



**HAL**  
open science

# La couleur des vitraux au XIII<sup>ème</sup> siècle. Étude chimique et spectroscopique

Natan Capobianco

► **To cite this version:**

Natan Capobianco. La couleur des vitraux au XIII<sup>ème</sup> siècle. Étude chimique et spectroscopique. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS296 . tel-02495688

**HAL Id: tel-02495688**

**<https://theses.hal.science/tel-02495688>**

Submitted on 2 Mar 2020

**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.

Sorbonne Université

École doctorale de Physique et Chimie des Matériaux — ED397

*Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie — UMR 7590*

# La couleur des vitraux au XIII<sup>e</sup> siècle

## *Étude chimique et spectroscopique*

Thèse de doctorat présentée par

Natan CAPOBIANCO

Pour obtenir le grade de

Docteur de Sorbonne Université

Dirigée par Georges Calas et Dany Sandron

Soutenance prévue le 25 octobre 2018 devant un jury composé de :

Mmes.	Stéphanie Rossano	Rapportrice
	Isabelle Pallot-Frossard	Examinatrice
MM.	Lionel Montagne	Rapporteur
	Paul Bingham	Examineur
	Didier Gourier	Examineur
	Jacques Lucas	Examineur
	Georges Calas	Directeur de thèse
	Dany Sandron	Directeur de thèse





*... Elle est là, immobile, muette ; je ne la vois pas : nuit noire.*

*Mes yeux s'habituent, je distingue un peu, et c'est le grand squelette de toute la France du Moyen Âge qui m'apparaît.*

*Et c'est une conscience. Nous ne pouvons pas lui échapper. C'est la voix du passé.*

*Les artistes qui ont fait cela ont jeté dans le monde un reflet de la divinité ; ils ont ajouté leur âme à nos âmes, pour nous grandir, et leur âme est à nous, elle est notre âme en tout ce qu'elle a de meilleur.*

Auguste Rodin, *Reims* in *Les Cathédrales de France*, 1914.



# Table des matières

Avertissement	vii
Introduction générale	1
<b>1 La couleur : origine et mesure</b>	<b>7</b>
1.1 Qu'est ce que la couleur? . . . . .	7
1.2 La vision des couleurs . . . . .	8
1.3 Principe de l'analyse colorimétrique . . . . .	12
1.3.1 Standardisation . . . . .	12
1.3.2 Coordonnées colorimétriques . . . . .	17
1.4 Rôle des métaux de transition dans la couleur . . . . .	23
1.4.1 Théorie du champ cristallin . . . . .	24
1.4.2 Distorsion de Jahn-Teller . . . . .	26
1.4.3 Coefficient d'absorption molaire . . . . .	28
1.5 Conclusion . . . . .	31
<b>2 Méthodes expérimentales</b>	<b>33</b>
2.1 Spectroscopie optique . . . . .	33
2.1.1 Principe . . . . .	33
2.1.2 Mise en œuvre . . . . .	34
2.1.3 Calcul des coordonnées colorimétriques . . . . .	35
2.2 Spectroscopie optique portable . . . . .	36
2.2.1 Présentation du dispositif . . . . .	36

2.2.2	Validation . . . . .	40
2.3	Résonance paramagnétique électronique . . . . .	41
2.3.1	Principe . . . . .	41
2.3.2	Mise en œuvre . . . . .	47
2.3.3	Traitement . . . . .	48
2.4	Spectroscopie d'absorption X . . . . .	51
2.4.1	Principe . . . . .	51
2.4.2	Mise en œuvre . . . . .	53
2.4.3	Traitement des données . . . . .	54
<b>3</b>	<b>Composition du verre français de l'époque gothique</b>	<b>55</b>
3.1	Qu'est-ce qu'un vitrail ? . . . . .	56
3.1.1	Définitions et histoire . . . . .	56
3.1.2	Les textes anciens . . . . .	61
3.2	Évolution de la composition du verre . . . . .	62
3.2.1	Histoire abrégée du verre en Occident . . . . .	62
3.2.2	L'âge d'or du vitrail . . . . .	65
3.3	Principe de notre étude . . . . .	69
3.4	Variabilité locale des compositions de verre . . . . .	73
3.4.1	Comparaison des techniques d'analyse . . . . .	73
3.4.2	Au sein d'un site de production . . . . .	75
3.4.3	Au sein d'un édifice . . . . .	77
3.5	Disparités régionales dans la composition des verres . . . . .	79
3.5.1	Autour du XIII <sup>e</sup> siècle . . . . .	80
3.5.2	Autour du XV <sup>e</sup> siècle . . . . .	85
3.6	Évolution temporelle : l'apparition des verres HLLA . . . . .	88
3.7	Conclusion . . . . .	90
<b>4</b>	<b>La couleur dans le vitrail</b>	<b>95</b>
4.1	Coloration du verre plat au Moyen Âge . . . . .	95
4.1.1	Les couleurs au Moyen Âge . . . . .	95

4.1.2	Les couleurs du vitrail gothique . . . . .	97
4.1.3	Techniques de coloration du verre gothique . . . . .	100
4.2	Les couleurs de la Rose de Reims . . . . .	105
4.2.1	Présentation et principe de l'étude . . . . .	105
4.2.2	Résumé de la publication . . . . .	106
4.2.3	Publication . . . . .	110
4.3	Conclusion . . . . .	124
<b>5</b>	<b>Le verre pourpre au Moyen Âge</b>	<b>135</b>
5.1	Introduction . . . . .	136
5.1.1	Fabrication des verres pourpres d'après les traités . . . . .	136
5.1.2	Physico-chimie du manganèse dans les verres . . . . .	139
5.2	<i>Les Têtes</i> . . . . .	146
5.2.1	Présentation du corpus . . . . .	146
5.2.2	Analyse de la composition chimique des verres médiévaux . . . . .	148
5.3	Verres modèles . . . . .	151
5.3.1	Synthèse des verres modèles . . . . .	151
5.3.2	Dosage par RPE de l'état d'oxydation du manganèse dans les verres modèles	154
5.3.3	Spectres optiques des verres modèles . . . . .	155
5.4	La couleur des <i>Têtes</i> . . . . .	158
5.4.1	Spectres optiques . . . . .	158
5.4.2	Analyses colorimétriques . . . . .	162
5.5	Spectroscopie XANES . . . . .	166
5.5.1	Échantillons analysés . . . . .	166
5.5.2	Influence du rayonnement X sur les équilibres d'oxydoréduction du fer et du manganèse . . . . .	168
5.5.3	Spectres au seuil <i>K</i> du fer . . . . .	171
5.5.4	Spectres au seuil <i>K</i> du manganèse . . . . .	172
5.6	Conclusion . . . . .	176

<b>6 Coloration des borates d'alcalins par l'ion cuivre (II)</b>	<b>189</b>
6.1 Influence de la structure du verre sur la couleur des métaux de transition . . . .	189
6.1.1 Les éléments de transition comme sondes de la structure . . . . .	189
6.1.2 Le cas du cuivre . . . . .	191
6.2 Le cuivre dans les borates alcalins . . . . .	195
6.2.1 Synthèse de verres modèles . . . . .	195
6.2.2 Spectroscopie RPE . . . . .	197
6.2.3 Spectroscopie optique . . . . .	204
6.2.4 Paramètres de champ cristallin . . . . .	211
6.3 Conclusion . . . . .	216
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>219</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>225</b>
<b>Résumé/Abstract</b>	<b>239</b>

# Avertissement

Dans ce manuscrit, les nombres sont donnés en suivant la notation anglo-saxonne, le point « . » jouant le rôle de séparateur décimal au lieu de la virgule. L'Angström (Å) est l'unité utilisée pour les distances interatomiques, bien qu'elle n'appartienne pas au système international, en raison de son utilisation courante dans la littérature. Les énergies d'ondes électromagnétiques sont données selon plusieurs unités selon le contexte : en longueur d'onde (nm) ou nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour les domaines ultraviolet, visible et proche-infrarouge, en énergie, notée en électron-volt (eV), pour les rayons X, ainsi qu'en fréquence (MHz et GHz) pour les micro-ondes. Ces usages obéissent encore à une cohérence avec la littérature spécialisée plutôt qu'à une cohérence interne au manuscrit. Dans les compositions chimiques, les pourcentages, qu'ils soient molaires ou massique, font toujours référence à l'oxyde de l'espèce considérée.

La bibliographie est classée par ordre d'apparition dans le manuscrit et est indiquée en fin d'ouvrage.

Le manuscrit est rédigé essentiellement en français, à l'exception d'un article ayant été soumis, qui est donné tel que la présentation de l'éditeur l'exige. Les graphiques et certains schémas peuvent en revanche être donnés en anglais. Certains termes et abréviations anglais peuvent être utilisés lorsque l'équivalent français est peu employé, ils ne sont alors définis lors que leur première utilisation.



# Introduction générale

L'architecture gothique est probablement le style le plus reconnaissable et célèbre de tous les styles de l'architecture occidentale. Apparue autour de Paris au cours du XII<sup>e</sup> siècle avec des constructions comme la cathédrale de Sens et les abbayes de Saint-Germer-de-Fly et surtout de Saint-Denis, elle nous a laissé des édifices emblématiques dans toute l'Europe Occidentale, de la cathédrale de Lincoln à celle de Sienne, de la cathédrale de Séville à l'Église Notre-Dame du Týn de Prague. Parmi les édifices les plus importants en France, nous pouvons citer l'abbaye du Mont-Saint-Michel, la Sainte-Chapelle de Paris, et les cathédrales de Chartres, Amiens, Reims et bien sûr Paris. Les grands édifices gothiques, mal aimés à l'époque classique, réhabilités par les auteurs romantiques<sup>1</sup> et restaurés par les architectes comme Viollet-le-Duc au XIX<sup>e</sup> siècle, attirent toujours aujourd'hui, comme en témoigne le fait que le Mont-Saint-Michel est le monument le plus visité de France hors d'Île-de-France et Notre-Dame de Paris est le monument le plus visité d'Europe, et l'un des premiers au monde.

Le style gothique est remarquable pour les grandes dimensions que peuvent prendre ses constructions tant en hauteur qu'en surface, avec en intérieur une impression de grands volumes et de légèreté de la structure, tout cela étant permis par les innovations que représentent l'arc brisé, les ogives et les arcs-boutants, éléments fondateurs et caractéristiques de cette architecture. Ces éléments permettent de soulager les murs de la pression exercée par les voûtes, ceux-ci peuvent alors être affinés et on peut y percer de grandes fenêtres, que l'on ferme par des vitraux, souvent richement colorés et décorés. Encore aujourd'hui, les vitraux transforment les édifices gothiques en temples de la lumière et de la couleur, jouant un rôle crucial dans l'atmosphère particulière et fascinante qui y règne.

---

1. S'il ne faut en citer qu'un seul, il s'agirait bien sûr de Victor Hugo, avec *Notre-Dame de Paris*.

Les vitraux sont l'exemple même de l'ensemble de la variété des couleurs accessibles aux verriers du Moyen Âge, ce qui résulte de plus de quatre mille ans d'évolution de la technologie verrière, depuis la création des premières perles en verres. Une des évolutions les plus importantes est l'invention du soufflage du verre juste avant l'ère commune, permettant la création de verre plat de bonne qualité, et donc de vitres. Parallèlement, la transparence des verres s'améliore et la gamme des couleurs disponibles ne cesse de s'élargir au fil du temps. Ces évolutions, associées aux techniques d'assemblage des verres et de peinture, permettent d'élever progressivement le vitrail au rang d'œuvre d'art à part entière, dont le rôle dans les églises devient prépondérant grâce à l'architecture gothique. Or la coloration des verres résulte de processus complexes : elle reste encore aujourd'hui une problématique fondamentale de l'industrie verrière. En comprenant les procédés par lesquels les verriers médiévaux parvenaient à produire du verre coloré, nous pourrions donc avoir accès à de précieuses informations d'histoire des techniques. De plus, l'usage des couleurs dépend de la perception<sup>2</sup> que l'on en a, cette dernière fluctuant au cours du temps, et même d'un pays à l'autre. Les scientifiques disposent désormais d'outils permettant à tous d'utiliser un langage commun lorsque l'on parle de couleurs, levant de ce fait un premier biais, sémantique, inhérent à toute étude sur la couleur. De ce fait, l'étude de la production et de la coloration des verres médiévaux nécessite une interaction entre les scientifiques et les historiens de l'art, l'expertise de chacun étant complémentaire de l'autre.

Notre étude a porté principalement sur deux corpus de verres historiques. Le premier est la Grande Rose de la façade occidentale de la cathédrale de Reims, l'un des édifices majeurs de l'art gothique français. Profitant de sa restauration, nous avons employé des outils de spectroscopie portable, développés spécialement à cet effet par notre laboratoire, afin d'avoir une vision d'ensemble de la coloration des verres médiévaux tout en la comparant aux verres issus de restaurations modernes qui les accompagnent. Le second corpus est constitué des visages de personnages, volés au cours du XIX<sup>e</sup> siècle par des restaurateurs et saisis en 2009 par le ministère de la Culture. Ces pièces sont parmi les plus travaillées d'un vitrail et présentent des couleurs allant du bleu clair au violet, toutes dues à un même équilibre chimique, particulièrement complexe à maîtriser.

---

2. Ici dans un sens de perception culturelle et non sensorielle.

L'étude de la coloration des vitraux nécessite avant tout une bonne compréhension des processus physico-chimiques de coloration du verre, principalement due à la présence d'ion métalliques dans la composition du verre. La couleur donnée par chaque ion résulte d'une interaction étroite entre l'ion et le verre l'environnant, sa structure et ses propriétés. La couleur résultant *in fine* d'une interaction avec la lumière visible, la spectroscopie optique est une méthode de choix pour cette étude. En revanche, certains éléments, comme le manganèse, le fer ou le cuivre ont un comportement qui est aussi fortement dépendant des conditions dans lesquelles le verre a été fabriqué (en particulier les matières premières employées, la température et l'atmosphère régnant dans le four) et peuvent donner des espèces dont l'interaction avec la lumière visible (et donc une influence sur la couleur) est difficilement détectable voire inexistante. L'emploi d'autres techniques spectroscopiques complémentaires, comme les spectroscopies d'absorption des rayons X peuvent mettre en évidence ces espèces plus « silencieuses », dont la présence ou non peut être instructive.

Cette thèse sera ainsi divisée en six chapitres.

**Le premier chapitre** sera consacré à la présentation de la colorimétrie et des principes généraux de la coloration des verres. Dans un premier temps nous définirons la notion de couleur, et détaillerons le processus physiologique conduisant à la perception sensorielle des couleurs. Nous expliquerons ensuite comment se construisent les outils de la colorimétrie, permettant de quantifier et donc de décrire objectivement les couleurs. Dans un second temps, nous détaillerons les raisons pour lesquelles les ions métalliques peuvent colorer les solides et comment l'interaction entre la matrice d'un solide et l'ion a une influence sur la couleur communiquée par cet ion.

**Le deuxième chapitre** donnera les techniques spectroscopiques employées au cours de cette thèse, leur principe physique et les détails de leur mise en œuvre. Nous présenterons en particulier le dispositif de spectroscopie optique portable conçu spécifiquement par notre laboratoire pour l'étude des vitraux.

**Le troisième chapitre** traitera de la composition des verres au cours de l'âge d'or du vitrail, du XII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle. Nous décrirons d'abord ce qu'est un vitrail et donnerons les principales étapes de son histoire jusqu'à la fin du Moyen Âge. Après avoir résumé l'histoire

des compositions de verre en Europe, nous étudierons ensuite spécifiquement la composition du verre médiéval du Nord de la France, son évolution et ses différences avec les autres régions d'Europe, et ce que cela nous apprend sur les matières premières utilisées et leurs changements au cours du temps. Ce travail s'appuie sur l'ensemble des données de composition chimique des verres de vitraux médiévaux français publiées jusqu'à aujourd'hui, ainsi que des données inédites provenant des archives du Laboratoire de Recherche sur les Monuments Historiques.

**Le quatrième chapitre** sera plus spécifiquement consacré à la couleur du vitrail. Nous résumerons d'abord ce qui est actuellement supposé de la symbolique associée à chaque couleur à cette période puis la palette de couleurs employée dans le vitrail médiéval français, telle qu'elle est décrite par les historiens de l'art et enfin ce que les textes médiévaux, la sagesse populaire et la littérature scientifique nous enseignent sur l'obtention de verre coloré dans la deuxième moitié du Moyen Âge. Nous pourrons ensuite confronter cela aux résultats de nos analyses sur les vitraux de la Grande Rose occidentale de la cathédrale de Reims. Nous interpréterons également ces résultats en terme de considérations générales d'usage de la couleur dans cette œuvre, et nous comparerons les couleurs des verres anciens à celles des verres modernes, ajoutés au fil des restaurations, qui les côtoient, pour étudier comment le restaurateur moderne envisage l'impact de son intervention sur les couleurs de l'œuvre : y a-t-il un impact et si oui, quels moyens sont mis en œuvre, ou non, pour y remédier ?

**Le cinquième chapitre** étudiera l'équilibre d'oxydo-réduction entre le manganèse et le fer dans les verres, de son implication dans les processus de décoloration du verre et d'obtention des couleurs dites *pourpres*. Cette étude est menée à la fois sur des verres médiévaux, des visages de personnages de vitraux, conservés hors de leur panneaux d'origine et donc facilement accessibles pour les analyses, et des verres que nous aurons synthétisés nous-mêmes, dans des conditions contrôlées. En comparant comment ces différents verres répondent en spectroscopie optique et en spectroscopie d'absorption de rayons X, nous pourrons étudier les paramètres que les verriers médiévaux pouvaient utiliser pour contrôler l'équilibre manganèse-fer.

Pour finir, **le sixième chapitre** sortira du champ du vitrail pour observer de manière plus fondamentale comment les ions du cuivre voient leur couleur évoluer avec la composition de verres de borates, et comment nous pouvons relier cette évolution à la structure du verre. Ce travail est plutôt une introduction à une éventuelle future étude plus ambitieuse sur les couleurs

données par le cuivre dissous aux verres, pouvant s'échelonner du bleu turquoise au vert foncé selon la composition du verre.



# Chapitre 1

## La couleur : origine et mesure

### 1.1 Qu'est ce que la couleur ?

Comment définir la couleur ? Il semble que ce soit au premier abord une question évidente. Plusieurs ouvrages spécialisés sur le sujet comme *Measuring Colour* de Hunt [1] ou l'article de *Encyclopædia Universalis* commencent par parler de but en blanc de *couleur*, en supposant implicitement que l'on sait, que l'on se représente ce qu'est la couleur et sans prendre le temps de définir ce dont il s'agit.

En réalité, c'est une question plutôt complexe, comme en témoignent tous les auteurs qui s'attardent à essayer de définir le concept de couleur, et qui finissent par donner chacun leur propre définition. Ainsi, au XVIII<sup>e</sup> siècle, D'Alembert commence son article de l'*Encyclopédie* [2] par :

« [La couleur], suivant les Physiciens est une propriété de la lumière, par laquelle elle produit, selon les différentes configurations et vitesses de ses particules, des vibrations dans le nerf optique, qui étant propagées jusqu'au sensorium, affectent l'âme de différentes sensations. [...]

La couleur peut être encore définie une sensation de l'âme excitée par l'action de la lumière sur la rétine ; et différente suivant le degré de réfrangibilité de la lumière et la vitesse ou la grandeur de ses parties. »

De la même manière, mais bien plus récemment, Nassau [3] distingue trois acceptations

différentes du mot *couleur* : une propriété d'un objet (l'herbe est de *couleur verte*), une caractéristique des rayons lumineux (l'herbe renvoie la lumière de *couleur verte*) et enfin une sensation (la manière dont mon cerveau interprète les rayons lumineux qui sont parvenus à mes yeux depuis ce brin d'herbe est *une perception de vert*). D'un point de vue du langage, on se rend compte que chacune de ces acceptations est en quelque sorte un raccourci, une métonymie de l'acceptation suivante, la dernière revenant à la deuxième définition de D'Alembert. Sève [4] ajoute une couche supplémentaire à ce mille-feuille, affirmant que la couleur est aussi « un caractère particulier de la perception visuelle humaine que nous avons appris à exprimer par le langage chromatique ».

La couleur est donc avant tout une sensation, une impression qui résulte de l'interprétation par le cerveau d'un stimulus que l'œil lui a transmis. On ne peut donc pas définir de manière universelle ce qu'est la couleur, quelle est la couleur d'un objet ou comment tout être vivant percevrait une couleur donnée. La couleur est par essence un phénomène subjectif, que nous étudions à travers le prisme de la perception humaine de l'environnement. Car bien que la couleur soit une perception individuelle, la manière dont nous classons, distinguons et nommons les couleurs est surtout sociale et culturelle. On pourrait dire qu'une couleur n'existe vraiment que si nous lui donnons un nom et si nous la distinguons des autres couleurs, mais si ce n'est pas le cas, cela ne signifie pas forcément que nous ne la percevons pas. En effet, on a longtemps cru que les Grecs antiques ne percevaient pas le bleu, car Homère désigne la mer avec de nombreuses couleurs (notamment pourpre), mais jamais bleue [5]. De la même manière, les occurrences de mots décrivant les couleurs en latin sont rares, imprécis et fluctuants [6, 7]. Pourtant, les études sur la vision des animaux montrent que les grands singes ont des yeux constitués comme les nôtres, il est donc très probable qu'il en soit de même pour les Grecs et Romains.

## 1.2 La vision des couleurs

Pour percevoir la lumière émise par les sources lumineuses ou la lumière renvoyée par les objets qui nous entourent, l'œil dispose de deux types de récepteurs : les bâtonnets et les cônes, situés sur la rétine, où se projette l'image de notre champ de vision après avoir traversé le cristallin (figure 1.1a). Un œil en bonne santé contient environ 4.5 millions de cônes et

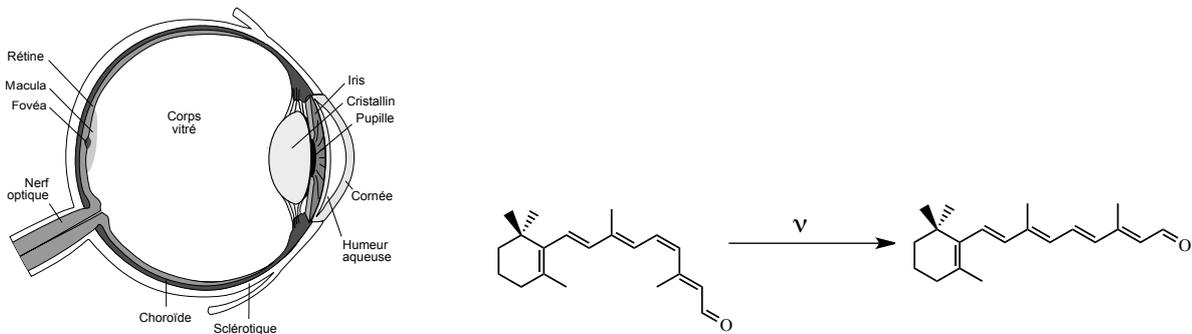
90 millions de bâtonnets. Ces deux cellules fonctionnent de la même manière : elles possèdent à leur surface un pigment, les *opsines* (la *rhodopsine* pour les bâtonnets et les *photopsines* pour les cônes), constituées d'une protéine couplée à une molécule plus simple, le rétinol. Ce polyène est photo-sensible : l'un de ses double liaisons C=C peut changer de configuration après absorption d'un photon de la bonne énergie (figure 1.1b), ce qui génère un signal nerveux qui est transmis au cerveau.

Les différences dans la structure des protéines suffit à modifier l'énergie à laquelle est sensible le rétinol dans les différentes opsines. L'œil humain contient en général trois types de cônes, notés *S* (sensibilité maximale à 437 nm), *M* (533 nm) et *L* (564 nm). Les bâtonnets *B* ont eux leur maximum de sensibilité à 495 nm. Il semblerait qu'environ 30% des humains (50% des femmes et 10% des hommes) possèdent un quatrième cône, dont l'influence sur la perception est encore mal connue. Le nombre et la répartition des cônes peut varier grandement d'un individu à l'autre [8] (la proportion de cône *S* reste autour de 5 %, mais chez des personnes à vision normale, le taux de cônes *L* peut aller de 50 à 75 %). Le nombre et les énergies de sensibilité des cônes peuvent varier d'une espèce à l'autre : les poissons et reptiles ont souvent quatre types de cônes, la trichromie est une caractéristique des oiseaux et primates de l'ancien monde, la plupart des mammifères n'ont que deux types de cônes. À l'autre extrême, les squilles (ou crevette-mante) sont connues pour avoir au moins 12 cônes différents [3], dont 4 centrés sur l'ultraviolet !

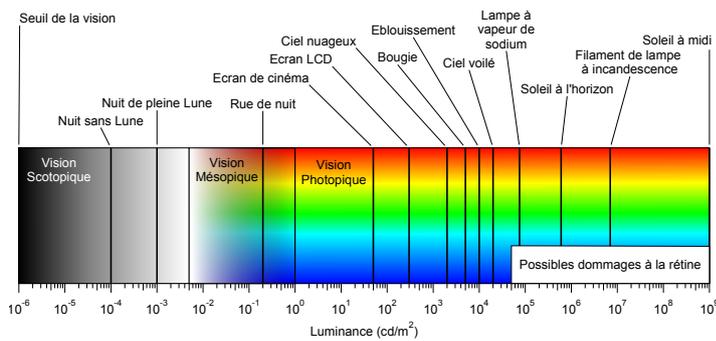
Les bâtonnets servent essentiellement à percevoir la luminosité globale, ils n'interviennent pas dans la vision des couleurs et sont activés même à de faibles luminosités. À l'inverse, les cônes sont responsables de la vision des couleurs et ne sont actifs qu'au-dessus d'un certain seuil de luminosité. Nous avons ainsi trois types de visions : la vision *scotopique*, en nuances de gris, la seule active en-dessous pour des luminances inférieures à  $0.005 \text{ cd/m}^2$  et la vision *photopique*, avec perception des couleurs, pour des luminosités supérieures à  $1 \text{ cd/m}^2$ . Entre les deux, la vision *mésopique* fait intervenir les deux types de récepteurs (figure 1.1c).

L'ensemble de ces récepteurs nous permet de définir une gamme d'énergies de photons sur laquelle nous sommes capables de percevoir de la lumière. Ainsi on considère usuellement que l'on perçoit les ondes lumineuses de longueur d'onde entre 380 et 780 nm. Cette gamme d'énergie définit ce que l'on appelle le *domaine visible du spectre lumineux*. Chaque longueur

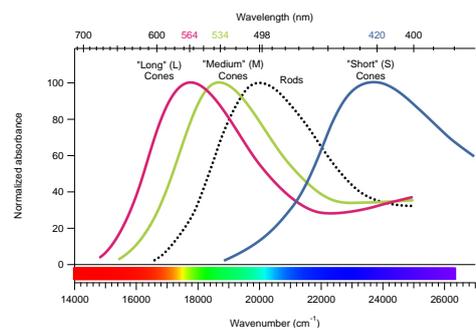
d'onde dans ce domaine pourra être associée à une couleur, dite monochromatique. L'ensemble des couleurs monochromatiques forme le *spectre visible*. On a la possibilité de voir toutes les couleurs monochromatiques juxtaposées lorsque l'on observe un arc-en-ciel ou la lumière blanche décomposée par un prisme. Toute couleur que l'on perçoit est composée d'un mélange des couleurs monochromatiques, dans des proportions définies. La courbe représentant l'intensité associée à chaque couleur monochromatique dans un faisceau lumineux est appelée également *spectre*, ou plus précisément *distribution spectrale de puissance*. Chaque cône réagit à un *spectre* en communiquant un influx nerveux au cerveau, et la vision des couleurs résulte de la synthèse par le cerveau des influx reçus de chacun des trois types de cônes.



(a) Schéma en coupe de l'œil (b) Transition cis-trans du rétinale d'un cône ou d'un bâtonnet après absorption d'un photon. Adapté de [9].



(c) Types de vision de l'œil humain en fonction de la luminosité



(d) Courbes de sensibilité des cônes et des bâtonnets à un rayonnement parvenant à la rétine. En-dessous, l'allure de la répartition des couleurs monochromatiques dans le spectre de la lumière visible.

FIGURE 1.1 – Physiologie de la vision

On distingue usuellement deux types de sources lumineuses : les sources primaires, qui

émettent leur propre lumière (principalement le Soleil et les différentes lampes qui nous entourent), et les sources secondaires, qui sont des objets n'émettant pas leur lumière.

Le mécanisme par lequel un objet n'émettant pas sa propre lumière apparaît coloré peut être décrit ainsi :

- Une source lumineuse primaire émet une certaine lumière, dont l'intensité dépend de la longueur d'onde (*spectre d'émission*), qui vient toucher un objet.
- L'objet ainsi éclairé renvoie *une partie* de la lumière incidente, par réflexion spéculaire<sup>1</sup>, par réflexion diffuse<sup>2</sup> ou par transmission<sup>3</sup>.
- La lumière ainsi renvoyée par l'objet parvient jusqu'à l'œil. Elle active les récepteurs de la rétine, qui transmettent l'information au cerveau, qui se charge de donner la sensation de *couleur*.

Prenons par exemple l'objet en verre de la figure 1.2a. Nous donnons dans la figure 1.2b la distribution spectrale de puissance de la lumière l'ayant traversé, en comparaison de la lumière du soleil. Nous remarquons par exemple que l'objet absorbe particulièrement les radiations à de longueur d'onde 573 et 586 nm, deux longueurs d'onde correspondant à des couleurs jaunes. Ce faisant, grossièrement, il laisse passer le bleu et le rouge, d'où sa couleur violette.

Cependant, il est difficile de décrire une couleur d'une manière universelle (au moins à l'attention de l'humain moyen), parce que la manière dont nous décrivons les couleurs dépend beaucoup de notre culture et de notre perception individuelle. Bien que nous soyons capables de distinguer environ 10 millions de couleurs, nous ne pouvons pas imprimer dans notre mémoire chaque nuance. Pour uniformiser le langage de la couleur, il a donc été nécessaire de mettre en place des outils numériques permettant de quantifier la couleur, ce que nous allons décrire dans la suite. Cette procédure d'uniformisation est coordonnée par la Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), fondée en 1913 et siégeant aujourd'hui à Vienne (Autriche).

---

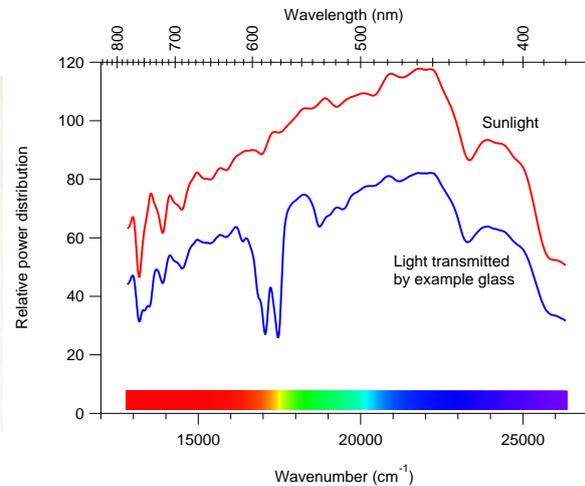
1. Comme un miroir : l'objet ne renvoie la lumière que dans une direction définie. Si l'œil n'est pas situé dans cette direction, l'objet ne peut être vu.

2. L'objet présente une surface accidentée. Chaque fragment de sa surface agit par réflexion spéculaire mais du fait de l'orientation aléatoire de sa surface, il pourra être vu de n'importe quel point de vue. C'est le mécanisme par lequel nous voyons les objets opaques.

3. L'objet est translucide et la lumière traverse l'objet.



(a) Photographie d'un objet en verre coloré, éclairé par le soleil



(b) Distribution spectrale de puissance de la lumière du soleil et de la lumière ayant traversé l'objet en verre

FIGURE 1.2

## 1.3 Principe de l'analyse colorimétrique

### 1.3.1 Standardisation

L'analyse colorimétrique a pour objectif d'associer à toute couleur perçue un ensemble de nombres.

La couleur perçue dépend essentiellement de trois paramètres :

- La nature de la source lumineuse, en particulier sa luminance totale et surtout comment est répartie cette énergie sur les différentes longueurs d'ondes du spectre visible, la *distribution spectrale relative de puissance*, notée  $S(\lambda)$ . Le rendu des couleurs est par exemple différent selon que l'objet soit éclairé à la lumière du soleil à midi, au crépuscule, par une lampe à incandescence ou une lampe fluo-compacte.
- Le spectre de transmission (ou de réflexion) de l'objet, noté  $T(\lambda)$ .
- La manière dont l'observateur perçoit la lumière et l'interprète.

Le spectre de transmission (ou de réflexion) de l'objet, parmi tous les paramètres, est probablement le plus important et le seul qui soit universel dans le processus d'appréciation de la couleur. Il décrit, pour chaque longueur d'onde de la lumière visible, la part de lumière incidente

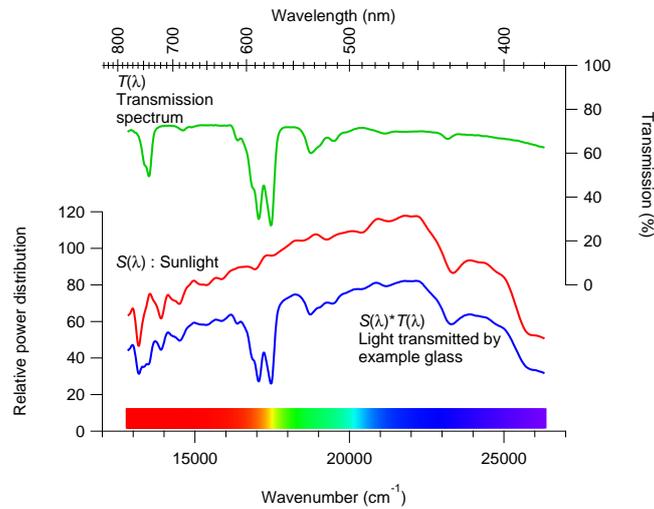


FIGURE 1.3 – Spectre de transmission de l'objet en verre exemple et son influence sur la distribution spectrale de la lumière du soleil

qui va être renvoyée vers l'œil. Le spectre est donc indépendant de la lumière incidente, mais la lumière qui parvient à nous résulte de l'association de ces deux facteurs. Pour un objet éclairé par une lumière donnée, on peut donc définir la *distribution spectrale relative de puissance* de l'échantillon éclairé dans ces conditions, qui vaut  $S(\lambda) \cdot T(\lambda)$ .

Nous donnons par exemple figure 1.3 le spectre de transmission de l'objet en verre que nous avons choisi comme exemple. Nous remarquons bien que les longueurs d'onde absorbées par le verre correspondent à des "trous" dans la distribution spectrale de puissance de la lumière que l'objet renvoie.

### Illuminants standards

Pour pouvoir définir la couleur de manière numérique et reproductible, il faut donc dans un premier temps définir des sources lumineuses standards, les *illuminants*. Ceux-ci sont divisés en six classes.

- L'illuminant A est un corps noir à 2856 K, il modélise la distribution spectrale d'une lampe à incandescence à filament de tungstène.
- Les illuminants B et C sont des illuminants modélisant respectivement la lumière du soleil et la lumière du jour moyenne. Ils sont aujourd'hui obsolètes et ont été remplacés par les illuminants de classe D.

- Les illuminants de classe D visent à modéliser la lumière du jour plus fidèlement que les B et C. Ce sont des illuminants simples à générer mathématiquement mais difficiles à produire en laboratoire. Le plus utilisé est l’illuminant  $D_{65}$ , il représente la lumière du jour moyenne à midi, qui a une température corrélée<sup>4</sup> de 6500 K. Sont également courants les illuminants  $D_{50}$ ,  $D_{55}$  et  $D_{75}$ , correspondant respectivement à la lumière du jour moyenne avec le soleil à l’horizon, en milieu de matinée ou d’après-midi et avec un ciel couvert et des températures corrélées d’environ 5000, 5500 et 7500 K. Cette classe donne également la possibilité de calculer un illuminant  $D_n$  pour n’importe quelle température corrélée de  $100 * n$  K. En 2009, La CIE a également ajouté l’illuminant  $ID_{65}$ , prenant en compte le rayonnement absorbé par les vitres et modélisant ainsi la lumière du jour en intérieur.
- L’illuminant E est l’illuminant avec une distribution uniforme, c’est donc une lumière parfaitement blanche.
- Les illuminants de classe F modélisent des spectres d’émission de lampes fluorescentes.

Une septième classe, la classe L, pour les lampes LED, est en cours de préparation. Des exemples d’illuminants standards sont donnés en figure 1.5a.

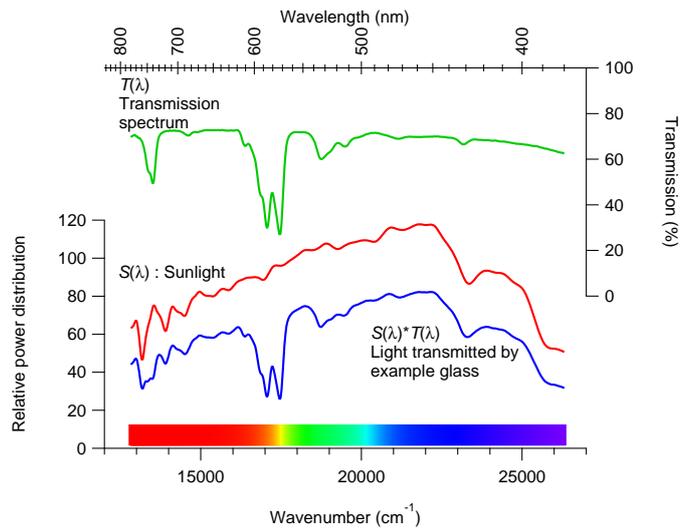
Le choix de l’illuminant n’est pas anodin car toutes les sources n’ayant pas la même distribution relative de puissance, la couleur d’un objet peut être légèrement modifiée par un changement de source. L’objet que nous avons pris comme exemple est un cas extrême. Comme montré dans la figure 1.4, l’objet apparaît violet sous la lumière du soleil (illuminant  $D_{65}$ ), mais il apparaît bleu turquoise sous une lampe fluorescente en tube, utilisée dans les bureaux (illuminant F1), ces dernières émettant relativement peu de lumière rouge en comparaison de la lumière bleue, ne fournissent pas assez de lumière rouge pour contrebalancer le bleu et donner du violet.

---

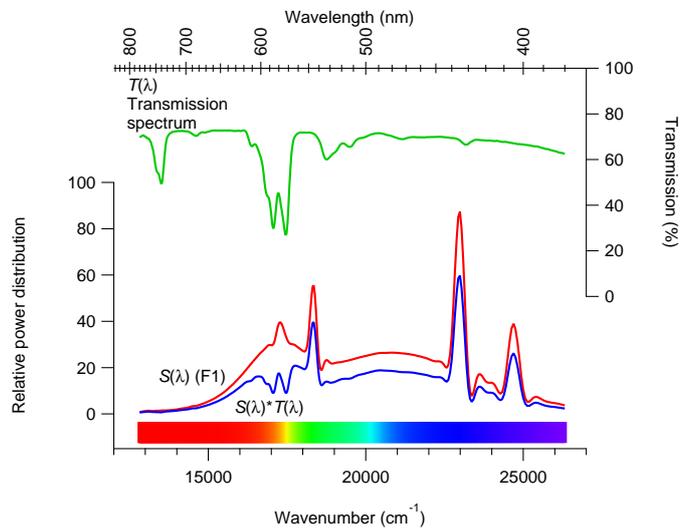
4. La température corrélée est la température pour laquelle un corps noir a une couleur la plus proche possible de la couleur du corps étudié

Photographie de l'objet

Distribution spectrale de puissance



Éclairé par le soleil (illuminant D<sub>65</sub>)



Éclairé par une lampe fluorescente (illuminant F1)

FIGURE 1.4 – Comparaison de la couleur apparente et de la distribution spectrale de puissance de la lumière transmise par l'objet exemple selon la source lumineuse utilisée.

