). Spectroscopic standards for four- and fivefold-coordinated Fe<sup>2+</sup> in oxygen-based minerals. *American Mineralogist*, 86(7-8) :896–903. (Voir page 85)
- Royce-Roll, D. (1994). The colors of Romanesque stained glass. *Journal of Glass Studies*, 36 :71–80. (Voir pages 13, 28, 236, 237, et 238)
- Ruangtawee, Y. et Kaewkhao, J. (2017). Effect of concentration ratio of iron / manganese on coloration in borate glass. In *Proceedings of International Conference on Technology and Social Science 2017*, pages 1–6. (Voir pages 167 et 178)
- Schabereiter-Gurtner, C., Piñar, G., Lubitz, W., et Rölleke, S. (2001). Analysis of fungal communities on historical church window glass by denaturing gradient gel electrophoresis and phylogenetic 18S rDNA sequence analysis. *Journal of Microbiological Methods*, 47(3) :345–354. (Voir page 38)
- 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(1) :103–122. (Voir page 39)
- Schalm, O., Wouters, H., et Janssens, K. (2003). Composition of thirteenth to seventeenth-century glass from non-figurative windows in secular buildings excavated in Belgium. In *AIHV Annales du 16e Congrès*. (Voir pages 13, 24, et 273)
- Schibille, N., Degryse, P., Corremans, M., et Specht, C. G. (2012). Chemical characterisation of glass mosaic tesserae from sixth-century Sagalassos (south-west Turkey) : Chronology and production techniques. *Journal of Archaeological Science*, 39(5) :1480–1492. (Voir pages 30 et 221)
- Schibille, N. et Freestone, I. C. (2013). Composition, Production and Procurement of Glass at San Vincenzo al Volturno : An Early Medieval Monastic Complex in Southern Italy. *PLoS ONE*, 8(10). (Voir pages 13, 236, et 237)
- Schibille, N., Sterrett-Krause, A., et Freestone, I. C. (2017). Glass groups, glass supply and recycling in late Roman Carthage. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 9(6) :1223–1241. (Voir page 13)
- Schofield, P. F. et Cressey, G. (1995). Origin of colour in iron and manganese containing glasses investigated by synchrotron radiation. *Glass Technology*, 36(3) :89–94. (Voir page 178)
- Schreiber, H. D. (1987). An electrochemical series of redox couples in silicate melts : A review and applications to geochemistry. *Journal of Geophysical Research*, 92 :9225–9232. (Voir page 178)
- Schreiber, H. D., Kozak, S. J., Balazs, G. B., Fritchman, A. L., et Schreiber, C. W. (1989). Equilibrium and Transport Properties of Gases in E-Glass Melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 72(9) :1680–1691. (Voir pages 157 et 178)
- Schreurs, J. W. et Brill, R. H. (1984). Iron and Sulfur Related Colors in Ancient Glasses. *Archaeometry*, 26(2) :199–209. (Voir pages 29 et 221)
- Sessegolo, L. (2018). *Utilisation de traceurs isotopiques pour l'étude des mécanismes et des cinétiques d'altération des verres de vitraux en milieu atmosphérique*. Thèse de doctorat. (Voir pages 14, 37, et 248)
- Sessegolo, L., Verney-Carron, A., Ausset, P., Nowak, S., Triquet, S., Saheb, M., et Chabas, A. (2020). Alteration rate of medieval potash-lime silicate glass as a function of pH and temperature : A low pH-dependent dissolution. *Chemical Geology*, 550 :119704. (Voir pages 32, 35, 37, et 218)