### Tristimulus et observateur standard

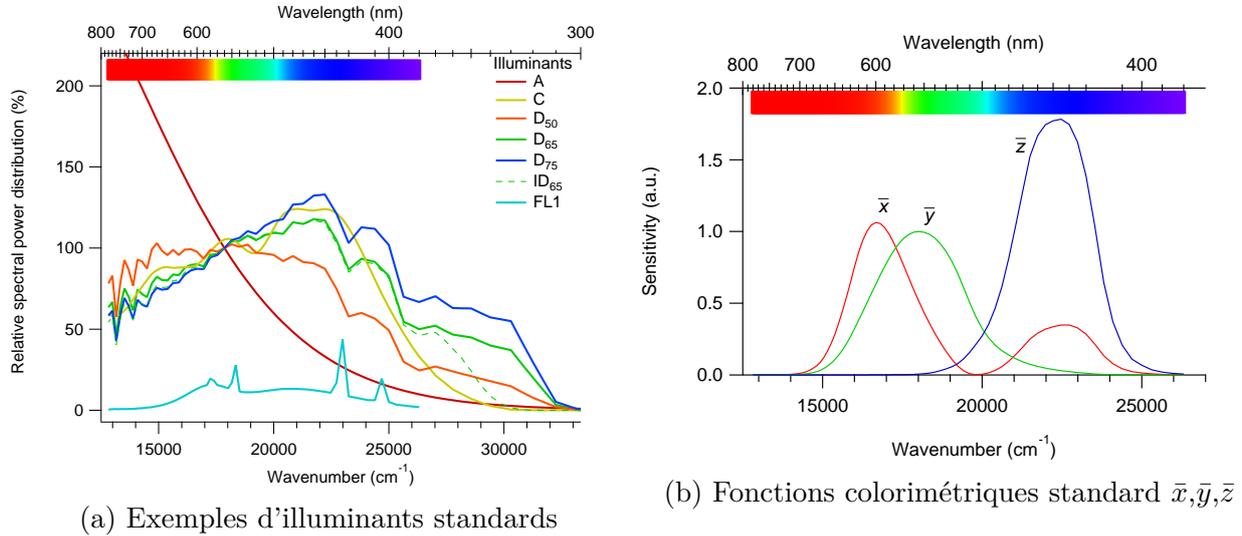


FIGURE 1.5 – Fonctions standard utilisées en colorimétrie

Dans la mesure où la vision humaine des couleurs repose sur la différence entre les réponses des trois types de cônes à un stimulus<sup>5</sup>, la manière la plus naturelle d'associer les couleurs à des quantités numériques est au travers d'un triplet de nombres, que l'on appelle le tristimulus, que l'on peut envisager comme des coordonnées dans un espace colorimétrique. Deux manières différentes d'envisager le tristimulus existent et ont été simultanément mises au point par la CIE en 1931 :

- Le système RGB consiste à définir trois couleurs primaires, respectivement un rouge, un vert et un bleu, de supposer que l'on dispose de sources lumineuses capables d'émettre exactement chacune de ces couleurs primaires, et d'identifier chaque couleur par l'intensité à donner à chaque source primaire pour recréer par synthèse additive la couleur voulue. Ainsi le blanc correspond aux coordonnées (255,255,255) et le noir à (0,0,0), (220,0,130) est par exemple une couleur fuchsia. Ce système présente l'avantage d'indiquer comment reproduire chaque couleur, en revanche un grand nombre de couleurs identifiables ne peuvent pas être recrées (en particulier, aucune couleur monochromatique n'est définissable dans le système RGB).

5. Le rôle des bâtonnets dans la perception de la couleur est avéré dans des conditions de faible luminosité, mais il n'est pas prouvé dans des conditions normales de luminosité.

— Afin d'associer à toute couleur perceptible un tristimulus, la deuxième méthode consiste à modéliser la fonction de réponse de chaque cône. En supposant que la seule information dont dispose le cerveau est la réponse donnée par les trois types de cônes au stimulus, cette méthode devrait permettre de décrire toutes les couleurs. À cet effet, la CIE a défini un *observateur standard 1931*, sous la forme de trois fonctions colorimétriques (*colour-matching functions* en anglais) :  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  et  $\bar{z}(\lambda)$ . L'allure de ces fonctions est donnée en figure 1.5b. On l'appelle souvent *observateur 2°* car les fonctions modélisent la manière dont la rétine répond à un stimulus coloré dans un champ de 2° autour de la *fovéa*<sup>6</sup>. Les fonctions colorimétriques ont été légèrement modifiées pour définir un *observateur standard supplémentaire 1964*, mais cet observateur est peu utilisé en pratique. Plusieurs méthodes existent pour transformer une distribution spectrale de lumière renvoyée par un objet en un tristimulus *via* les observateurs standards, cela permet de définir plusieurs systèmes de coordonnées colorimétriques.

### 1.3.2 Coordonnées colorimétriques

#### Systeme XYZ

À partir de l'observateur standard CIE 1931, un premier espace colorimétrique pouvant être défini est le système XYZ, dans lequel on calcule la réponse de cônes fictifs ayant les fonctions colorimétriques comme fonction de réponse, lorsqu'ils reçoivent la lumière renvoyée par un objet donné, éclairé par une source déterminée. Ainsi, pour des mesures en transmission, les coordonnées colorimétriques XYZ se calculent ainsi :

$$X = \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{x}(\lambda) d\lambda \quad Y = \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{y}(\lambda) d\lambda \quad Z = \int_{380}^{780} S(\lambda)T(\lambda)\bar{z}(\lambda) d\lambda$$

D'un point de vue mathématique, cela revient à projeter la fonction  $S(\lambda)T(\lambda)$  sur la base  $(\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda))$ . L'opération est donc linéaire : réaliser une synthèse additive revient à sommer les coordonnées XYZ des deux sources.

---

6. La perception des couleurs dépend en effet également du point de vue.

Il existe un tristimulus  $XYZ$  pour chaque couleur monochromatique. Toute couleur provenant nécessairement d'une synthèse additive à partir des couleurs monochromatiques, toute couleur perceptible possède un tristimulus  $XYZ$ . De plus, les fonctions colorimétriques ont été empiriquement déterminées<sup>7</sup> de sorte à ce qu'à chaque couleur corresponde un unique tristimulus. On peut ainsi affirmer que le tristimulus  $XYZ$  est bijectif.

Une autre propriété intéressante de ce système est que la coordonnée  $Y$  est proportionnelle à la *luminance* de la couleur, une quantité qui est corrélée à la luminosité totale perçue par l'observateur. En revanche, les coordonnées  $X$  et  $Z$  ne sont corrélées à aucune perception en particulier. En pratique, le paramètre le plus important dans la perception de la couleur est la proportion relative des quantités  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ .

### Système $Yxy$ et chromaticité

Pour travailler en termes de proportions relatives de  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ , il est intéressant de définir les *coordonnées de chromaticité*  $x$ ,  $y$  et  $z$  comme :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

On peut donc définir un autre tristimulus bijectif, le  $Yxy$ . En admettant que  $Y$  ne représente que la luminosité d'une couleur, l'information de teinte et de saturation est entièrement contenue dans  $x$  et  $y$  et on peut la résumer dans des *diagrammes de chromaticité* (figure 1.6a), en traçant  $y$  en fonction de  $x$ .

L'ensemble des couleurs perceptibles est situé à l'intérieur d'une courbe en fer à cheval représentant la chromaticité des couleurs monochromatiques et fermée par une droite reliant le violet (380 nm) au rouge (780 nm), appelée *ligne des pourpres*. Sur ces diagrammes, changer la teinte d'une couleur revient à tourner autour du centre, tandis que changer sa saturation revient à changer la distance au centre (plus une couleur est saturée, plus elle est au bord du fer à cheval. De même, réaliser un mélange de deux couleurs revient à se déplacer sur une droite reliant la chromaticité de ces deux couleurs.

À titre d'exemple, nous indiquons sur la figure 1.6a la chromaticité mesurée pour l'objet

---

7. Les fonctions colorimétriques ne représentent pas exactement les fonctions de réponse des cônes.

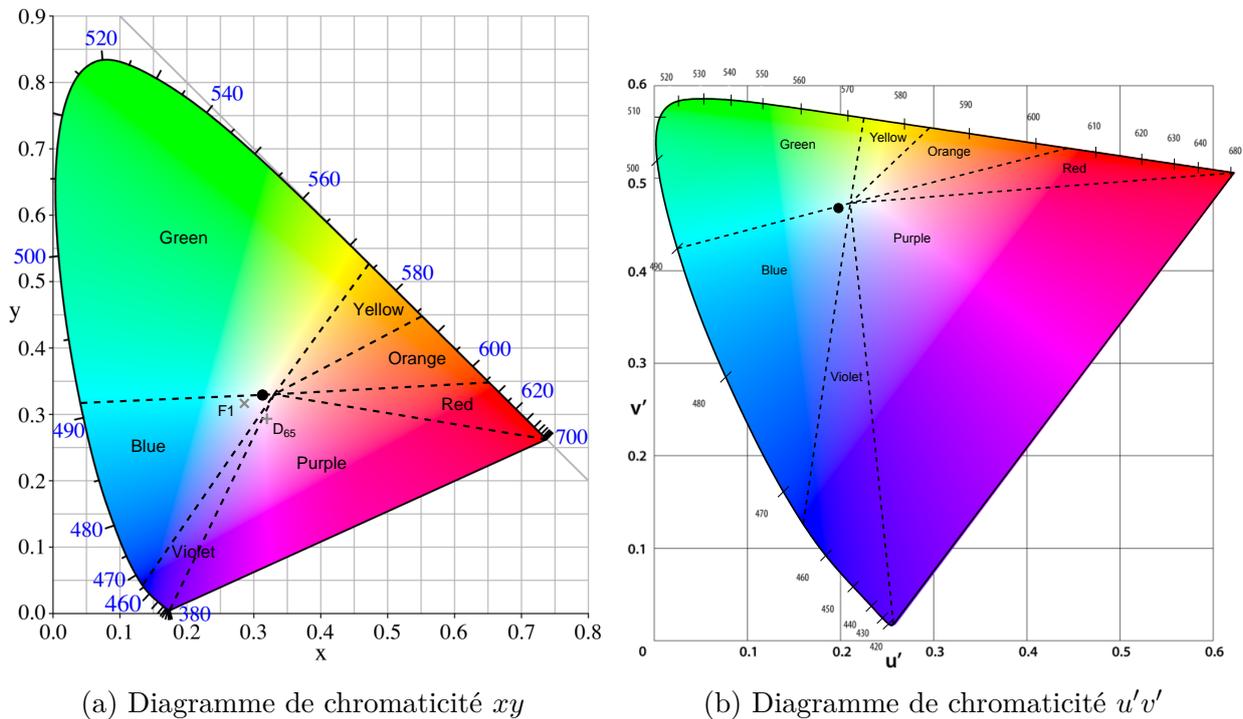


FIGURE 1.6 – Diagramme de chromaticité dans deux systèmes colorimétriques différents. Le point noir représente la chromaticité de l'illuminant  $D_{65}$ . Les lignes tiretées représentent les frontières des couleurs spectrales définies par les normes françaises [4]. Sur la figure de gauche, nous avons ajouté les coordonnées chromatiques de l'objet exemple, selon l'illuminant utilisé.

exemple, selon les deux illuminants standards choisis. Nous retrouvons bien le fait qu'éclairé par le soleil, il apparaît violet, alors qu'il apparaît bleu éclairé par une lampe fluorescente.

La luminosité est indépendante du diagramme, ainsi le point central (de chromaticité  $x=y=0.33$ ) représente le blanc mais aussi toutes les nuances de gris, jusqu'au noir pur. Les valeurs de  $x$  et  $y$  sont indépendantes de la luminosité totale et elles restent constantes quelle que soit la valeur de la ligne de base horizontale sur le spectre d'absorption. Le principal inconvénient du système  $Yxy$  tient au fait qu'il est *non-uniforme*. Ainsi, la zone des verts occupe une très grande place du diagramme alors que l'on distingue difficilement ses couleurs.

### Espaces colorimétriques uniformes

En 1976, la CIE a introduit d'autres systèmes de coordonnées colorimétriques, visant à avoir une représentation plus uniforme de la vision des couleurs, l'objectif étant que deux couleurs tout juste distinguables soient séparées de la même distance dans l'espace colorimétrique.

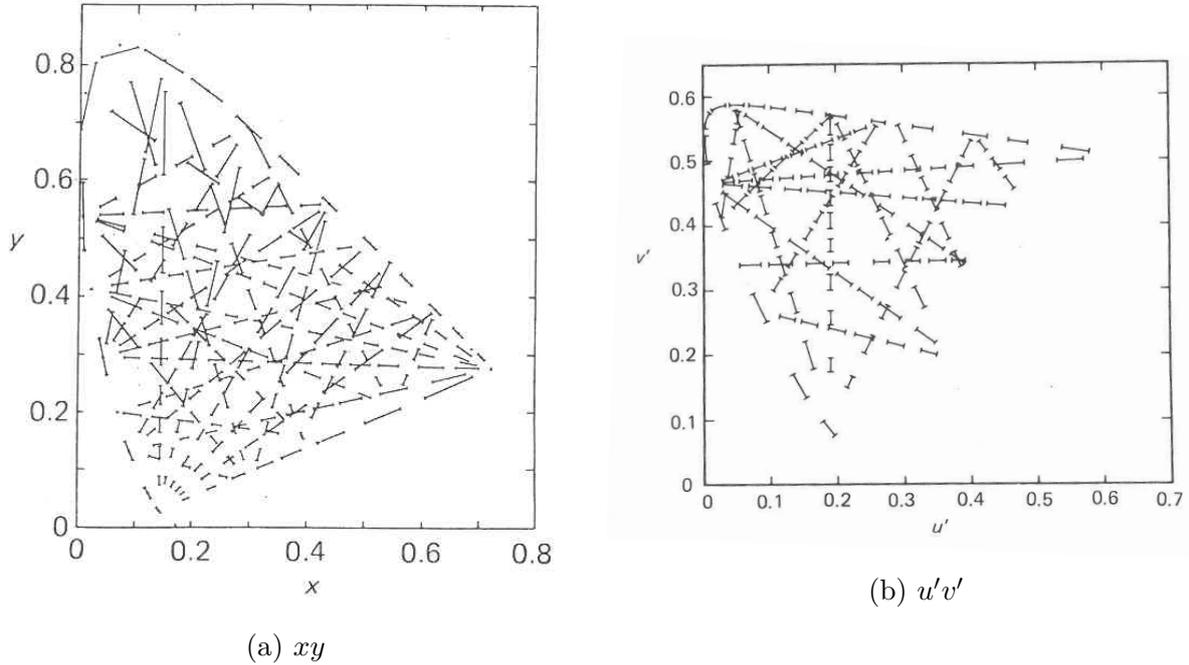


FIGURE 1.7 – Figures représentant dans les systèmes colorimétriques  $xy$  et  $u'v'$  l'écart entre deux couleurs que l'on peut distinguer en fonction de la position dans le plan (les segments donnent trois fois la distance dans le plan entre deux couleurs tout juste distinguables). Les images proviennent de l'ouvrage de Hunt *Measuring Colour* [1].

- Une méthode consiste à redéfinir les coordonnées de chromaticité, en remplaçant  $x$  et  $y$  par  $u'$  et  $v'$ , définies comme :

$$u' = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z} \quad \text{et} \quad v' = \frac{9Y}{X + 15Y + 3Z}$$

Les diagrammes de chromaticité obtenus en traçant  $v'$  en fonction de  $u'$  (figure 1.6b) sont plus représentatifs de la capacité à distinguer deux couleurs voisines (figure 1.7)

- D'autres systèmes réintroduisent la luminosité ( $L^*$ ), en prenant en compte le fait que la luminosité perçue évolue de manière non-linéaire avec la luminance, qui est proportionnelle à  $Y$ . En donnant à la couleur blanche de référence (la couleur de l'illuminant) le tristimulus  $(X_n, Y_n, Z_n)$ , on a :

$$L^* = \begin{cases} 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 & \text{pour } Y/Y_n > 0.008856 \\ 903.3(Y/Y_n) & \text{pour } Y/Y_n \leq 0.008856 \end{cases}$$

Les deux autres coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  de l'espace sont définies comme :

$$\begin{cases} a^* = 500[f(X/X_n) - f(Y/Y_n)] \\ b^* = 200[f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)] \end{cases} \quad \text{avec } f(x) = \begin{cases} x^{1/3} & \text{pour } x > 0.008856 \\ 7.787x + \frac{16}{116} & \text{pour } x \leq 0.008856 \end{cases}$$

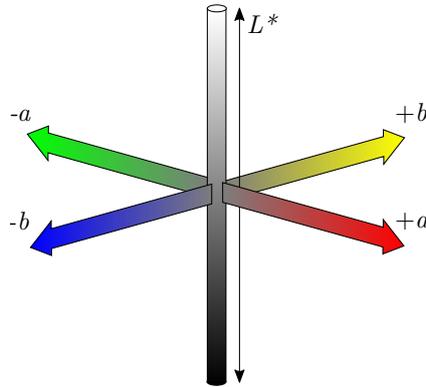


FIGURE 1.8 – Espace  $L^*a^*b^*$

L'espace  $L^*a^*b^*$  permet d'avoir un contraste entre deux couleurs relié à la distance entre les points dans l'espace, et ceci reste vrai pour toute luminosité (car il est plus difficile de distinguer des couleurs dans ces conditions sombres) mais il présente l'inconvénient que la notion de saturation ne peut être extraite des coordonnées colorimétriques, et la notion de chromaticité est donc absente de cet espace.

- L'espace  $L^*u^*v^*$  permet de réaliser une synthèse des deux précédents, car la notion de chromaticité reste valable et la luminosité est prise en compte correctement, en tenant compte de la non-linéarité de sa perception.  $L^*$  est défini comme précédemment, on définit  $u^*$  et  $v^*$  comme :

$$\begin{cases} u^* = 13L^*(u' - u'_n) \\ v^* = 13L^*(v' - v'_n) \end{cases} \quad \text{où } (u'_n, v'_n) \text{ est la chromaticité du blanc de référence.}$$

Malheureusement ce système a été très peu utilisé en pratique, restant limité au champ des télévisions.

## Espace LMS

L'espace colorimétrique le plus naturel est probablement celui où les fonctions colorimétriques seraient les fonctions de réponse de cônes humains réels. Bien que la courbe de sensibilité des cônes soit connue depuis les années 1970, les courbes que nous présentons en figure 1.1d ne peuvent pas être utilisées pour définir des fonctions colorimétriques pertinentes. En effet, ces fonctions caractérisent la réponse d'un cône à un rayonnement parvenant à la *rétiline*. Or les spectres d'émission des objets éclairés ( $S(\lambda) \cdot T(\lambda)$ ) comme ceux des sources, sont des spectres du rayonnement parvenant à la *cornée*. Il faut ensuite prendre en compte le fait que le milieu oculaire n'est pas parfaitement transparent. En particulier, le cristallin absorbe fortement à partir de 450 nm et la macula possède des pigments jaunes<sup>8</sup> qui absorbent une bonne part des rayonnements bleus et verts. Ce sont ces absorptions qui sont responsables du décalage entre la longueur d'onde de sensibilité maximale des bâtonnets (498 nm) et de la perception de luminosité (510 nm en vision scotopique).

La prise en compte de tous ces paramètres étant complexe, ce n'est en 2006 que la CIE a publié les fonctions colorimétriques  $\bar{s}$ ,  $\bar{m}$  et  $\bar{l}$  (figure 1.9), traduisant la réponse de les cônes au rayonnement parvenant à la cornée. Ceci permet de définir l'espace colorimétrique *LMS*.

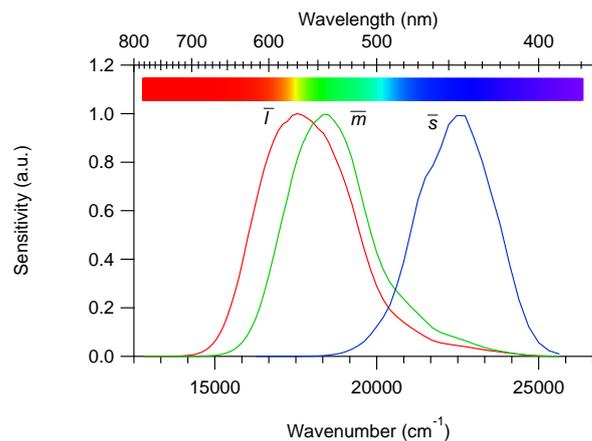


FIGURE 1.9 – Fonctions colorimétriques  $\bar{s}$ ,  $\bar{m}$  et  $\bar{l}$ , modélisant la réponse de chaque cône à un rayonnement parvenant à l'œil.

8. Il s'agit de caroténoïdes comme la lutéine. Leur rôle est mal connu, on suppose qu'ils ont un rôle protecteur contre la dégénérescence maculaire.

## 1.4 Rôle des métaux de transition dans la couleur

Les ions de métaux de transition sont parmi les principaux responsable de la couleur dans les matériaux inorganiques. Ces ions ont généralement une structure électronique avec des orbitales  $d$  incomplètes. Par exemple, pour les ions de métaux de transition de la troisième période, la structure électronique est du type  $[\text{Ar}]4s^03d^n$ . Les niveaux  $d$  sont dégénérés pour un ion libre, mais dès lors que l'ion est impliqué dans un complexe (que ce soit avec un solvant ou d'autres ions dans une solution aqueuse, ou parce qu'il occupe des sites cristallographiques définis dans une matrice vitreuse ou cristallisée), l'interaction avec l'environnement provoque une levée de dégénérescence entre les orbitales  $d$  et des transitions électroniques entre les niveaux  $d$  sont possibles. Les énergies de ces transitions sont souvent situées dans le domaine visible, ou à proximité, ce qui permet aux ions d'absorber une partie de la lumière visible et colore leur matrice. Nous donnons dans le tableau 1.1 quelques exemples de solides colorés par des ions de transitions. Nous remarquons que les couleurs données par les ions sont très diverses et qu'un même ion peut colorer différemment deux solides de composition différente. En pratique, la couleur conférée dépend de la nature du métal (son numéro atomique  $Z$ ), de l'état d'oxydation de l'ion (ou du nombre  $n$  d'électrons  $d$ ), mais aussi de la géométrie de son site et de la nature de ses ligands. L'objet exemple de la partie précédente était ainsi coloré grâce à l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  <sup>9</sup>.

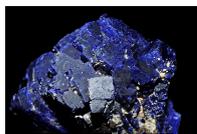
					
Rubis	Spessartine	Olivine	Hématite	Malachite	Azurite
$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}$	

TABLEAU 1.1 – Exemples de minéraux colorés et l'ion de transition à l'origine de leur couleur. Les photographies de l'olivine et de la malachite proviennent de [10] et [11].

9. Dans ce cas, les électrons impliqués sont des électrons  $f$  et non des électrons  $d$  et la levée de dégénérescence n'est pas due au champ cristallin en première approximation.

### 1.4.1 Théorie du champ cristallin

La théorie du champ cristallin est mise au point au début des années 1930 par Bethe et Van Vleck pour expliquer les variations d'énergie des transitions électroniques entre les niveaux  $d$  des ions de métaux de transition. Elle considère les ligands comme des charges électriques négatives ponctuelles, déstabilisant par répulsion électrostatique les orbitales  $d$  du métal. Les formes des différentes orbitales  $d$  font que certaines orbitales ont une forte densité électronique localisée sur l'axe reliant le métal aux ligands. Ainsi, dans un complexe en géométrie octaédrique, les orbitales  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  ont des lobes dirigés vers les ligands et sont donc plus déstabilisées que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ , dont les lobes "pointent" entre les ligands. Ceci provoque une levée de dégénérescence en deux niveaux d'étiquette de symétrie respectivement  $E_g$  et  $T_{2g}$  et donc une transition électronique est possible. L'effet des ligands est quantifié par l'écart énergétique entre les deux nouveaux niveaux ainsi séparés, et est appelé intensité du champ cristallin, noté  $\Delta_o$  en géométrie octaédrique.

La levée de dégénérescence se fait en conservant l'énergie moyenne des orbitales  $d$ , ainsi les orbitales  $T_{2g}$  sont stabilisées d'une énergie  $-\frac{2}{5}\Delta_o$ , tandis que les orbitales  $E_g$  sont déstabilisées de  $+\frac{3}{5}\Delta_o$ , par rapport à la situation où les charges des ligands seraient réparties de manière isotrope autour du métal. La somme des énergies de stabilisation et de déstabilisation pour tous les électrons du complexe est appelée énergie de stabilisation du champ cristallin, que l'on notera  $E_{scc}$ . Cette énergie est toujours négative, elle est au maximum nulle, auquel cas le métal est indifférent à la géométrie de ses ligands.

En géométrie tétraédrique, ce sont au contraire les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  qui sont les plus déstabilisées, les niveaux sont donc inversés. Les géométries octaédriques et tétraédriques sont symétriques (en peut passer de l'une à l'autre en considérant les électrons comme des trous et inversement). De plus, en raison de plus faible nombre de ligands, l'intensité du champ cristallin en géométrie tétraédrique  $\Delta_t$  est plus faible (empiriquement,  $\Delta_t = -\frac{4}{9}\Delta_o$ ). Il est ainsi possible pour chaque géométrie d'estimer l'ordre des niveaux énergétiques et l'écart relatif entre eux (figure 1.10). La manière dont cette théorie traite les ligands est extrêmement grossière, mais elle donne quand même de bons résultats qualitatifs, par exemple pour classer la "force" des ligands et pour expliquer les changements de couleur associés à des changements de géométrie (par

exemple, la transition bleu vers rose de l'ion  $\text{Co}^{2+}$  lorsque celui-ci passe d'un site tétraédrique à un site octaédrique).

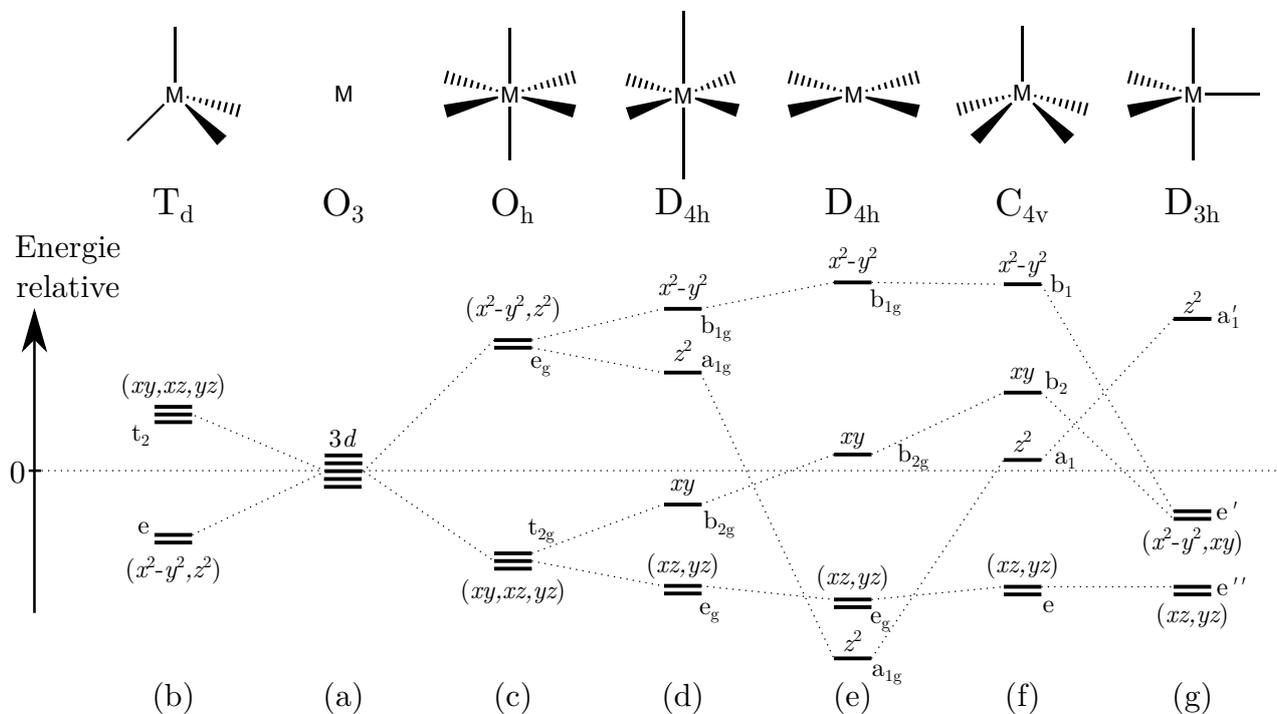


FIGURE 1.10 – Éclatement des niveaux  $d$  pour plusieurs géométries [12] : (a) ion libre, (b) tétraèdre, (c) octaèdre, (d) octaèdre allongé, (e) *plan-carré*, (f) pyramide à base carrée, (g) bipyramide trigonale.

La théorie du champ cristallin permet aussi d'expliquer les propriétés magnétiques des complexes de métaux de transition. En effet, pour certains ions, plusieurs remplissages des orbitales  $d$  en champ octaédrique sont possibles. Dans un cas, les électrons restent dans les orbitales de plus basse énergie et doivent s'apparier (ce qui est énergétiquement coûteux), c'est le cas *bas-spin*, ou bien la différence d'énergie entre les niveaux  $T_2$  et  $E$  est inférieure au coût de l'appariement et les électrons préféreront occuper des orbitales plus énergétiques pour ne pas s'apparier, c'est le cas *haut-spin*. Nous représentons figure 1.11 deux remplissages différents pour un même ion métallique, dans deux complexes différents. En environnement octaédrique, dans les minéraux et les verres, les ions de la première ligne des métaux de transition sont généralement en configuration *haut-spin*, seuls quelques rares ions (comme  $\text{Co}^{3+}$  [13]) peuvent être trouvés en configuration *bas-spin*. En revanche, les exemples d'ions en configuration *bas-spin* sont plus nombreux dans les complexes à cause de l'existence de ligands très forts comme  $\text{NH}_3$

ou  $\text{CN}^-$ ). Les ions des deuxième et troisième lignes des métaux de transition sont généralement en configuration *bas-spin* [12].

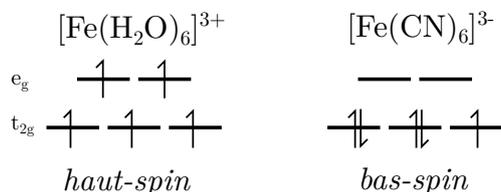


FIGURE 1.11 – Configuration *haut-spin* et *bas-spin* pour deux complexes  $d^5$  de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

La théorie du champ cristallin reste très rudimentaire dans la mesure où elle envisage la liaison métal-ligand de manière purement électrostatique. Des améliorations du modèle sont apportées par Racah [14], qui introduit des paramètres prenant en compte la répulsion inter-électronique au sein de l'atome. En ajoutant ces paramètres empiriques à la description des complexes, la théorie du champ cristallin devient la théorie du champ de ligand, élaborée notamment par Griffith, Orgel, Bjerrum, Ballhausen et Jørgensen [15, 16] au début des années 1950. À la même période, Tanabe et Sugano [17] calculent pour chaque nombre  $n$  d'électrons  $d$  d'un métal dans un complexe octaédrique, l'évolution des énergies des niveaux en fonction de  $\Delta_o$  et du paramètre de Racah  $B$ , qui caractérise la répulsion inter-électronique entre électrons du métal, elle-même reliée à la covalence de la liaison métal-ligand. D'autres modèles sont construits autour des diagrammes d'orbitales moléculaires en tenant compte aussi des orbitales  $s$  et  $p$  des ligands comme des métaux, mis en œuvre dès le début par Van Vleck. Des modèles plus avancés encore, ayant recours à des calculs théoriques forment la théorie des multiplets en champ de ligand, tenant compte par exemple de l'interaction spin-orbite.

### 1.4.2 Distorsion de Jahn-Teller

Dans le cadre de la théorie du champ cristallin, les stabilisations et déstabilisation des orbitales selon la géométrie du complexe se font toujours en conservant le barycentre des énergies des orbitales  $d$  fixe. De ce fait, Jahn et Teller ont prédit en 1938 [18] que si le dernier niveau électronique occupé d'un complexe métallique est dégénéré et partiellement rempli, une distorsion du site spontanée allait avoir lieu de sorte à augmenter l'énergie de l'orbitale vide (ou

partiellement vide), ce qui mathématiquement conduit à augmenter (en valeur absolue) l'énergie de stabilisation du champ cristallin (figure 1.12). En partant d'une géométrie octaédrique, les complexes les plus sensibles à la distorsion de Jahn-Teller sont les complexes avec un métal  $d^4$ ,  $d^9$  et  $d^7$  (en configuration *bas-spin* pour ce dernier). En particulier, on la rencontre presque systématiquement avec les ions  $Mn^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  (respectivement  $d^4$  et  $d^9$ ). Cette distorsion, en partant d'un site octaédrique, se manifeste généralement par un allongement de l'octaèdre suivant l'axe  $z$  (et éventuellement une contraction des liaisons dans le plan  $xy$ ) ou inversement, une contraction de l'octaèdre suivant l'axe  $z$  (et éventuellement une élévation des liaisons dans le plan  $xy$ ). On a donc une descente en symétrie du système.

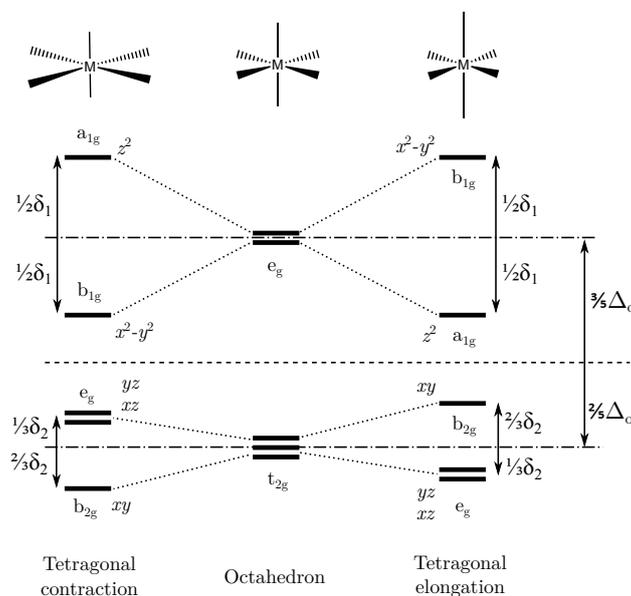


FIGURE 1.12 – Évolution des niveaux  $d$  du métal par élévation ou contraction de l'octaèdre de coordination par distorsion de Jahn-Teller.

Détaillons l'exemple du complexe  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ . Dans ce complexe, les liaisons Cu–O sont longues de  $1.97 \text{ \AA}$  dans le plan  $xy$  et  $2.30 \text{ \AA}$  selon l'axe  $z$  [16]. L'élévation suivant l'axe  $z$  permet ici une stabilisation des orbitales  $d_{z^2}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Pour maintenir constant le barycentre des énergies, une déstabilisation des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  doit également avoir lieu. On a ainsi deux nouveaux paramètres d'éclatement, que l'on écrit  $\delta_1$  et  $\delta_2$ . Pour  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $E_{sc}$  vaut désormais  $-\frac{3}{5}\Delta_o - \frac{1}{2}\delta_1$ , contre seulement  $-\frac{3}{5}\Delta_o$  précédemment : on a bien une stabilisation globale du complexe. Il existe trois transitions électroniques dans ce complexe, ce qui respon-

sable de l'asymétrie de la bande d'absorption du complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  : la bande principale à  $12600 \text{ cm}^{-1}$  est accompagnée d'au moins une autre bande à  $9300 \text{ cm}^{-1}$  [16].

L'existence de ce type de distorsions rend plus complexe la rationalisation des énergies de transitions électroniques et nous fait sortir du cadre de la théorie du champ de ligands.

### 1.4.3 Coefficient d'absorption molaire

Dans les situations où l'on observe en lumière transmise un matériau ou une solution contenant une espèce absorbante, il est possible de caractériser l'intensité avec laquelle l'espèce absorbe le rayonnement lumineux. Si l'espèce est suffisamment diluée (on prend souvent une concentration de  $10^{-2} \text{ mol/L}$  comme limite), l'absorbance de l'échantillon<sup>10</sup> est proportionnelle à la concentration  $c$  de l'espèce absorbante, suivant la loi dite de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot c$$

$l$  est la longueur du chemin optique de la lumière dans l'échantillon (en pratique, simplement son épaisseur) et  $\varepsilon$  est le coefficient d'absorption, dont l'unité dépend de l'unité choisie pour la concentration et la valeur dépend de la longueur d'onde. En général, la concentration est une concentration molaire et  $\varepsilon$  est alors souvent notée en  $\text{L/mol/cm}$ <sup>11</sup> et est appelé coefficient d'absorption molaire. Pour des raisons pratiques, dans le domaine des matériaux, la concentration est parfois prise en pourcentage massique  $p$  et  $\varepsilon_p$ <sup>12</sup> est en  $\text{L.wt}\%^{-1}$ . La conversion entre les deux systèmes utilise la formule

$$\varepsilon = 100\varepsilon_p \frac{M}{\rho}$$

Où  $\rho$  est la densité du matériau et  $M$  la masse molaire de l'espèce absorbante.

Les coefficients d'absorption molaire peuvent être très différents d'un complexe à l'autre, y compris pour un même ion métallique au centre. Ainsi, le cobalt (II) dans  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  a  $\varepsilon_{max} = 10 \text{ L/mol/cm}$  tandis que dans  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ ,  $\varepsilon_{max} = 600 \text{ L/mol/cm}$  [19].

La valeur du coefficient d'absorption molaire au maximum est gouvernée par la probabilité

10. C'est-à-dire le logarithme de la fraction d'intensité lumineuse transmise, définie en section 2.1.1.

11. La longueur de chemin optique est souvent prise en centimètres.

12. L'indice  $p$  est une notation que je choisis ici pour plus de clarté.

de la transition électronique. D'un point de vue quantique, cette probabilité est proportionnelle au moment de transition :

$$\mu = |\langle \Psi_f | \hat{\mu} | \Psi_i \rangle|^2$$

$|\Psi_i\rangle$  et  $\langle \Psi_f|$  sont les fonction d'onde de l'état respectivement initial et final de la transition électronique, incluant la composante de spin, tandis que  $\hat{\mu}$  est l'opérateur réalisant la transition, qui dans le cas des transitions observées en spectroscopie optique est un opérateur de transition dipolaire électrique. De plus,  $\Psi$  peut se décomposer en deux parties, l'une,  $\Phi$  contenant l'information de spin de l'orbitale, l'autre,  $\psi$ , contenant l'information géométrique. Le moment de transition peut alors se réécrire :

$$\mu = |\langle \Phi_f | \Phi_i \rangle|^2 \cdot |\langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2$$

En effet, l'opérateur de transition moment dipolaire électrique n'agit sur la partie de spin des fonctions d'onde.

La transition ne peut avoir lieu en principe que si le moment de transition  $\mu$  est non-nul et réciproquement, une transition est interdite si  $\mu$  est nul. D'après son écriture précédente, en spectroscopie optique, deux cas d'interdiction doivent donc être distingués :

- $|\langle \Phi_f | \Phi_i \rangle|^2 = 0$  correspond à une transition *interdite de spin*. Une transition est interdite de spin à partir du moment où elle nécessite un changement de l'état de spin du complexe ( $\Delta S \neq 0$ ). En particulier, les transitions *d-d* dans les complexes  $d^5$  *haut-spin* sont toutes interdites de spin, comme illustré en figure 1.13. En pratique, une levée partielle de l'interdiction a lieu grâce au couplage spin-orbite. Une transition interdite de spin a généralement  $\varepsilon < 1$  L/mol/cm.

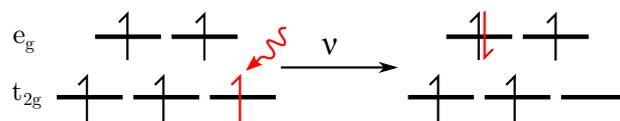


FIGURE 1.13 – Transition interdite de spin dans un ion  $d^5$  en configuration *haut-spin*.

—  $\langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2 = 0$  correspond à une transition *interdite de symétrie*. Une transition est permise de symétrie lorsqu'elle provoque l'apparition ou la disparition d'un centre d'inversion dans la fonction d'onde (les fonctions d'onde de départ et d'arrivée ne doivent pas avoir la même parité). En particulier, pour un ion libre, elle implique qu'une transition se fait avec  $\Delta l = \pm 1$ , elle porte alors le nom de *règle de Laporte*. Cette règle impliquerait que les transitions *d-d* soient toutes interdites de symétrie. Cependant, il existe deux mécanismes de relaxation de cette règle :

- Par hybridation des orbitales *d* du métal avec les orbitales *p* des ligands. Lorsque que le complexe est dans une géométrie non-centrosymétrique (par exemple tétraédrique), cela résulte en un affaiblissement considérable de la règle de symétrie et  $\varepsilon$  peut valoir jusqu'à plusieurs centaines de L/mol/cm.
- Par couplage avec les niveaux vibrationnels (couplage vibronique), ce qui permet une levée plus partielle de l'interdiction y compris pour les complexes centrosymétriques (par exemple octaédriques). Dans ce cas,  $\varepsilon$  est de l'ordre de 1 à 10 L/mol/cm.

Lorsqu'une transition est permise à la fois par la symétrie et le spin,  $\varepsilon$  peut valoir plusieurs milliers de L/mol/cm. Dans le cas des complexes métalliques, il s'agit de transitions entre les niveaux *p* occupés des ligands et les niveaux *d* vides du métal (transfert de charge ligand-métal), plus rarement entre les niveaux *d* occupés du métal et les niveaux *p* vides des ligands (transfert de charge métal-ligand). Ces transitions impliquant les ligands, elles ont des énergies plus élevées que les transitions *d-d* et on les trouve généralement dans l'ultraviolet [19].

Le tableau 1.2 résume les différentes règles de sélection pour les transitions électroniques observées en spectroscopie optique. Dans l'exemple des complexes de cobalt (II) que nous avons introduit précédemment, le complexe  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est en géométrie octaédrique tandis que le complexe  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  est tétraédrique. Les transitions sont toutes permises de spin et interdites de symétrie, mais  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  étant tétraédrique, l'interdiction de symétrie est moins forte que pour le complexe aqueux, octaédrique.

Règles	Type de transition	Valeurs typiques de $\varepsilon$ (L/mol/cm)
Interdiction de spin et de symétrie	Transition $d-d$ (ion $d^5$ <i>haut-spin</i> )	$< 10^{-1}$
Permise par le spin, interdiction de symétrie	Transition $d-d$ site centrosymétrique	1-10
	Transition $d-d$ site non centrosymétrique	10-100
Permise par le spin, permise par la symétrie	Transfert de charge ligand-métal (et vice-versa)	$> 10^3$

TABLEAU 1.2 – Valeurs typiques du coefficient d’absorption molaire en fonction des règles de transition

## 1.5 Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, nous avons exposé les problématiques liées à la mesure des couleurs et comment les métaux de transition peuvent avoir une influence sur la couleur des matériaux et des solutions.

*Quantifier* la couleur nécessite l’emploi d’outils spécifiques et standardisés. La mise en place de ces outils permet une description objective des couleurs et donne une forme de langage commun à tous.

Les métaux de transition sont les principales espèces colorant les matériaux inorganiques et en particulier les verres, qui seront le sujet de notre étude. La position et l’intensité des transitions électroniques dépendent des ions métalliques utilisés, de la nature du verre et de la géométrie du site dans lequel se placent les ions. Ceci donne accès à une large variété de couleurs et nécessite d’adapter les recettes au pouvoir colorant de chaque ion susceptible d’être utilisé.

Au travers de l’étude par spectroscopie optique de la position et de l’intensité des transitions électroniques, nous avons donc la possibilité d’une part d’identifier les ions colorants présents dans un matériau, dans le cas où ils seraient inconnus, et des modèles comme la théorie du champ cristallin et la théorie du champ de ligands nous permettent de relier les caractéristiques spectroscopiques des ions à la structure locale de l’ion dans le matériau, jouant ainsi le rôle de sondes de la structure des verres.



# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

### 2.1 Spectroscopie optique

#### 2.1.1 Principe

La spectroscopie optique est la spectroscopie permettant de sonder les transitions électroniques entre les derniers niveaux occupés par les électrons et les premiers niveaux vacants. Le domaine énergétique correspondant est situé usuellement entre 0.5 et 6 eV, c'est-à-dire entre 200 et 2500 nm (ou 4000 et 50000  $\text{cm}^{-1}$ ). Ce domaine s'étend donc du proche infra-rouge à l'UV moyen, en recouvrant donc entièrement le domaine visible (380-780 nm). C'est ainsi la technique de choix lorsqu'il s'agit d'étudier la coloration d'un objet.

La lumière émise par des lampes est amenée à l'échantillon. On mesure ensuite pour chaque longueur d'onde incidente soit la quantité de lumière qui a traversé l'échantillon (mesures en transmission, pour des échantillons transparents), soit qui a été diffusée par l'échantillon (mesures en réflectance diffuse, pour des échantillons opaques). Ici, nous n'avons utilisé que des mesures en transmission et c'est donc sur ce mode de mesure que nous allons nous concentrer.

Chaque spectre est acquis en trois temps : tout d'abord, l'intensité  $I_0$  reçue par les détecteurs lorsque l'échantillon est absent, communément appelée *spectre blanc*. Ensuite, l'intensité  $I_n$  mesurée par les détecteurs lorsque les sources lumineuses n'envoient aucune lumière, communément appelée *spectre noir*. Enfin, l'intensité  $I$  mesurée par les détecteurs lorsque l'échantillon est présent et reçoit la lumière des sources.

Deux quantités sans dimension peuvent alors être calculées, la transmittance  $T$  et l'absorbance<sup>1</sup>  $A$ , calculées ainsi :

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

La transmittance est souvent exprimée sous forme de pourcentage. En représentant la transmittance en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  (ou de la longueur d'onde  $\lambda$ ) incident, on peut facilement identifier les *fenêtres de transmission*, les longueurs d'onde où la lumière est le plus facilement transmise, ce qui permet d'identifier qualitativement la couleur de l'échantillon. L'absorbance est intéressante car c'est la quantité qui intervient dans la loi de Beer-Lambert, donc c'est la quantité qui est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon et à la concentration des espèces absorbantes. De plus, les bandes d'absorption optiques sont supposées être des gaussiennes lorsque l'on représente l'absorbance en fonction du nombre d'onde. De ce fait, les spectres en absorbance sont utilisés aussi pour reconnaître les bandes caractéristiques des espèces absorbantes.

### 2.1.2 Mise en œuvre

Comme précédemment évoqué, les verres analysés étaient tous translucides, nous n'avons donc procédé qu'à des mesures en transmission. Nous détaillons ici le protocole des mesures effectuées en laboratoire sur des verres que nous avons synthétisés, l'appareillage employé pour les mesures sur verres historiques est détaillé dans la section suivante.

Notre laboratoire dispose d'un spectromètre Lambda 1050 produit par PerkinElmer. Ce spectromètre dispose de deux sources lumineuses :

- Une lampe à incandescence tungstène-halogène, utilisée sur la gamme 320-3300 nm
- Une lampe au deutérium, utilisée sur la gamme 200-320 nm. Il s'agit d'une lampe à décharge basse pression.

et de trois détecteurs :

- Un photomultiplicateur, utilisé de 200 à 860 nm

---

1. Parfois aussi nommée densité optique.

- Une photodiode InGaAs, utilisée de 860 à 2500 nm
- Un photoconducteur PbS, utilisé de 2500 à 3300 nm

Ceci permet d’avoir une émission et une détection optimale sur toute la gamme de mesure, de 200 à 3300 nm, avec un pas de 1 nm. La longueur d’onde de mesure est sélectionnée avec des réseaux avant de parvenir à l’échantillon. Les échantillons ont été préparés sous forme de lames à faces parallèles et polies, pour minimiser la diffusion par les imperfections de surface et la déviation du faisceau.

### 2.1.3 Calcul des coordonnées colorimétriques

Les coordonnées colorimétriques que nous avons présentées dans la section 1.3 sont calculées à partir des spectres optiques. De nombreux programmes existent déjà, mais pour des raisons pratiques, j’ai écrit mon propre programme, intégré au logiciel de traitement de données Igor, qui a été utilisé tout au long de cette thèse. Ce programme utilise les illuminants  $D_{65}$  et l’observateur standard CIE 1931, et donne les coordonnées colorimétriques  $Yxy$  des spectres. Or, les standards colorimétriques ne sont définis que sur un pas de 5 nm. Cela ne pose pas de problème pour les spectres mesurés avec le spectromètre de laboratoire, car il suffit de n’utiliser qu’un point sur 5 pour les calculs de couleur, mais les spectres mesurés avec le spectromètre portable possèdent un pas complexe et ne coïncidant jamais avec les longueurs d’ondes du standard. Plutôt que d’interpoler les spectres mesurés, souvent bruités, j’ai choisi d’interpoler plutôt les standards (figure 2.1), car ce sont des fonctions lisses, de sorte qu’ils aient suffisamment de points et correctement positionnés pour réaliser les calculs. Ainsi, ce programme est beaucoup plus robuste dans la mesure où il est totalement indépendant du pas choisi pour la mesure des spectres.

Le système  $Yxy$  a été préféré au  $L^*a^*b^*$  car la notion de chromaticité permet de représenter la variété des couleurs sur un graphique en deux dimensions, ce qui est impossible (ou non-représentatif) en  $L^*a^*b^*$ . Le système  $L^*u^*v^*$  aurait dû être choisi, mais il est rarement utilisé dans la littérature sur les vitraux, c’est pourquoi nous avons préféré travailler dans l’espace  $Yxy$ , tout en restant conscient de la non-uniformité de sa représentation des couleurs.

Outre la nature de l’ion colorant, l’épaisseur du matériau ainsi que la concentration en co-

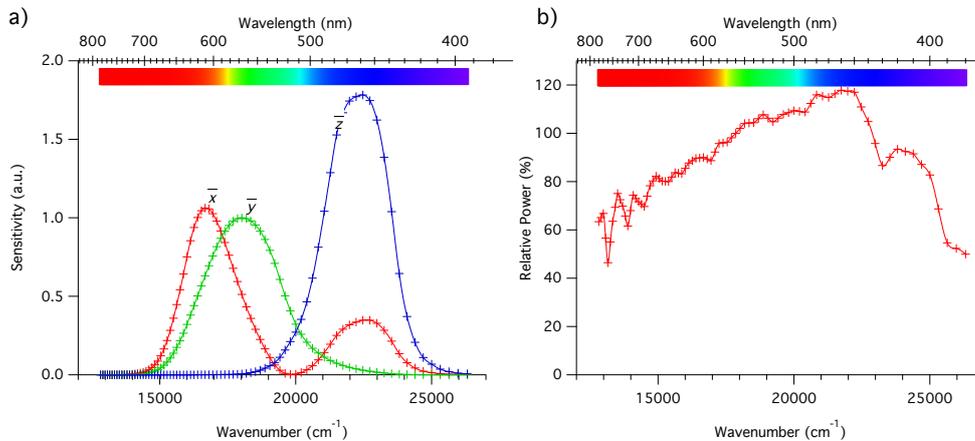


FIGURE 2.1 – Illuminants  $D_{65}$  et fonctions colorimétriques standards (marqueurs) et interpolés (courbes)

lorant joue un rôle important, à cause de la loi de Beer-Lambert que nous avons introduite précédemment. Ces deux paramètres sont interchangeable et ils modifient la chromaticité de l'objet. Afin d'identifier comment la chromaticité évolue lorsque l'épaisseur et la concentration en colorant évolue, nous avons créé un outil permettant de calculer, à partir d'un spectre optique, la trajectoire suivie par la chromaticité en changeant l'épaisseur ou la concentration. Dans la suite, nous appellerons les courbes ainsi obtenues *courbes de Beer-Lambert* ou bien *Beer-Lambert trend lines* en anglais. En pratique, nous les calculons en multipliant les spectres d'absorption par des facteurs allant de 0.001 à 1000, puis calculons pour chacun la couleur résultante. Cette manière de procéder est permise surtout grâce à l'indépendance de la chromaticité face à une ligne de base plate.

## 2.2 Spectroscopie optique portable

### 2.2.1 Présentation du dispositif

L'étude par spectroscopie optique en transmission de verre employé dans un vitrail pose plusieurs difficultés. Les spectromètres employés en laboratoire ne sont pas des dispositifs aisément transportables, la pièce à analyser doit donc être emmenée au laboratoire pour l'étude. On pourrait transporter un panneau entier puis modifier les spectromètres de sorte qu'ils puissent

accueillir un objet de grande taille comme un panneau, ou bien *dépiquer*<sup>2</sup> les pièces que l'on souhaite étudier et que l'on peut ainsi plus aisément transporter et placer dans un spectromètre de paillasse. Cependant les vitraux sont des œuvres d'art, témoignages d'un savoir-faire du passé. Les édifices où ils se trouvent sont le plus souvent classés à l'Inventaire des Monuments Historiques, leurs vitraux le sont donc également. Tout transport est donc soumis à des autorisations préalables. De plus, dépiquer une pièce n'est pas une opération simple car il faut par exemple rétablir l'étanchéité du panneau lorsque la pièce est replacée. Dans le contexte actuel où l'éthique de la restauration demande que les interventions soient aussi limitées que possible, nous devons nous conformer à ces exigences et adapter nos protocoles et appareils pour limiter le transport et l'invasivité de la technique.

C'est dans cette optique que Myrtille Hunault, au cours de sa thèse à l'IMPMC soutenue en 2014, avec l'aide de la Cellule Projet de l'IMPMC, a mis au point un dispositif satisfaisant ces attentes [20, 21]. L'idée forte de ce dispositif est qu'au lieu d'amener l'échantillon à la lumière, il faut amener la lumière à l'échantillon. Ainsi, la lumière émise par les sources est guidée par une fibre optique vers une lentille la focalisant sur l'échantillon, et la lumière ayant traversé l'échantillon est collectée puis guidée par une autre fibre optique vers les spectromètres (figure 2.3). Le dispositif est complété par deux portiques-supports, l'un portant un panneau et le maintenant en position verticale, l'autre supportant les fibres optiques. Les deux portiques se déplacent indépendamment, ce qui permet d'aller aligner les lentilles et *faire le blanc* en dehors du panneau, puis de venir placer les lentilles de part et d'autre du panneau (figure 2.2).

Le dispositif d'origine n'employait qu'une seule source lumineuse : une lampe à filament de tungstène. Cette source présente l'avantage d'émettre dans une large gamme allant du proche infrarouge au visible, mais sa luminance devient faible à l'approche des hautes énergies du visible, ce qui posait des difficultés pour les pièces fortement absorbantes dans cette gamme d'énergie. C'est pourquoi nous avons ajouté au dispositif une deuxième source lumineuse : une lampe au deutérium, afin de mieux mesurer les hautes énergies du rayonnement visible et le proche-ultraviolet. En effet, ces lampes disposent d'une luminance continue entre 25000 et 50000  $\text{cm}^{-1}$ . Nous discutons dans la sous-partie suivante de l'apport de cette deuxième source lumineuse.

---

2. C'est à dire extraire une pièce de verre du réseau de plombs.

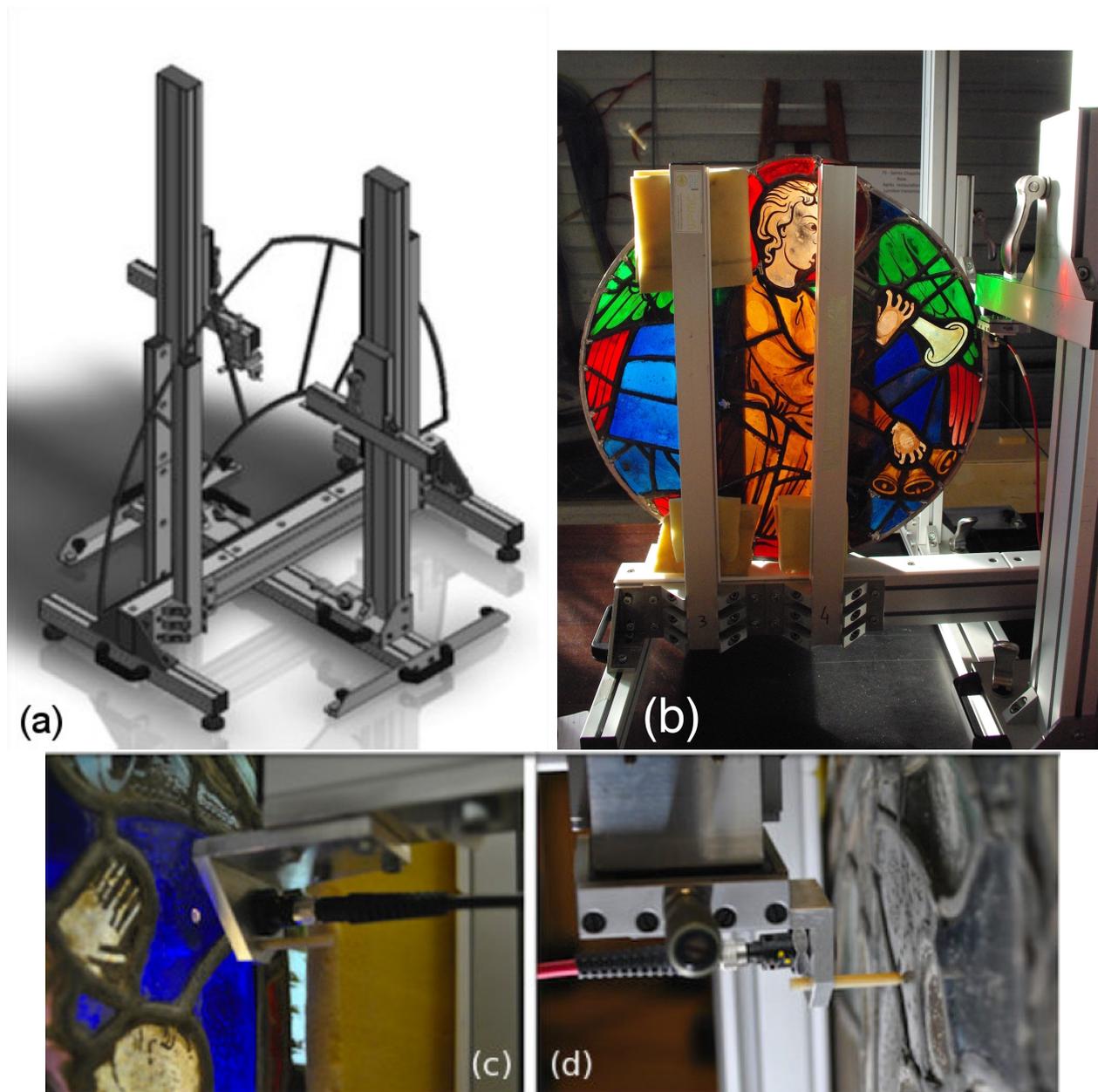


FIGURE 2.2 – (a) Dessin modèle des portiques-soutiens (b) Panneau de la Rose de Reims en place (c) Fibre et lentille incidente (d) Fibre et lentille collectrice. (a), (c) et (d) sont extraits de la thèse de Myrtille Hunault [20].

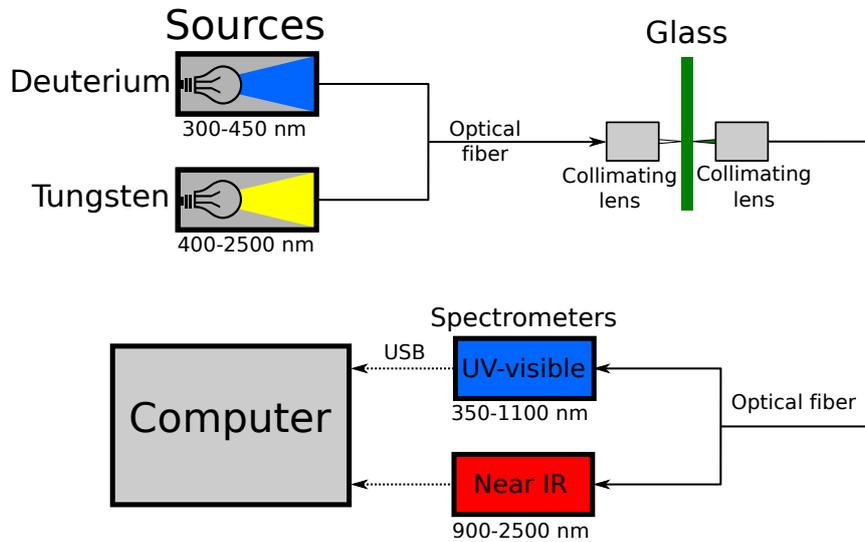


FIGURE 2.3 – Schéma des dispositifs optiques du montage

Les fibres optiques utilisées sont des fibres en Y : à une extrémité, les deux fibres sont assemblées dans la même gaine, mais les gaines sont séparées à l'autre extrémité. Ceci permet d'acheminer la lumière des deux sources en un unique point et de collecter la lumière transmise en un unique point et de l'acheminer vers les deux spectromètres. Deux fibres optiques en Y sont donc utilisées dans ce montage. Toutes les fibres sont multimodes et ont des cœurs de  $200\ \mu\text{m}$ . Pour chaque fibre en Y, l'un des deux bras est en silice à bas-OH, l'autre est en silice à haut-OH, avec une protection contre la solarisation due aux UV (ce bras est utilisé pour collecter la lumière provenant de la lampe au deutérium ou pour conduire la lumière au spectromètre UV-visible).

L'ensemble du dispositif est transportable en voiture et peut ainsi être apporté auprès des panneaux ayant été déposés, par exemple dans le cadre de restaurations. Lorsque les portiques ne sont pas emmenées, le spectromètre peut même être transporté dans une valise. Le montage peut également être adapté en conformation de type *banc d'optique*, plus léger et transportable avec les spectromètres pour les petites pièces de verre.

### 2.2.2 Validation

Pour vérifier la validité des spectres mesurés par notre dispositif et le gain apporté par l'ajout de la lampe au deutérium, nous avons mesuré les spectres optiques de verres gris ayant une densité optique constante de 0.2 et 1.4. Les spectres sont mesurés avec un spectromètre de laboratoire (présenté en section 2.1.2), avec le spectromètre portable sans lampe au deutérium et avec le spectromètre portable avec lampe au deutérium. Les spectres sont présentés figure 2.4.

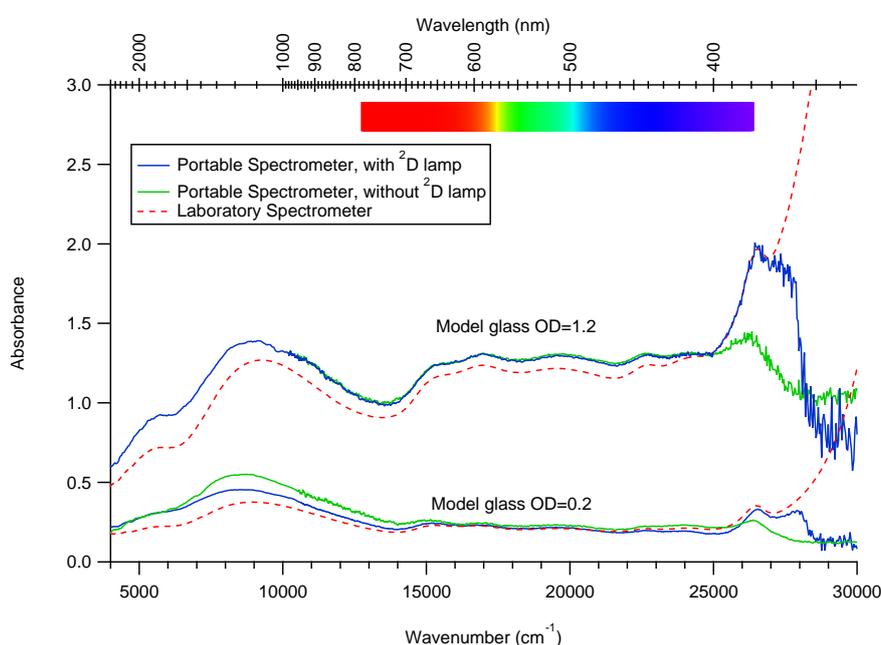


FIGURE 2.4 – Comparaison des spectres de verres gris de densité optique 0.2 et 1.4 acquis avec un spectromètre de laboratoire et le spectromètre portable, avec ou sans lampe au deutérium

Nous remarquons que les spectres obtenus avec le spectromètre portable dans ses deux configurations sont identiques des basses énergies jusqu'à  $25000\text{ cm}^{-1}$ . Sur la gamme  $25000\text{--}26000\text{ cm}^{-1}$ , la version sans lampe au deutérium du spectromètre portable reproduit l'allure du spectre, mais ne reproduit pas correctement l'amplitude des variations d'absorbance. Au-delà de  $26000\text{ cm}^{-1}$ , cette configuration ne donne plus de signal correct. En revanche la version avec lampe au deutérium donne un signal satisfaisant jusqu'à  $27000\text{ cm}^{-1}$  ( $28000\text{ cm}^{-1}$  pour les échantillons moins absorbants), et dérive au-delà. Les limites dépendent de l'absorbance de l'échantillon, les spectres tendant à dériver plus tôt lorsque l'absorbance augmente.

Nous remarquons qu'il y a une différence à peu près constante entre les signaux du spec-

tromètre portable et du spectromètre fixe. Nous supposons que cette différence vient d'un positionnement imparfait des faces du verre par rapport à l'axe optique : il est difficile avec le dispositif portable d'assurer que les faces du verre soient parfaitement orthogonales à l'axe optique, ce qui conduit à ce type de décalage. En revanche, comme expliqué dans l'introduction, un décalage constant ne modifie pas le résultat des analyses colorimétriques.

La coupure à  $28000 \text{ cm}^{-1}$  est probablement due aux lentilles utilisées pour la focalisation et la collection, dans la mesure où les spectromètres et les fibres optiques ont été conçus avec une bande passante allant au moins jusqu'à  $40000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.3 Résonance paramagnétique électronique

### 2.3.1 Principe

#### Effet Zeeman

L'électron possède une propriété intrinsèque, nommée *spin*, qui se manifeste sous la forme d'un moment cinétique  $\boldsymbol{\sigma}_s$  qui, comme le moment cinétique orbital, obéit aux relations  $\boldsymbol{\sigma}_s^2 = s(s+1)\hbar^2$  et  $\sigma_{sz} = m_s\hbar$ . Étant intrinsèques à l'électron,  $s = 1/2$  et  $m_s = \pm 1/2$ , et ne peuvent pas prendre d'autres valeurs. En particulier, un état où  $m_s = +1/2$  (respectivement  $-1/2$ ) est appelé *up* (respectivement *down*).

Comme l'électron est une particule chargée, à ce moment cinétique de spin correspond un moment magnétique de spin  $\boldsymbol{\mu}_s$ , tel que  $\boldsymbol{\mu}_s = -g_e \frac{e}{2m_e} \boldsymbol{\sigma}_s$ , avec  $g_e = 2.0023$ . On le réécrit souvent  $\boldsymbol{\mu}_s = -g_e \mu_B \mathbf{s}$ , où  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.2740 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$  est le magnéton de Bohr et  $\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma}_s}{\hbar}$ .

Dans les situations usuelles, les deux états de spin sont dégénérés et ont la même énergie, il n'est donc pas possible de les distinguer. En revanche, en présence d'un champ magnétique extérieur, une levée de dégénérescence s'opère. D'un point de vue quantique, l'interaction entre un champ magnétique  $B$  et un moment magnétique est représentée par une énergie  $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$ . Si l'on choisit le champ magnétique  $B$  selon l'axe  $z$  et avec une intensité  $B_0$ , l'équation devient  $E = -\mu_z B_0$  soit  $E(m_s) = g_e \mu_B m_s B_0$ .

Comme  $m_s$  peut prendre deux valeurs selon que le spin soit *up* ou *down*, les deux états de spin prennent deux énergies différentes et l'écart entre les deux niveaux d'énergie ainsi séparés

vaut  $\Delta E = g_e \mu_B B_0$ . Ce phénomène est appelé effet Zeeman.

Au sein d'un atome, d'un ion ou d'une molécule, les électrons appariés ne réagissent pas, en moyenne, au champ magnétique. Formellement, la réaction au champ magnétique est gouvernée par la somme des projections sur l'axe  $z$  des moments magnétiques de tous les électrons de l'espèce. De ce fait, seules les espèces possédant un ou plusieurs électrons non appariés sont sensibles à l'effet Zeeman. De telles espèces sont dites *paramagnétiques*.

Pour une espèce paramagnétique quelconque, plusieurs électrons peuvent être non-appariés : c'est le cas de nombreux ions de métaux de transition. Par exemple, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , de configuration électronique  $[\text{Ar}]4s^03d^5$ , en configuration *haut-spin*, possèdent 5 électrons non-appariés. Dans ce cas, on note  $S$  le spin total de l'espèce et  $M_S$  la somme de tous les  $m_s$  des électrons non-appariés. Ainsi, pour une espèce à  $N$  électrons non-appariés,  $S = \frac{N}{2}$  et  $M_S = -\frac{N}{2}, -\frac{N-2}{2} \dots + \frac{N}{2}$ . De plus, le nombre  $g$  d'un électron non-apparié dans une espèce paramagnétique n'est en général pas égal à  $g_e$ , celui de l'électron isolé. Pour des ions de transition en configuration *haut-spin*, la différence entre  $g$  et  $g_e$  augmente lorsque la constante de couplage spin-orbite augmente et lorsque les niveaux excités sont proches du niveau fondamental.

Alors dans le cas général,  $E(M_S) = g\mu_B B_0 M_S$  et  $\Delta E = g\mu_B B_0$  (figure 2.5).

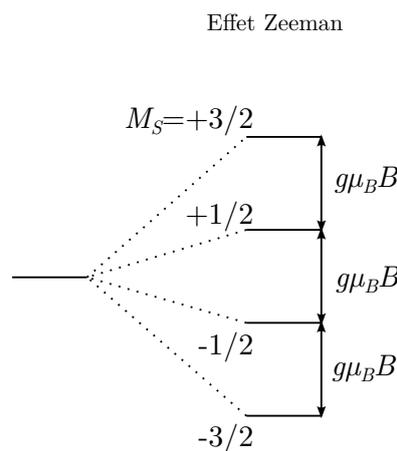


FIGURE 2.5 – Éclatement des niveaux de spin sous l'influence d'un champ magnétique, pour une espèce ayant  $S = 3/2$ .

### Transition RPE

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique repose sur la détection de transitions entre les niveaux de spin des espèces paramagnétiques (principalement des radicaux moléculaires, certains atomes et ions). L'écart entre niveaux d'énergie dépend des valeurs de  $g$  et d'autres paramètres liés à l'échantillon, que nous détaillerons dans la suite. L'objectif final de la détection des transitions est la détermination des valeurs de  $g$  et des autres paramètres. Pour qu'une transition puisse avoir lieu, trois conditions doivent être réunies :

- Les niveaux de spin ne doivent pas être dégénérés. Ceci impose d'appliquer à l'échantillon un champ magnétique susceptible de créer un effet Zeeman. Ce champ est le champ  $\mathbf{B}$ , de direction  $z$  et d'intensité  $B$ . Il est produit par un électroaimant entourant la cavité dans laquelle est placée l'échantillon.
- La transition doit avoir lieu uniquement entre états de spin consécutifs, c'est-à-dire entre deux niveaux pour lesquels  $\Delta M_S = \pm 1$ . Cela revient à n'agir sur le spin que d'un seul électron à la fois.
- Une onde électromagnétique doit parvenir à l'échantillon avec une énergie de photon égale à l'écart énergétique entre les niveaux de spin, c'est-à-dire  $h\nu = g\mu_B B$ . Cette équation est appelée *condition de résonance*. De plus, le champ magnétique  $\mathbf{b}_1$  associé à cette onde doit être orthogonal à  $\mathbf{B}$ .

Dans les espèces paramagnétiques usuellement rencontrées,  $g$  est de l'ordre de 2, donc  $\frac{g\mu_B}{h}$  est de l'ordre de  $28 \text{ GHz}\cdot\text{T}^{-1}$ . Ainsi, pour un champ magnétique  $B$  de l'ordre de 0.5 T, la fréquence de l'onde électromagnétique doit être de 14 GHz, elle est donc dans le domaine des micro-ondes. En pratique, dans cette gamme de fréquences, il est plus facile de changer l'intensité du champ magnétique que la fréquence des ondes. De ce fait, la fréquence de la transition  $\nu$  est fixée et on balaye l'énergie du champ  $B$  jusqu'à satisfaire la condition de résonance<sup>3</sup>.

Ainsi, pour un spectromètre standard travaillant en bande X ( $\nu \approx 9 \text{ GHz}$ ), un balayage du champ magnétique  $B$  de 0 à 0.5 T permet de détecter des transition pour des  $g$  allant de 1.3 à l'infini.

---

3. On procède donc exactement à l'inverse de ce qui est pratiqué en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

En l'absence d'autres interactions, une seule énergie de transition est observée sur le spectre RPE d'une espèce paramagnétique, car l'écart entre deux niveaux consécutifs séparés par un effet Zeeman ne dépend pas de  $M_S$ . D'autres interactions peuvent conduire à l'apparition d'autres transitions sur les spectres : le couplage hyperfin, l'anisotropie de l'environnement et l'éclatement à champ nul. Nous allons détailler les deux premiers plus loin. L'éclatement à champ nul (souvent noté  $D$ ) se produit pour les espèces possédant plus d'un électron non-apparié, car tous les états de spins ne sont alors pas équivalents en énergie (l'appariement est coûteux en énergie, donc par exemple pour une espèce où  $S = 1$ , l'état  $M_S = 0$  est plus haut en énergie que les états  $M_S = \pm 1$ ). Cependant, nous allons n'étudier par spectroscopie RPE que les espèces  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  dans les verres. La première est de spin  $S = 1/2$ , elle ne subit donc pas d'éclatement en champ nul, tandis que pour la seconde, bien que les valeurs de  $D$  soient élevées, nous nous contenterons de comparer l'intensité totale de spectres identiques. Ainsi, nous ne développerons pas plus les effets de l'éclatement à champ nul.

### Couplage hyperfin

Les noyaux atomiques possédant un nombre impair de nucléons ou un nombre impair de protons possèdent un spin nucléaire non-nul<sup>4</sup>. Comme pour les électrons, le spin nucléaire se manifeste sous la forme d'un moment cinétique  $\sigma_I$ , pour lequel  $\sigma_I^2 = \hbar I(I + 1)$  où  $I$  est un entier ou un demi-entier intrinsèque au noyau, et  $\sigma_{Iz} = \hbar M_I$  où  $M_I = -I, -I + 1 \dots + I$ . Le moment magnétique correspondant est  $\mu_I = -g_N \frac{e}{2m_p} \sigma_I$ , où  $m_p$  est la masse du proton et  $g_N$  une constante caractéristique d'un noyau. Comme pour l'électron, on réécrit souvent cette équation  $\mu_I = -g_N \beta_N \mathbf{I}$ , où  $\beta_N$  est le magnéto de Bohr nucléaire ( $\beta_N = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5.0508 \times 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$ ) et  $\mathbf{I} = \frac{\sigma_I}{\hbar}$ . On donne dans le tableau 2.1 quelques valeurs de spin nucléaire et de  $g_N$  pour des noyaux couramment rencontrés.

L'interaction entre les moments magnétiques de spin électronique et nucléaire est appelée le couplage hyperfin et correspond à une énergie  $E_{\text{hyperfin}} = A \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$ , où  $A$  est la constante de couplage hyperfin. La constante de couplage hyperfin contient deux contributions, l'une liée à la densité de spin électronique située au niveau du noyau (qui ne peut être due qu'aux orbi-

---

4. La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire exploite cette propriété pour les noyaux atomiques de manière analogue à la spectroscopie RPE pour les électrons.

Noyau	Spin	$g_N$
$^1\text{H}$	$1/2$	5.5857
$^{13}\text{C}$	$1/2$	1.4048
$^{14}\text{N}$	1	0.4038
$^{31}\text{P}$	$1/2$	2.2632
$^{55}\text{Mn}$	$5/2$	1.3875
$^{57}\text{Fe}$	$1/2$	1.3228
$^{63}\text{Cu}$	$3/2$	1.4849
$^{65}\text{Cu}$	$3/2$	1.5878

TABLEAU 2.1 – Valeurs du spin nucléaire total et de  $g_N$  pour quelques noyaux

tales  $s$ ) et l'autre liée aux interactions dipolaires entre les moments magnétiques électroniques et nucléaires.

Du fait du couplage hyperfin, chaque niveau de spin électronique est éclaté en  $2I+1$  niveaux. On a donc un total de  $(2S+1)(2I+1)$  niveaux de spin après action de l'effet Zeeman et du couplage hyperfin. L'énergie des niveaux de spin s'écrit :

$$E(M_S, M_I) = g\mu_B B M_S + A M_S M_I$$

Les règles de sélection précédemment énoncées restent valides et une règle supplémentaire est ajoutée : les transitions effectuent à  $M_I$  constant. Il existe donc  $(2I+1) * 2S$  transitions possibles, mais avec seulement  $2I+1$  énergies différentes, car  $\Delta E = g\mu_B B + A M_I$  (figure 2.6).

### Conséquences de l'anisotropie

Dans le cas général, l'environnement des électrons non appariés n'est pas isotrope. C'est notamment le cas pour les ions métalliques sensibles à l'effet Jahn-Teller, comme l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans ce cas,  $g$  et  $A$  ne sont plus des nombres mais des matrices diagonales, donc les valeurs propres sont associées aux trois axes principaux :

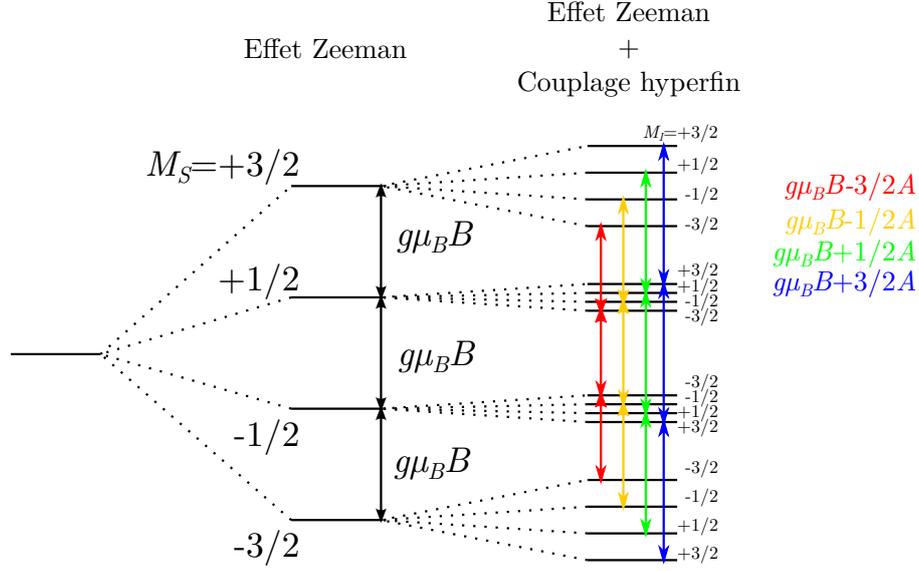
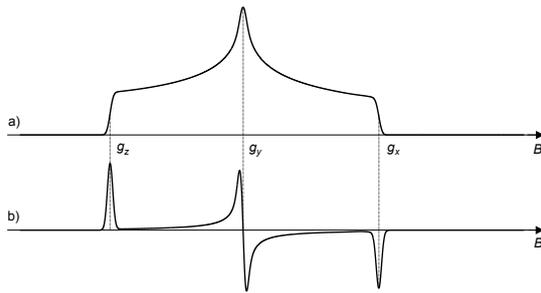


FIGURE 2.6 – Éclatement des niveaux de spin sous l'influence d'un champ magnétique et du couplage hyperfin, pour une espèce ayant  $S = 3/2$  interagissant avec un noyau ayant  $I = 3/2$ .

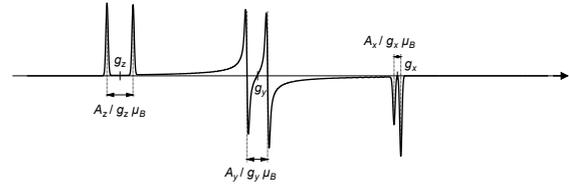
$$\tilde{g} = \begin{bmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{bmatrix} \text{ et } \tilde{A} = \begin{bmatrix} A_x & 0 & 0 \\ 0 & A_y & 0 \\ 0 & 0 & A_z \end{bmatrix}$$

Dans le cas d'une symétrie axiale d'axe  $z$ , les axes  $x$  et  $y$  sont équivalents, on écrit alors  $g_x = g_y = g_{\perp}$ ,  $g_z = g_{//}$ ,  $A_x = A_y = A_{\perp}$  et  $A_z = A_{//}$ . En symétrie cubique, les trois axes sont équivalents, alors  $\tilde{g} = g\tilde{1}$  et  $\tilde{A} = A\tilde{1}$  où  $\tilde{1}$  est la matrice identité.

Dans un échantillon vitreux, une poudre ou une solution gelée, toutes les orientations sont présentes. Chaque centre paramagnétique réagit au champ magnétique comme s'il possédait un  $g'$  équivalent  $g' = \sqrt{g_x^2 u_x^2 + g_y^2 u_y^2 + g_z^2 u_z^2}$  où  $u_x$ ,  $u_y$ ,  $u_z$  sont les composantes de la direction du champ magnétique  $\mathbf{B}$  dans le repère des axes principaux du centre paramagnétique. En supposant les orientations aléatoires, on peut alors prédire la forme des spectres, comme montré dans la figure 2.7a. Les structures apparaissant sont caractéristiques des axes propres de l'espèce paramagnétique. Les couplages hyperfins agissent ensuite chacun sur la structure de l'axe lui correspondant (figure 2.7b).



(a) Allure d'un spectre RPE (spectre d'absorption en haut et courbe dérivée en bas) pour un centre paramagnétique en environnement anisotrope.



(b) Allure d'un spectre RPE d'un centre paramagnétique en environnement anisotrope, avec intervention du couplage hyperfin (simulé avec le programme Easyspin, pour  $\nu = 9.5$  GHz, pour un centre paramagnétique avec  $S = 1/2$  et  $I = 3/2$ , avec des valeurs de  $A$  respectivement de 700, 400 et 100 MHz pour les directions  $z$ ,  $y$  et  $x$ .)

### 2.3.2 Mise en œuvre

Les spectres RPE ont été mesurés avec un spectromètre Bruker ESP300 en bande X (9.5 GHz), avec une modulation de champ de 100 kHz et une amplitude de modulation de 0.4 mT.

Les échantillons mesurés étant vitreux, il n'était pas nécessaire de les réduire en poudre. Certains étant sensibles à l'humidité de l'air, les échantillons ont été polis sous forme de cylindres d'environ 1 cm de hauteur et 2 mm de diamètre. Les tubes utilisés pour les mesures sont en silice pure.

Les mesures ont été effectuées avec différentes puissances de micro-ondes. Les spectres ainsi obtenus sont comparés de sorte à conserver le spectre acquis avec la plus forte puissance de micro-ondes sans présenter de déformation due à la saturation. Le spectre RPE mesuré est celui de la dérivée de l'intensité absorbée en fonction de l'intensité du champ magnétique.

Les paramètres typiques des mesures sont :

- Fréquence : 9.5 à 9.6 GHz
- Puissance des micro-ondes : 0.2 à 200 mW (atténuation : 30 à 0 dB)
- Modulation d'amplitude : 0.4 mT
- Constante de temps : 5.12 ms
- Temps de conversion : 40 ms
- Température ambiante.

Sur le même spectromètre, des mesures ont été faites sur des poudres en bande Q ( $\nu \approx$

34 GHz) mais n'ont pas été concluantes. Des mesures à basse température (5 K et 77 K) ont également été réalisées sur un spectromètre similaire, mais le signal obtenu était saturé sauf pour de faibles atténuations, conduisant à un spectre identique à celui obtenu en température ambiante, mais avec un rapport signal/bruit moins bon.