- Shannon, R. D. et Prewitt, C. T. (1969). Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 25(5) :925–946. (Voir pages 20, 214, et 267)
- Shortland, A., Schachner, L., Freestone, I., et Tite, M. (2006). Natron as a flux in the early vitreous materials industry : Sources, beginnings and reasons for decline. *Journal of Archaeological Science*, 33(4) :521–530. (Voir page 22)
- Sigel, G. H. et Ginther, R. J. (1968). The effect of iron on the ultraviolet absorption of high purity soda-silica glass. *Glass Technology*, 9 :66–69. (Voir page 86)
- Silvestri, A. et Marcante, A. (2011). The glass of Nogara (Verona) : A " window" on production technology of mid-Medieval times in Northern Italy. *Journal of Archaeological Science*, 38(10) :2509–2522. (Voir page 13)
- Silvestri, A., Nestola, F., et Peruzzo, L. (2020). Manganese-containing inclusions in late-antique glass mosaic tesserae : A new technological marker ? *Minerals*, 10(10) :1–13. (Voir page 13)
- Silvestri, A., Tonietto, S., Molin, G., et Guerriero, P. (2014). The palaeo-Christian glass mosaic of St. Prosdocimus (Padova, Italy) : Archaeometric characterisation of tesserae with copper- or tin-based opacifiers. *Journal of Archaeological Science*, 42(1) :51–67. (Voir pages 25, 30, et 238)
- Singh, S., Elumalai, S. P., et Pal, A. K. (2016). Rain pH estimation based on the particulate matter pollutants and wet deposition study. *Science of the Total Environment*, 563-564 :293–301. (Voir page 186)
- Singh, S. P. et Kumar, A. (1992). Absorption spectrum of Mn<sup>3+</sup> and redox equilibria of iron and manganese in sodium silicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 33 :61–67. (Voir pages 147 et 231)
- Smedley, J. W. et Jackson, C. M. (2002). Medieval and post-medieval glass technology : Batch measuring practices. *Glass Technology*, 43(1) :22–27. (Voir page 22)
- Smets, B. M. et Lommen, T. P. (1982). Leaching of Sodium Containing Glasses : Ion Exchange or Diffusion of Molecular Water ? *Journal de Physique (Paris), Colloque*, 43(12) :649–652. (Voir page 32)
- Srisittipokakun, N., Kirdsiri, K., Kaewkhaoi, J., Kedkaew, C., et Limsuwan, P. (2011). Absorption and coloration of MnO<sub>2</sub> doped in soda-lime-silicate and soda-lime-borate glasses. *Procedia Engineering*, 8 :261–265. (Voir pages 88 et 125)

- Steele, F. N. et Douglas, R. W. (1965). Some observations on the absorption of iron in silicate and borate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 6 :246. (Voir pages 77, 85, 86, et 109)
- Stern, W. B. et Gerber, Y. (2004). Potassium-calcium glass : New data and experiments. *Archaeometry*, 46(1) :137–156. (Voir page 24)
- Sterpenich, J. (1998). *Altération des vitraux médiévaux . Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement*. Thèse de doctorat. (Voir pages 14, 20, 37, 38, 214, 249, et 267)
- Stojanović, M. M., Šmit, Ž., Glumac, M., et Mutić, J. (2015). PIXE-PIGE investigation of roman imperial vessels and window glass from Mt. kosmaj, serbia (moesia superior). *Journal of Archaeological Science : Reports*, 1(1) :53–63. (Voir pages 13 et 25)
- Tanabe, Y. et Sugano, S. (1954). On the Absorption Spectra of Complex Ions I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(5) :753–766. (Voir page 77)
- Tanabe, Y. et Sugano, S. (1956). On the Absorption Spectra of Complex Ions III : The Calculation of the Crystalline Field Strength. *Journal of the Physical Society of Japan*, 11(8) :864–877. (Voir page 77)
- Taylor, M. et David, H. (2008). Experiments in the Reconstruction of Roman Wood-Fired Glassworking Furnaces. *Journal of Glass Studies*, 50 :249–270. (Voir pages 28 et 237)
- 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(11) :1456–1462. (Voir pages 88 et 125)
- Theophilus, P. (1140). *Schedula Divers Artum*. (Voir page 22)
- Thiemsorn, W., Keowkamnerd, K., Phanichphant, S., et Hessenkemper, H. (2007a). Effects of Glass Structure on the Optical Absorption of Transition Ions in Industrial Soda-Lime-Silica Glasses. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 1(4) :508–518. (Voir pages 137, 146, 147, et 157)
- Thiemsorn, W., Keowkamnerd, K., Phanichphant, S., Suwannathada, P., et Hessenkemper, H. (2008). Influence of Glass Basicity on Redox Interactions of Iron – Manganese – Copper Ion Pairs in Soda – Lime – Silica Glass. *Glass Physics and Chemistry*, 34(1) :19–29. (Voir pages 88, 125, 152, 167, 178, 231, et 232)

- Thiemsorn, W., Keowkamnerd, K., Suwannathada, P., Hessenkemper, H., et Phanichaphant, S. (2007b). Redox ratio and optical absorption of polyvalent ions in industrial glasses. *Bulletin of Materials Science*, 30(5) :487–495. (Voir pages 231 et 248)
- Thulasiramudu, A. et Buddhudu, S. (2006). Optical characterization of Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup> ions doped zinc lead borate glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 102(2) :212–227. (Voir pages 88 et 125)
- Tournié, A. (2009). *Analyse Raman sur site de verres et vitraux anciens : modélisation, procédure, lixiviation et caractérisation*. Thèse de doctorat. (Voir pages 24 et 273)
- Trcera, N., Cabaret, D., Rossano, S., Farges, F., Flank, A. M., et Lagarde, P. (2009). Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using X-ray absorption near-edge structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36(5) :241–257. (Voir page 216)
- Uchino, T., Nakaguchi, K., Nagashima, Y., et Kondo, T. (2000). Prediction of optical properties of commercial soda-lime-silicate glasses containing iron. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (261) :72–78. (Voir pages 140 et 248)
- Valbi, V. (2020). *Brunissement des vitraux médiévaux : approche biogéochimique pour la compréhension d'un phénomène d'altération complexe*. Thèse de doctorat. (Voir pages 14, 185, et 249)
- Valbi, V., Leplat, J., François, A., Perez, A., Trichereau, B., Ranchoux, C., Verney-Carron, A., Loisel, C., et Rossano, S. (2023). Bacterial diversity on stained glass windows. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 177 :105529. (Voir page 38)
- Valbi, V., Perez, A., Verney-Carron, A., Boutillez, C., Ranchoux, C., Fourdrin, C., et Rossano, S. (2022). Impact of biogenic exudates on the dissolution and browning of stained glass windows. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 173 :105442. (Voir pages 39, 211, et 218)
- Van der Werf, I., Mangone, A., Giannossa, L. C., Traini, A., Laviano, R., Coralini, A., et Sabbatini, L. (2009). Archaeometric investigation of Roman tesserae from Herculaneum (Italy) by the combined use of complementary micro-destructive analytical techniques. *Journal of Archaeological Science*, 36(12) :2625–2634. (Voir page 25)
- Van Vleck, J. H. (1932). Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group. *Physical Review*, 41(2) :208–215. (Voir page 75)

- Van Wersch, L., Loisel, C., Mathis, F., Strivay, D., et Bully, S. (2016). Analyses of Early Medieval Stained Window Glass From the Monastery of Baume-Les-Messieurs (Jura, France). *Archaeometry*, 58(6) :930–946. (Voir pages 13, 25, 28, et 238)
- Vandini, M., Chinni, T., Fiorentino, S., Galusková, D., et Kaňková, H. (2018). Glass production in the Middle Ages from Italy to Central Europe : the contribution of archaeometry to the history of technology. *Chemical Papers*, 72(9) :2159–2169. (Voir pages 13, 236, et 237)
- Vercamer, V. (2016). *Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses*. Thèse de doctorat. (Voir pages 78, 85, 156, 158, 159, et 210)
- Vercamer, V., Hunault, M. O., Lelong, G., Haverkort, M. W., Calas, G., Arai, Y., Hijiya, H., Paulatto, L., Brouder, C., Arrio, M. A., et Juhin, A. (2016). Calculation of optical and K pre-edge absorption spectra for ferrous iron of distorted sites in oxide crystals. *Physical Review B*, 94(24) :1–15. (Voir page 105)
- Vercamer, V., Lelong, G., Hijiya, H., Kondo, Y., Galois, L., et Calas, G. (2015). Diluted Fe<sup>3+</sup> in silicate glasses : Structural effects of Fe-redox state and matrix composition. An optical absorption and X-band/Q-band EPR study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428 :138–145. (Voir pages 85, 86, 107, 142, 231, et 249)
- Verità, M., Falcone, R., Sommariva, G., Chopinet, M. H., et Lehuédé, P. (2009). Weathering of the inner surface of soda-lime-silica glass containers exposed to the atmosphere. *Glass Technology : European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 50(1) :65–70. (Voir page 38)
- Verney-Carron, A. (2008). *Etude d'analogues archéologiques pour la validation des modèles de comportement à long terme des verres nucléaires*. Thèse de doctorat. (Voir pages 35 et 248)
- Verney-Carron, A., Gin, S., Frugier, P., et Libourel, G. (2010). Long-term modeling of alteration-transport coupling : Application to a fractured Roman glass. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(8) :2291–2315. (Voir page 32)
- Vienna, J. D., Neeway, J. J., Ryan, J. V., et Kerisit, S. N. (2018). Impacts of glass composition, pH, and temperature on glass forward dissolution rate. *npj Materials Degradation*, 2(1) :1–12. (Voir page 35)
- Virgo, D. et Mysen, B. O. (1985). The Structural State of Iron in Oxidized vs. Reduced Glasses at 1 Atm : A STFe Mossbauer Study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 12 :65–76. (Voir pages 210 et 246)