### 2.3.3 Traitement

#### Intensité des spectres

La spectroscopie RPE est une technique sensible au nombre de centres paramagnétiques présents dans un échantillon. On peut montrer que, pour un échantillon à l'équilibre thermique (c'est-à-dire où il ne se manifeste pas de saturation) et dans lequel toutes les orientations des centres paramagnétiques sont équiprobables (comme dans un verre), l'intensité totale<sup>5</sup> du spectre  $I_{tot}$  vaut :

$$I_{tot} = \frac{\pi\mu_B}{2\hbar} (g_P)_{moy} b_1 N \tanh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right)$$

Ici,  $N$  représente le nombre de centres paramagnétiques présents dans l'échantillon.  $\nu$  est la fréquence de la micro-onde excitatrice,  $b_1$  est l'intensité de son champ magnétique associé.  $b_1$  est proportionnel à  $\sqrt{P}$ , avec  $P$  la puissance des micro-ondes. Le facteur de proportionnalité est un paramètre instrumental, qui dépend de la géométrie de la cavité résonante.  $(g_P)_{moy}$  résulte de l'intégration de la réponse des échantillons sur toutes leurs orientations possibles, il a été montré [22] qu'on pouvait l'approcher par :

$$(g_P)_{moy} = \frac{2\sqrt{3}\sqrt{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2 + g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}}{36}$$

De plus, comme on travaille à température ambiante,  $\frac{2k_B T}{h\nu} \approx 1500$  et on peut donc considérer  $\tanh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) = \frac{h\nu}{2k_B T}$  avec une erreur inférieure à  $10^{-9}$  %. On obtient donc :

$$I_{tot} \propto \frac{\nu (g_P)_{moy} \sqrt{P} N}{T}$$

---

5. C'est-à-dire l'intégrale double du spectre RPE classique, qui est la dérivée du signal.

Enfin, si des spectres acquis dans les mêmes conditions (fréquence, puissance et température) sont identiques, les valeurs de  $(g_P)_{moy}$  sont les mêmes et l'intensité totale d'un spectre, comme l'intensité en un point donné, est proportionnelle au nombre de centres paramagnétiques de l'échantillon.

### Paramétrisation du champ de ligands

Les valeurs des paramètres  $g_i$  et  $A_i$  ( $i$  représente ici les axes principaux des centres paramagnétiques) peuvent être reliés aux orbitales moléculaires occupées par les électrons non-appariés via des perturbations appliquées à l'hamiltonien représentant le système. Le formalisme a été mis au point par Abragam & Pryce [23, 24]. Ce formalisme a ensuite été appliqué au cas des complexes du  $\text{Cu}^{2+}$  par Maki & McGarvey [25], dans le cadre de la théorie du champ de ligand. L'approche a ensuite été perfectionnée et simplifiée par Kivelson & Neyman [26], Gersmann & Swalen [27] puis Kuska *et al.* [28]. D'autre part Imagawa l'appliqua aux verres, en l'occurrence des borates alcalins [29]. Notons que cette approche a été conçue pour des complexes en géométrie *plan-carré*.

On se place donc dans une situation où le  $\text{Cu}^{2+}$  est entouré par 4 atomes d'oxygène situés dans un plan. Chaque oxygène interagit avec ses orbitales  $2s$  et  $2p$ . Les oxygènes sont numérotés de (1) à (4) dans le sens des aiguilles d'une montre, en partant de l'oxygène situé en  $+x$ . On peut ainsi construire par symétrie les 5 orbitales à caractère métallique du complexe, dont l'allure est donnée en figure 2.8 :

$$B_{1g} = \alpha d_{x^2-y^2} - \frac{\alpha'}{2}(-\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)})$$

$$B_{2g} = \beta_1 d_{xy} - \frac{\beta'_1}{2}(p_y^{(1)} + p_x^{(2)} - p_y^{(3)} - p_x^{(4)})$$

$$A_{1g} = \alpha_1 d_{z^2} - \frac{\alpha'_1}{2}(\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} - \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)})$$

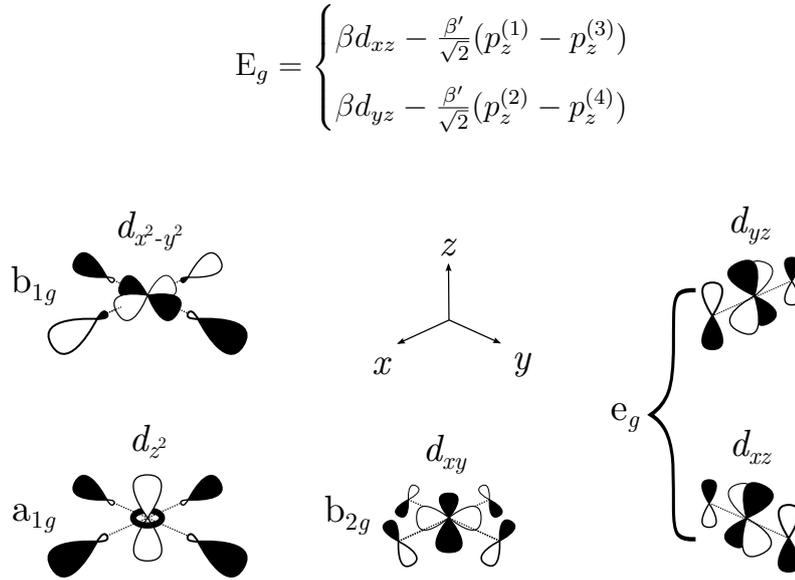


FIGURE 2.8 – Allure des orbitales moléculaires utilisées dans la paramétrisation de Maki & McGarvey [25].

Les orbitales  $\sigma$  correspondent à une combinaison linéaire liante des orbitales  $2s$  et  $2p$  de l'oxygène pointant vers le cuivre. Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  etc. représentent la part des orbitales métalliques dans l'orbitale moléculaire ainsi construite, et permet donc de quantifier l'hybridation des orbitales et donc la covalence du lien. Les paramètres  $\alpha$  (respectivement  $\beta$  etc.) sont reliés à  $\alpha'$  (respectivement  $\beta'$  etc.) par normalisation. En particulier : en considérant le recouvrement  $\pi$  nul (pour les orbitales  $B_{2g}$  et  $E_g$ ),  $\beta^2 + \beta'^2 = 1$  et  $\beta_1^2 + \beta_1'^2 = 1$  et d'autre part  $\alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha'S = 1$ , où  $S$  représente le recouvrement  $d_{x^2-y^2}-\sigma$ . Le terme  $\alpha_1$  est systématiquement ignoré par la littérature car il n'interviendrait pas dans les propriétés magnétiques.

La manière dont les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta_1$  peuvent ensuite être déduits des valeurs de  $g_i$  et  $A_i$  varie suivant les auteurs. Les auteurs que nous avons cités précédemment reprennent chacun les travaux des précédents (sauf Imagawa qui repart directement de Kivelson & Neyman), en ajoutant des hypothèses et en précisant des approximations pour simplifier les calculs. Deux versions définitives semblent donc exister, l'une par Kuska, l'autre par Imagawa.

Kuska rend accessible la valeur de  $\alpha$  :

$$\alpha^2 = \frac{7}{4} \left[ \frac{|A_{//}|}{P} - \frac{|A_{//} + 2A_{\perp}|}{3P} + \frac{2}{3}g_{//} - \frac{5}{21}g_{\perp} - \frac{6}{7} \right]$$

où  $P$  est un terme d'interaction dipolaire pour l'ion libre, expérimentalement mesuré à  $0.036 \text{ cm}^{-1}$ . Cette équation est valide si l'on considère que les orbitales  $4s$  du cuivre n'interviennent pas dans l'état fondamental.

Dans l'approche d'Imagawa, la détermination des paramètres nécessite la résolution d'un système d'équation complexe et non-linéaire, faisant notamment l'approximation que  $\beta = 1$ . Une approximation grossière conduit à :

$$g_{//} = g_e \left[ 1 - \frac{4\lambda\alpha^2\beta_1^2}{E_{B_{1g} \rightarrow B_{2g}}} \right] \quad \text{et} \quad g_{\perp} = g_e \left[ 1 - \frac{\lambda\alpha^2\beta^2}{E_{B_{1g} \rightarrow E_g}} \right]$$

Où  $\lambda$  est la constante de couplage spin-orbite de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , mesurée à  $-828 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.4 Spectroscopie d'absorption X

### 2.4.1 Principe

La spectroscopie d'absorption X (XAS) consiste à réaliser des transitions électroniques depuis les niveaux de cœur d'un atome, vers les premiers niveaux vacants, l'ionisation de l'atome et au-delà. Nous avons employé cette technique aux seuils  $K$  du fer et du manganèse, c'est-à-dire pour des transitions partant des niveaux  $1s$ . C'est une technique chimiosélective qui peut donner des informations sur l'environnement local de l'atome sondé (nombre et nature, distance des voisins symétrie du site,...) et sa structure électronique (degré d'oxydation, hybridations,...).

Les énergies nécessaires pour réaliser ces transitions sont de plusieurs keV (pour les seuils  $K$  des métaux de transition), c'est-à-dire du domaine des rayons X durs. Pour avoir une puissance en rayons X suffisante pour réaliser des mesures rapides, il est nécessaire de recourir à des rayons X provenant de rayonnement synchrotron, émis par des électrons se déplaçant à des vitesses proches de la vitesse de la lumière et déviés par un champ magnétique. Les rayons X sont ensuite filtrés par des monochromateurs et focalisés avant d'atteindre l'échantillon. La détection peut se faire deux manières : en mesurant le signal ayant traversé l'échantillon, ou en mesurant la fluorescence X de l'échantillon (dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de rayons X absorbés par l'échantillon). Les acquisitions s'opèrent en modifiant l'énergie des rayons X incidents (grâce aux monochromateurs).

Les spectres XAS peuvent être divisés en trois zones, en fonction de l'énergie incidente, possédant chacune une structure propre et donnant des informations spécifiques sur l'espèce sondée (figure 2.9).

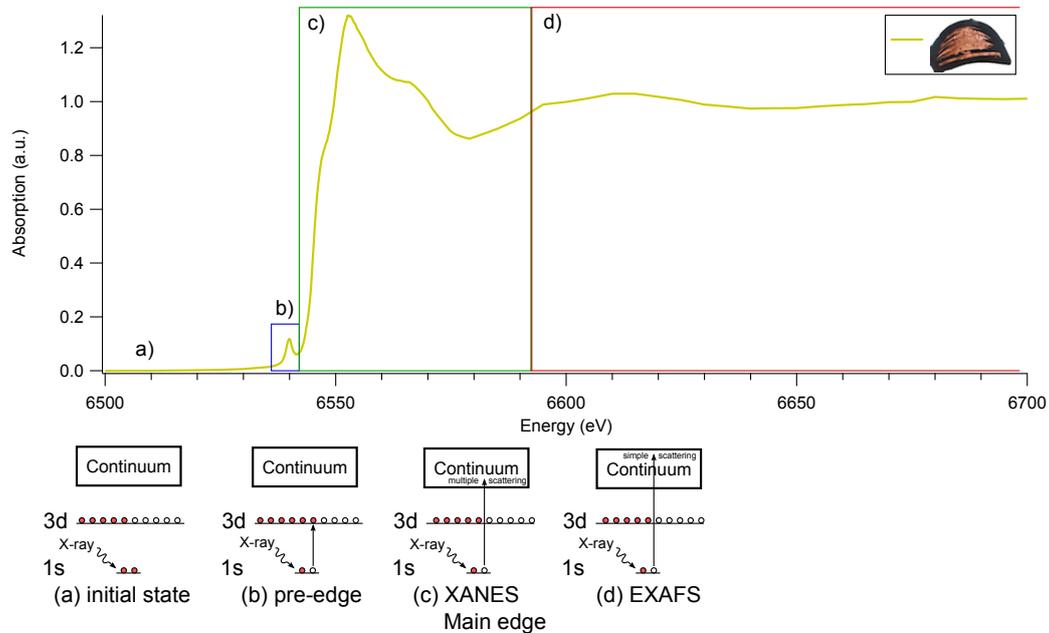


FIGURE 2.9 – Différentes régions d'un spectre d'absorption des rayons X et transitions électroniques mises en jeu.

### Pré-seuil K

Dans cette région, l'énergie des photons incidents est inférieure à l'énergie du seuil principal (qui représente l'énergie d'ionisation). Néanmoins, deux types de transitions peuvent s'y rencontrer :

- Des transitions quadrupolaires électriques  $1s \rightarrow 3d$ , lorsqu'il existe des niveaux  $3d$  vides
- Des transitions dipolaires électriques  $1s \rightarrow p$  lorsque les niveaux vides  $p$  de l'atome absorbeur sont hybridés avec les niveaux  $3d$  vides du même atome. Ces dernières transitions ne sont possibles que lorsque le site de l'atome absorbeur est non-centrosymétrique ou que le centre de symétrie est brisé par les vibrations atomiques.

Ces transitions sont sensibles à la valence et la coordinence de l'atome, à la symétrie de son site et à l'hybridation de ses orbitales [30].

## XANES

La région XANES (*X-ray Absorption Near-Edge fine Structure*) correspond aux énergies allant de l'ionisation de l'atome à environ 50 eV au-delà. Dans cette région, l'électron libéré est éjecté dans le continuum avec une énergie cinétique faible, mais un libre parcours moyen grand, ce qui lui permet d'être impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes voisins. La position du seuil dépend essentiellement de la valence de l'atome, mais la forme du spectre est plus complexe à rationaliser, bien qu'elle soit riche en informations. On a en général recours pour l'interprétation à la comparaison avec des spectres de références dont la structure est connue, bien que des calculs théoriques soient nécessaires pour tirer le maximum d'informations. De tels calculs sont encore difficiles à mettre en œuvre dans le cas des verres.

## EXAFS

La région EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) correspond aux énergies au-delà de 50 eV au-dessus du seuil d'ionisation. Les électrons sont éjectés dans le continuum avec une énergie cinétique importante et un libre parcours moyen faible. Il est impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes voisins. L'onde électronique rétro-diffusée par les voisins interfère avec l'onde absorbée par l'atome central, ce qui se traduit par une oscillation du spectre. L'étude de ces oscillations, principalement par transformée de Fourier, peut donner des informations sur le nombre, la nature et la distance des voisins et le désordre structural autour de l'atome absorbeur.

### 2.4.2 Mise en œuvre

Les mesures ont été réalisées sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL à Saint-Aubin (France) en mai 2017, avec un monochromateur Si(311), en détectant la fluorescence X de l'échantillon. Les seuils étudiés ont été les seuils  $K$  du manganèse (6540 eV) et du fer (7120 eV). La ligne dispose d'un micro-faisceau ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ), qui permet d'analyser le verre de manière très locale, en évitant en particulier les zones trop altérées ou ayant reçu une peinture en surface. Cependant, le micro-faisceau est également problématique dans la mesure où une faible surface de verre reçoit une grande puissance de rayons X, ce qui peut en modifier les propriétés [31,32].

Nous avons donc choisi de défocaliser le faisceau afin qu'il couvre une surface plus grande ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ), pour diminuer l'exposition par unité de surface de l'échantillon. Seules les références cristallines ont été analysées sous forme de poudre, les autres échantillons ont été gardés massifs. La concentration en fer des verres ( $< 0.5 \text{ wt}\%$ ) est considérée suffisamment faible pour négliger les phénomènes d'auto-absorption. La même approximation a été effectuée pour le manganèse, bien que ses concentrations soient plus élevées (jusqu'à  $2 \text{ wt}\%$  pour les échantillons historiques, moins de  $1 \text{ wt}\%$  pour les verres modèles).

### 2.4.3 Traitement des données

Les spectres mesurés sont traités en utilisant le logiciel ATHENA [33]. Dans un premier temps, les spectres acquis sur un même point sont moyennés. Ensuite, tous les spectres sont normalisés à un saut de seuil de 1 unité et sont aplatis. Les spectres acquis sur un même échantillon et dans les mêmes conditions sont alors moyennés, s'ils sont similaires. L'interprétation des pré-seuils et de la partie XANES des spectres se fait par la comparaison des spectres entre eux, à des références cristallines et des verres synthétisés dans des conditions contrôlées.

## Chapitre 3

# Composition du verre français de l'époque gothique

Ce chapitre est le premier d'une série de trois chapitres consacrés à l'étude des vitraux médiévaux français et en particulier des mécanismes physico-chimiques à l'origine de leur coloration. Il vise d'une part à introduire le vitrail en tant qu'objet, avec ses caractéristiques propres. Nous ne nous attarderons pas dans ce chapitre sur la question de la coloration du verre, que nous introduirons et développerons dans les chapitres suivants, en revanche nous allons nous concentrer sur l'étude de la composition de la matrice vitreuse et comment celle-ci peut nous renseigner sur les matières premières et l'organisation de l'industrie verrière pendant l'âge d'or du vitrail en France, du XII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle.

Le terme *verre* désigne rigoureusement tout solide non cristallisé, c'est-à-dire dont la structure au niveau atomique ne présente pas d'ordre à grande distance. Dans notre étude, le terme *verre* est utilisé dans son acception quotidienne, un matériau non cristallisé composé essentiellement d'oxydes inorganiques, issu du refroidissement rapide d'un mélange fondu. L'oxyde le plus utilisé dans ce cadre est la silice (oxyde de silicium, SiO<sub>2</sub>), qui est le constituant principal de la très grande majorité des verres d'oxydes. Aujourd'hui, il existe des verres d'oxydes à base de borates et de phosphates, mais ces types de verres n'apparaissent qu'à partir du XIX<sup>e</sup> siècle. Ainsi, dans toute la suite de ce manuscrit, sauf mention contraire, nous discuterons de verres à base de silice.

## 3.1 Qu'est-ce qu'un vitrail ?

### 3.1.1 Définitions et histoire

Le vitrail est une technique d'assemblage de morceaux de verres en *verrières*, fermant une ouverture dans un mur. Par métonymie, le terme vitrail est le plus souvent utilisé pour désigner les verrières elles-mêmes. Les verres employés peuvent être colorés ou non, ils peuvent recevoir une peinture sur leur surface ou encore être gravés. Bien que le terme de vitrail soit souvent associé aux églises, il a également été utilisé pour des édifices civils. On suppose que le vitrail est apparu sous l'Empire Romain, avec le perfectionnement à la fin de l'ère commune des techniques de soufflage du verre et de verre plat coulé, qui ont permis la création de fragments de verre suffisamment plats pour cet usage. L'utilisation du verre permettait de fermer une fenêtre tout en laissant passer plus de lumière que l'albâtre, les peaux ou le mica alors employés.



FIGURE 3.1 –  
Vitrail de la  
Mosquée  
Süleymaniye  
(Istanbul)

À l'origine, les pièces de verre constituant un vitrail étaient maintenues entre elles par une structure de bois ou de plâtre. Les vitraux avec du plâtre sont souvent désignés sous le terme de *vitrail arabe*, car cette méthode est encore utilisée aujourd'hui dans l'aire orientale (figure 3.1). Dans le vitrail européen, les pièces de verres sont le plus souvent assemblées au moyen de *plombs*, des pièces allongées du métal éponyme, avec une section en forme de H, les verres adjacents étant insérés dans les rainures. Le plomb permet une plus grande souplesse dans le maintien du verre par sa malléabilité, sa résistance à l'humidité et sa capacité à s'adapter aux variations de température. L'usage du plomb pour cerner les verres est attesté dès le IV<sup>e</sup> siècle [34], mais les verres sont alors encore inclus dans la matrice en plâtre. Les premières verrières où les plombs soudés entre eux forment le seul support des verres dateraient de l'époque carolingienne. C'est sous cette forme que l'on rencontre l'essentiel du vitrail d'Europe occidentale dans la deuxième moitié du Moyen Âge.

Un groupe de pièces de verre reliées par un réseau de plombs soudés entre eux, formant un ensemble unitaire, est appelé *panneau*. Les panneaux sont ensuite as-

semblés en *verrières*, en les reliant par une structure métallique ou en pierre (les *meneaux*). Les verres constituant les panneaux peuvent être incolores ou colorés, en surface ou dans la masse. A partir du IX<sup>e</sup> siècle [35a], il peuvent également recevoir une peinture opaque, appelée *grisaille*<sup>1</sup>, permettant de leur ajouter un dessin, comme les plis d'un vêtement ou un visage. Le panneau dans son ensemble peut avoir une valeur décorative : la découpe des verres, leur couleur et les traitements qu'ils peuvent recevoir (peinture, gravure...) peuvent amener le panneau à représenter des rinceaux ou bien des motifs géométriques et même, dès le IX<sup>e</sup> siècle (comme à l'abbaye San Vincenzo in Volturno [35a]) des personnages, seuls ou bien interagissant dans une scène avec son décor. Le panneau que nous montrons par exemple dans la figure 3.2 représente un ange musicien, jouant du cor et tenant des clochettes, debout sur un nuage.



FIGURE 3.2 – Panneau figuratif provenant de la Grande Rose de la Cathédrale de Reims

L'apparition du style gothique à partir du XII<sup>e</sup> siècle dans le Nord-Ouest de l'Europe, en particulier en France à l'abbaye de Saint-Denis et dans les cathédrales de Paris, Laon et Chartres, a permis l'ouverture dans les murs des grands édifices de baies de plus en plus grandes, qui devaient être fermées par des vitraux. L'apparition de cette architecture nouvelle concomitant avec une période de prospérité, de nombreux édifices dans le style gothique ont été construits à cette époque dans toute l'Europe, principalement en France, en Allemagne et en Angleterre, ce qui a provoqué une très forte demande en verre pour la fabrication de vitrail. Les surfaces à vitrer deviennent considérables : la verrière romane de l'abbaye de la Trinité de Vendôme, une des plus anciennes en place (1130), contient 1.5 m<sup>2</sup> de verre. 15 ans plus tard à Saint-Denis, chaque baie en comporte 8 m<sup>2</sup>. En 1150, on a 80 m<sup>2</sup> de verre pour la baie occidentale

1. Il s'agit d'une peinture à base d'oxydes métalliques qui doit ensuite être cuite pour adhérer au verre.

de Chartres. L'ensemble du programme vitré de la Sainte-Chapelle (1240-1250) possède 615 m<sup>2</sup> de verre et la cathédrale de Chartres plus de 2500 [35b].

Le vitrail a alors trois valeurs principales :

- Une valeur pratique tout d'abord, clôturant les baies qui couvrent de plus en plus de surface sur les murs au fur et à mesure des années, tout en permettant à la lumière de pénétrer dans les édifices.
- Une valeur symbolique et esthétique, au travers d'une part de la lumière le traversant, d'autre part des couleurs qui le composent. Le rôle symbolique de la lumière dans la conception du vitrail a été reconsidéré récemment [36], mettant en avant l'aspect pratique devant l'aspect métaphysique. En augmentant la taille des baies, les architectes auraient avant tout cherché à résoudre la problématique séculaire de l'éclairage des églises. De même de nouvelles interprétations des textes de Suger [7,37] amènent à penser que l'aspect symbolique était avant tout porté par la couleur des verres, par l'évocation des pierres précieuses et de la Jérusalem céleste. Nous reviendrons plus en détail sur le rôle de la couleur dans le chapitre suivant.
- Une valeur iconographique, les vitraux permettant de représenter des scènes tirées de la Bible ou des légendes de la vie des saints, jouant un rôle pédagogique. Cette valeur doit néanmoins être relativisée car les vitraux des baies hautes et même du haut des baies basses sont presque illisibles par un visiteur dans la nef, et qu'il est mal aisé de lire et de comprendre par soi-même ce que représentent ces scènes, à moins qu'elles ne jouent le rôle de support pour les prélats pratiquant la pastorale [38].

Les vitraux étaient très coûteux : Suger mentionne par exemple que pour vitrer l'ensemble de l'abbaye de Saint-Denis, il a dépensé plus de sept cents livres, une somme équivalente à la moitié du coût total de la construction du chœur et du double du budget annuel de l'abbaye [35b]. En raison de ce coût, beaucoup de baies étaient financées par des mécènes : rois, seigneurs, corporations... Le vitrail était alors un instrument illustrant de manière ostentatoire la puissance financière des mécènes.

L'importance du vitrail pendant cette période conduit à la mise en place d'une industrie verrière. Deux métiers différents interviennent pour parvenir à la création d'une verrière.

Tout d'abord le maître-verrier, produisant le verre brut à partir des matières premières, le colorant ou le décolorant et le soufflant en feuilles. Deux méthodes de soufflages principales existaient. Le soufflage en manchon consistait à souffler le verre en forme de cylindre. Les bases du cylindre étaient ensuite coupées, le cylindre ouvert dans le sens de la longueur, puis aplati pour former une feuille (figure 3.3e,f). Le soufflage en cive (également appelé en plateau) consistait à souffler une sphère de verre, que l'on ouvrait à l'extrémité opposée à la canne. En faisant tourner la sphère autour de la canne, celle-ci s'ouvrait et s'aplatissait sous l'effet de la force centrifuge, aboutissant à un disque (figure 3.3a-d). En observant l'état de surface du verre, la forme et l'agencement d'éventuelles bulles, les historiens de l'art d'aujourd'hui sont capables de déterminer la technique employée. Les deux techniques de soufflage ne sont apparemment pas employées en même temps à un endroit donné : les verriers français sont réputés utiliser le plateau, les verriers allemands le manchon [35c]. Les maîtres-verriers étaient localisés à proximité des matières premières comme le sable et surtout le bois, qui doit être utilisé en grandes quantités pour faire fonctionner les fours, mais jusqu'au XIV<sup>e</sup> siècle, il semble néanmoins que les maîtres-verriers étaient itinérants et leurs installations temporaires, se rapprochant aussi des lieux avec de grands chantiers : on parle de verreries de chantiers. Plus tard, leurs ateliers deviennent progressivement fixes, au cœur de forêts dont ils obtenaient la concession par un seigneur en échange du paiement d'un cens. La transition vers les verreries dites d'atelier paraît en France achevée dès le XV<sup>e</sup> siècle [35d].

À l'autre extrémité de la chaîne, le peintre-verrier s'occupait de la conception et réalisation du vitrail : découpe des verres, mise en plombs, retouches sur les verres comme la peinture et la gravure. Il devait lui aussi disposer de fours, la pose de grisaille, de lavis<sup>2</sup>, de sanguine<sup>3</sup> et, à partir du XIV<sup>e</sup> siècle, du jaune d'argent<sup>4</sup>, nécessitant une étape de cuisson. Pour être au plus près de la demande en vitrail, les peintres-verriers exerçaient de leur côté plutôt en ville.

Les deux principaux métiers du verre étant exercés par des artisans différents, il faut se demander comment les verres produits par les maîtres-verriers parvenaient entre les mains

---

2. Légère couche de grisaille appliquée sur une large surface pour assombrir le verre, sans être opaque.

3. Lavis particulier à base d'ocre, utilisé surtout à partir du XVI<sup>e</sup> siècle pour donner au verre une couleur chair.

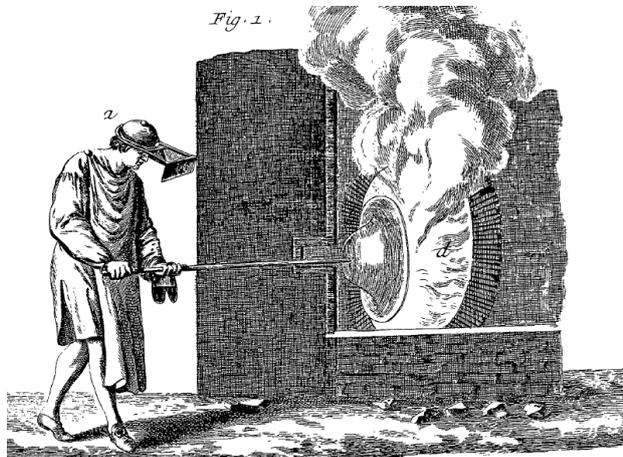
4. Peinture à base d'argent, qui forment pendant la cuisson des nanoparticules d'argent métallique dans le verre, lui donnant une couleur jaune.



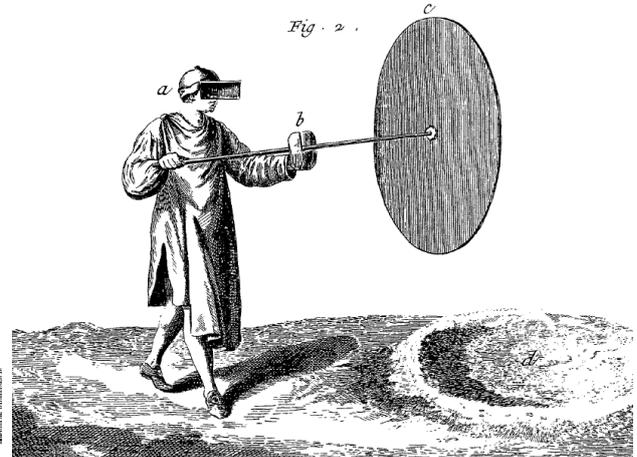
(a) Soufflage de la sphère



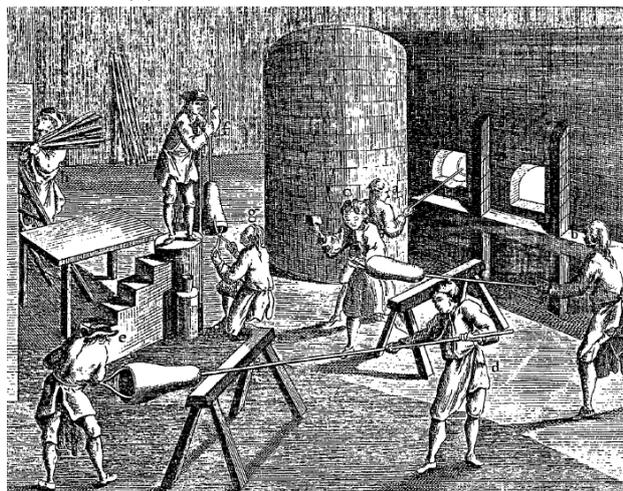
(b) Ouverture de la sphère



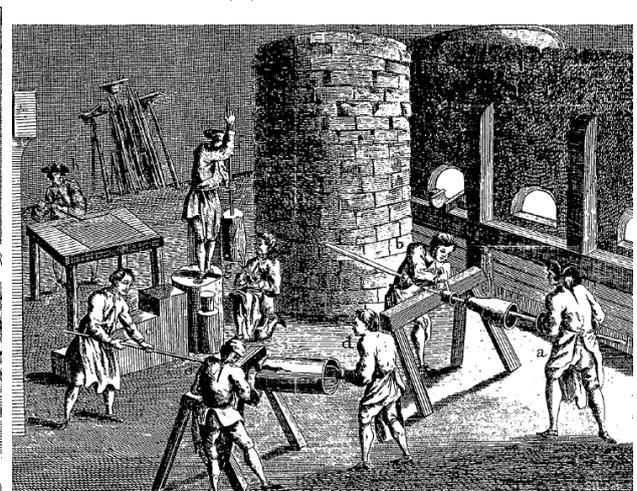
(c) Aplatissement par rotation



(d) Disque final



(e) Soufflage et découpe des extrémités du cylindre



(f) Découpe de la longueur du cylindre et aplatissement

FIGURE 3.3 – Soufflage en cive (a-d) et en manchon (e-f). Les images proviennent de l'Encyclopédie de Diderot [39]

du peintre-verrier ? On peut imaginer plusieurs situations : le maître-verrier produit du verre qu'il vend à un marchand qui le revend ensuite au peintre-verrier ; le peintre-verrier a un producteur privilégié chez qui il se fournit directement ; les deux artisans sont recrutés par un commanditaire, fournit ce qu'il faut au maître-verrier pour qu'il puisse produire des verres pour le peintre-verrier attitré au chantier. De la même manière, le maître-verrier produisait-il des verres en réaction à une commande ou produisait-il sans avoir encore de commande, espérant ensuite trouver un acheteur ? Il est probable, comme nous allons le voir par la suite, que toutes ces situations aient pu exister, voire coexister au sein de l'histoire d'un même vitrail. Répondre à ces questions relève avant tout d'un travail d'historien et n'est pas de notre ressort. Néanmoins, un verre garde dans sa composition chimique la trace de la recette que le maître-verrier a suivi, des matières premières qu'il a pu employer. Si l'on réussit à rattacher une recette ou l'usage de certaines matières premières à une aire géographique ou une époque spécifique, l'étude de la composition chimique des verres peut nous renseigner sur l'organisation de l'industrie verrière, les scientifiques peuvent apporter des faisceaux de preuves supplémentaires aux historiens à propos de la manière dont le verre était fabriqué, employé, transporté, commercé.

### 3.1.2 Les textes anciens

Pour les études sur le vitrail médiéval, les textes contemporains sont une source précieuse d'informations, bien qu'il faille les utiliser prudemment et avoir un regard critique sur ce qu'ils déclarent. Tout au long de cette thèse, nous avons utilisé plusieurs ouvrages spécialisés, anciens ou récents, comme points de comparaison avec les résultats des analyses. Ces ouvrages sont :

- *Schedula diversarum artium*, écrit par le moine Théophile vers l'an 1100, un ouvrage traitant de nombreux arts (peinture, verre, orfèvrerie...). Ce texte était à l'époque un ouvrage connu et important, souvent copié [40]. Nous y avons eu accès au travers d'une traduction de 1843 [41], des données de certains passages manquants dans cette édition peuvent aussi être trouvés dans une étude de Vassas [42].
- *De coloribus et artibus romanorum* d'Héraclius, daté du XII<sup>e</sup> ou XIII<sup>e</sup> siècle, connu pour reprendre certains passages de Théophile. Nous y avons eu accès au travers de les études de Vassas [42] ainsi que de Boulanger dans [40].

- Le traité d'Antoine de Pise, peintre-verrier italien du XIV<sup>e</sup> siècle. Étant un peintre-verrier, sa connaissance de la fabrication du verre est très partielle. L'ouvrage a été traduit et étudié par Lautier dans [40].
- *Dell'Arte Vetraia* d'Antonio Neri, verrier vénitien, publié au début du XVII<sup>e</sup> siècle. Parmi ce que nous avons cité jusqu'ici, il est probablement le premier à fabriquer lui-même le verre et non à rapporter ce qu'il a vu ou entendu sur le sujet. L'ouvrage est bien entendu tardif et Neri ne fabriquait pas de verre pour vitrail, mais quelques informations utiles peuvent en être tirées. Nous avons eu accès à une traduction anglaise de Christopher Merrett (1662), ce dernier ayant ajouté de précieuses annotations [43].
- Afin d'avoir la point de vue d'un verrier moderne, nous avons également consulté le *Guide du Verrier* de Georges Bontemps, verrier français du XIX<sup>e</sup> siècle [44].

## 3.2 Évolution de la composition du verre

La silice est le principal constituant des verres courants. Cependant, lorsqu'elle est pure, elle possède une température de fusion très élevée (de l'ordre de 1700 °C). Pour la faire fondre, il est nécessaire de la mélanger à d'autres oxydes afin de diminuer la température de fusion du mélange. Ces oxydes sont les *fondants*, principalement des oxydes de métaux alcalins (lithium, sodium, potassium), alcalino-terreux (magnésium, calcium) ou de plomb. Ainsi, le verre à vitre actuel, appelé aussi verre *float*, est composé à 73 wt% de silice, mélangée avec 9 wt% d'oxyde de calcium et 14 wt% d'oxyde de sodium, ainsi que d'autres éléments comme l'aluminium et le magnésium, et possède une température de fusion de l'ordre de 1400 °C [45]. La silice étant l'élément constant des différents verres produits au cours de l'histoire, c'est grâce la composition et la concentration des fondants que nous pouvons distinguer les différentes phases de l'évolution de la composition des verres.

### 3.2.1 Histoire abrégée du verre en Occident

Le verre existe à l'état naturel, il est alors principalement d'origine volcanique (la matrice du basalte, l'obsidienne) ou résulte d'un impact de météorite, ayant fait fondre du sable (comme

les verres libyques).

Le verre de création humaine apparaît au cours du III<sup>e</sup> millénaire avant notre ère et il devient un matériau produit à grande échelle au cours du second millénaire avant notre ère, en Égypte et en Mésopotamie [46]. Il est alors employé principalement pour faire des perles et des verres creux (pour former des contenants : dans un premier temps surtout des gobelets, des bols...). Le sable apporte de la silice au travers du quartz et les fondants proviennent probablement de cendres d'halophytes<sup>5</sup> du genre *Salicornia*, *Salsola* ou bien des plantes marines, dont les cendres sont riches en oxyde de sodium et calcium, apportant également du potassium et du magnésium.

Plus tard, à partir de 800 avant notre ère, la composition des verres change : ils s'appauvrissent en potassium et magnésium, ce qui a été attribué à un changement dans la nature des fondants, avec l'utilisation d'évaporites comme celles du Wadi el-Natron, essentiellement constituées de carbonate et d'hydrogénocarbonate de sodium. Cette roche, appelée *natron*, a été utilisée tout au long des époques hellénistique puis romaine, le verre fabriqué en Égypte et en Palestine fournissant alors tout l'Empire Romain, transporté à l'état de bloc puis soufflé dans des ateliers locaux. À cette époque, le verre contient également 6 à 9 wt% de CaO, qui joue un rôle important en stabilisant le verre vis-à-vis de l'altération par l'eau. La source de calcium dans le verre au natron est encore mal identifiée : on suppose qu'il s'agissait de fragments de coquillages contenus dans le sable, peut-être isolés du sable dans un premier temps, puis ajoutés au mélange dans une proportion contrôlée [46, 47]. À l'époque romaine, avec l'apparition de la technique de soufflage du verre, son usage pour les fioles et les bouteilles se répand et les verres plats, utilisés pour le vitrage, apparaissent (ces derniers sont attestés dès le IV<sup>e</sup> siècle à Ravenne [37]).

Avec la chute de l'Empire d'Occident au V<sup>e</sup> siècle, la production de verre reprend de manière plus localisée, et utilisant des matières premières locales ou en recyclant le verre romain. Autour de la Méditerranée, le fondant reste du natron ou bien des cendres d'algues, et les verres neufs restent sodo-calciques. En revanche en Europe du Nord (du Nord de la France à la Norvège) d'autres fondants sont utilisés, particulièrement des cendres de bois, riches en

---

5. Il s'agit de plantes vivant dans des milieux riches en sel et dont les cendres sont riches en sodium. On parle également de plantes halophiles

potassium, conduisant à des verres potassiques et potasso-calciques [46]. À la fin du Moyen Âge, une nouvelle composition se généralise en Europe du Nord, avec un verre riche en calcium et appauvri en alcalins, appelé dans la littérature anglophone *High-Lime-Low-Alkali* (abrégé en HLLA), qui devient la norme à partir du XVI<sup>e</sup> siècle. Ces deux types de verres (potassiques et HLLA) résistent moins à l'altération que les verres sodocalciques.

Dès le XVII<sup>e</sup> siècle, grâce à l'influence des verriers vénitiens, on retrouve des verres sodocalciques en Europe du Nord, fabriqués en important le verre brut de Venise ou comme eux, les fondants du Proche-Orient [48]. Cette contrainte disparaît grâce au procédé Leblanc à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, permettant la production de carbonate de sodium à partir de sel : les fondants à base de sodium redeviennent disponibles à grande échelle dans le Nord de l'Europe et les compositions de verre s'homogénéisent à nouveau autour du verre sodocalcique, proche de la composition du verre à vitre actuel.

On peut donc classer les verres à base de silice en plusieurs types, selon les compositions en fondants :

- Les verres au plomb, où l'oxyde de plomb PbO est le fondant principal. Ce type de verre a été utilisé dès les débuts et en continu dans toute l'Europe, principalement pour les glaçures de céramique et les émaux. Ils sont également utilisés en vaissellerie depuis le XVII<sup>e</sup> siècle, le *crystal* étant un verre au plomb. Leur usage dans le vitrail est très rare.
- Les verres à alcalins mixtes, riches en oxydes de sodium et de potassium. Ces verres sont courants en Europe de l'Ouest à l'Âge du Bronze et durant le premier millénaire de notre ère [49].
- Les verres dits *sodiques*, riches en sodium et appauvris en potassium. Ces verres sont souvent sodocalciques. On peut y distinguer des verres riches en magnésium (>1 wt%), avec un fondant à base de cendres de végétaux halophiles, ou pauvres en magnésium (<1 wt%), avec un fondant à base de natron [46, 50].
- Les verres dits *potassiques*, en réalité potasso-calciques, riches en potassium et calcium, contenant également beaucoup de magnésium.
- Les verres dits *calciques*, en réalité calco-potassiques, riches en calcium et contenant aussi du potassium et du magnésium. Ces verres sont appelés HLLA (*high-lime low-alkali*) dans

la littérature en anglais.

Cette classification est résumée dans la figure 3.4.

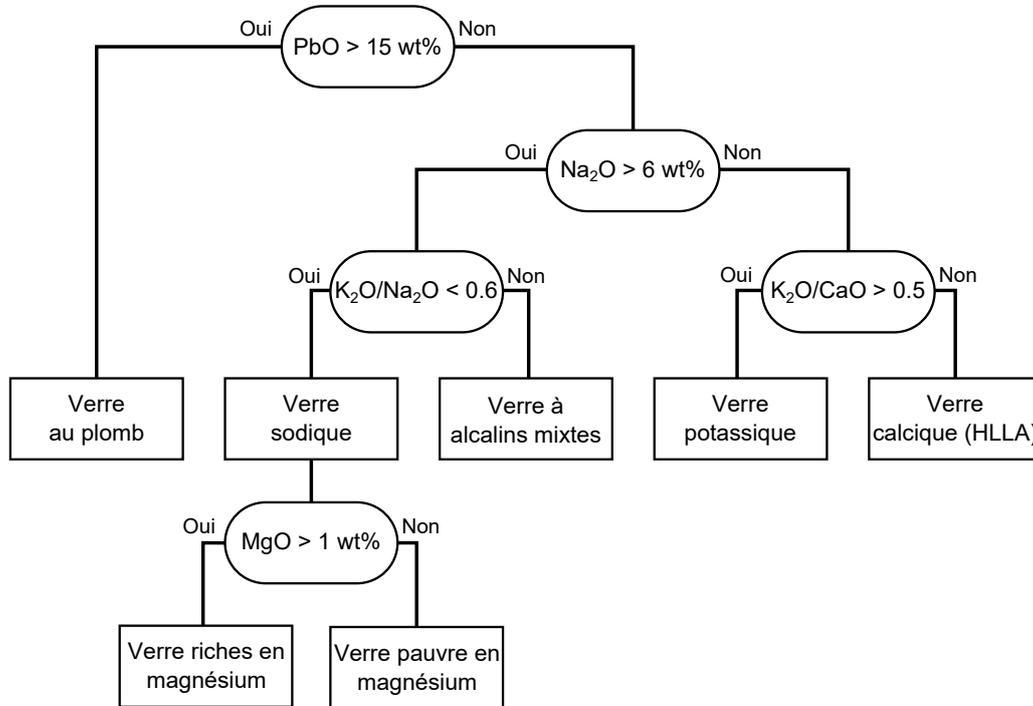


FIGURE 3.4 – Classification des principales compositions de verres historiques.