- Vogel, W. (1972). *Introduction to Glass Science*. (Voir page 19)
- Volotinen, T. T., Parker, J. M., et Bingham, P. A. (2008). Concentrations and site partitioning of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in a soda-lime-silica glass obtained by optical absorbance spectroscopy. *Physics and Chemistry of Glasses : European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 49(5) :258–270. (Voir pages 77, 85, 86, 109, 147, et 158)
- Walters, H. V. et Adams, P. B. (1975). Effects of humidity on the weathering of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19 :183–199. (Voir page 37)
- Warren, B. E. (1934). X-Ray Determination of the Structure of Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 17(1-12) :249–254. (Voir page 18)
- Weaver, J. L., DePriest, P. T., Plymale, A. E., Pearce, C. I., Arey, B., et Koestler, R. J. (2021). Microbial interactions with silicate glasses. *npj Materials Degradation*, 5(1) :1–18. (Voir page 38)
- Wedepohl, K. H. (1997). Chemical composition of medieval glass from excavations in West Germany. *Glass Science and Technology : Glastechnische Berichte*, 70(8) :246–255. (Voir pages 13, 28, et 42)
- Wedepohl, K. H. et Simon, K. (2010). The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde*, 70(1) :89–97. (Voir pages 13, 23, et 249)
- Weigel, C., Cormier, L., Calas, G., Galois, L., et Bowron, D. T. (2008). Nature and distribution of iron sites in a sodium silicate glass investigated by neutron diffraction and EPSR simulation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 :5378–5385. (Voir pages 85, 86, 138, et 142)
- Wendlandt, R. F. (1991). Mineralogy and Oxygen diffusion in basalt and andesite melts : experimental results and discussion of chemical versus tracer diffusion. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 108 :463–471. (Voir page 157)
- Westre, T. E., Kennepohl, P., DeWitt, J. G., Hedman, B., Hodgson, K. O., et Solomon, E. I. (1997). A multiplet analysis of Fe K-edge 1s → 3d pre-Edge features of iron complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 119(27) :6297–6314. (Voir page 102)
- White, A. F. et Claassen, H. C. (1980). Kinetic model for the short-term dissolution of a rhyolitic glass. *Chemical Geology*, 28 :91–109. (Voir page 32)