### 3.2.2 L'âge d'or du vitrail

Du XII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle, depuis les premières grandes études par Geilmann [51] et par Turner [?], les compositions des verres sont divisés en deux grands groupes.

D'une part les verres sodiques, issus soit de recyclage de verre romain, une pratique dont les Français seraient spécialistes au XII<sup>e</sup> siècle d'après le moine Théophile [42] notamment pour la fabrication de verre bleu, comme à Saint-Denis et Chartres [52, 53]; soit neufs, produits avec des cendres de plantes riches en sodium, une technique conservée dans tout le pourtour méditerranéen [54], notamment à Venise [35e], avec l'importation de cendres sodiques du Levant [55].

D'autre part, à l'intérieur des terres, on trouve les verres *forestiers*, de composition potassiques et/ou calciques. La plupart des études sur ces verres se concentrent sur la France

[53, 56, 57], le Saint-Empire [58–60] ou l'Angleterre [61], mais ces compositions peuvent également être trouvée en Espagne, comme en témoignent plusieurs études sur les vitraux de la Cathédrale de León [62, 63].

Des études sur un très grand nombre de verres ont été conduites ces vingt dernières années sur des grands ensembles de verres, ne provenant pas nécessairement de vitraux, mais aussi de verre creux, ainsi que des verres retrouvés lors de fouilles, parfois sur des sites de production : il est alors difficile de déterminer s'il s'agit d'un site produisant du verre plat ou creux.

Pour les verres allemands, on peut citer deux revues de Wedepohl, la première en 1997 [59] sur des verres de fouilles d'ex-Allemagne de l'Ouest, la seconde en 2010 incluant également des verres plus orientaux, jusqu'à la Moravie [60]. Les deux études concluent que dans cette région, les verres sont potassiques de l'an mil au  $XV^e$  siècle, avec des taux de  $K_2O$  et  $CaO$  proches, et des taux de silice légèrement inférieurs à 50 wt%. À partir du  $XIV^e$  siècle, on voit apparaître les verres calciques, dans un premier temps avec une augmentation du taux de calcium au dépend de celui de potassium et sans changement notable de celui de silice, par rapport aux verres potassiques puis au  $XV^e$ , une nouvelle diminution du taux de potassium, avec cette fois-ci une augmentation du taux de silice, qui passe au dessus de 50 wt%. Les verres allemands tendraient à être plus pauvres en magnésium et phosphore (en général moins de 4 wt% et 3 wt% respectivement) que les verres anglais et français car les premiers n'utiliseraient que des cendres de hêtre comme fondant alors que les seconds emploieraient également des cendres de fougères. La transition vers les verres calciques serait quand à elle due au remplacement progressif des centres de hêtre par des centres de sapin, ce qui permet d'expliquer l'augmentation des taux de calcium et de magnésium, au contraire d'un hypothétique ajout de calcaire comme source de calcium.

Schalm *et al.* ont pour leur part analysé des compositions de verres à vitre, provenant principalement de fouilles d'édifices séculiers belges des Flandres à Namur [58]. Cette fois-ci, des verres calciques ont été retrouvés dès le  $XII^e$  siècle, avec des taux de potassium et de calcium plus grands que ceux des verres à partir du  $XV^e$ , très proches des verres allemands de cette période. En revanche, les taux de silice des calciques après le  $XV^e$  sont plus élevés qu'en Allemagne (56 wt% en moyenne, contre 51 wt%). Les verres potassiques existent sur toute la période que nous étudions, avec des taux comparables de potassium et de calcium (autour de

20 wt% et 15 wt% respectivement au XIII<sup>e</sup> et XV<sup>e</sup> siècle) et des taux de silice identiques aux verres calciques de leurs périodes respectives (47 wt% et 56 wt%). Les taux de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont bas (moins de 3 wt%) mais les taux de MgO plus élevés qu'en Allemagne (3 à 6 wt% selon les compositions et les périodes). L'article montre que les verres calciques à partir du XV<sup>e</sup> siècle ont une corrélation positive entre les concentrations de Na<sub>2</sub>O et Cl, et négative entre K<sub>2</sub>O et Cl, ce qui indiquerait l'usage de sel dans la composition du fondant (et non directement du verre), le sel étant ajouté en concurrence de la matière première apportant le potassium.

Deux études de ce type existent en France.

La première, menée par Barrera et Velde en 1989 [57], compare des verres de fouilles menées sur 11 sites différents, de la Lorraine à la Normandie et à Poitiers, ainsi que près de Grenoble. Les verres étudiés sont datés du XI<sup>e</sup> au XVIII<sup>e</sup> siècle, et proviennent de sites urbains ainsi que de deux sites de production, en Isère et dans l'Argonne (en Champagne). L'étude montre que les verres sodiques sont aisément distinguables des autres verres potassiques et calciques. Le site de production en Isère, actif du XIII<sup>e</sup> au XV<sup>e</sup> siècle produisait majoritairement du verre sodique et le site dans l'Argonne n'en a jamais produit. Dans l'Ouest de la France (jusqu'à Orléans et Meaux), des verres sodiques sont présents à toutes les périodes et dans une proportion croissante (un quart des verres du XVI<sup>e</sup>, plus de la moitié à partir du XVII<sup>e</sup>). En revanche dans l'Est (à partir de Châlons-en-Champagne), ils n'apparaissent qu'au XVIII<sup>e</sup> siècle. Cette présence de verres sodiques et leur multiplication serait due d'une part à l'importation des objets, d'autre part à l'arrivée attestée de verriers italiens d'Altare (en Ligurie) à partir du XVI<sup>e</sup> siècle. Les autres verres (potassiques et calciques indifféremment) sont séparés en fonction de leur taux de magnésium et de sodium, les verres de l'Est étant relativement plus pauvres en ces deux éléments que les autres. En revanche les seuils utilisés varient selon les époques, autour de 3 wt% de MgO et 1 wt% de Na<sub>2</sub>O. La distinction entre les verres potassiques et calciques n'est pas faite explicitement, mais nous remarquons qu'elle est nette et brutale dans l'Est (verres potassiques avec des concentrations en calcium et potassium proches avant le XV<sup>e</sup> siècle, et verres calciques ensuite), alors que les verres calciques apparaissent rares à l'Ouest jusqu'au XV<sup>e</sup> et progressent jusqu'à représenter un tiers des verres non sodiques au XVII<sup>e</sup> siècle.

La seconde étude est celle de Lagabrielle et Velde, présentée en congrès de l'Association

internationale pour l'histoire du verre (AIHV) en 2003, publiée dans les annales de ce congrès [53] et plus récemment dans le catalogue de l'exposition *Le Verre : un Moyen Âge inventif*, qui s'est tenue en 2017 au Musée de Cluny [35e], ces travaux n'ayant pas fait l'objet d'une publication dans une revue à comité de lecture. L'étude porte sur les verres plats de la collection du Musée de Cluny, à Paris, provenant de divers sites du XIII<sup>e</sup> siècle (Sainte-Chapelle de Paris, une abbaye francilienne, cathédrale et château de Rouen) et du XV<sup>e</sup> siècle (Sainte-Chapelle de Paris, Bourges, Provins et sites non-identifiés de Bretagne et Normandie). L'étude confirme d'abord le constat fait par Brill [64] et Barrera [57] que les verres français du XIII<sup>e</sup> siècle (moitié ouest jusqu'à Paris) contiennent des taux de MgO supérieurs à 4 wt% tandis que les verres germaniques se placent sous ce seuil. De plus, l'étude distingue deux sous-groupes dans les verres de France occidentale : les verres d'Île de France tendent à avoir des taux de sodium faibles (inférieurs à 1.5 wt%) contrairement aux verres de Normandie, qui auraient des taux de sodium supérieurs à 1.5 wt%, en plus d'une corrélation entre les taux de sodium et de magnésium, absente des verres franciliens. Les auteurs attribuent ce fort taux de sodium à l'utilisation de sel, mais cela n'explique pas la corrélation sodium/magnésium et leurs données ne montrent pas de corrélation sodium/chlore. Les deux types de verres sont rencontrés à la Sainte-Chapelle, ce qui serait un signe de commerce de verre : le chantier de la Sainte-Chapelle demandant un très grand nombre de verre en très peu de temps, les peintres-verriers auraient été fournis (via les marchands) par de nombreux fabricants répartis sur le territoire. Une deuxième explication est avancée dans la catalogue de l'exposition, utilisant les taux d'éléments traces pour montrer que les matières premières proviendraient toutes d'Île-de-France et que des maîtres-verriers provenant de Normandie, avec leur propre recette, seraient venus en Île-de-France produire des verres pour la Sainte-Chapelle, aux côtés des verriers déjà sur place. Cette hypothèse est compatible avec l'aspect itinérant des maîtres-verriers de cette époque, mais l'analyse des taux d'éléments traces paraît peu convaincante car les proportions en éléments traces en Île-de-France et en Normandie sont proches. Les auteurs ne s'intéressent pas aux autres éléments, mais nous utiliserons leurs données dans la suite de l'étude.

L'étude la plus globale est probablement celle menée par Brill et Pongracz [56], dans la

continuité du livre écrit par Brill et Rising<sup>6</sup> [64], qui a eu pour objectif de comparer des verres non datés provenant de fouilles sur le site de l'abbaye Saint-Jean-des-Vignes, à Soissons, à d'autres verres dans les collections du *Corning Museum of Glass*, datés et de provenance connue. Cette étude divise les verres potassiques en trois types, en fonction des taux de potassium, calcium, magnésium et phosphore. Le type I correspond en réalité à des verres calciques. Le type II correspond à des verres où le taux de calcium est supérieur à celui de potassium, sans qu'il s'agisse encore d'un verre calcique, et le type III à des verres ayant des compositions proches des deux éléments ou bien plus de potassium. Le taux de magnésium est également un bon critère de séparation, avec une limite vers 4.6 wt% (en-dessous pour le type II, au-dessus pour le type III). L'étude relève que les verres de type III sont très courants aux XIII<sup>e</sup> et XIV<sup>e</sup> siècles, notamment en Angleterre et dans le Nord de la France. Peu de verres de type II sont retrouvés, tous en France et allant du XII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle. Enfin, les verres de type I ont été principalement retrouvés en Allemagne, du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle, même si des occurrences sont relevées aussi en Angleterre, et plus étonnamment dans le sud de la France, à Florence et au Portugal.

Dans la suite, nous allons essayer de faire un bilan des compositions chimiques, publiées ou non, de verre de vitrail français de la fin du Moyen Âge, afin de vérifier les affirmations déjà faites dans la littérature, et peut-être de voir d'autres relations apparaître. Nous allons également nous intéresser aux causes possibles de variation de composition chimiques des verres.

### 3.3 Principe de notre étude

Nous avons choisi de restreindre cette étude à la moitié Nord de la France, pour des verres du XII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle.

Les compositions utilisées dans le cadre de cette étude proviennent de publications traitant de verres correspondant au cadre, associées à des compositions mesurées par le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) et non encore publiées, qui peuvent cor-

---

6. Ce livre est probablement très riche en informations et contient vraisemblablement une revue des compositions de verre de toute l'Europe et en particulier des verres anglais. Je n'y ai malheureusement pas eu accès. Certaines de ses conclusions sont néanmoins citées dans plusieurs articles.

respondre à des verres de zones géographiques différentes, que nous avons conservés pour les comparer. Le tableau 3.1 donne la liste des groupes d'échantillons, classés en fonction du lieu où ils ont été retrouvés, en distinguant les verres de vitrail (qui n'ont probablement pas été produits sur place) et les verres d'atelier, retrouvés à proximité de sites de production verrière et dont on a supposé qu'ils avaient été produits sur le site.

L'étude tient compte des oxydes majeurs retrouvés dans les verres :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . D'autres oxydes sont également inclus pour les informations qu'ils peuvent apporter sur les matières premières :  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cl}$ .

Dans un premier temps nous allons caractériser l'homogénéité de la composition des verres dans les cadres les plus restreints possibles : les verres produits par un même atelier, les verres provenant d'un édifice particulier, et comment la méthode de mesure peut avoir une influence sur la composition mesurée. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux différences de composition pouvant apparaître à une époque donnée entre des verres de différents espaces géographiques. Enfin, en analysant l'évolution dans le temps des concentrations de certains oxydes et les relations apparaissant entre ces concentrations, nous pourrons tirer des informations sur la recette employée par les verriers et son évolution.

Lieu (Édifice)	Date	#	Source	Marqueur
Saint-Denis (Basilique)	XII <sup>e</sup>	14+1	* [52]+ [61]	
Paris (Sainte-Chapelle, Nef)	XIII <sup>e</sup> , XIX <sup>e</sup>	86+113+13	[53]+* [20]+ [65]	
Paris (Sainte-Chapelle, Rose)	XV <sup>e</sup>	10+68	[53]+*[L]	
Amiens (Cathédrale)	XIII <sup>e</sup>	1+9	[L]+ [61]	
Saint-Sulpice de Favières	XIII <sup>e</sup>	3	[L]	
Oise	XIII <sup>e</sup>	6	[L]	
Varennnes-Jarcy (Abbaye de Gerçy)	XIII <sup>e</sup>	36	[53]	
Auxerre	XV <sup>e</sup>	1	[L]	
Provins	XV <sup>e</sup>	4	[53]	
Sens (Cathédrale)	XV <sup>e</sup>	20	[L]	
Aube	XV <sup>e</sup> -XVI <sup>e</sup>	12	[L]	
Houdan	XVI <sup>e</sup>	1	[61]	
Soissons (Abbaye Saint-Jean des Vignes)	?	76	[56]	
Mont-St-Michel	XII <sup>e</sup>	6	[L]	
Evreux	XIII <sup>e</sup>	7+3	[L]+ [61]	
Fécamp	XIII <sup>e</sup>	2	[L]	
Rouen (Château)	XIII <sup>e</sup>	10	[53]	
Rouen (Cathédrale)	XIII <sup>e</sup> -XIV <sup>e</sup>	22+7+6	[53]+[L]+ [61]	
Pont-Audemer	XIV <sup>e</sup>	2	[L]	
Brennilis (Notre-Dame)	XV <sup>e</sup>	2	[L]	
Bretagne	XV <sup>e</sup>	4	[53]	
Normandie	XV <sup>e</sup>	4	[53]	
Quimper (Cathédrale)	XV <sup>e</sup>	2	[L]	

Lieu (Édifice)	Date	#	Source	Marqueur
Aumale	xvi <sup>e</sup>	3	[L]	
Chalon-sur-Saône	xii <sup>e</sup>	1	[L]	
Chartres (Cathédrale)	xii <sup>e</sup> , ?	2+5	[L]+ [61]	
Tours (Cathédrale)	xiii <sup>e</sup>	6	[66]	
Tours	xiii <sup>e</sup>	2	[L]	
Bourges	xv <sup>e</sup>	3	[53]	
Moulins	xv <sup>e</sup>	1	[61]	
Le Mans	?	1	[61]	
<u>Verreries de la Vôge (Hennezel)</u>	1448-1612	32	[L]	
Toul (Herold)	xv <sup>e</sup>	1	Collection	
Evreux (Herold)		7	particulière	
Eure (Herold)		2	de M. Hérold	
Autres provenances				
Saint-Guilhem-le-Désert (Abbaye de Gellone)	xiii <sup>e</sup>	6	[L]	
Montpellier	xiv <sup>e</sup>	2	[L]	
Speyer	xii <sup>e</sup> , xv <sup>e</sup>	9	[L]	
Bruxelles	xiii <sup>e</sup>	11	[L]	
Lorsch	xiv <sup>e</sup>	3	[L]	
Nuremberg	xiv <sup>e</sup>	1	[L]	
Oppenheim (Sainte-Catherine)	xiv <sup>e</sup>	4	[66]	

TABLEAU 3.1 – Âge et provenance géographique des verres étudiés. Les verres d'atelier sont soulignés. Le symbole donné indique la forme du marqueur qui sera utilisé pour désigner la composition des verres du groupe dans les graphiques qui suivront. La couleur correspond au code couleur de régions de provenance, utilisé pour les figures 3.5 à 3.12. Les sources citées avec une astérisque\* ont analysé les verres par PIXE/PIGE à l'accélérateur AGLAE, les autres l'ont été par microsonde électronique ou par une méthode non indiquée. La source [L] désigne des compositions non-publiées mesurées par le LRMH.

## 3.4 Variabilité locale des compositions de verre

### 3.4.1 Comparaison des techniques d'analyse

Les compositions considérées dans cette étude ont été acquises avec principalement deux techniques : la microsonde électronique et le PIXE/PIGE, dont nous expliquons les principes dans les compléments du chapitre, en page 92. Nous devons dans un premier temps vérifier que ces deux techniques donnent des résultats comparables.

Nous avons choisi de comparer les deux techniques sur les verres de la Nef de la Sainte-Chapelle (Paris), datant du XIII<sup>e</sup> siècle. Des analyses par microsonde ont été publiées par Lagabrielle et Velde [53], sur des verres conservés au musée de Cluny, les analyses PIXE/PIGE ont été réalisées par le LRMH à l'accélérateur AGLAE au cours de la restauration de la nef entre 2008 et 2013, sur des verres dans des panneaux alors déposés et actuellement revenus sur l'édifice. Une partie de ces compositions ont été publiées dans la thèse de Myrtille Hunault [20]. Ces deux corpus contiennent un grand nombre de verres (respectivement 86 et 113), ce qui nous permet de faire l'hypothèse qu'en moyenne les compositions seront proches.

Lagabrielle et Velde avaient déjà distingué deux types de composition dans ces verres, les verres dits *normands* et les verres dits *d'Île-de-France*, distingués principalement par le taux de sodium. Les caractéristiques des deux types de verres seront détaillées plus tard (section 3.5.1), elles se retrouvent dans les compositions étudiées en PIXE/PIGE. Conformément à cette classification, nous avons ainsi séparé chaque corpus en deux sous-groupes, selon que le taux de sodium soit supérieur (*normands*) ou inférieur (*d'Île-de-France*) à 1.3 wt%. Nous allons pour chaque sous-groupe nous intéresser en particulier à cinq oxydes rentrant dans la composition de ces verres, souvent considérés dans ce type d'études : SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO et Na<sub>2</sub>O. Pour chaque oxyde, nous calculons la moyenne sur toutes les compositions du pourcentage massique, calculons l'écart-type et donnons la différence relative (DSR<sup>7</sup>) entre les deux moyennes (tableau 3.2).

On a un écart notable entre les résultats obtenus par les deux méthodes. À part pour le sodium, les distributions ne se recouvrent que très peu. Celle-ci sont d'ailleurs plutôt resserrées,

---

7. Pour *déviatiion standard relative*. Cette valeur, notée RSD en anglais, correspond à l'écart-type d'une distribution, divisée par la moyenne.

Verres <i>d'Île-de-France</i>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Microsonde	0.72 ± 0.20	4.87 ± 0.47	52.68 ± 2.21	17.59 ± 1.59	15.81 ± 2.15
DSR (%)	27.6	9.6	4.2	9.1	13.6
PIXE/PIGE	0.77 ± 0.19	4.38 ± 0.55	57.02 ± 2.06	15.65 ± 1.39	12.69 ± 1.85
DSR (%)	24.6	12.5	3.6	8.9	14.6
Différence (%)	6.9	11.2	7.6	12.4	24.6
Verres <i>normands</i>	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Microsonde	2.30 ± 0.51	6.38 ± 0.95	54.22 ± 1.52	14.49 ± 1.36	15.44 ± 1.57
DSR (%)	22.2	14.9	2.8	9.4	10.2
PIXE/PIGE	2.09 ± 0.46	5.28 ± 1.03	56.48 ± 2.09	12.76 ± 1.08	13.29 ± 0.95
DSR (%)	21.8	19.5	3.7	8.5	7.2
Différence (%)	10.1	21.0	4.0	13.6	16.2

TABLEAU 3.2 – Comparaison des moyennes des compositions chimiques des verres de la Sainte-Chapelle déterminés par microsonde électronique et par PIXE/PIGE. Les compositions sont données en wt%.

ce qui expliquerait le peu de recouvrement. Nous notons que le PIXE/PIGE donne des valeurs plus élevées pour la silice, et des valeurs plus faibles pour le magnésium, le calcium et le potassium. Pour rationaliser cette différence, nous devons garder à l'esprit que les analyses de microsonde sont faites sur des prélèvements polis, dont on ne sait s'ils ont été pris à la surface ou sur la tranche des verres. En revanche les mesures de PIXE/PIGE sont faites sur la surface, et prennent donc en compte les couches d'altération.

Pour mieux jauger l'influence de la méthode de mesure dans les résultats, Myrtille Hunault a mesuré la composition chimique en PIXE/PIGE (à l'accélérateur AGLAE) et en microsonde électronique (plateforme CAMPARIS de Sorbonne-Université) d'un verre bleu du XIII<sup>e</sup> siècle provenant de la collection particulière de Michel Hérold. Un fragment de verre a été englobé en résine, tranché puis poli, les mesures ont toutes deux été effectuées sur cette tranche polie, l'altération ne devrait donc pas avoir d'influence sur la composition. Les compositions mesurées selon les deux méthodes sont données dans le tableau 3.3. Le verre est un verre sodo-calcique, à faible taux de magnésium. Nous remarquons un écart important entre les taux mesurés de

	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
PIXE	16.16	0.88	67.21	2.01	6.53
Microsonde	14.27	0.97	65.38	2.20	7.35

TABLEAU 3.3 – Compositions en wt% mesurées en microsonde électronique et en PIXE/PIGE, sur la tranche d'un verre médiéval.

SiO<sub>2</sub> et de CaO, dans le même sens que ce que nous avons vu précédemment : la microsonde surestimerait le taux de calcium et sous-estimerait le taux de silice. Il est plus difficile de juger les taux de sodium, magnésium et potassium car le sodium est un élément majeur de ce verre alors qu'il était mineur dans les autres verres considérés et inversement pour le potassium et le magnésium, bien que pour ces deux derniers les écarts soient encore dans le même sens (la microsonde sur-estimerait les taux de potassium et de magnésium).

Ces différences pourraient être intrinsèques à la calibration utilisée dans chaque méthode. Dans les groupes de composition chimique que nous distinguerons plus tard, nous devons ainsi être vigilants à ne pas distinguer artificiellement des groupes qui auraient été mesurés par des méthodes différentes.

On peut rappeler les déviations standard instrumentales : pour le PIXE, inférieures à 1.5 % sauf pour le sodium, à 2 % (d'après [67]) et pour la microsonde entre 1 % et 2 % (d'après [68] mais les auteurs n'ont mesurée cette déviation que pour le silicium, le potassium et le calcium).

### 3.4.2 Au sein d'un site de production

Nous n'avons qu'un seul site de production dans notre corpus, celui de la Vôge. Il s'agit d'un ensemble de verres provenant de fouilles réalisées à Hennezel, au cœur d'une forêt du département des Vosges, sur le site d'un atelier actif de 1448 à 1612. Les compositions proviennent d'analyses par microsonde électronique de fragments prélevés sur la tranche des verres.

On établit facilement deux groupes de compositions dans les verres de la Vôge, en fonction du taux de K<sub>2</sub>O (limite à 10 wt%). Les deux sous-groupes ont des proportions à peu près équivalentes en magnésium. La différence est également peu marquée dans le cas du sodium, où les deux groupes se recouvrent (tableau 3.4).

Le premier groupe est appauvri en potassium, légèrement enrichi en sodium et l'enrichis-

La Vêge	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
K <sub>2</sub> O < 10 wt%	1.32 ± 1.57	3.19 ± 0.44	56.62 ± 1.02	6.73 ± 0.05	21.92 ± 0.28
DSR (%)	118.71	13.88	1.79	0.73	1.30
K <sub>2</sub> O > 10 wt%	0.43 ± 0.08	3.11 ± 0.58	55.03 ± 3.33	12.97 ± 0.87	18.14 ± 1.85
DSR (%)	19.53	18.80	6.05	6.74	10.22

TABLEAU 3.4 – Comparaison des deux sous-groupes de composition des verres de la Vêge et variabilité des concentrations d'oxydes dans ces deux sous-groupes.

sement en calcium et en silice est marqué. Les déviations standard relatives de K<sub>2</sub>O, CaO et SiO<sub>2</sub> sont remarquablement faibles (inférieures à 2 %). Ce groupe contient tous les verres verts, blancs et jaunes. C'est un groupe qui correspond à une composition de type HLLA comme nous l'avons mentionnée plus tôt.

L'autre groupe est plus hétérogène en composition et contient tous les verres pourpres. Il correspond à des compositions de type potassique. On trouve des verres rouges et bleus dans les deux groupes.

On note que les déviations sont légèrement plus élevées que celles observées sur un verre particulier de la Sainte-Chapelle étudié par Hunault *et al.* dans [67], où le verre avait été décoré par des rubans de verre coloré, dont les auteurs ont supposé qu'ils avaient été fabriqués au même endroit et au même moment que le reste du verre, constituant ainsi une vision de la variabilité de composition attendue au sein d'un atelier sur un temps très court.

Wedepohl a publié des données obtenues sur des verres dans les sites de production en Allemagne [59]. Le premier site est dans le sud de la Basse-Saxe, à l'ouest de Göttingen, actif au cours du XIII<sup>e</sup> siècle (site de Steimeke) et produisant des verres de type potassique, le second regroupe des verres de quatre sites du nord de la Thuringe, à l'est de Göttingen également (dans la région de l'Eichsfeld), de type HLLA et datés entre le XV<sup>e</sup> et le XVI<sup>e</sup> siècle. Nous pouvons remarquer la stabilité de la déviation du taux de silice. Les déviations sont là généralement plus grandes que dans la Vêge.

	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Steimeke	0.24 ± 0.20	4.74 ± 0.27	46.06 ± 1.58	18.05 ± 0.97	22.01 ± 1.43
DSR (%)	83.33	5.70	3.43	5.37	6.50
Eichsfeld	3.54 ± 1.00	3.09 ± 0.36	58.00 ± 1.80	3.90 ± 1.12	21.10 ± 1.70
DSR (%)	28.25	11.65	3.10	28.72	8.06

TABLEAU 3.5 – Composition moyenne, écart-type et déviations standard relatives (DSR) de verres provenant de sites de production médiévaux, publiés par Wedepohl [59].

### 3.4.3 Au sein d’un édifice

Pour étudier la variabilité de la composition des verres de vitraux au sein d’un même édifice, nous avons considéré les corpus datés, provenant d’une même étude et contenant plus de 10 verres. Pour certains, plusieurs sous-groupes étaient identifiables, ces derniers ont été séparés pour les calculs. Certains corpus ont des verres de composition très isolée ou issus de restaurations<sup>8</sup>. Quand la couleur des verres était connue, nous avons calculé les statistiques en séparant les différentes couleurs, mais cela n’a pas eu d’effet significatif sur la variabilité. Les corpus étudiés sont de ce fait principalement des corpus de verres potassiques, le corpus de la cathédrale de Sens étant le seul avec suffisamment de verres HLLA. Ce dernier et les deux corpus de verres de la Rose de Sainte-Chapelle, datent du XV<sup>e</sup> siècle, les autres provenant du XIII<sup>e</sup> siècle.

Les résultats de sont présentés dans le tableau 3.6.

À Gercy, un verre sort du lot par sa très haute concentration en sodium. Les autres verres sont bien regroupés. On peut supposer qu’ils viennent du même fournisseur et peuvent servir de référence sur les variations d’un corpus avec un seul fournisseur, au XIII<sup>e</sup> siècle. C’est un des corpus de verres potassiques avec les déviations les plus faibles en général.

Les déviations sur les édifices ont tendance à être plus grandes qu’elles ne le sont dans l’atelier, ce qui peut indiquer que les fournisseurs de verre s’approvisionnaient chez plusieurs fabricants. La variabilité interne au fabricant et d’un fabricant à l’autre peut être liée à une

8. Saint-Denis et Gercy ont chacun un verre sodique médiéval, Saint-Denis possède également plusieurs verres modernes. Les verres HLLA ont été retirés des corpus de la Rose de la Sainte-Chapelle (1 verre pour les mesures microsonde, 3 pour les mesures PIXE/PIGE).

	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO
Saint-Denis	1.40 ± 0.66	4.19 ± 1.01	50.33 ± 3.00	15.18 ± 1.16	17.04 ± 2.46
DSR (%)	47.38	24.17	5.97	7.67	14.44
<hr/>					
Gercy	0.68 ± 0.15	4.85 ± 0.49	53.26 ± 2.35	17.57 ± 1.51	16.26 ± 1.36
DSR (%)	21.70	10.16	4.42	8.62	8.38
<hr/>					
Rouen (Château)	1.56 ± 0.38	6.16 ± 0.74	55.86 ± 1.54	14.71 ± 2.09	14.86 ± 0.45
DSR (%)	24.13	11.96	2.77	14.21	3.01
<hr/>					
Rouen (Cathédrale)	2.10 ± 1.13	6.33 ± 1.71	56.16 ± 4.11	15.88 ± 2.72	15.25 ± 2.66
DSR (%)	53.94	26.99	7.32	17.12	17.43
<hr/>					
Nef de la Sainte-Chapelle. Verres <i>d'Île-de-France</i>					
Microsonde	0.72 ± 0.20	4.87 ± 0.47	52.68 ± 2.21	17.59 ± 1.59	15.81 ± 2.15
DSR (%)	27.6	9.6	4.2	9.1	13.6
PIXE/PIGE	0.77 ± 0.19	4.38 ± 0.55	57.02 ± 2.06	15.65 ± 1.39	12.69 ± 1.85
DSR (%)	24.6	12.5	3.6	8.9	14.6
<hr/>					
Nef de la Sainte-Chapelle. Verres <i>normands</i>					
Microsonde	2.30 ± 0.51	6.38 ± 0.95	54.22 ± 1.52	14.49 ± 1.36	15.44 ± 1.57
DSR (%)	22.2	14.9	2.8	9.4	10.2
PIXE/PIGE	2.09 ± 0.46	5.28 ± 1.03	56.48 ± 2.09	12.76 ± 1.08	13.29 ± 0.95
DSR (%)	21.8	19.5	3.7	8.5	7.2
<hr/>					
Rose de la Sainte-Chapelle					
Microsonde	1.85 ± 1.12	5.54 ± 1.82	53.86 ± 0.76	16.91 ± 2.02	14.33 ± 1.78
DSR (%)	60.67	32.94	1.40	11.95	12.44
PIXE/PIGE	0.96 ± 0.60	4.63 ± 0.82	55.42 ± 2.42	14.84 ± 1.57	14.18 ± 1.41
DSR (%)	63.04	17.73	4.37	10.56	9.95
<hr/>					
Sens					
K <sub>2</sub> O > 10 wt%	0.64 ± 0.25	3.91 ± 0.23	51.86 ± 2.15	15.93 ± 2.94	16.53 ± 1.67
DSR (%)	39.51	5.82	4.14	18.47	10.12
K <sub>2</sub> O < 10 wt%	2.15 ± 0.26	3.05 ± 0.34	55.63 ± 1.97	6.07 ± 0.67	21.26 ± 1.16
DSR (%)	11.96	11.29	3.54	10.96	5.44

TABLEAU 3.6 – Moyennes, écart-types et déviations standard relatives (DSR) des principaux éléments sur les grands corpus

recette différente, ou une difficulté à peser les matières premières (ce qui transparaît dans le taux de silice, dont on peut considérer que la composition et la nature de la matière première (le sable) est assez stable dans le temps), mais aussi dans le fait que les compositions des cendres végétales dépendent de la saison et d'une région à l'autre [59, 69]. Les déviations standard relatives sur la silice sont presque toujours les plus basses : ce n'est donc pas sur la pesée des matières premières que repose la majorité de la variabilité, mais bien sur la composition du fondant. Les verres HLLA ont l'air d'avoir une variabilité plus faible sur le calcium que les potassiques, ce qui indique un meilleur contrôle ou une matière première plus constante dans le temps, peut-être par l'utilisation de calcaire.

### 3.5 Disparités régionales dans la composition des verres

Dans cette partie, les corpus sont divisés selon leur région de provenance. Sur les graphiques, la couleur des marqueurs associés à chaque corpus correspond à leur région, comme indiqué dans le tableau 3.1 (en page 72). Les régions sont regroupées de la façon suivante :

- Normandie et Bretagne : marqueurs violets
- Centre, Le Mans, Moulins et Chalon : marqueurs bleu foncé
- Sainte-Chapelle de Paris et Saint-Denis : marqueurs orange
- Reste de l'Île de France historique (Saint-Sulpice-de-Favières, Sens, Gercy, Oise), Champagne (Provins, Aube, Soissons) et Amiens : marqueurs rouges
- Lorraine : marqueurs bleu turquoise
- Allemagne et Bruxelles : marqueurs verts
- Sud de la France : marqueurs noirs

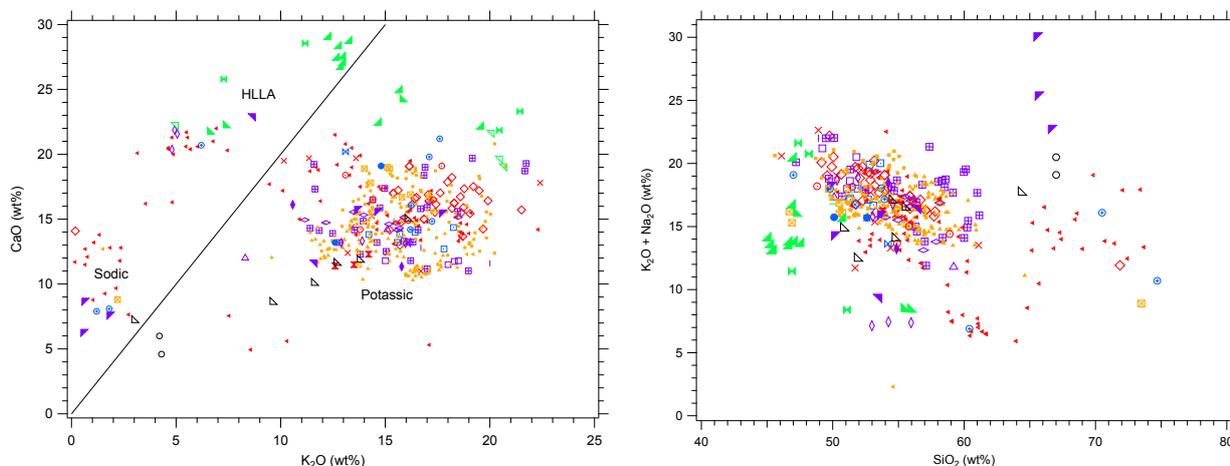
De plus, pour des questions de lisibilité, les marqueurs des corpus comprenant beaucoup de verres (Sainte-Chapelle et Soissons) sont plus petits.

De cette manière, nous allons étudier les différences de composition des verres d'une région à l'autre pour deux périodes : autour du XIII<sup>e</sup> siècle et autour du XV<sup>e</sup> siècle.

### 3.5.1 Autour du XIII<sup>e</sup> siècle

Ici, nous représentons sur les graphiques les compositions des verres du XII<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle, ainsi que les verres d'âge inconnu<sup>9</sup>.

À cette époque, dans le Nord de la France, la plupart des verres sont potassiques, contenant plus de 10 wt% de K<sub>2</sub>O, moins de 20 wt% de CaO et moins de 5 wt% de Na<sub>2</sub>O, et un taux de silice entre 50 et 60 wt% (figure 3.5).



(a) Taux de CaO en fonction du taux de K<sub>2</sub>O dans les verres français du XII<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle. (b) Taux d'alcalins en fonction du taux de silice dans les verres français du XII<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle.

FIGURE 3.5

On retrouve quelques verres sodiques à Saint-Denis et Gercy (1 chacun), à Chartres (2), ainsi qu'au Mont-Saint-Michel, où le taux de sodium est très élevé (plus de 20 wt%). Ces verres sodiques sont pour beaucoup datés du XII<sup>e</sup> siècle et ont également un taux de silice plus élevé que les verres potassiques (plus de 65 wt%). De nombreux verres similaires sont également trouvés à Soissons. Il s'agit probablement de verres issus du recyclage de verre romain [70], mais il pourrait s'agir également de verre neuf importé du Proche-Orient [35e] ou produit dans le Sud de la France : les verres de Montpellier (XIV<sup>e</sup>) sont du même type. Les verres de Saint-Guilhem sont variés : l'un est sodique, les autres semblent potassiques.

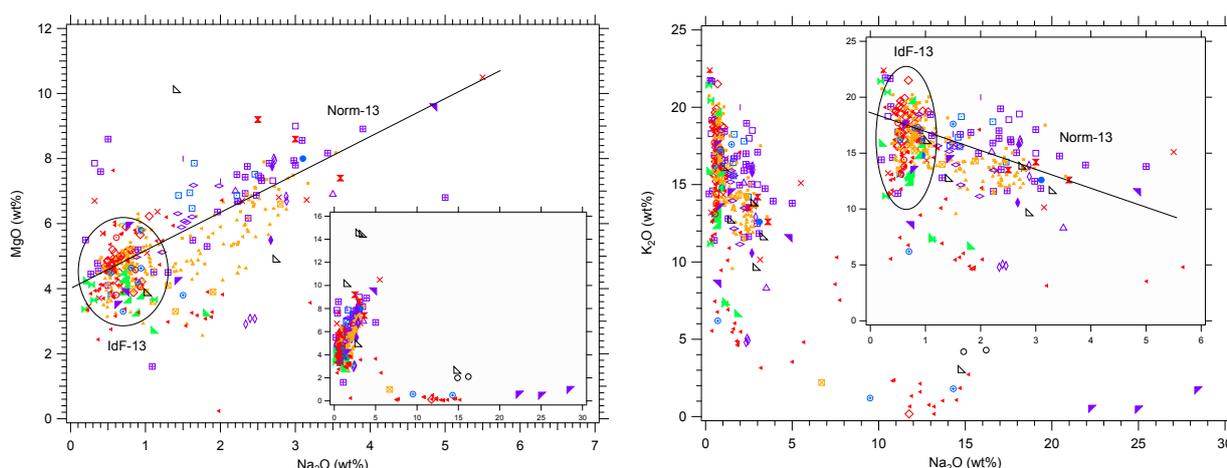
Les verres allemands et belges sont plus riches en CaO que les verres français. Leurs verres potassiques ont des taux de K<sub>2</sub>O comparables aux français et sont alors plus pauvres en silice

9. Verres d'Évreux et de l'Eure provenant de la collection de Michel Hérold, verres de Soissons et du Mans et certains verres de Chartres.

(quelques verres de Lorsch<sup>10</sup>). On trouve en revanche déjà des verres HLLA, dont le taux de silice est comparable aux verres potassiques français.

Sur un graphique MgO vs. Na<sub>2</sub>O (figure 3.6a) comme celui de Lagabrielle et Velde [53], deux comportements principaux semblent se dégager : une zone à faible taux de sodium et de magnésium, sans corrélation apparente (ce qu'ils appelaient verres *d'Île-de-France*, que nous noterons "Type Idf-13"), ou bien le long d'une droite, avec des concentrations souvent plus élevées des deux éléments, mais la droite se poursuit même aux basses concentrations (ce qu'ils appelaient verres *normands*, que nous noterons "Type Norm-13").

Nous avons ajouté quelques verres provenant de sites proches de Paris à cette étude : les verres de l'Oise sont bien avec ceux de Gercy, mais ceux de Saint-Sulpice-de-Favières sont plus éloignés. Les verres normands et du Centre suivent bien une droite, qui se prolonge jusqu'au verre d'Amiens.



(a) Taux de MgO en fonction du taux de Na<sub>2</sub>O dans les verres français du XII<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle. (b) Taux de K<sub>2</sub>O en fonction du taux de Na<sub>2</sub>O dans les verres français du XII<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle.

FIGURE 3.6 – Distinction entre verres IdF-13 et Norm-13 autour du XIII<sup>e</sup> siècle.

La différence entre ces deux types est beaucoup plus visible sur un graphique K<sub>2</sub>O vs. Na<sub>2</sub>O, où les verres IdF-13 voient leur taux de K<sub>2</sub>O varier indépendamment de celui de Na<sub>2</sub>O, tandis que les verres Norm-13 semblent décrire une droite de pente négative, qui est bien lisible à haute teneur en sodium, mais qui se poursuit jusqu'au plus bas taux de sodium pour le corpus de la cathédrale de Rouen (figure 3.6b).

10. Le taux de Na<sub>2</sub>O des verres XII<sup>e</sup> de Speyer n'a pas été reporté.

On peut également remarquer que des verres de Rouen, d'Évreux et surtout de Saint-Guilhem présentent des taux de MgO très supérieurs aux autres (par rapport au taux de Na<sub>2</sub>O), mais que leurs taux de K<sub>2</sub>O et Na<sub>2</sub>O ne sortent pas de la tendance.

Cette distinction entre les verres IdF-13 et Norm-13 correspond également à la distinction A/C de Barrera et Velde [57], qui affirment que les IdF-13 (leur type A) sont caractéristiques de l'Est de la France, mais nous n'avons pas de données datées en Champagne et en Lorraine au XIII<sup>e</sup> siècle.

Selon la classification de Brill [56], d'après les taux de calcium et potassium, nous n'avons (peut-être presque) que des "type III". Des verres de Saint-Denis au XII<sup>e</sup> siècle, d'Amiens, Rouen et Chalon-sur-Saône au XIII<sup>e</sup> siècle sont un peu différents (un peu plus de calcium : ils ont plus proches de la droite indiquée sur la figure 3.5a) et peuvent peut-être être rapprochés des "type II". En revanche, ses verres de "type III" ont des taux de magnésium plus proches de nos Norm-13 et ceux de "type II" se rapprochent de nos IdF-13.

La séparation entre les deux groupes est plus difficile à percevoir en traçant d'autres relations, elle disparaît complètement en traçant K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O en fonction de SiO<sub>2</sub> (figure 3.5b).

Un dernier graphique est assez remarquable : en traçant K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O en fonction de CaO + MgO (figure 3.7), presque tous les points sont regroupés dans une ellipse. Hors de cette zone, on trouve : des sodiques (un à Saint-Denis et quelques uns au Mont-St-Michel, Montpellier et Saint-Guilhem), les verres allemands et belges, ainsi que les verres d'Évreux, qui sont d'âge inconnu mais d'après nos graphiques, plutôt du XV<sup>e</sup> siècle.

Pour expliquer ces résultats, on peut partir du principe que si l'on a deux comportements différents (Idf-13 et Norm-13), c'est qu'il y a au moins deux sources différentes de fondants. Les IdF-13 proviendraient d'un seul de ces fondants, riche en potassium et calcium, enrichi en phosphore et pauvre en sodium et magnésium. Les Norm-13 contiendraient un deuxième fondant, enrichi en sodium et magnésium, et mélangé avec le premier fondant de sorte à avoir une masse totale de fondant constante dans le verre, car la pente K/Na est proche de -1. Lagabrielle évoque que le premier fondant serait des cendres de hêtres (comme préconisé par Théophile) et le second des cendres de fougères ou du sel (Héraclius mentionne la possibilité de faire un mélange hêtre/fougère) [70], mais les compositions de cendres de fougères rapportées

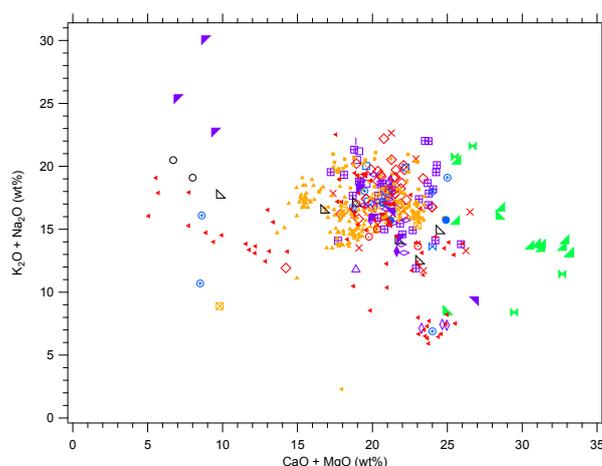


FIGURE 3.7 – Taux d’alcalins en fonction du taux d’alcalino-terreux dans les verres français du XII<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle.

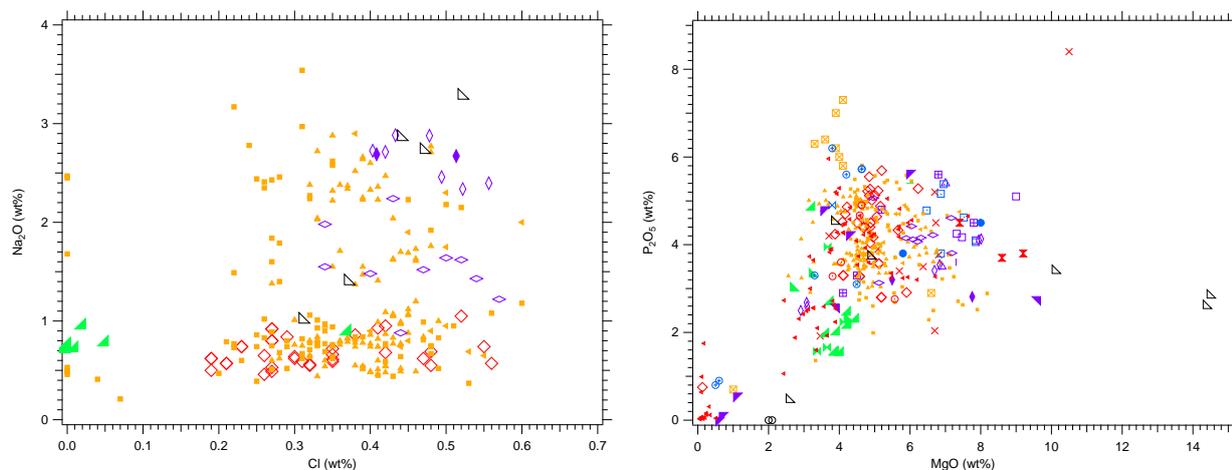
par Jackson et Smedley [71] contiennent trop peu de sodium. En revanche, l’attribution aux cendres de hêtre est légitime en raison de leurs forts taux de potassium, calcium et phosphore.

Il est intéressant de constater que contrairement à ce qu’affirment les textes anciens et beaucoup de publications actuelles, les verres IdF-13 semblent n’avoir qu’un seul fondant, au vu de l’absence de corrélations observables dans les graphiques, et non un mélange hêtre/fougère comme souvent suggéré [35e,42,59].

La forme en ellipse du graphique  $K_2O + Na_2O$  vs.  $CaO + MgO$  semble indiquer que les proportions d’alcalins et de calcium varient indépendamment l’une de l’autre. Cette décorrélation indique que les alcalins et les alcalino-terreux seraient introduits par la même matière première, conformément aux recettes de textes de l’époque, qui ne mentionnent jamais l’usage de calcaire dans les verres, mais uniquement de cendres et de sable.

Très peu de données sont disponibles concernant les taux de chlore des verres normands, mais il ne semble toutefois pas y avoir de corrélation Na-Cl dans les verres Norm-13 : la source de sodium n’était pas du sel (figure 3.8a). Une corrélation pourrait exister pour les IdF-13, mais les très faibles taux de sodium rendent peu probable l’utilisation de sel.

En conclusion, les verres nord-français au XIII<sup>e</sup> siècle sont presque exclusivement des verres potasso-calciques, différents des verres belges, allemands et sud-français de cette période. Notamment, contrairement à ce qui est observé en Allemagne et en Belgique [58,59], il n’y a pas encore de verres HLLA en France à cette époque (le verre HLLA de Chartres est un verre



(a) Taux de  $\text{Na}_2\text{O}$  en fonction du taux de Cl (b) Taux de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en fonction du taux de MgO

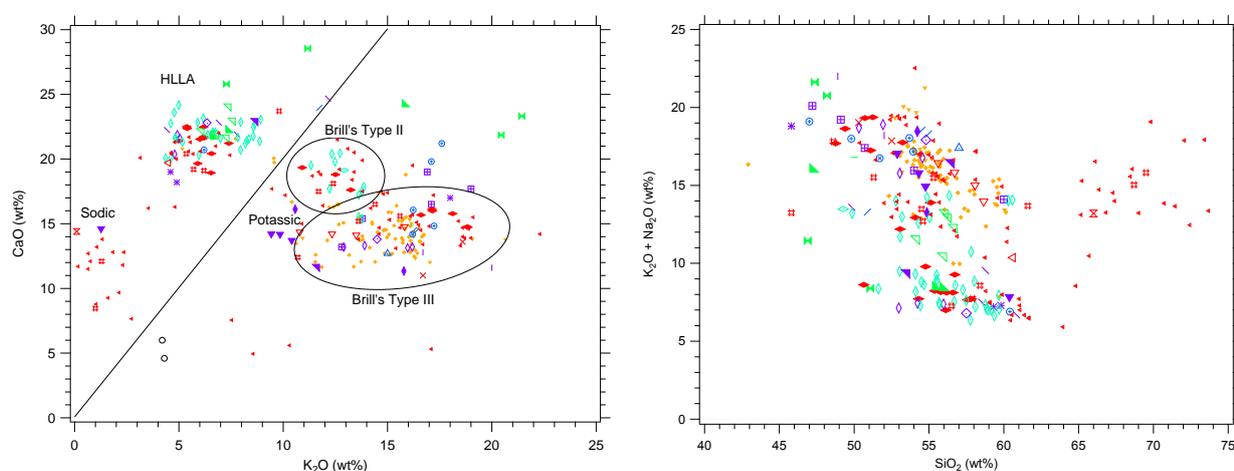
FIGURE 3.8 – Relation entre les concentrations d'éléments secondaires dans les verres français du XII<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle.

d'âge inconnu). Il apparaît que les verriers suivaient une recette primaire fondant+silice, le fondant lui-même pouvant être d'une seule matière première (type IdF-13) ou d'un mélange de deux matières premières, dont l'une était enrichie en sodium et magnésium, contenant moins de potassium et autant de phosphore (Norm-13) (figure 3.8b). A la Sainte-Chapelle, les deux compositions de fondant ont été utilisées et il n'apparaît pas de lien entre la composition de fondant et la couleur des verres. Le type Norm-13 n'est en rien spécifique à la Normandie, on le retrouve dans le Centre, et peut-être à Amiens et à Saint-Sulpice-de-Favières (donc en Île de France), en revanche tous les verres normands semblent s'inclure dans ce groupe. Peu d'exemples de verres IdF-13 ont été rencontrés pour l'instant (Gercy, Chartres, partiellement à la Sainte-Chapelle, Amiens et Soissons), et donc tous à proximité de Paris. Le fondant des verres IdF-13 pourrait être des cendres de hêtre, mais le deuxième fondant des verres Norm-13 ne peut être des cendres de fougères, ni du sel. Au vu des forts taux de sodium et de magnésium, l'utilisation de plantes halophiles peut être envisagée.

### 3.5.2 Autour du xv<sup>e</sup> siècle

Ici, nous représentons sur les graphiques les compositions des verres du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle, ainsi que les verres d'âge inconnu <sup>11</sup>.

En traçant CaO en fonction de K<sub>2</sub>O (figure 3.9a), deux groupes se détachent assez nettement, en fonction du rapport K/Ca. Ces deux groupes correspondent aux verres potassiques et aux verres HLLA, la limite étant généralement placée à un rapport K/Ca de 0.5. La séparation entre les deux groupes à cette valeur est assez nette.



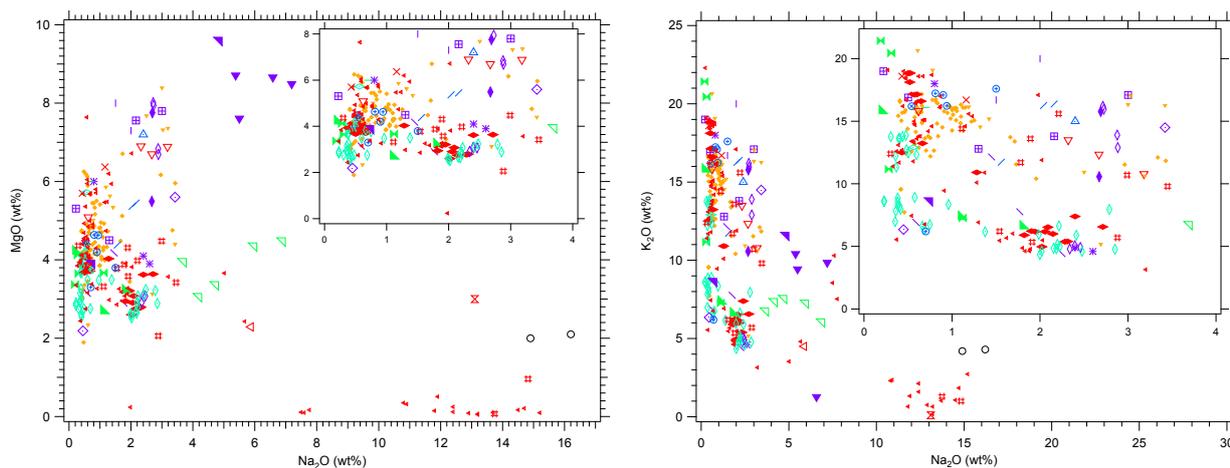
(a) Taux de CaO en fonction du taux de K<sub>2</sub>O dans les verres français du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle. (b) Taux d'alcalins en fonction du taux de silice dans les verres français du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle.

FIGURE 3.9

Pour un rapport K/Ca inférieur à 0.5, on retrouve des verres potasso-calciques similaires à la norme du XIII<sup>e</sup> siècle. A l'exception de certains verres trouvés dans l'ouest, à Provins, à Moulins et dans l'Aube, les graphes K<sub>2</sub>O et MgO vs. Na<sub>2</sub>O sont en tous points similaires aux verres dits IdF-13 (figure 3.10). Des verres normands, bretons, de Provins et de Moulins (et quelques uns de la Rose de la Sainte-Chapelle), continuent en revanche de présenter un comportement Norm-13. Les verres potassiques de l'Aube, qui sont un peu plus tardifs, sont légèrement enrichis en sodium mais pas du tout en magnésium. Encore peu de données de taux de chlore sont disponibles sur les verres de l'Ouest et les verres sous l'étiquette "Bretagne" ont trop peu de chlore pour confirmer l'utilisation de sel (figure 3.12).

11. Verres d'Évreux et de l'Eure provenant de la collection de Michel Hérold, verres de Soissons et du Mans et certains verres de Chartres.

Dans les verres de la Vôge, il semble y avoir deux groupes parmi les verres HLLA, qui se distinguent par leur taux de sodium (moins de 1 wt% ou bien entre 2% et 3%). Les verres plus riches en sodium sont également plus pauvres en potassium et font partie d'un groupe homogène avec les autres verres HLLA (figure 3.10b), en revanche les verres plus pauvres en sodium sont également plus riches en potassium et forment un groupe plus isolé.



(a) Taux de MgO en fonction du taux de Na<sub>2</sub>O dans les verres français du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle. (b) Taux de K<sub>2</sub>O en fonction du taux de Na<sub>2</sub>O dans les verres français du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle.

FIGURE 3.10

A un rapport K/Ca inférieur à 0.5, on a l'apparition des verres HLLA (High-Lime, Low Alkali), que l'on avait pas vu en France plus tôt. Ils sont caractérisés par des taux en potassium inférieurs à 10 wt% et en calcium supérieurs à 17 wt% et même souvent 20 wt%. En revanche, ils ne contiennent pas beaucoup plus de silice que les potassiques et peuvent contenir plus de sodium que les IdF-13. Les deux types de verres cohabitent, même à l'intérieur d'un monument (Sens) ou d'un atelier (la Vôge).

Sur K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O vs. CaO + MgO (figure 3.11a), les potassiques continuent d'être très regroupés comme précédemment, mais sur certains verres de Sens et de la Vôge, on voit une transition assez progressive vers les HLLA.

On peut ainsi distinguer une démarcation parmi les verres potassiques, avec des verres de la Vôge et de Sens qui ont une composition intermédiaire entre les HLLA et les potassiques. Cette démarcation correspond bien aux types II (la composition intermédiaire) et III (la composition usuelle pour nous), décrits par Brill et Pongracz [56], que l'on a fait figurer sur la figure 3.9a.

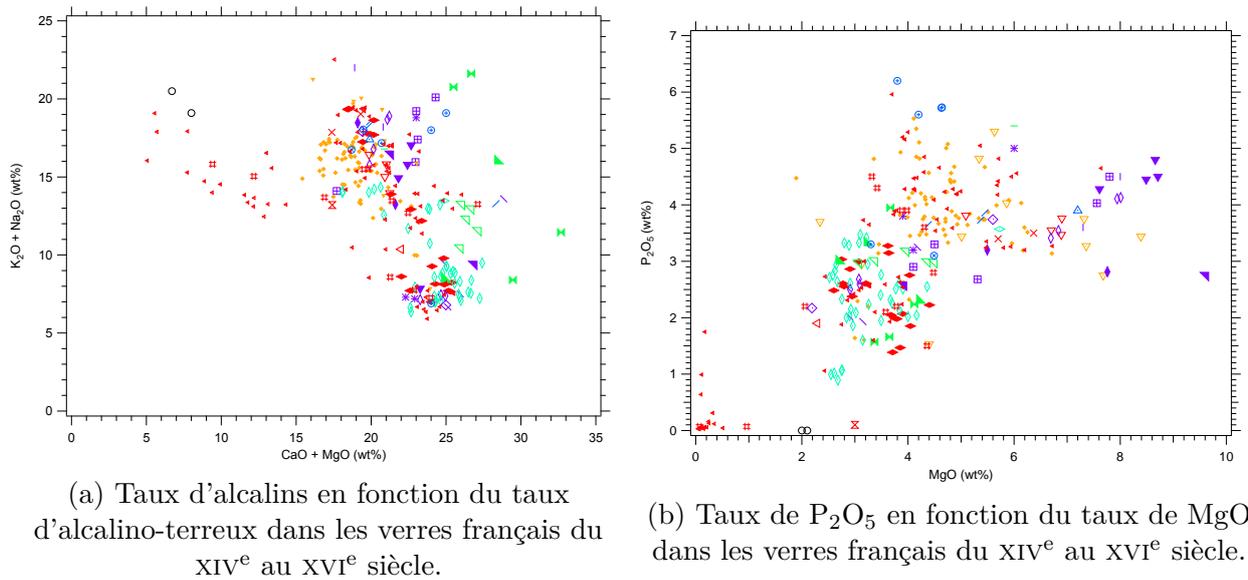


FIGURE 3.11

Les auteurs décrivent les verres de type II comme étant rares et ses exemples sont en France et à Speyer (mais ce ne sont pas nos verres de Speyer).

Il faut toutefois noter que les taux de phosphore et de magnésium des verres de Sens et de la Vôge, même parmi les potassiques, sont plus proches de ceux des HLLA que des potassiques de la Sainte-Chapelle (figure 3.11b).

Les verres HLLA ont des compositions qui sont assez regroupées (tableau 3.6), même en ce qui concerne le taux de silice, mais c'est peut-être dû au fait que l'on a assez peu d'échantillons. Les compositions des verres de la Vôge et de Sens sont remarquablement proches. En l'état, il semble que l'on soit resté dans une recette primaire fondant + silice, simplement la nature du fondant a changé (plus calcique, moins potassique). Il y a peut-être eu un mélange de fondants à un moment (d'où le groupe intermédiaire rencontré dans la Vôge et à Sens).

Cependant, nos verres HLLA gardent des taux de potassium assez élevés (>5 wt%) en comparaison de ce qui a pu être trouvé en Belgique ou en Allemagne [58, 59]. Les verres de Lorsch et d'Oppenheim sont très riches en fondants et les verres de Speyer sont similaires à nos verres HLLA mais contiennent plus de sodium.

Enfin, nous avons quelques verres de composition très particulière en Bretagne, à Auxerre et dans l'Aube, qui sont des verres sodo-calciques.

Une ultime note : au premier abord, tous ces verres du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle mis en commun, présentent une très nette corrélation Na/Cl et une anticorrélation K/Cl pour certains (figure 3.12). En revanche comme les groupes ne se recouvrent pas vraiment, je pense qu'il faut rester méfiant vis-à-vis du paradoxe de Simpson (des corrélations artificielles peuvent apparaître quand des groupes différents sont combinés, alors que pris séparément ils ne présentaient pas de corrélation).

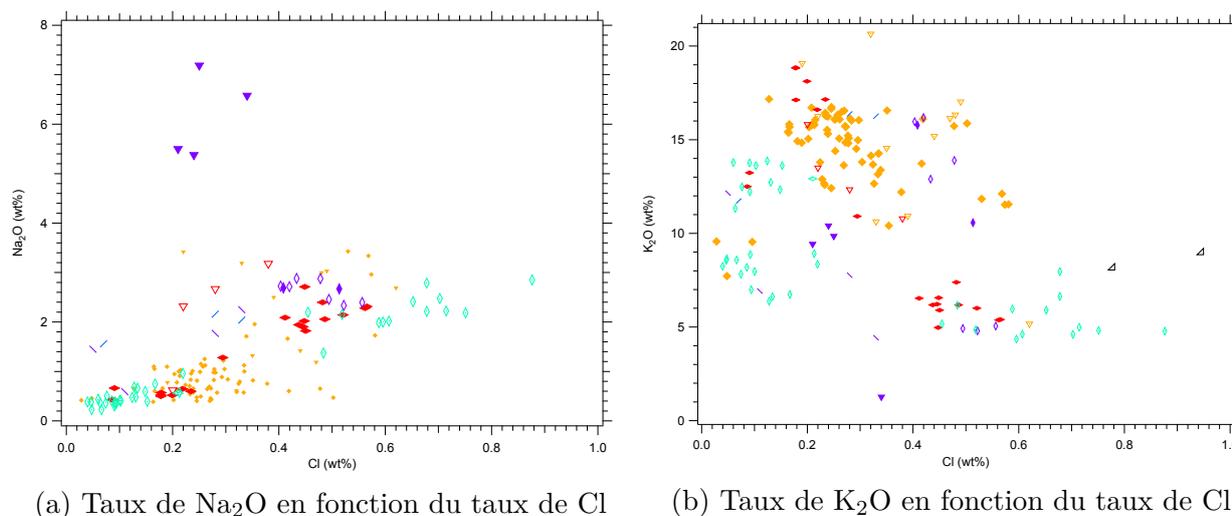


FIGURE 3.12 – Dépendance du taux de chlore avec les alcalins dans les verres français du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle.

### 3.6 Évolution temporelle : l'apparition des verres HLLA

L'apparition des verres HLLA en France semble progressive. Celle-ci se caractérise par une diminution de la teneur en potassium, magnésium et phosphore du verre, compensé par une augmentation du calcium, sans modification notable du taux de silice : il semble que l'on reste sur un système de recette sable + fondant, dans des proportions qui n'ont pas vraiment évolué, et que la modification se fasse surtout dans la nature du fondant. Un indice est la diminution du taux de phosphore lors de cette transition, qui passe en-dessous de 3% pour les HLLA et même pour certains potassiques (mais pas à la Sainte-Chapelle). Une telle diminution du taux de phosphore peut-être liée à une purification des cendres avant ajout dans le verre, mais on remarque que les verres belges et allemands du XIII<sup>e</sup> siècle ont déjà des taux de phosphore plus

bas [56, 58, 59]). Les verres de la Vôge suivent donc probablement une recette plus "germanique" et il apparaît assez clair que les peintres-verriers travaillant sur la cathédrale de Sens utilisèrent en partie des verres fabriqués dans la Vôge. En revanche les verres allemands du XIII<sup>e</sup> siècle sont caractérisés par des taux d'alcalins et de calcium supérieurs à nos verres, donc la recette du fondant était probablement différente en Allemagne et dans la Vôge.

Des verres HLLA étaient déjà présents en Belgique au XIII<sup>e</sup> siècle [58], mais ils ont une composition encore différente : autant de  $K_2O$  que les verres potassiques français, mais plus de 25 wt% de  $CaO$ . De plus Schalm *et al.* ne rapportent pas de verres belges du XIII<sup>e</sup> avec des compositions en calcium et potassium proches des nôtres. De tels verres n'y apparaissent qu'au XV<sup>e</sup> siècle. En fait il apparaît qu'au XIII<sup>e</sup> siècle, les verres français avaient plus de silice (plus de 50 wt%) que leurs voisins (souvent moins de 50 wt%). On remarque également que les verres HLLA français du XV<sup>e</sup> siècle tendent à avoir des taux de phosphore plus bas qu'au XIII<sup>e</sup> siècle, une diminution que l'on observe aussi sur les verres potassiques de Sens, mais pas à la Sainte-Chapelle. Les taux de phosphore se rapprochent alors des taux que l'on retrouvait déjà au XIII<sup>e</sup> siècle dans les verres belges et allemands (figure 3.13a).

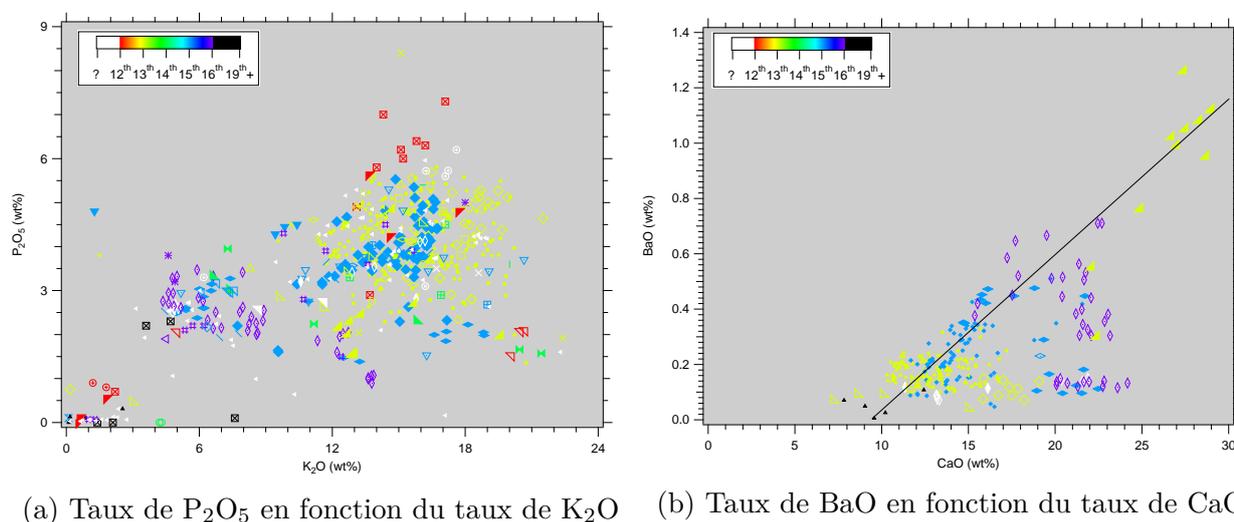


FIGURE 3.13 – Dépendance du taux de phosphore et de barium dans les verres français en fonction de l'époque. La couleur des marqueurs correspond à l'âge du verre comme indiqué dans la légende, la forme du marqueur est la même que dans le tableau 3.1.

Un des rares auteurs qui s'aventure à discuter des raisons d'apparition des HLLA est We-depohl, dans [59] : l'ajout de calcaire aurait permis d'économiser la cendre de bois. Ceci est

cohérent avec le fait que beaucoup d'alcalins voient leurs concentrations évoluer dans le processus. Ses données ne confirment pas cette hypothèse (il invoque alors l'utilisation de cendres de sapin plutôt que de hêtre), mais nos données pourraient convenir, comme en témoigne le fait que l'augmentation de la concentration en calcium s'accompagne d'une diminution de celle des autres alcalins, sans changement de celle de silice (figure 3.9).

En représentant le taux de barium (bien que peu de données soient disponibles) en fonction du taux de calcium (figure 3.13b), on constate qu'en France au XIII<sup>e</sup> siècle, le taux de barium varie en apparence indépendamment de celui de calcium. Il semble que cela reste le cas au XV<sup>e</sup> siècle pour les verres HLLA de la Vôge et de Sens. En revanche, les verres potassiques du XV<sup>e</sup> siècle semblent présenter une corrélation barium/calcium, incluant les verres de Bruxelles comme ceux de la Nef de la Sainte-Chapelle (tous deux du XIII<sup>e</sup> siècle). De plus, la droite de corrélation intercepte l'axe des abscisses vers 10 wt% de CaO, ce qui pourrait indiquer l'existence d'une source de calcium riche en barium utilisée en parallèle de la source principale de calcium des verres potassiques du XIII<sup>e</sup> siècle ou des verres HLLA. Ceci peut être corroboré par le fait que les verres de Sens et de la Vôge de composition intermédiaire sont également situés entre la droite et les autres verres HLLA.

### 3.7 Conclusion

Par cette étude, nous avons pu confirmer l'existence de trois grandes catégories de composition chimique de verre de vitrail en France. Au XIII<sup>e</sup> siècle, les verres sont potassiques. Deux types de fondants semblent avoir été utilisés, le premier plutôt à Paris, au Nord et à l'Est, différent des fondants du Saint-Empire, car plus riche en magnésium et en phosphore. Le second fondant, riche en sodium et magnésium, a été dans tout le Centre et l'Ouest de la France, mélangé au premier avant d'être ajouté au sable. La nature de ces deux fondants reste à déterminer. Le premier pourrait être des cendres de bois ou de fânes de hêtres, ou encore de fougères, le second est plus vraisemblablement constitué de cendres d'algues ou de plantes marines.

Les grands chantiers ont probablement recours à du verre de différentes provenances, ou bien font venir les verriers de différentes régions, ceux-ci venant avec leurs recettes, comme en

témoigne la présence des deux catégories de composition dans la Nef de la Sainte-Chapelle de Paris, et peut-être à la Cathédrale de Rouen.

Au xv<sup>e</sup> siècle, une nouvelle composition de verre apparaît en France, de type calcique (HLLA). L'apparition de cette composition semble progressive, et venue de l'Est, peut-être d'Allemagne, comme évoqué par Barrera et Velde [57]. Les modifications progressives ayant mené à cette nouvelle composition, déjà vues en Allemagne [59], sont en effet visibles sur les verres de la Vêge, qui ont été utilisés à la Cathédrale de Sens comme en témoigne la proximité des compositions chimiques. Cette transition semble s'accompagner de l'utilisation d'un nouveau fondant, utilisé d'abord mélangé aux anciens fondants, puis utilisé seul. La nature de ce fondant reste à déterminer.

Nos affirmations pourraient se trouver confortées si l'on disposait d'un plus grand nombre de données provenant directement d'ateliers de fabrication de verre, limitant de ce fait l'impact du transport des verres dans l'observation des disparités régionales de composition chimique. Des études plus systématiques de composition de cendres végétales, comme déjà menées en Angleterre pour les fougères [69, 71], seraient également les bienvenues. Ces études, associées à une démarche d'archéologie expérimentale, permettraient de mieux discuter la nature des matières premières et la variabilité des compositions chimiques des verres au sein d'un seul atelier ou édifice.

## Compléments du chapitre 3

### Principe de l'analyse de composition chimique par microsonde électronique

L'analyse par microsonde électronique (*EMP* pour *Electron Micro-probe*, en anglais), également appelée microsonde de Castaing, consiste à irradier un échantillon avec un faisceau d'électrons, qui ionise les atomes de l'échantillon, en éjectant les électrons de cœur. Les ions ainsi formés se désexcitent en ramenant les électrons des couches externes vers le cœur, ce qui provoque l'émission d'un rayonnement, qui est souvent du domaine des rayons X.

L'énergie des rayons X émis par chaque atome est spécifique, ce qui permet d'identifier les espèces présentes dans l'échantillon. De plus, grâce à des échantillons de composition connue, il est possible de calibrer la réponse des détecteurs, ce qui permet de réaliser des mesures de composition quantitatives.

Un des inconvénients de la techniques est qu'elle nécessite de placer les échantillons dans une chambre à vide, dont les dimensions sont souvent limités, et les échantillons non conducteurs doivent être métallisés. De plus, la méthode demande le plus souvent qu'un éclat soit prélevé pour être poli.

### Principe de l'analyse de composition chimique par PIXE/PIGE

L'analyse par PIXE (émission de rayons X induite par particules ou protons, *Proton* ou *Particule-Induced X-Ray Emission*) est sur le principe très similaire à la microsonde électronique, à l'exception près que l'ionisation de l'échantillon est causée par une bombardement par des protons et des ions.

Ce faisceau d'ions incident est également capable d'interagir avec les noyaux atomiques de l'échantillon dans le cadre de réactions nucléaires. Ces réactions provoquent, lors de la désexcitation, un émission de rayons gamma, plus énergétiques que les rayons X, dont l'analyse constitue la méthode PIGE (émission de rayons gamma induite par particules ou protons, *Proton* ou *Particule-Induced Gamma Emission*). Les rayons gamma émis ont une énergie caractéristique, et on peut également calibrer les détecteurs pour réaliser des mesures quantitatives.

Cette méthode est utilisée principalement pour quantifier les concentrations en éléments légers, en particulier le sodium.

Cette technique présente l'avantage d'être non-destructive : aucun prélèvement n'est à réaliser.



# Chapitre 4

## La couleur dans le vitrail

*De l'origine aux restaurations*

### 4.1 Coloration du verre plat au Moyen Âge

#### 4.1.1 Les couleurs au Moyen Âge

Le Moyen Âge est souvent perçu comme une époque sombre et pauvre en couleurs. Dans notre esprit, les seuls domaines où couleurs et Moyen Âge se rencontrent sont le vitrail et l'héraldique. Cette fausse idée est certainement entretenue par la pierre nue des grandes cathédrales gothiques, alors même que nous savons aujourd'hui qu'à l'origine, les murs et les statues étaient richement peints, comme en témoignent les nombreuses traces de polychromie que l'on peut relever sur les sculptures ou la récente découverte de fresques sur les voûtes de la cathédrale de Poitiers.

Les travaux sur la symbolique des couleurs au Moyen Âge sont rares et ne peuvent être dissociés de Pastoureau [6, 72, 73]. Son œuvre importante sur le sujet étudie l'évolution de la perception (culturelle) des couleurs, souvent sous le prisme de la teinture, qui paraît au cœur des changements. En effet, tous les vêtements médiévaux, des habits royaux aux guenilles du paysan, auraient été teints et la hiérarchie sociale se retrouvait dans les vêtements non pas tant dans leurs couleurs que dans leur saturation, vivacité et tenue dans le temps. Comme aujourd'hui, la couleur que l'on portait obéissait essentiellement à des questions de mode, donc

changeante, et il n'est pas forcément clair si la mode est dictée par les avancées technologiques dans la teinture ou si les teinturiers doivent faire évoluer leur art pour répondre à la demande due aux modes.

Une classification des couleurs existait à cette époque, hérité d'Aristote dont l'œuvre a été redécouverte au XII<sup>e</sup> siècle. Cet ordre n'a aucun rapport avec le spectre lumineux<sup>1</sup> et il s'agissait surtout de classer les couleurs du blanc au noir en fonction de leur luminosité. Ainsi, l'ordre aristotélicien était : blanc, jaune, rouge, vert, bleu, noir. Ces six couleurs sont d'ailleurs les six employées en héraldique. Le violet pouvait parfois être inclus entre le bleu et le noir. Dans les situations où l'usage des couleurs est codifié (en particulier l'héraldique et les couleurs liturgiques), la notion de nuance est absente, les couleurs sont des concepts, des archétypes : il suffit que la nuance utilisée évoque la couleur désirée [72].

Pour comprendre la symbolique et l'évolution de l'utilisation des couleurs à partir du XII<sup>e</sup> siècle, il faut revenir à l'Antiquité. Chez les Grecs et les Romains, le système chromatique se limitait aux blanc, noir et rouge. Le pourpre était une couleur de prestige, associée au rouge, le bleu méprisé car employé par les teinturiers barbares (notamment les Germains), le vert peu considéré et le jaune presque inexistant. Pour ces trois dernières couleurs, le lexique employé est en général imprécis et changeant [6]. Le rejet du bleu persiste jusqu'aux Carolingiens, où l'association rouge-vert est très en vogue. Au XII<sup>e</sup> siècle, pour des raisons qui ne sont pas claires, le bleu prend très vite beaucoup d'importance, devenant associé au culte de la Vierge, très courant à cette époque, et la couleur royale<sup>2</sup>. Il supplante rapidement le vert et vient concurrencer puis dépasser le rouge. Là encore, il est difficile de déterminer si les vitraux bleus de Saint-Denis sont l'origine ou le symptôme de cette mode.

Au XIII<sup>e</sup> siècle, toutes les couleurs sont ambivalentes, sauf peut-être le bleu, avec un aspect positif et un aspect négatif de leur symbolique.

Le vert, couleur centrale de la classification aristotélicienne, est de ce fait associé la tempérance. C'est pourquoi dans les couleurs liturgiques, qui sont codifiées à cette époque, le vert est choisi lorsqu'il n'y a rien de particulier à fêter. C'est également la couleur de la nature,

---

1. De nombreux débats avaient lieu autour du phénomène des arcs-en-ciel mais il n'y avait pas l'idée qu'il puisse donner l'ordre "naturel" des couleurs. Les débats portaient surtout sur le nombre de couleurs que l'on pouvait y voir et sur sa signification théologique.

2. L'abbé Suger a joué probablement un rôle dans le choix du bleu pour les armoiries des Capétiens.

appréciée pour ses facultés reposantes<sup>3</sup>. Dans les romans chevaleresques, c'est la couleur de la fougue et de la jeunesse. Elle est rare en héraldique, probablement en raison de la difficulté de sa production, car elle est aussi bien représentée que les autres dans les armes imaginaires [73]. Plus tard, le vert est associé aux monstres, à la trahison et au diable, ce qui initie un certain désamour. C'est une couleur difficile à produire de manière stable en teinturerie (d'où peut-être le lien avec la trahison), le mélange bleu-jaune n'est pas pratiqué, ou en tous cas interdit.

Le rouge est une couleur majeure depuis l'Antiquité et au Moyen Âge elle est avec le blanc une couleur associée au Christ, mais en parallèle c'est également la couleur de l'Enfer et des chevaliers inquiétants. On la voit souvent pour figurer des monstres dans les vitraux.

Le jaune est une couleur qui a très mauvaise réputation. La nuance dorée est très valorisée (sauf par les ordres religieux qui refusent la richesse) et elle semble avoir dépouillé le jaune de toute valeur positive. C'est la couleur du mensonge et de la fausseté. Dans les villes où les Juifs sont soumis à un impératif vestimentaire, le jaune est souvent, déjà, leur couleur. Dans l'esprit de l'époque, le roux est l'association du rouge et du jaune dans ce qu'il y a de plus négatif et est rejeté. Ainsi Judas est-il souvent représenté roux et avec des vêtements jaunes.

### 4.1.2 Les couleurs du vitrail gothique

En regardant plus en détail la question de la couleur dans les vitraux, deux questions se posent :

- Quel rôle joue la couleur en général dans le vitrail ?
- Les couleurs utilisées dans le vitrail reprennent-elles la symbolique qu'elles portent par ailleurs ?

Pour la première question, il faut signaler l'existence d'une controverse théologique bien connue concernant le vitrail coloré, opposant d'un côté Bernard de Clairvaux et les cisterciens, de l'autre Suger, soutenu notamment par les clunisiens [34, 38]. Les deux s'accordent sur le fait que la lumière est une création divine et est de ce fait sacrée et valorisée. En revanche, les premiers considèrent que la couleur est une création humaine, relevant du domaine matériel et est donc superflue, tandis que les seconds considèrent la couleur comme une forme de lumière,

---

3. On rapporte que les moines regardaient une émeraude pour se reposer les yeux.

qui doit être employée. Suger considérait par ailleurs que l'église étant le temple de Dieu, rien ne saurait être trop beau pour la parer [37]. Cette pensée étant majoritaire, les cathédrales gothiques ferment leurs baies avec des vitraux très colorés, où le blanc est utilisé avec parcimonie, c'est le vitrail *pleine couleur*. À contre-courant, les abbayes cisterciennes sont réputées pour leur vitraux totalement incolores, utilisant le réseau de plomb pour dessiner des rinceaux ou des motifs géométriques. Un autre motif du choix des vitraux blancs est leur moindre coût, en cohérence avec l'austérité revendiquée par cet ordre.

Les verres très colorés d'un vitrail *pleine couleur* évoquaient très probablement les pierres précieuses au visiteur [38], ce qui participait à l'aspect impressionnant du vitrail. Cette profusion de couleur, tout comme la polychromie des murs et des statues, rappelait certainement les matériaux de construction de la Jérusalem céleste (pierres blanches, or, verre et pierres précieuses), très populaire dans les hymnes et la liturgie de cette période. Le vitrail et les couleurs jouaient là un rôle majeur pour transcender les édifices [36], en créant des images sans exclure la lumière du jour, comme le rapportait déjà Théophile dans sa préface.

Dans le vitrail *pleine couleur*, tous les grands groupes de couleur sont présents dès le XII<sup>e</sup> siècle : bleu, vert, jaune, rouge, pourpre et blanc. Dans chaque couleur il existe en général plusieurs nuances, dont les usages peuvent être spécifiques et peuvent changer d'un siècle à l'autre. Le bleu par exemple existe sous deux nuances principales : un bleu clair et un bleu foncé. Le premier était plus courant au XII<sup>e</sup> siècle, c'est le bleu des fonds des vitraux de Saint-Denis ou de Chartres. Le second prend plus d'importance au XIII<sup>e</sup> siècle, où il remplace le premier pour les fonds, le bleu clair se trouvant cantonné aux vêtements, qui sont malgré tout rarement bleus [34]. On trouve également deux nuances de pourpre, l'un clair, utilisé pour les carnations, l'autre plus foncé (*lie-de-vin*).

À l'inverse de ce qui est affirmé dans le champ des teintures, les mélanges de plusieurs couleurs pour en obtenir une autre étaient pratiqués dans au moins deux cas [34] :

- L'apparition du jaune d'argent au XIV<sup>e</sup> siècle a conduit certains verriers à peindre des verres bleus avec du jaune d'argent pour faire du vert.
- Au XV<sup>e</sup> siècle, il y a des exemples de verres rouges plaqués sur du verre bleu, permettant la formation d'une couleur violette alors inédite.

Lafond relève qu'à Speyer ont été retrouvés des verres verts et violets du XII<sup>e</sup> siècle obtenus par placage de bleu et de jaune ou de rouge [34].

Au XII<sup>e</sup> comme au XIII<sup>e</sup> siècle, les fonds sont principalement rouges et bleus, le bleu devenant plus présent au XIII<sup>e</sup> siècle. Il y a une tendance à alterner les couleurs de fond entre les médaillons et les panneaux décoratifs les séparant. Le vert est très présent en Allemagne au XII<sup>e</sup> (on cite fréquemment les vitraux de la cathédrale d'Augsburg), beaucoup moins en France. Le jaune et le vert sont tous deux utilisés mais ils se raréfient, sans être absents, au début du XIII<sup>e</sup> siècle et reprennent de l'importance à partir de 1250. Ces deux couleurs sont toujours saturées, mais le jaune ne prend jamais de nuance dorée.