- Wilke, M., Farges, F., Partzsch, G. M., Schmidt, C., et Behrens, H. (2007). Speciation of Fe in silicate glasses and melts by in-situ XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, 92(1) :44–56. (Voir page 105)
- 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*, 86(5-6) :714–730. (Voir pages 99, 102, 103, 105, 107, 159, et 246)
- 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(1-2) :143–161. (Voir pages 99 et 102)
- Winterstein-Beckmann, A., Möncke, D., Palles, D., Kamitsos, E., et Wondraczek, L. (2013). Structure–property correlations in highly modified Sr, Mn-borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 376 :165–174. (Voir pages 88, 125, 146, 147, et 231)
- Wojdyr, M. (2010). Fityk : A general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*, 43 :1126–1128. (Voir pages 82 et 102)
- Wolff-Boenisch, D., Gislason, S. R., Oelkers, E. H., et Putnis, C. V. (2004). The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 :4843–4858. (Voir pages 14 et 36)
- Wright, A. C. (1988). Neutron and X-ray amorphography. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 106(1-3) :1–16. (Voir page 18)
- Wright, A. C. (1994). Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica : What have we learned from 60 years of diffraction studies? *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179 :84–115. (Voir page 19)
- Yamashita, M., Akai, T., Sawa, R., Abe, J., et Matsumura, M. (2008). Effect of preparation procedure on redox states of iron in soda-lime silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(40-41) :4534–4538. (Voir page 250)
- Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10) :3841–3851. (Voir page 18)
- Zlámálová Cílová, Z., Gelnar, M., et Randáková, S. (2021). Trends in colouring blue glass in central europe in relation to changes in chemical composition of glass from the middle ages to modern age. *Minerals*, 11 :1–14. (Voir pages 13 et 238)

## Le rôle du fer et du manganèse dans la couleur et l'altération de verres du patrimoine

Les vitraux médiévaux représentent une prouesse artistique, combinant des compétences technologiques et des critères décoratifs complexes. L'obtention de la couleur souhaitée était un défi pour le verrier. Réaliser un verre dit "incolore" était plus technique encore du fait de la présence systématique d'impuretés d'oxydes de fer, conduisant à une coloration verte du verre. Pour contrecarrer cette coloration indésirable, le verrier pouvait ajouter de l'oxyde de manganèse au mélange initial de matières premières. La présence de manganèse conduit aussi à une coloration pourpre et, dans certains cas, à l'apparition de taches brunes à la surface du verre (phénomène de brunissement) lorsque ce dernier s'altère. Une altération du verre est couramment observée dans le cas des vitraux médiévaux mais selon un degré qui varie d'un verre à l'autre. La présence simultanée et fréquente d'oxydes de fer et de manganèse conduit donc à une large gamme de colorations due aux proportions variables des différents états d'oxydation de ces ions ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ). L'objectif de cette thèse est d'apporter des éléments de compréhension sur les rôles du Fe et du Mn sur la coloration et sur l'altération des verres notamment lorsque les paramètres de synthèse varient. Les résultats obtenus dans cette étude expérimentale ont ensuite vocation à être utilisés pour tenter d'obtenir des informations sur les techniques de fabrication des verres anciens et prédire leur durabilité au cours du temps. Des séries de verres de composition modèle silicaté calco-potassique proche des compositions médiévales ont été synthétisées en faisant varier différents paramètres : présence simultanée ou non de Fe et Mn, variation de la teneur en Fe/Mn, effet de la température de fusion (1200, 1350 et 1500°C) et effet de l'atmosphère de synthèse ( $\text{O}_2$ , air,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ). La coloration des verres a été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible et colorimétrie, en combinaison avec la spectroscopie d'absorption des rayons X et la spectroscopie Mössbauer. Les différentes méthodes expérimentales ont permis de mettre en relation la couleur/le rédox des ions chromophores, d'étudier le comportement des couples rédox et l'environnement, associés au fer ou au manganèse pris individuellement, en fonction des paramètres de synthèse. Les équilibres rédox ne sont pas équivalents en fonction de la température mais une relation linéaire est observée entre le rédox et la composition des verres ne contenant que du manganèse. Dans les verres contenant du fer, le rédox est constant sur la gamme 0,5-1,5 pds% FeO. Le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente à basse teneur en fer. Dans les systèmes à deux chromophores, pour une température donnée, l'ajout de MnO à un verre contenant du FeO implique une diminution de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  et une augmentation de la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  par rapport un verre sans Mn, confirmant l'existence d'une réaction redox entre Fe et Mn. Lors de la fabrication d'un verre incolore, la quantité d'oxyde de manganèse nécessaire pour éteindre la coloration due au fer varie en fonction de la température utilisée. L'utilisation de ces résultats permet d'émettre des hypothèses quant aux conditions de synthèse de verres anciens. Parallèlement à l'étude de la couleur, des expériences d'altération en milieu aqueux ont été réalisées et ont montré que l'ajout de fer ou de manganèse, à hauteur de 1,5 pds% d'oxyde, provoque des changements significatifs des vitesses de dissolution initiales des verres. Cet effet est d'autant plus marqué pour les verres contenant du fer, dont la vitesse de dissolution diminue quand la température de synthèse augmente, et qui s'altèrent beaucoup moins rapidement que les verres contenant du manganèse. L'ensemble des données expérimentales présentées dans ce travail forme un ensemble inédit de résultats sur la coloration et l'altération de verres contenant du fer et du manganèse simultanément ou non, ainsi que sur les conditions de synthèse des verres incolores.