Dans la deuxième moitié du XIII<sup>e</sup> siècle commence une transition avec l'apparition du *style nouveau*, où le verre incolore prend une large place : les verrières ne comprennent que quelques panneaux en verre coloré ou bien les fonds sont blancs. L'objectif serait de faire rentrer plus de lumière dans les édifices pour souligner l'architecture très travaillée, tout en diminuant de fait le coût des verrières. Le verre coloré prend alors moins de place et des teintes plus claires apparaissent : bleu ciel, pourpre rose [34]. Le jaune d'argent prend très vite beaucoup d'importance. De récentes études de Simmons et Mysak [74, 75] ont suggéré que ce changement de style, vers des verrières plus lumineuses, pourrait être motivé par le début du *petit âge glaciaire* au XIV<sup>e</sup> siècle, faisant suite à l'optimum climatique médiéval depuis l'an mil. Le ciel étant plus nuageux qu'au début de la période gothique, donc moins lumineux, des verrières plus claires auraient été nécessaires pour garantir une illumination correcte des édifices.

Enfin au XV<sup>e</sup> siècle, la sanguine commence à être utilisée pour peindre les carnations sur des verres incolores. L'usage des couleurs décline progressivement, au point qu'au XVII<sup>e</sup> siècle, il est devenu difficile de se procurer du verre coloré [34] et que l'on préfère souvent avoir recours aux émaux.

Ce bref aperçu des couleurs employées nous permet de dire que le rôle joué par chaque couleur individuellement est incertain. La littérature est peu abondante à ce sujet. L'usage des couleurs principales, c'est-à-dire celles employées pour les fonds, paraît plutôt en relation avec la mode, comme en témoigne la manière dont le bleu vient prendre la place du vert, très présent dans les vitraux romans. En revanche, l'usage constant du vert et du jaune en dépit de leur

perception négative, y compris pour représenter autre chose que des monstres, montre qu'il n'y avait pas de volonté de les exclure complètement. C'est même pour des raisons techniques que le jaune devient l'une des principales couleurs du vitrail après l'apparition du jaune d'argent, puisque, pouvant être peint, il peut rehausser les détails avec une grande facilité. Dans son traité, Antoine de Pise [40] précise comment les couleurs doivent être associées entre elles, quelle couleur de vêtement choisir en fonction de la couleur du fond<sup>4</sup> ou bien quelle couleur donner au revers d'un vêtement. Il conseille également d'avoir au moins un tiers de verre blanc dans un panneau pour le rendre *vif et éclatant*. Le choix des couleurs semble donc obéir à des raisons esthétiques et techniques plus que théologiques<sup>5</sup>.

### 4.1.3 Techniques de coloration du verre gothique

Pour étudier comment les verres médiévaux étaient colorés, deux stratégies sont possibles. On peut d'une part analyser la composition du verre, en dosant les éléments présents dans du verre dissous<sup>6</sup> ou avec des techniques bien plus douces comme la microsonde électronique, la fluorescence X ou le PIXE/PIGE. En comparant la composition d'un verre coloré à celle d'un verre incolore, on peut identifier des différences dans la concentration de certaines espèces et ainsi en déduire qu'elle joue un rôle au moins dans le procédé de coloration voire qu'elle est elle-même l'espèce colorante. Un problème de cette approche est que certains éléments existent sous plusieurs états d'oxydation différents, certains étant colorants, d'autres non, par exemple le cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$  colore en bleu,  $\text{Cu}^+$  est totalement incolore), le manganèse ( $\text{Mn}^{3+}$  pourpre,  $\text{Mn}^{2+}$  très légèrement orange) ou encore le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  bleu,  $\text{Fe}^{3+}$  légèrement jaune). Un autre problème est que certaines colorations ne sont présentes qu'en surface. Enfin certains colorants sont suffisamment puissants pour n'être présents qu'en très faibles quantités dans le verre, trop peu pour être détectés par certaines techniques (l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , bleu, est rarement détectable par microsonde électronique). En revanche, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les analyses

---

4. Par exemple : « Les fonds des figures doivent être bleu clair et lorsque le manteau ou le vêtement est bleu clair, fais le fond rose. »

5. On pourrait pourtant envisager que ces choix de couleurs soient ordonnés par les théologiens et adoptés par les artistes comme des conventions qu'ils ne discutent pas. Cette question pourrait faire l'objet de recherches en histoire de l'art

6. Technique qui a par exemple été employée à la Révolution pour savoir s'il était intéressant de récupérer les verres rouges des vitraux pour en extraire l'or dont on pensait qu'il était à l'origine du rouge.

par composition chimique peuvent donner des indications sur l'âge des verres.

Une autre méthode d'analyse consiste à analyser le verre par spectroscopie optique (plutôt en transmission pour s'affranchir des difficultés posées par les verres plaqués). Cette méthode donne accès au spectre d'absorption du verre, ce qui permet d'identifier les raisons physiques de sa couleur (quelles couleurs monochromatiques sont absorbées ou non). On peut ensuite identifier les structures que l'on retrouve sur les spectres (position des bandes d'absorption, forme, multiplicité...), ce qui permet souvent de reconnaître les espèces chimiques qui en sont à l'origine.

Cette méthode a été beaucoup employée sur les verres historiques, notamment sur les verres romains [76–79]. Sur les verres de vitrail médiéval en revanche, bien que l'on trouve des publications depuis les années 1970 [42, 80], la technique n'a été que peu employée jusqu'à ces dix dernières années. Récemment, ces études ont néanmoins pu suggérer la possibilité de distinguer les verres sodiques des verres potassiques grâce à la position et l'allure des bandes d'absorption du cobalt [81], ce qui ouvre la possibilité d'authentifier l'âge des verres grâce à la spectroscopie optique. L'une des difficultés de mise en œuvre de la spectroscopie optique sur les vitraux, comme indiqué dans l'introduction, tient au fait qu'avec un spectromètre de laboratoire, le verre doit être extrait de son panneau et emmené jusqu'au laboratoire. Les premiers protocoles permettant l'acquisition de spectres optiques sur des vitraux *in situ*<sup>7</sup> et de manière non-invasive<sup>8</sup> ont été mis en place en 2007 par Bacci *et al.* en Italie [82], qui mesure des spectres optiques sur des vitraux en place, en utilisant la lumière du soleil comme source, amenant avec des fibres optiques la lumière collectée aux spectromètres. Bien que le climat de Florence se prête plus à ce type de protocoles que celui de Paris, la stabilité de la source lumineuse ne permet pas des mesures très précises. Les dispositifs spécifiquement conçus par notre laboratoire et à la Université libre néerlandophone de Bruxelles, utilisent des sources lumineuses dédiées, plus stables, amenées au vitrail également grâce à des fibres optiques, toujours sans avoir à démonter les panneaux [21, 83]. Ces études ont permis d'explorer les conditions de fabrication des verres [67, 79, 84] et d'essayer de dater les verres [83].

Nous allons donner ici pour chaque couleur de verre les éléments qui sont réputés (par les

---

7. Hors du laboratoire

8. En tous cas, sans porter atteinte à l'intégrité d'un panneau.

textes et par la sagesse populaire) ou dont on a montré qu'ils pouvaient jouer un rôle dans le processus de coloration des verres médiévaux (à partir du XII<sup>e</sup> siècle) utilisés dans les vitraux.

- Le colorant principal des verres bleus est l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , qui est utilisé dans ce but depuis l'Égypte antique [85]. Antoine de Pise mentionne l'utilisation de *saffre*, qui est une fritte obtenue à partir de minerais contenant du cobalt. Le cobalt peut être accompagné sur les spectres optiques par du fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$ ), du  $\text{Cu}^{2+}$  [80,82] ou du  $\text{Ni}^{2+}$ . Le nickel est supposé être lié à la matière première de cobalt [80,86] et le fer est probablement une impureté liée aux matières premières. Un verre cuit en conditions réductrices pourrait être coloré en bleu par le seul  $\text{Fe}^{2+}$ , comme le sont beaucoup de verres romains [76,87], mais il ne semble pas que cela ait été pratiqué au Moyen Âge.
- Les verres de couleur verte sont le plus souvent colorés avec l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Ce dernier donnerait seul une couleur bleue, du fer serait donc ajouté ou naturellement présent en quantité suffisante dans le sable et les cendres pour ajuster la coloration vers le vert. Cette relation Cuivre-Fer est citée par Héraclius et Neri [42] et observée par les mesures de Bacci [82]. On a également pu trouver du cobalt dans les verres verts colorés en masse [82]. Plusieurs historiens de l'art mentionnent l'existence de verres verts qui sont en réalité des verres bleus peints au jaune d'argent [34,38], une recette mentionnée par Antoine de Pise.
- Le verre rouge est toujours coloré par des nanoparticules de cuivre. Un débat existe toujours pour établir s'il s'agit de nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou de cuivre métallique [67,88]. L'or peut également être utilisé à cet effet, comme il en a été le cas dans l'antiquité (par exemple pour la Coupe de Lycurgue) et à partir du XVII<sup>e</sup> siècle [89]. Cependant, les chimistes à la Révolution ont montré qu'il n'y avait pas d'or dans les vitraux rouges médiévaux. La coloration par les nanoparticules de cuivre est très puissante, les verres devaient donc être extrêmement fins pour ne pas être opaques, ils étaient donc plaqués sur un verre incolore plus épais, éventuellement ensuite feuilletés avec ce dernier [88]. Héraclius mentionne que ce verre rouge se fait avec du cuivre calciné et des cendres chargées en carbone, ce qui devait assurer les conditions réductrices nécessaires pour obtenir cette coloration [40].
- Les verres incolores ne l'étaient jamais vraiment, il subsiste en général une teinte bleuâtre à

jaunâtre, due aux ions du fer ( $\text{Fe}^{2+}$  colore fortement en bleu et  $\text{Fe}^{3+}$  légèrement en jaune) et au manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$  colore légèrement en orange). Le fer était naturellement présent dans le sable et les cendres et le manganèse était ajouté en quantité contrôlée pour décolorer le verre, comme le précise Antoine de Pise [40], un trop grand excès de manganèse conduisant à l'apparition d'une coloration pourpre. Nous détaillerons le processus de décoloration par le manganèse dans le chapitre suivant.

- Les verres pourpres sont colorés par l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ , résultant d'un excès volontaire ou non de manganèse ajouté pour décolorer les verres incolores. Comme nous le détaillons dans le chapitre suivant, les textes médiévaux sont très lacunaires à propos de la coloration pourpre des verres. Le terme *pourpre* désigne les verres utilisés pour les chairs, qui présentent une teinte légère variant de l'orangé au rouge violacé. D'autres verres sont plus saturés et ont une nette couleur rouge violacée. Le violet en tant que tel, avec une forte part de bleu, n'a été obtenu qu'en plaquant du verre rouge sur du verre bleu [34, 42].
- Les verres jaunes en surface sont colorés par le jaune d'argent, c'est-à-dire une peinture riche en argent qui, une fois cuite sur le verre, le colore d'un jaune vif par la formation de nanoparticules d'argent métallique dans le verre. L'origine de la coloration des verres teintés dans la masse est en revanche moins bien connue. Les verres dits ambrés seraient colorés grâce à un sulfure de fer  $\text{Fe}^{3+} - \text{S}^{2-}$  [90]. Le  $\text{Fe}^{3+}$  seul pourrait également colorer en jaune, cela nécessiterait une atmosphère oxydante dans les fours et une grande quantité de fer, ce qui n'est pas le cas. Héraclius mentionne l'utilisation de cendres crues, qui contiendraient des sulfates [42], comme Bontemps au XIX<sup>e</sup> siècle [44]. L'usage d'antimoine est souvent évoqué mais il n'a jamais été prouvé. Antoine de Pise mentionne l'étain associé au plomb, mais il ne donne pas plus de détails et il n'est pas clair si cette coloration est en masse ou en surface [40]. Une étude approfondie du mécanisme de la coloration jaune serait nécessaire.

Cette liste nous confirme qu'une étude de la seule composition chimique des verres ne peut pas donner toute l'information sur la coloration d'une verre, un même élément pouvant servir à plusieurs couleurs différentes. Les conditions oxydoréductrices employées lors de la fabrication du verre peuvent être décisives pour l'obtention par exemple d'un verre vert plutôt que d'un

verre rouge, ou d'un pourpre plutôt qu'un incolore. Nous étudierons plus en détail l'interaction entre le manganèse et le fer dans le chapitre suivant.

Nous devons garder à l'esprit que dans les verrières des cathédrales que l'on peut voir actuellement, tous les verres ne sont pas d'époque. Des restaurations ont pu avoir lieu à la suite d'intempéries, de destructions ou par simple souci de conservation, cela dès la fin du Moyen Âge. De plus, il n'était pas rare que des fenêtres soient complètement remplacées pour des questions de mode. Les cathédrale de Chartres et Reims ainsi que la Sainte-Chapelle de Paris étaient ainsi des cas exceptionnels où l'ensemble du programme vitré d'origine avait été conservé [34] (seule la Rose de la Sainte-Chapelle a été remplacée au XV<sup>e</sup> siècle), mais les vitraux des fenêtres basses de la cathédrale de Reims ont été supprimés au XVIII<sup>e</sup> siècle pour améliorer l'éclairage de l'intérieur [91].

Les restaurations successives ont pu intégrer des pièces de verre nouvelles, pour en remplacer des cassées, trop abîmées ou disparues. Cependant, la technique verrière n'est pas restée inchangée depuis la création de ces vitraux médiévaux, en particulier au XIX<sup>e</sup> siècle où l'on recommence à utiliser des verres sodiques et où l'intérêt porté au vitrail avec l'époque romantique conduit à rechercher comment colorer le verre plat, les techniques ayant souvent été perdues, en redécouvrant certains procédés de coloration et en en inventant d'autres. Il est donc nécessaire de se demander si la couleur des verres ajoutés aux vitraux lors de restaurations était en accord ou non avec la couleur des verres d'origine. Si c'est le cas, était-ce parce que la technique n'avait pas vraiment évolué ? Était-ce fortuit ? Ou était-ce volontaire, la couleur des verres modernes étant trop différente, des ajustements auraient donc été faits dans le but d'ajuster la couleur ?

Afin de comparer les couleurs et les techniques de coloration du vitrail au fil des siècles, il est nécessaire de conduire l'étude sur un grand nombre de verres, de plusieurs couleurs différentes et issus d'un corpus homogène et bien étudié. Avec la restauration de la Grande Rose de la façade occidentale de la cathédrale de Reims, nous avons eu l'opportunité de mener une telle étude, donc nous allons donner les résultats ci-après.

## 4.2 Les couleurs de la Rose de Reims

### 4.2.1 Présentation et principe de l'étude

L'étude de la Grande Rose de la façade occidentale de la cathédrale de Reims présente un intérêt particulier pour répondre aux questions que nous avons soulevées ci-dessus. Tout d'abord, il s'agit d'une verrière de particulièrement grande dimension, comportant plusieurs dizaines de milliers de pièces de verre, dans 492 panneaux. La cathédrale de Reims est l'un des édifices les plus importants de l'art gothique, tant par ses dimensions (la deuxième plus vaste de France après la Cathédrale d'Amiens et une des voûtes les plus hautes), la richesse de son décor (on la considère souvent comme le plus grand statuaire d'Europe) et sa symbolique, étant le site du sacre des Rois de France depuis le XI<sup>e</sup> siècle.

La Rose a été construite et vitrée à partir de 1280. Les premières restaurations documentées interviennent à partir de la fin du XV<sup>e</sup> siècle, à la suite d'une tempête de grêle l'ayant endommagée [92]. Plusieurs campagnes d'intervention se succèdent alors jusqu'au XX<sup>e</sup> siècle. En 1911, juste avant la Première Guerre Mondiale, une importante campagne est menée par l'atelier Simon, à Reims. Au cours de cette campagne, l'ensemble des verres a fait l'objet d'une critique d'authenticité et tous les verres identifiés comme n'étant pas des originaux du XIII<sup>e</sup> siècle ont été retirés et remplacés par des copies modernes. De plus, l'ensemble des panneaux figuratifs ont été reproduits sur des cartons, indiquant les pièces originales et les pièces remplacées. Ces reproductions constituent un fond documentaire précieux pour les critiques plus récentes [92]. Le 19 septembre 1914 après un bombardement allemand, la cathédrale subit un grave incendie affectant principalement la tour Nord, qui était alors entourée d'un échafaudage en vue de restaurations à venir. La Rose fut durement touchée. Une nouvelle campagne dut être conduite en 1920, par le même atelier, à l'issue de laquelle la quasi-totalité de la moitié Nord de la Rose (à droite dans la figure 1 de l'article) fut remplacée par du verre moderne. Du fait de cette histoire singulière, la Rose ne comporte en première approximation des verres de seulement deux âges différents : des originaux du XIII<sup>e</sup> siècle, ou des restaurations du XX<sup>e</sup> siècle, posés par un même atelier en deux occasions à dix ans d'intervalle.

Au cours de l'année 2015, les panneaux de la Rose ont été déposés dans le cadre de la

restauration de cette partie de la façade. La restauration, réalisée par l'atelier Vitrail France, situé à Neuville-sur-Sarthe, a principalement consisté en la consolidation du réseau de plombs, le nettoyage des verres et le recollage des verres cassés grâce à une résine. Notre intervention s'est située à la fin de cette opération, tandis que les panneaux étaient encore conservés à l'atelier. Les mesures de spectre optiques ont été réalisées grâce au montage décrit en page 36 et nous avons également mesuré l'épaisseur des verres, au point d'analyse du spectre optique, grâce à une sonde à ultrasons. La critique d'authenticité a été réalisée par Mme Balcon-Berry grâce à l'aspect du verre, de la grisaille et au fond documentaire de l'atelier Simon décrit précédemment. Nous avons ainsi analysé 101 pièces de verre, provenant de 20 panneaux différents. Quelques verres ont également vu leur spectre optique mesuré avant que nous disposions d'une lampe au deutérium. Les spectres ne sont pas présentés ici, mais l'identification des espèces colorantes restait possible et l'épaisseur du verre a également été mesurée. Les verres ont été sélectionnés de sorte à explorer toute la gamme de couleurs et d'âges présente sur la Rose. Nous avons étudié un nombre comparable de verres anciens et modernes, et notre choix nous a conduit à étudier en particulier des verres bleus et verts.

Pour chaque couleur, nous avons identifié les espèces colorantes principales et secondaires, en nous efforçant de relier la nature des espèces rencontrées aux couleurs calculées. En calculant et traçant des courbes de Beer-Lambert (définies page 36), nous pouvons identifier la variation de chromaticité d'un verre dont on fait varier l'épaisseur ou la concentration en colorants, ce qui permet d'identifier plus clairement les changements de couleurs dus à un changement de nature de colorant. De plus, l'épaisseur des verres étant connue, nous pouvons estimer les concentrations des colorants.

#### 4.2.2 Résumé de la publication

La Rose présente les grandes catégories de couleur de verre présentes au XIII<sup>e</sup> siècle : bleus, verts, incolores, jaunes, rouges et pourpres (Figure 3 de la publication, reproduite figure 4.1a). Ces six catégories sont aisément identifiables et distinguables sur le diagramme de colorimétrie. Un aspect contre-intuitif est néanmoins à souligner : les verres pourpres ne sont pas de teinte violette, mais orange à rouge (leur faible saturation incite à les classer comme roses).

### Les procédés de coloration

Dans le cas des verres bleus, le colorant principal est toujours l'ion  $\text{Co}^{2+}$ . Il peut intervenir seul, ou bien être accompagné par du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) ou du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Ce deux ions absorbant le rouge, les verres en contenant ont une teinte légèrement plus bleue et moins violacée que les verres colorés par le seul cobalt. Les trois types de coloration ont été rencontrés aussi bien dans les verres anciens que les verres modernes. Le livre de Georges Bontemps [44] atteste que ces trois recettes étaient connues et utilisées au XIX<sup>e</sup> siècle. En revanche, la présence de verres colorés par le seul  $\text{Co}^{2+}$  (donc sans  $\text{Fe}^{2+}$ , ni  $\text{Cu}^{2+}$ ) est surprenante car l'on s'attend à ce que le fer sont toujours présent au moins comme impureté dans les verres médiévaux, à moins d'avoir été oxydé au préalable (par du cuivre ou du manganèse, par exemple). La présence de fer apparaît d'ailleurs comme fortuite dans la mesure où ses concentrations ont été calculées comme similaires à celles des verres incolores. Le critère de datation avec la position de la bande du cobalt ne nous apparaît pas fiable, étant plutôt corrélé à la présence de cuivre (figure 9 dans les *Supplementary Information*).

Les verres verts apparaissent colorés de trois manières différentes, principalement par du chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ), du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) ou bien les deux simultanément. Le chrome n'a été rencontré que dans des verres modernes, ce qui est cohérent avec sa découverte au XVIII<sup>e</sup> siècle [89]. En revanche, un seul verre moderne a été trouvé sans chrome, ce qui suggère l'abandon de la technique de coloration verte au cuivre pour les verres modernes. Ceci peut être un indicateur pour l'authentification des verres. La couleur verte est la seule pour laquelle une variété de teinte est rencontrée, car la teinte conférée par le chrome et le cuivre est différente. En revanche, l'ajout de cuivre aux verres contenant du chrome permet de restaurer une teinte similaire aux verres anciens, ce qui est un indice d'un choix de recette des restaurateurs pour avoir des verres de couleur proche des verres anciens.

Pour les autres couleurs, les verres anciens et modernes ont des techniques de coloration comparables, conduisant à des couleurs très proches :  $\text{Mn}^{3+}$  pour les verres pourpres (il semble y avoir un décalage du maximum de la bande d'absorption selon l'âge), des nanoparticules de cuivre métallique pour les rouges, des sulfures de fer pour les jaunes et un mélange de fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et de manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) pour les verres incolores, qui ont une légère teinte

bleue à verte. Sur ce point, la proximité entre les verres anciens et modernes est remarquable, alors que les verriers modernes savaient faire du verre parfaitement incolore. On montre ainsi une intentionnalité dans la dégradation de la qualité des verres incolores, comme évoqué par Bontemps [44], pour ne pas rendre la restauration évidente au visiteur.

L'épaisseur des verres étant connue (en moyenne d'environ 3 mm, les verres modernes tendent à être un peu plus fin que les médiévaux), nous pouvons recalculer les couleurs des verres en normalisant tous les spectres à la même épaisseur, que nous avons fixée à 3 mm. Le résultat est donné dans la figure 8 des *Supplementary Information*, reproduite figure 4.1b. Les couleurs ainsi calculées reproduisent la répartition réelle tant pour la teinte que la saturation, ce qui suggère que la variabilité de chromaticité des verres est plus due à des variations de concentration des colorants que d'épaisseur du verre.

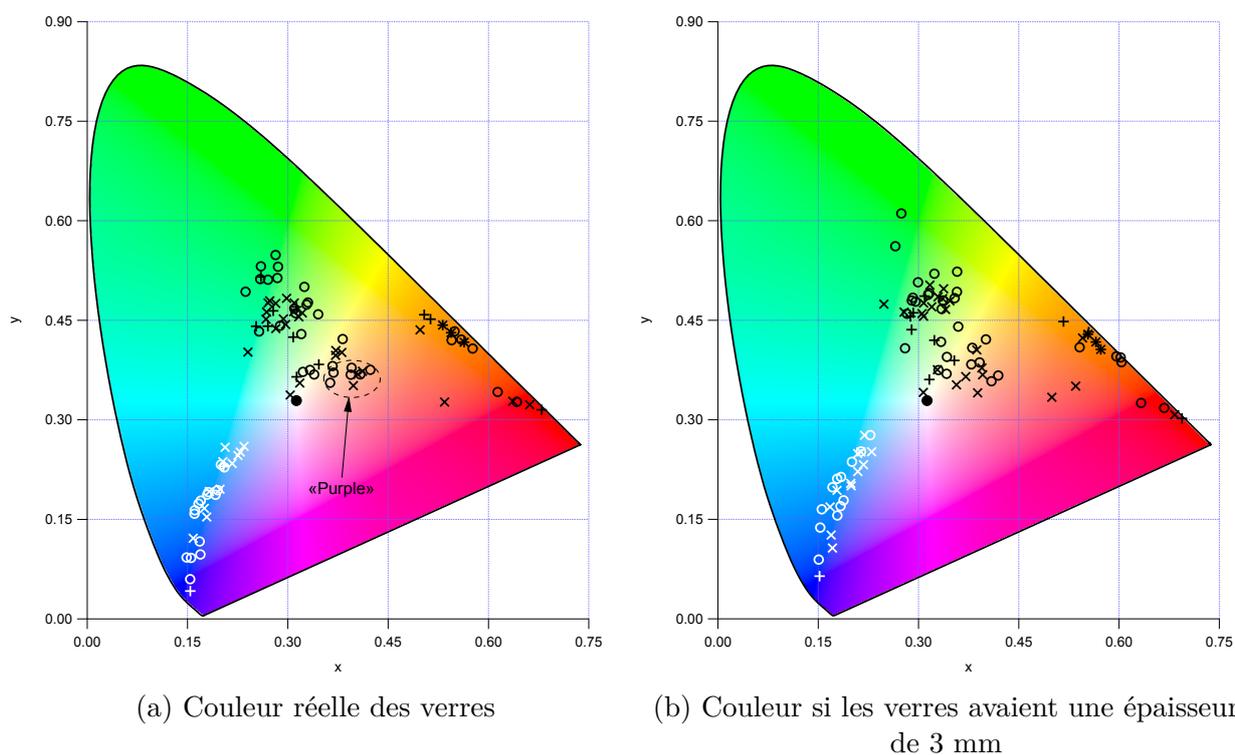


FIGURE 4.1 – Diagrammes de chromaticité  $xy$  des couleurs des verres de la Grande Rose de Reims.  $\circ$  : verres médiévaux,  $\times$  : verres modernes. Le point noir au centre donne la position du *blanc* avec la source  $D_{65}$ . Les verres bleus ont des marqueurs blancs pour des raisons de lisibilité, l'ellipse donne la position des verres dits *pourpres*.

### L'utilisation des couleurs

La structure colorée de la Rose suit un motif régulier, illustré par la figure 4.2 : les pétales ont tous la même structure, avec des fonds bleus ou rouges. Chaque pétale comporte quatre panneaux circulaires avec des personnages (anges musiciens, rois, apôtres) assemblés en trois anneaux. Chaque panneau circulaire a une couleur de fond inverse du fond de son pétale. L'impression coloré de la Rose repose sur cette double scansion du bleu et du rouge, de l'intérieur vers l'extérieur et en tournant autour du centre. Le vert est également utilisé pour les fonds de trilobes sur la partie la plus externe de la Rose, ce qui est une particularité de cette cathédrale, l'usage de cette couleur pour des fonds étant rare à cette époque. Ce choix pourrait être motivé par la volonté de réaliser une transition entre le vitrail et la pierre, le pourtour de la Rose étant sculpté de rinceaux, qui étaient autrefois probablement peints.

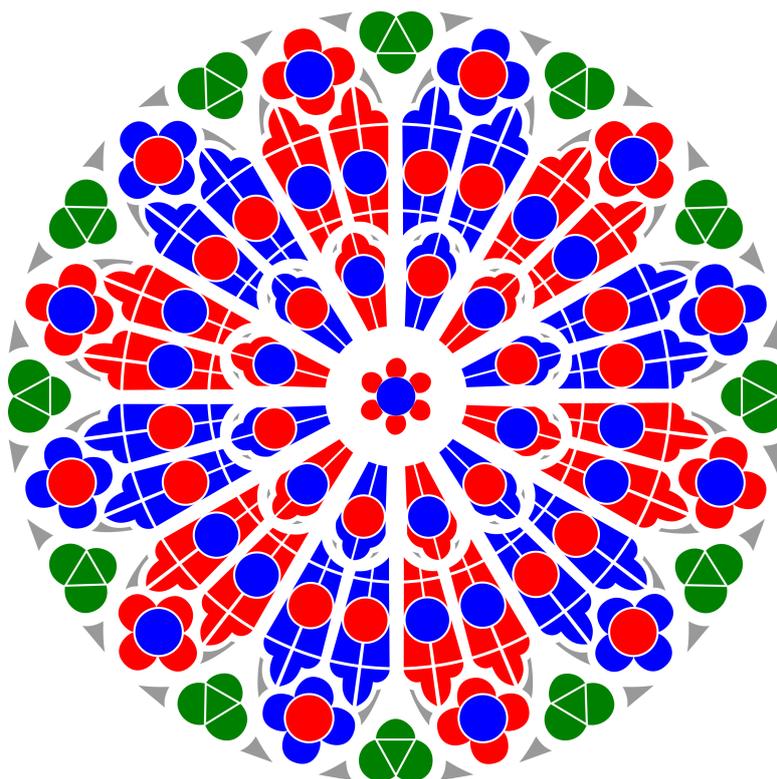


FIGURE 4.2 – Structure de la Rose en termes de couleur des fonds des panneaux.

Bien que les fonds soient donc exclusivement bleus, rouges ou verts, toutes les couleurs peuvent être rencontrées dans les vêtements de personnages. La seule couleur dont l'usage est spécifique est le pourpre chair, employé uniquement pour les visages et les mains. Une variante

plus violette peut être rencontrée dans les vêtements, mais aucun verre de ce type n'était en suffisamment bon état pour être étudié avec notre protocole.

Il est apparu dans notre étude que les différentes nuances de chaque couleur sont utilisées de manière interchangeable. Il n'est par exemple pas rare de voir des bleus plus clairs côtoyer des bleus plus sombres<sup>9</sup>. Les restaurations sont difficilement identifiables d'un point de vue colorimétrique pour les verres incolores, rouges, jaunes et pourpres. Pour les bleus et les verts, les verres modernes tendent à être plus saturés que les anciens, mais cette différence peut être difficile à percevoir. En revanche, dans les verres verts, la teinte procurée par le chrome employé seul est différente de la teinte des verts anciens, ce qui pourrait être repéré à l'œil nu.

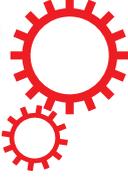
Nous faisons suivre ici le manuscrit complet tel qu'il a été publié. Les *Supplementary Information* liées à l'article sont données en compléments de ce chapitre, à partir de la page 124.

### 4.2.3 Publication

---

9. À l'inverse de ce que l'on lit parfois concernant la Sainte-Chapelle de Paris, où le bleu foncé n'est employé que pour les fonds et le bleu clair que pour les vêtements.

# SCIENTIFIC REPORTS



OPEN

## The *Grande Rose* of the Reims Cathedral: an eight-century perspective on the colour management of medieval stained glass

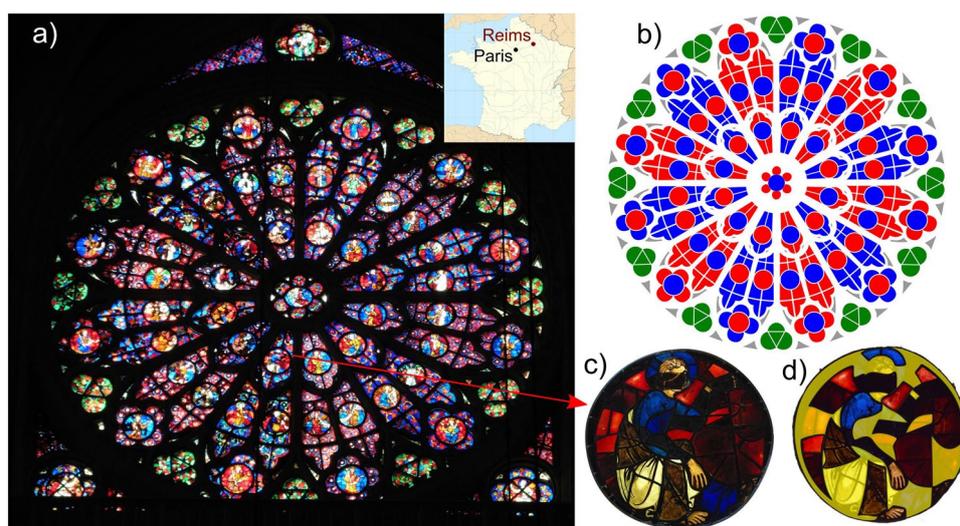
Natan Capobianco<sup>1</sup>, Myrtille O. J. Y. Hunault<sup>2</sup>, Sylvie Balcon-Berry<sup>3</sup>, Laurence Galois<sup>1</sup>, Dany Sandron<sup>3</sup> & Georges Calas<sup>1</sup>

The *Grande Rose* of Reims Cathedral (France), a UNESCO Cultural Heritage Monument from the 13<sup>th</sup> century, underwent several restoration works during the 20<sup>th</sup> century. Its colours result from centuries of colour management from which little information remain. We used non-destructive and portable optical absorption spectroscopy to quantify glass colour and determine the colouring species on a large-scale study of this monumental window. We found six distinct colour groups, each containing both medieval and modern glasses, with colouring processes specific to each colour. This illustrates medieval glassmakers' mastering of glass colouring and modern glassmakers' management to reproduce medieval glasses colours. Full UV-visible-NIR energy range is necessary for determining the contribution of colouring elements as Fe<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. Systematic thickness measurements reveal an average glass thickness of 3 mm and demonstrate the major control of chromophore concentration on glass colour. Yellow, red and purple colours arise from a single chromophore each, suggesting the use of well-defined glassmaking techniques leading to robust colour reproducibility. By contrast, blue and green glasses show different chromophore combinations depending on production time, which suggests more diversity in glassmaking techniques.

Stained glasses are one of the most impressive features of the medieval gothic architecture. From the 12<sup>th</sup> century onwards<sup>1,2</sup>, their use has spread with the building of the greatest cathedrals of Western Europe, as a response to the increasing size of windows in these buildings, serving as iconographic supports and filling with light and colour the medieval churches. 250,000 m<sup>2</sup> of glasses were manufactured in the 13<sup>th</sup> century alone, among which only remain 15,000 m<sup>2,3</sup>. Vivid and brilliant colours having a specific symbolism were obtained by intentionally adding chromophores during glassmaking. In the 19<sup>th</sup> century, began a vast campaign of restoration and promotion of medieval monuments, unfortunately more aimed to the aesthetics of artworks than to the saving of the original materials. Ancient glasses were replaced by modern glasses, often having different compositions<sup>1</sup>. This compositional change modifies chromophore properties<sup>2</sup> and the colour of modern and medieval glasses from Northern Europe may differ. Although glass colour is a major artistic property, only few quantitative measurements of the colour of stained glasses are available<sup>2,4,5</sup>, which limits our knowledge on the control and choice of these colours across centuries.

The diversity of colours in glasses arises from the absorption of visible light by transition metal ions intentionally added or inherited from raw materials<sup>6</sup>. The speciation (oxidation state and coordination number) of these ions vary with glass chemical composition and fabrication conditions, mostly furnace temperature and atmosphere, and control the resulting colour allowing the glassmaker to manage the final colour of the glass.

<sup>1</sup>Sorbonne Université, Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CNRS 7590, IRD, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, Paris, 75005, France. <sup>2</sup>SOLEIL synchrotron, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin BP48, 91192, Gif-sur-Yvette, France. <sup>3</sup>Sorbonne Université, UMR CNRS 8150, Centre André Chastel, Galerie Colbert, 75002, Paris, France. Correspondence and requests for materials should be addressed to N.C. (email: [natan.capobianco@sorbonne-universite.fr](mailto:natan.capobianco@sorbonne-universite.fr))

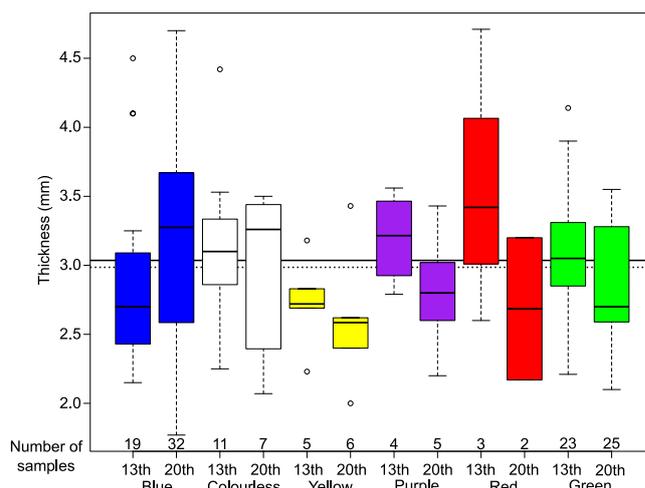


**Figure 1.** (a) The Grande Rose of the Reims Cathedral, France (inset). (b) Design pattern of the background colour of the panels of the Rose of Reims. (c) Figurative panel H1 showing blue, red, colourless and purple glasses. (d) Authenticity screening of panel H1. Yellow-shaded glasses are identified as modern, others dating from 13<sup>th</sup> century.

X-ray absorption spectroscopy is most used to study the transition metal ions speciation<sup>7–10</sup>. The analysis of glass colour can help determine the nature of the chromophore, and may provide indirect indications on the chemical composition, dating and authenticity of glass pieces<sup>11,12</sup> and the glassmaking techniques<sup>4,8</sup>. Optical absorption spectroscopy (OAS) allows a non-invasive identification of the chromophores responsible for glass colouring and portable methods have been developed to analyse the glasses without dismantling the panels<sup>11,13</sup>. Colorimetric coordinates may be derived from optical spectra, providing a quantitative assessment of the colour, which is otherwise a subjective criterion. As predicted by Beer-Lambert law, glass absorbance is also dependent on the thickness of the glass pieces, a parameter that needs to be independently measured by minimal-contact techniques on historical pieces. The absorbing properties of medieval stained glasses also determine light transmission inside Gothic monuments and influence human visual perception. Brighter colours during the 12<sup>th</sup> century and more translucent glasses of the 15<sup>th</sup> and 16<sup>th</sup> centuries both admitted more light compared to 13<sup>th</sup>-century glasses<sup>14</sup>. A recent modelling suggests that the change to translucent glasses could be a response to climate change. Indeed, modifications in the North Atlantic Oscillations induced a transition from warm and sunny to cooler and cloudier conditions during the transition from the Medieval Warm Period to the Little Ice Age<sup>15</sup>.

The Gothic cathedral of Reims, a UNESCO Cultural Heritage Monument, is one of the most ambitious Gothic cathedral in France, being the coronation site of thirty French kings. Its stained glasses are a reference in the medieval art and have been extensively investigated<sup>16,17</sup>. However, they suffered major damage during World War I, with a major fire of the Northern tower in September 1914, after which only survived 1,500 m<sup>2</sup> of stained glasses from the original 3,900 m<sup>2</sup> still remaining at the beginning of the 20<sup>th</sup> century. Facing to West, the Grande Rose closes the largest bay of the cathedral (Fig. 1a). It has been originally built around 1280 AD and is constituted of tens of thousands of glass pieces assembled in 492 panels occupying 80 windows. More detailed history of the Rose is given in Supplementary Information. The Rose follows an elaborated pattern (Fig. 1b) with a background colour pattern which consists in a double scansion of red and blue background panels, from centre to outside and going around the centre. As for other Middle Age roses, the glass areas of the rose of Reims follow a fractal pattern, which was interpreted as indicating a design with the same roughness model for solid (i.e. masonry) areas and glass areas<sup>18</sup>. One peculiar feature of the Grande Rose of Reims cathedral is the use of the green colour in background of trefoils that form the outermost ring of the pattern, while backgrounds were commonly blue and red at this time<sup>19,20</sup>. This peculiar use of green colour on the outermost ring may be motivated by forming a transition between the stained glasses and the outer stone ring, decorated with vegetal sculptures which were probably originally painted.

Several restorations of the cathedral of Reims occurred from the 16<sup>th</sup> century to present, with a replacement of some ancient glasses by modern ones. In addition, most stained glasses of the lower level have been suppressed in the 18<sup>th</sup> century in order to increase the lighting of the cathedral. The surviving glasses illustrate the typical variety of colours obtained during the 13<sup>th</sup> century and are a major witness of Gothic medieval stained glasses that underwent various steps of colour management throughout eight centuries. The contribution of the various colours used for restoration is similar to those used in the 13<sup>th</sup> century. Distinguishing ancient from modern glasses among the investigated pieces was made by a critical visual analysis of the glasses and overlying paintings (grisaille) and comparison with other historical glasses (Fig. 1c,d). A new restoration campaign has been recently completed in 2016 and we performed a colorimetric analysis of the Grande Rose, 12 m diameter, by analysing 101 pieces of glass from 20 panels, chosen for their diversity of colour and estimated age (the repartition of glasses analysed by colour and age is given on Supplementary Fig. S2, detailed count is given in Supplementary Table S1). Investigating the various



**Figure 2.** Box-and-whisker plot of the thickness of the stained glasses from Reims Cathedral, according to age and colour compared to the overall thickness average of medieval (solid line in background) and modern glasses (dashed line). The box is limited by the first and third quartiles of the data distribution. The “whiskers” represent the last value before 1.5 times midrange (the arithmetic mean of maximum and minimum values) beyond the first or third quartile. Circles represent data lying outside of the whiskers.

chromophores used for glassmaking provides us with a unique overview of this major artwork and the techniques of glass colour production and use from Middle Age to modern era. This provides information on how medieval craftsmen managed the colour of glasses during the creation of the Rose and how modern glassmakers adapted their techniques to better mimic medieval glasses during the restoration of the Rose.