**Mot-clés :** Couleur, altération, verre silicaté, vitraux, fer, manganèse, conditions de synthèse, spectroscopie

## The coloring and altering role of iron and manganese in historical and archaeological glasses

Medieval stained glasses windows represent an impressive artwork, combining technological skills and complex esthetical criteria. An important challenge for the glassmaker was to obtain the intended color. Obtaining a "colorless" glass was even more technical due to the systematic presence of iron oxide impurities, leading to a green coloration of the glass. To counteract this undesirable coloration and to obtain a colorless glass, the glassmaker often introduced manganese oxide to the initial batch of raw materials. The presence of manganese can also lead to a purple coloration and, in some cases, to the appearance of brown spots on the surface of the glass (browning phenomenon), when the glass weathered. Alteration is commonly observed in medieval stained glass, but to a degree that varies from one glass to another. The simultaneous and frequent presence of iron and manganese oxides leads to a wide range of colorations due to the variable proportions of oxidation states ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ) and raises the question of the role of iron and manganese on the stability of glass regarding the alteration process. The objective of this thesis is to bring elements of comprehension on the role of Fe and Mn on the coloration and on the alteration of glasses especially when the synthesis parameters vary. The results of this experimental study will be used in an attempt to gain information about the manufacturing techniques of ancient glasses and to predict their durability over time. Series of model glasses with a medieval potash-lime silica composition have been synthesized depending on changing parameters : the variation of Fe/Mn content, the effect of temperature (1200, 1350 and 1500°C) and atmosphere ( $\text{O}_2$ , air,  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) have been studied. The glasses coloration was studied by UV-visible absorption spectroscopy and colorimetry, combined with X-ray absorption spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. The different experimental methods allowed to connect the color/redox of the chromophore ions, to study the behavior of the redox couples and the environment associated with iron or manganese taken individually, depending on the synthesis parameters. The redox equilibria are not equivalent as a function of temperature but a linear relation is observed between the redox and the composition of glasses containing only Mn. In Fe-containing glasses, the redox is constant over the range 0.5-1.5 wt% FeO. The  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  ratio increases at low iron content. In two-chromophore systems, for a given temperature, the addition of MnO to an FeO-containing glass results in a decrease in  $\text{Fe}^{2+}$  concentration and an increase in  $\text{Fe}^{3+}$  concentration compared to a glass without Mn, confirming the existence of a redox reaction between Fe and Mn. In the production of colorless glass, the amount of manganese oxide required to remove the iron coloration varies according to the temperature used. The results allow us to hypothesize about the conditions of synthesis of ancient glass. Along with the coloration study, weathering experiments in aqueous media have been performed and have shown that the addition of iron or manganese, even up to 1.5 wt% oxide, cause significant changes in dissolution rates between glasses. This effect is even more pronounced for iron-containing glasses, whose dissolution rate decreases as the synthesis temperature increases, and which weather much less rapidly than manganese-containing glasses. All the experimental data presented in this work form a new set of results on the coloring and alteration of glasses containing iron and manganese simultaneously, as well as on the synthesis conditions of colorless glasses.

**Keywords :** Color, alteration, silicate glass, stained-glass windows, iron, manganese, synthesis conditions, spectroscopy