## Results

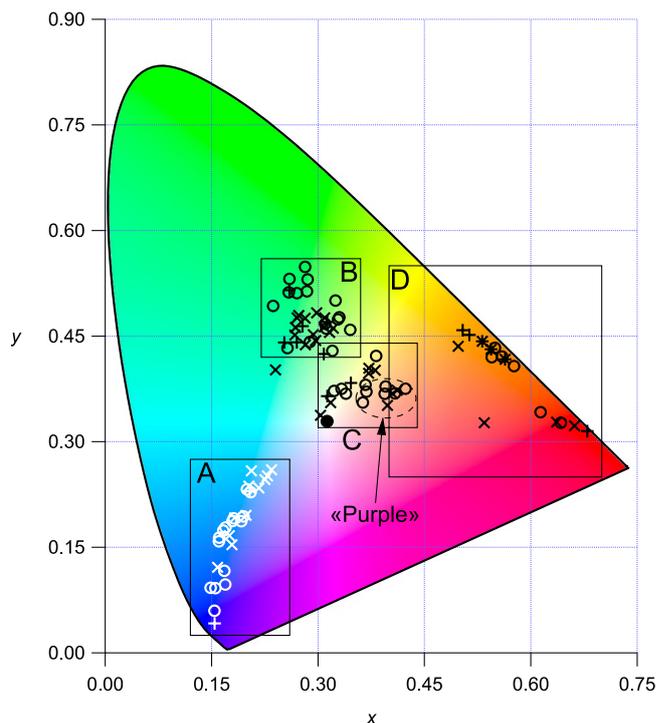
**Glass thickness.** Glass thickness helps ensure window sturdiness, minimising the window weight and in addition optimising light transmission. As light absorption is proportional to chromophore concentration and glass thickness, we have measured the glass thickness prior to each spectroscopy measurement, at the spot analysed by optical spectroscopy, using a minimal-contact ultrasonic gauge. The overall average thickness of the medieval and modern glasses is similar: 3.03 mm and 2.96 mm respectively (Fig. 2). These values are in agreement with the few data on flat glasses of similar age, in the range 1.5–3 mm, such as in France<sup>4,13</sup>, Germany<sup>21</sup>, Italy<sup>22</sup> or Spain<sup>23,24</sup>.

Close thickness values are observed for the different colours and suggest the use of high quality, thin glass in agreement with the royal status of this cathedral. The small deviation between the thickness of medieval and modern glasses complies with the restoration process of replacing sparse glass pieces by bridging ancient and new pieces with the lead bonds. Most glass pieces have non-uniform thickness over their surface. However this thickness variation cannot be assigned to the glass flowing since it has been demonstrated that the maximum flow is estimated to ca. 1 nm over a billion year<sup>25,26</sup>. The shape of thickness inhomogeneities suggests that most glasses have been blown as cylinders to obtain broad sheet glasses, but some medieval glasses are crown glasses.

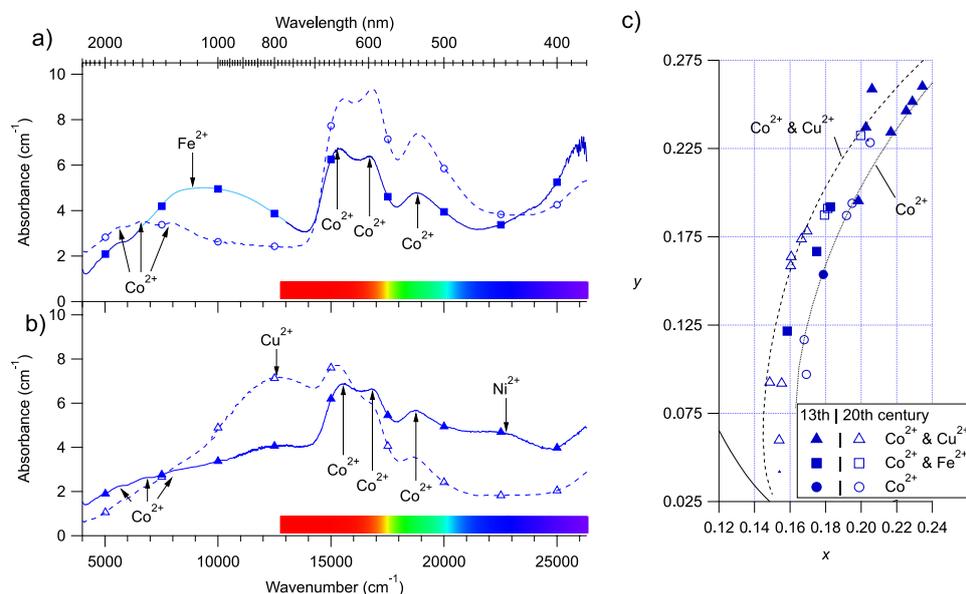
Yellow, purple, red and green modern glasses show a similar thickness and are thinner than the ancient ones. Medieval and modern colourless glasses have similar thicknesses. Medieval red glasses are the thickest ancient ones (3.58 mm on average), because they were produced as flashed (i.e. double-layered) glasses. On the contrary, in the case of blue glasses, most medieval ones are thinner than 3 mm (2.88 mm on average) and than the blue modern glasses. However, as we measured only the thickness of the glasses analysed with OAS, the thickest blue glasses having an absorbance higher than 3 are not considered here. This suggests that the medieval blue glasses were more concentrated than the modern ones.

**Colorimetric characterisation.** In Fig. 3, the colorimetric  $x$  and  $y$  coordinates of the investigated glasses are overlaid onto the CIE (Commission Internationale de l’Eclairage) 1931 colour space template, on which any point in the  $xy$  diagram gives the chromaticity (hue and saturation) of the colour<sup>27</sup>. In this representation, the monochromatic (or fully saturated) colours lie on the horse-shoe shaped locus line defining all visible light wavelengths. At the centre of this diagram, the white reference point enables the assessment of the colour saturation through the distance of the experimental colour to the white point. The colours of the stained glasses we have investigated are not intermixed and span over six distinct regions.

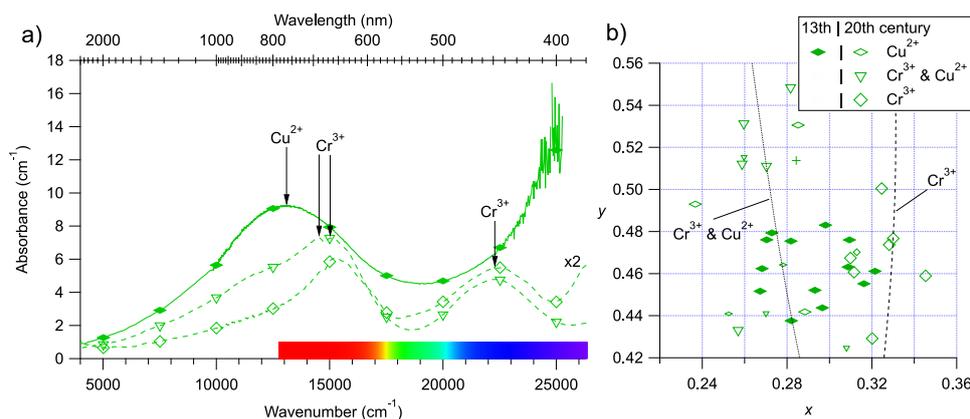
**Blue glasses.** The optical absorption spectra of the 28 studied blue glasses show the characteristic absorption bands of  $\text{Co}^{2+}$ <sup>8</sup> (two triplets at 534, 599, 647 nm and 1256, 1510, 1764 nm), cobalt being reported as the main blue chromophore in medieval glasses<sup>4,8,12,28</sup>. These spectra can be grouped into three types, determined by the position of characteristic absorption bands (Fig. 4a,b): (i)  $\text{Co}^{2+}$  is the only chromophore; (ii)  $\text{Co}^{2+}$  coexists with  $\text{Fe}^{2+}$  (about 25% of analysed glasses), from iron impurities in the raw materials or intentionally added; (iii)  $\text{Co}^{2+}$  coexists with  $\text{Cu}^{2+}$  (about 43% of analysed glasses) arising from a voluntary addition. These three types of spectra



**Figure 3.** CIExy chromaticity diagram of the colour of all the studied samples.  $\circ$ : modern glasses,  $\times$ : medieval glasses. Blue glasses have a white marker for legibility reasons. The black line delimits the area of the plot which is accessible by any of the colours the human eye can see: monochromatic loci and the “purple” line. The black point in the centre have the coordinates of the white point of the diagram. Regions in rectangles will be zoomed in the following figures. Ellipse in region C represents colour of so-called *purple* glasses.



**Figure 4.** (a,b) Thickness normalised optical absorption spectra of the three main types of blue modern (dashed lines) and medieval (solid lines) glasses. Unless explicitly mentioned, spectra are not corrected nor smoothed. Markers refer to the nature of the chromophores (see inset legend of c and main text). (a)  $\text{Co}^{2+}$ -alone and  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  glasses. The lighter coloured line has been smoothed, the original spectrum is given in Supplementary Fig. S11. (b) Examples spectra of  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  medieval and modern glasses. (c) Zoom on the CIExy chromaticity diagram for blue glasses (region A of Figure 3). Lines are Beer-Lambert trend lines calculated for spectra representative of a chromophore compositions. Their computation is explained in the methods.



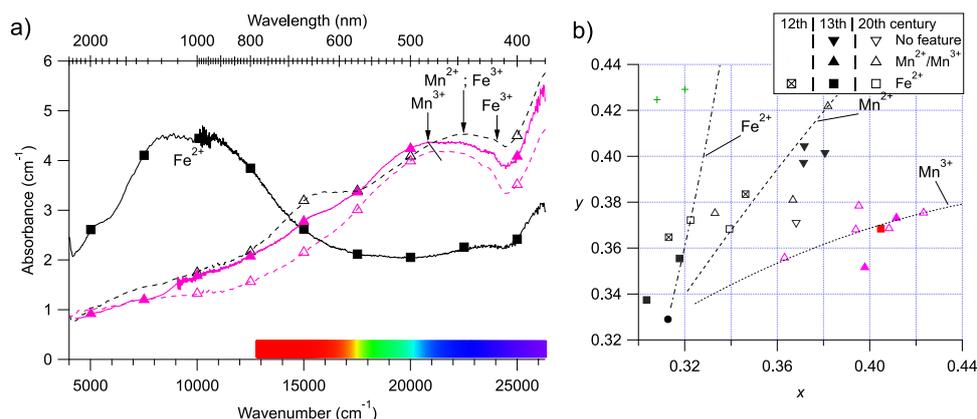
**Figure 5.** (a) Thickness normalised optical absorption spectra of the three main types of green modern (dashed lines) and medieval (solid lines) glasses. The spectrum with hollow square markers has been multiplied by a factor 2 for legibility reasons. Spectra are not corrected nor smoothed. (b) Zoom on the CIExy plot of the green glasses (region B of Figure 3). Full markers are for medieval samples, hollow markers for modern samples. The Beer-Lambert-trend lines are computed as explained in the methods.

are found in both medieval and modern glasses. In addition, all medieval  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  glasses show a broad, featureless absorption band at 440 nm assigned to  $\text{Ni}^{2+}$ , also present in  $\text{Co}^{2+}$ -alone modern glasses. The  $\text{Co}^{2+}$ -alone blue glasses are blue-purple, while the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  or  $\text{Fe}^{2+}$  gives a more greenish hue: this is consistent with the modification of the transmission window in the red range by the absorption bands of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  centred at 780 nm and 1050 nm, respectively (Fig. 4c).

The colour coordinates of the blue glasses (Fig. 4c) follow a regular trend from the white point towards the monochromatic locus line. We used the Beer-Lambert law to model the influence of variations of chromophore concentration or glass thickness on glass absorbance for  $\text{Co}^{2+}$ -alone and  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  (with the highest  $\text{Cu}^{2+}$  contribution) blue glasses (Fig. 4c). These trend lines (their computation is explained in the methods) match most of the colour diversity and span two orders of magnitude of absorption variation.  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  samples lay between the two trends because of the presence of  $\text{Fe}^{2+}$ , which absorbs red light less efficiently than  $\text{Cu}^{2+}$ .  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  medieval glasses are close to the  $\text{Co}^{2+}$ -alone trend, because of the weak absorption of red light due to a low  $\text{Cu}^{2+}$  concentration. Moreover these glasses are less saturated (i.e. closer to the white point) because of the presence of  $\text{Ni}^{2+}$  absorption band in the blue transmission window. As glass thickness only varies by  $\pm 20\%$ , it is mainly the  $\text{Co}^{2+}$  concentration in the glass that drives the intensity variations of the blue colour of the Reims stained glasses.

Using the measured glass thickness and the molar extinction coefficients, the Beer-Lambert law provides with an estimate of the concentration of the colouring species (cf. Supplementary Information). When  $\text{Co}^{2+}$  is the only chromophore, its concentration is around  $1600 \pm 500$  ppm. When  $\text{Co}^{2+}$  is not alone, the  $\text{Co}^{2+}$  content lies around  $800 \pm 400$  ppm and thus is lower than in  $\text{Co}^{2+}$ -alone blue glasses. The estimated  $\text{Co}^{2+}$  concentrations agree with results from the contemporary glasses of the Sainte-Chapelle in Paris (France). Modern  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  blue glasses contain at most 0.1 wt%  $\text{Cu}^{2+}$ , which is too low to be assessed in medieval  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  glasses. The  $\text{Fe}^{2+}$  content is around  $0.20 \pm 0.04$  wt% as in colourless glasses (see below), which indicates that the presence of  $\text{Fe}^{2+}$  is unintentional. The  $\text{Co}^{2+}$  visible absorption bands shift slightly (3 nm) to lower energies and gain intensity with the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  and/or  $\text{Fe}^{2+}$  absorption bands (Supplementary Fig. S9), as a result of the overlap of the absorption band of  $\text{Co}^{2+}$  and the other colouring species. The use of the position of the  $\text{Co}^{2+}$  534 nm band for deducing the chemical composition and dating of blue glasses<sup>12</sup> should be considered with caution. We succeeded by using optical spectra extending to the near-infrared to detect the presence of ancillary colouring species that may affect the actual position of  $\text{Co}^{2+}$  absorption band. In the case of modern glasses, the three different combinations of blue chromophores are consistent with the fact that 19<sup>th</sup>-century glassmakers knew these three colouring recipes<sup>29</sup>: they were able to make iron-free glass, but sometimes also added iron on purpose to remove the red component of the blue colour obtained using cobalt alone. In the case of the  $\text{Co}^{2+}$ -alone type, it is unlikely that medieval glassmakers were able to obtain a  $\text{Co}^{2+}$ -alone glass, as traces of  $\text{Fe}^{2+}$  are expected in medieval glasses, and reveal a possible incorrect dating of the glass based on visual inspection. Co and Cu have been observed in the composition of 13<sup>th</sup>-century glasses from cathedrals of northern France<sup>30</sup>. Contrary to iron, copper is not naturally present in raw materials and was added on purpose. According to the OAS spectra,  $\text{Cu}^{2+}$  concentration was lower in medieval glasses than in modern ones. The presence of nickel in medieval  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  glasses suggests its introduction by cobalt raw materials<sup>28,30</sup>. However,  $\text{Co}^{2+}$  alone and  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  medieval glasses do not show the presence of nickel, which suggests that different cobalt sources have been used for making these medieval glasses.

**Green glasses.** The 34 green glasses investigated also show contrasted OAS spectra (Fig. 5a): (i) half of the analysed glasses shows a single broad band at 780 nm assigned to  $\text{Cu}^{2+}$ , at the same position as in the blue  $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  glasses, and a strong and broad absorption band beginning at 500 nm, with maximum probably in the UV range, which origin may be assigned to a charge transfer between oxygen and  $\text{Fe}^{3+}$ ; (ii) 24% show the characteristic  $\text{Cr}^{3+}$  spectrum<sup>6,13,31</sup> (a band at 475 nm and a doublet at 658 and 686 nm); (iii) 26% show absorption bands of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figure 6.** (a) Thickness normalised optical absorption spectra of colourless (black lines) and purple (purple lines), modern (dashed line) and medieval (solid line) glasses. Spectra are not corrected nor smoothed. Zoom on the 19000–26000  $\text{cm}^{-1}$  range is given in Supplementary Fig. S10. (b) Zoom on the CIExy chromaticity diagram region C of Figure 3. Full markers are for medieval samples, hollow markers for modern samples. The Beer-Lambert-trend lines are computed as explained in the methods.

The different position of the transmission window in these three kinds of glasses gives a significant scatter of colorimetric coordinates (Fig. 5b).  $\text{Cu}^{2+}$ -alone glasses have a more bluish hue relative to the  $\text{Cr}^{3+}$ -alone glasses, with a transmission window at 520 and 560 nm, respectively, as  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  absorb in the red and the blue part of the spectrum, respectively.  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ -alone glasses have similar hues, but the former have a higher saturation level because of a narrower transmission window. With the same formalism as for blue glasses, Beer-Lambert trend lines have been computed for  $\text{Cr}^{3+}$ -alone and  $\text{Cr}^{3+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  glasses, defining a domain in which most investigated glasses are located.

Using the same method as for the blue glasses, the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  can be estimated from the absorption band intensity to ca.  $0.6 \pm 0.2$  and  $0.4 \pm 0.1$  wt% respectively (see Supporting Information Table S4). The concentration range for  $\text{Cr}^{3+}$  remains the same when both chromophores are used simultaneously, while  $\text{Cu}^{2+}$  concentration stays below 0.1 wt%. The concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  (when alone) is at least 3 times lower than the typical concentration of total copper in medieval green glasses<sup>32</sup>. This is consistent with a  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{\text{total}}$  ratio around 0.3 in glasses melted in air<sup>33</sup>.

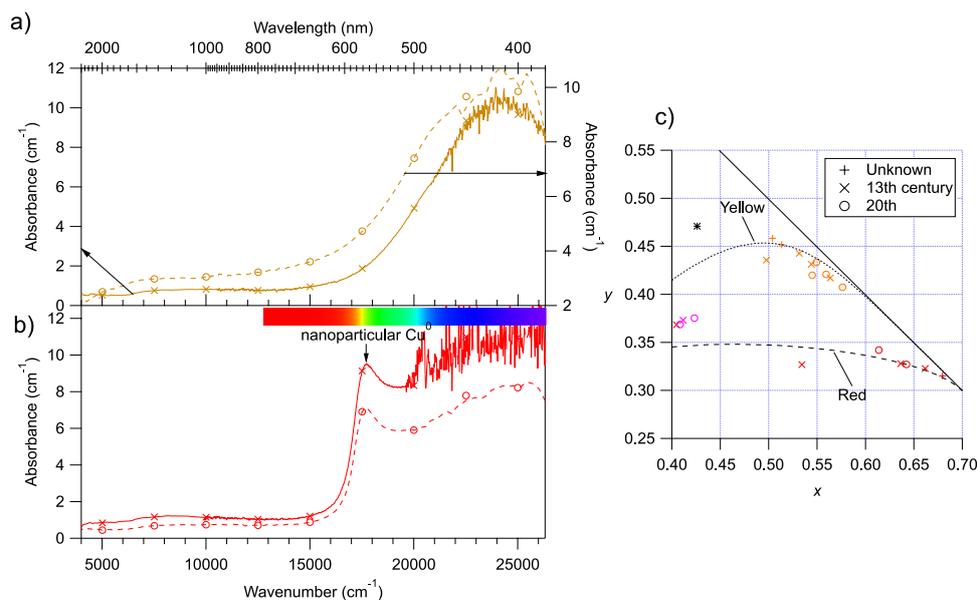
All chromium-coloured glasses of the Grande Rose of Reims are modern, which agrees with the fact that chromium pigments were not used in Europe before the 18<sup>th</sup> century<sup>34</sup>. A few green glass samples were identified as modern with some uncertainty, but OAS analysis revealed that they were coloured only by  $\text{Cu}^{2+}$ , suggesting a medieval origin.

**Colourless and purple glasses.** The 13 colourless glasses show greenish to yellowish hues. The former are related to weak absorption bands from  $\text{Fe}^{2+}$  in the near IR<sup>13</sup> (Fig. 6a) and from  $\text{Fe}^{3+}$  in the near-UV (423, 450 nm)<sup>35</sup>. The latter are mostly observed in modern glasses, showing a superposition of absorption bands in the blue-violet range: narrow bands from  $\text{Mn}^{2+}$  (450 nm) and  $\text{Fe}^{3+}$  with a broad band from  $\text{Mn}^{3+}$ <sup>6,36</sup> (around 480 nm). Residual colours come from residual impurities, either from the raw materials (mainly iron) or during glassmaking (presence of strongly colouring species like  $\text{Co}^{2+}$ , contamination from melting pots...).

The 9 purple glasses show the broad asymmetric absorption band characteristic of  $\text{Mn}^{3+}$  characteristic of melting under oxidizing conditions<sup>6</sup> (Fig. 6b). The maximum absorption shifts from 485 nm down to 471 nm from the medieval to the modern purple glasses, indicating a modification in the type of alkali in the glass composition<sup>37</sup>. This observation is consistent with the medieval glasses having a potash-type composition, as the modern glasses have a soda-lime chemical composition<sup>1</sup>. All purple glasses also show features assigned to  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>35,36</sup>.

The colour of both colourless and purple glasses relies on the control of the subtle redox equilibrium between iron and manganese during glassmaking. Ancient glassmakers used to add manganese to the glass to remove the greenish colour from  $\text{Fe}^{2+}$  impurities<sup>7</sup>, using the reaction  $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} = \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ . The shift of this redox equilibrium to the right transforms  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  into  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  (weak yellow-orange chromophores)<sup>4,38,39</sup>. When an excess of oxidizing manganese is added as all  $\text{Fe}^{2+}$  is oxidized into  $\text{Fe}^{3+}$ , the remaining  $\text{Mn}^{3+}$  can intensely purple colour the glasses.

The colorimetric analysis (Fig. 6c) shows that purple glasses have a weak orange hue, which suits for displaying skin and flesh. They follow the Beer-Lambert trend line of  $\text{Mn}^{3+}$ -coloured glasses. As the thickness of purple glasses only varies by about 20% (Fig. 2), the colour variation is due to variations of the manganese concentration. In modern colourless glasses and some medieval purple glasses, we observe an additional feature at 650 nm, which may be caused by  $\text{Co}^{2+}$  or  $\text{Cr}^{3+}$  ions (Fig. 6a,b). This agrees with the addition of blue and green glass culettes during the fabrication of colourless glasses for restoration purposes, as reported in the 19<sup>th</sup> century<sup>29</sup>. In medieval times, these features may reveal the presence of impurities due to a reuse of the glassmaking pots.



**Figure 7.** (a,b) Thickness normalised optical absorption spectra of yellow (a) and red (b), modern (dashed line) and medieval (solid line) glasses. Spectra are not corrected nor smoothed. Spectra become noisy towards high-energy range because of the high optical density of the samples, near the spectrometer detection limit. (c) CIExy plot of the yellow and red glasses (Region D of Figure 3). O: modern glasses, x: medieval glasses, +: glasses of unknown age. \* is an example colour of yellow silver stained glass from Molina *et al.*<sup>5</sup>. The Beer-Lambert-trend lines are computed as explained in the methods.

The concentration of Fe<sup>2+</sup> in colourless glasses is estimated around  $0.2 \pm 0.1$  wt%, as in the blue glasses, which is lower than the typical concentration of total iron in colourless French medieval glasses (around 0.5 wt%)<sup>8</sup>. This indicates a majority of weakly colouring Fe<sup>3+</sup> in these glasses<sup>8,40</sup>. By approximating the value of the absorption coefficient of Mn<sup>3+</sup> for soda-lime-silica glasses<sup>41</sup>, the concentration of Mn<sup>3+</sup> may be assessed to be ca.  $0.2 \pm 0.05$  wt%. These values are lower than the typical manganese content in medieval purple glasses (around 1.5 wt%)<sup>42</sup>: here too, manganese occurs mostly as weakly colouring Mn<sup>2+</sup><sup>43</sup>. Darkening induced by UV-light irradiation, also called “solarisation” and due to the photo-oxidation of Mn<sup>2+</sup> to Mn<sup>3+</sup>, can be evidenced by comparing UV-exposed and non-exposed glass pieces, however this was not possible in the case of the present glasses. According to Long<sup>44</sup>, solarisation was observed in antimony containing glasses. However, European medieval glasses did not contain antimony<sup>39</sup>. Altogether, we could assume that solarisation and its effect on the glass color are neglectable in the present case.

**Red and yellow glasses.** The 10 yellow glasses are bulk coloured and show similar OAS spectra characterized by a broad absorption band beginning at 600 nm with a maximum near 410 nm, devoid of the characteristic absorption features from Fe<sup>3+</sup> (Fig. 7a). A broad, minor weak feature near 1000 nm indicates the presence of minor amounts of Fe<sup>2+</sup>. This excludes a yellow silver stain, characterised by a narrower absorption band peaking at near 470 nm<sup>6,45</sup>. This is consistent with the fact that this technique appeared in the 14<sup>th</sup> century<sup>46</sup>, which is more recent than the fabrication of the Reims stained glasses. The similar spectral shape of ancient and modern glasses suggests the use of similar recipes and indicates that yellow silver stained glasses were not used during modern restorations. The OAS spectra are consistent with the colouring species being the ferric iron-sulphide chromophore, characteristic of glassmaking under reducing conditions as encountered in the elaboration of amber glasses<sup>47</sup>.

The presence of chips at the surface of the investigated red glasses indicates that they were flashed onto a colourless glass and that they do not correspond to the multi-layered red glasses that have been recently described in glasses from the high medieval period<sup>48</sup>. The OAS spectra of red glasses (Fig. 7b) show the 566 nm band of the surface plasmon resonance from metallic Cu nanoparticles formed during glassmaking under reducing conditions<sup>2,4,6</sup>. In addition to this feature, some medieval glasses show the weak Fe<sup>2+</sup> contribution at 1050 nm, that may be present in the colourless base glass prepared in normal melting conditions<sup>6,8</sup>.

Figure 7c shows that, whatever their age, both yellow and red glasses show highly saturated colours and follow their respective Beer-Lambert trend lines, which confirms that colour variation is not due to a change in the nature of chromophores. Both yellow and red glasses were complex to obtain and required a multi-step glass preparation. Nevertheless, the obtained colours are quite reproducible as shown by the small distribution of the colorimetric coordinates on the diagram. This suggests that variations in the colour recipe had little effect on the resulting colour or alternatively that these were very constrained recipes allowing little variation. Glassmaking treatise and textbooks suggest that red, yellow and purple colours required a high technical mastering of glassmaking, including advanced control of the chromophore (copper, iron, manganese) redox via the temperature of the glass and the kinetics of the process<sup>4,48</sup>. Hence our results suggest that the recipe for these colours was fixed.

## Discussion

The Rose of the Reims cathedral illustrates the glass colours used in the 13<sup>th</sup> century. Even if medieval colours represented peculiar symbols, e.g. red for Christ's colours or blue for the Virgin's<sup>49,50</sup>, it remains unclear whether this symbolic extended to stained glass or if the choice of colours was rather dictated by fashion<sup>51,52</sup>. Thus blue, red and green were the only colours used for background. They have also been used for other purpose, for example for the characters' clothes, together with yellow and colourless glasses. The only colour to have a specific use is flesh-purple, which was used exclusively for depicting the characters' skins. Although different hues and saturation exist for each colour (especially for green and blue), our results show the absence of correlation between the choice and the use of the hue or saturation of a given colour. For instance, in the case of the blue colour, for which different saturations are easy to spot, the analysed glasses span both backgrounds and clothes, and show no specific use of the different saturations. On several panels, blue glasses of different saturations are even juxtaposed in a cloth or in background.

The resulting colour depends mainly on the concentration of the chromophore and the thickness of the glass. As we measured the thickness of the glasses, we are able to recalculate the chromatic coordinates for normalizing glasses thickness at 3 mm, which does not change the spread of the colour hues and saturation (Supplementary Fig. S8). This indicates that chromophore concentration controls the diversity of resulting colours. This was achieved via the glass composition (the recipe) and not during the blowing of the glass panes, which defines the final glass thickness.

In monuments like the Reims Cathedral, which have been frequently restored during centuries, we must wonder how well the restoration glasses fit in the original artwork. OAS evidenced in particular that colouring methods evolved for blue and green glasses. Colorimetry allows us to make a rigorous comparison between the colour of medieval and 20<sup>th</sup>-century glasses. For blue glasses, Co<sup>2+</sup>-alone restored glasses have a more purple hue and Co<sup>2+</sup>-Cu<sup>2+</sup> restored glasses are slightly greener than the original glasses. The first difference is visual but the second is more difficult to spot, as the resulting spectrum is not so different between medieval and modern glasses. For green glasses, we observe a slight hue difference between modern Cr<sup>3+</sup>-alone glasses and ancient Cu<sup>2+</sup>-alone glasses, which have a bluer hue. However, this difference has been compensated by the addition of copper to the chromium coloured glass. Altogether, this demonstrates that modern glassmakers worried about making glasses for restoration with the same hue as the original medieval glasses. The addition of copper to the chromium-based glasses shifts the colour to a bluer hue, similar to the colour of an ancient glass thicker than usual. There is still a small difference in saturation between the colour of the medieval and modern glasses, making it possible to distinguish some modern glasses based on the sole colour criterion. We were also able to demonstrate that for other colours, no significant colour difference was observable between ancient and modern glasses. This is remarkable especially for colourless glasses, as medieval glassmakers were unable to produce proper colourless glasses, but modern glassmakers could, which implies that modern glassmakers had to care to make glasses retaining a medieval visually aspect. For example, there is evidence that aging treatments were used at the end of the 19<sup>th</sup> century to create modern panels with a 13<sup>th</sup> century look during the restoration of stained glass windows from the Troyes Cathedral<sup>53,54</sup>. 19<sup>th</sup>-century glassmakers<sup>29</sup> intentionally degraded the quality of their colourless glasses to fit the original artwork, in order to reproduce the imperfection of medieval colourless glasses and not to make too obvious their interventions during the restoration of medieval stained glass windows.

## Methods

Critical observation determined the age of the glasses upon visual analysis of the glass and the paintings and comparison with other well-known glasses. The analysed glass pieces were chosen based on their colour and estimated date of fabrication in order to collect the most exhaustive corpus. Glass thickness was measured with a Olympus ultrasound gauge 45MG-X-MT-E by averaging 5 measures on the glass pieces investigated by optical spectroscopy, all 5 measures being carried at the spot analysed by optical absorption spectroscopy.

OAS spectra were acquired in transmission with a specific mobile set-up described elsewhere<sup>13</sup>. Here this set-up has been improved by adding a deuterium lamp STE-SL3 from Laser2000 as a light source for the near-UV range. The optical fibres used to carry the light from the sources to the collimating lens and from the collecting lens to the detectors are both Y-fibres made as double core in the single fibre and single core in each double fibre, which enables to transmit light simultaneously from both sources or to both spectrometers. All four fibres are multimodal and have 200  $\mu\text{m}$  core. Each Y-fibre is composed of one high-OH silica fibre protected against solarisation, for transmission in the 350–1000 nm energy range, and one low-OH silica fibre for transmission in the 400–2500 nm energy range. OAS spectra were acquired between 350 nm and 2500 nm (Supplementary Fig. S5). The importance of the near-UV range for colorimetry is discussed in detail in Supplementary Fig. S6.

Colorimetric  $Yxy$  coordinates were computed from the measured spectra using the CIE 1931 convention (see Supplementary Fig. S7) for further details). The calculations were made by interpolating the CIE 1931 observer standards  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  and  $\bar{z}$  and the D65 illuminant (average midday light in Western Europe) published by the CIE. Interpolation is needed because the observer standards have a 5 nm step size whereas the UV-visible spectrometer has 0.45 nm step size. By multiplying an optical spectrum with various factors from 0.04 to 25 and then calculating the  $xy$  coordinates, we are able to derive the trajectory of colour of samples with same chromophore concentrations and varying thickness or vice-versa. Such trajectories are called *Beer-Lambert trend lines*.

## References

1. Rehren, T. & Freestone, I. C. Ancient glass: From kaleidoscope to crystal ball. *Journal of Archaeological Science* **56**, 233–241, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2015.02.021> (2015).
2. Meulebroeck, W., Wouters, H., Nys, K. & Thienpont, H. Authenticity screening of stained glass windows using optical spectroscopy. *Scientific Reports* **6**, 37726, <https://doi.org/10.1038/srep37726> (2016).
3. Luczpinski, E. Le Vitrail par Eve Luszpinski, <http://www.vitrail.free.fr/CSNV/dossiers/evelusz.php>.

4. Hunault, M. O. J. Y. *et al.* Nondestructive Redox Quantification Reveals Glassmaking of Rare French Gothic Stained Glasses. *Analytical Chemistry* **89**, 6278–649, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b01452> (2017).
5. Molina, G. *et al.* Color and dichroism of silver-stained glasses. *Journal of Nanoparticle Research* **15**, UNSP 1932, <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1932-7> (2013).
6. Bamford, C. R. *Colour Generation and Control in Glass* (Elsevier Amsterdam, 1977).
7. Quartieri, S., Riccardi, M. P., Messiga, B. & Boscherini, F. The ancient glass production of the Medieval Val Gargassa glasshouse: Fe and Mn XANES study. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 3013–3022, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.046> (2005).
8. Hunault, M. *et al.* Spectroscopic Investigation of the Coloration and Fabrication Conditions of Medieval Blue Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **99**, 89–97, <https://doi.org/10.1111/jace.13783> (2016).
9. Farges, F., Etcheverry, M.-P., Scheidegger, A. & Grolimund, D. Speciation and weathering of copper in “copper red ruby” medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century). *Applied Geochemistry* **21**, 1715–1731, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.07.008> (2006).
10. Ferrand, J. *et al.* Browning Phenomenon of Medieval Stained Glass Windows. *Analytical Chemistry* **87**, 3662–3669, <https://doi.org/10.1021/ac504193z> (2015).
11. Meulebroeck, W. *et al.* 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**, 2387–2398, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.04.023> (2011).
12. Ceglia, A. *et al.* Using optical spectroscopy to characterize the material of a 16<sup>th</sup> c. stained glass window. *Integrated Approaches to the Study of Historical Glass - las12* **8422**, 84220A, <https://doi.org/10.1117/12.981436> (2012).
13. Hunault, M. *et al.* Assessment of Transition Element Speciation in Glasses Using a Portable Transmission Ultraviolet-Visible-Near-Infrared (UV-Vis-NIR) Spectrometer. *Applied Spectroscopy* **70**, 778–784, <https://doi.org/10.1177/0003702816638236> (2016).
14. Simmons, C. T. & Mysak, L. A. Transmissive properties of Medieval and Renaissance stained glass in European churches. *Architectural Science Review* **53**, 251–274, <https://doi.org/10.3763/asre.2009.0073> (2010).
15. Simmons, C. T. & Mysak, L. A. Stained Glass and Climate Change: How are they Connected? *Atmosphere-Ocean* **50**, 219–240, <https://doi.org/10.1080/07055900.2012.667387> (2012).
16. Lillich, M. P. *The Gothic Stained Glass of Reims Cathedral* (Penn State Press, 2011).
17. Balcon-Berry, S. Stained Glass and the Chronology of Reims Cathedral. In Nolan, K. & Sandron, D. (eds) *Arts of the Medieval Cathedrals. Studies on Architecture, Stained Glass and Sculpture in Honor of Anne Prache*, AVISTA Studies in the History of Medieval Technology, Science and Art, <https://doi.org/10.4324/9781315262055-17> (2015).
18. Samper, A. & Herrera, B. A Study of the Roughness of Gothic Rose Windows. *Nexus Network Journal* **18**, 397–417, <https://doi.org/10.1007/s00004-015-0264-6> (2016).
19. Lafond, J. & Perrot, F. *Le Vitrail: origines, technique, destinées* (La Manufacture, 1988).
20. Grodecki, L. & Brisac, C. *Le Vitrail Gothique Au 13e Siècle*. (Office du Livre, Paris, 1984).
21. Hormes, J. *et al.* Medieval glass from the Cathedral in Paderborn: A comparative study using X-ray absorption spectroscopy, X-ray fluorescence, and inductively coupled laser ablation mass spectrometry. *Applied Physics A* **111**, 91–97, <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7505-2> (2013).
22. Basso, E. *et al.* 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**, 1545–1554, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2009.09.005> (2009).
23. Garcia Vallès, M. & Vendrell Saz, M. The glasses of the transept’s rosette of the Cathedral of Tarragona: Characterization, classification and decay. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **41**, 217–224 (2002).
24. Garcia Vallès, M., Gimeno-Torrente, D., Martínez-Manent, S. & Fernández-Turiel, J. L. Medieval stained glass in a Mediterranean climate: Typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products. *American Mineralogist* **88**, 1996–2006, <https://doi.org/10.2138/am-2003-11-1244> (2003).
25. Gulbitten, O., Mauro, J. C., Guo, X. & Boratav, O. N. Viscous flow of medieval cathedral glass. *Journal of the American Ceramic Society* **101**, 5–11, <https://doi.org/10.1111/jace.15092> (2018).
26. Zanutto, E. D. Do cathedral glasses flow? *American Journal of Physics* **66**, 392–395, <https://doi.org/10.1119/1.19026> (1998).
27. Hunt, R. W. G. *Measuring colour*. (Wiley, Chichester, Royaume-Uni, 1991).
28. Gratuze, B., Soulier, I., Barrandon, J.-N. & Foy, D. The origin of cobalt blue pigments in French glass from the thirteenth to the eighteenth centuries. In Hook, D. R., Gaimster, D. R. M. & British Museum (eds) *Trade and Discovery: The Scientific Study of Artefacts from Post-Medieval Europe and Beyond*, No. 109 in Occasional paper/British Museum, 123–133 (Department of Scientific Research, British Museum, London, 1995).
29. Bontemps, G. *Guide du verrier: traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux, vitraux*, English translation is edited by the Society of Glass Technology (Librairie du “Dictionnaire des arts et manufactures”, Paris, 1868).
30. Bettembourg, J. Etude de verres bleus de vitraux. Analyse par spectrométrie d’absorption atomique. *Proceedings of the IX International Congress on Glass* 225–239 (1971).
31. Villain, O., Galoisy, L. & Calas, G. Spectroscopic and structural properties of Cr<sup>3+</sup> in silicate glasses: Cr<sup>3+</sup> does not probe the average glass structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 2228–2234, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.028> (2010).
32. Calligaro, T. PIXE in the study of archaeological and historical glass. *X-Ray Spectrometry* **37**, 169–177, <https://doi.org/10.1002/xrs.1063> (2008).
33. Cable, M. & Xiang, Z. Extinction coefficient of the cupric ion in soda-lime-silica glasses. *Glastechnische Berichte* **62**, 382–388 (1989).
34. Weyl, W. *Coloured Glasses* (Society of Glass Technology, 1976).
35. Vercamer, V. *et al.* 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, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.010> (2015).
36. Bingham, K. & Parke, S. Absorption and Fluorescence Spectra of Divalent Manganese in Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* **6**, 224–& (1965).
37. Terczynska-Madej, A., Cholewa-Kowalska, K. & Laczka, M. The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions. *Optical Materials* **32**, 1456–1462, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.05.024> (2010).
38. Jackson, C. M. Making Colourless Glass in the Roman Period. *Archaeometry* **47**, 763–780, <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2005.00231.x> (2005).
39. Gliozzo, E. The composition of colourless glass: A review. *Archaeological and Anthropological Sciences* **9**, 455–483, <https://doi.org/10.1007/s12520-016-0388-y> (2017).
40. Bingham, P. & Jackson, C. Roman blue-green bottle glass: Chemical–optical analysis and high temperature viscosity modelling. *Journal of Archaeological Science* **35**, 302–309, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2007.03.011> (2008).
41. Möncke, D., Papageorgiou, M., Winterstein-Beckmann, A. & Zacharias, N. Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions: Redox-reactions, optical spectroscopy and ligand field theory. *Journal of Archaeological Science* **46**, 23–36, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2014.03.007> (2014).
42. Lagabrielle, S. & Velde, B. Evolution of stained glasses compositions during the middle ages - analyses and observations made on Cluny collection. *Annales du 16ème congrès AIHV* (2003).

43. Chalmin, E., Farges, F. & Brown, G. E. 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**, 111–126, <https://doi.org/10.1007/s00410-008-0323-z> (2009).
44. Long, B. T., Peters, L. J. & Schreiber, H. D. Solarization of soda–lime–silicate glass containing manganese. *Journal of non-crystalline solids* **239**, 126–130 (1998).
45. Pérez-Villar, S., Rubio, J. & Oteo, J. L. Study of color and structural changes in silver painted medieval glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 1833–1844, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.008> (2008).
46. Lautier, C. & Sandron, D. *Antoine de Pise: l'art du vitrail vers 1400* (CTHS, Comité des travaux historiques et scientifiques, 2008).
47. Paynter, S. & Jackson, C. M. Mellow yellow: An experiment in amber. *Journal of Archaeological Science: Reports*, <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.11.038> (2017).
48. Kunicki-Goldfinger, J. J. *et al.* Technology, production and chronology of red window glass in the medieval period – rediscovery of a lost technology. *Journal of Archaeological Science* **41**, 89–105, <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.07.029> (2014).
49. Pastoureau, M. *Bleu histoire d'une couleur*. seuil edn. (Seuil, Paris, 2000).
50. Pastoureau, M. *Vert. Histoire d'une couleur*. (Le Seuil, Paris, 2013).
51. Perrot, F. La couleur et le vitrail. *Cahiers de Civilisation Médiévale* **39**, 211–215 (1996).
52. Gage, J. *Colour and Culture: Practice and Meaning from Antiquity to Abstraction* (Thames and Hudson, 1993).
53. Trichereau, B. & Loisel, C. The nineteenth-century restoration processes of Louis Germain Vincent-Larcher at the Cathedral of Troyes. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A* **58**, 189–198 (2017).
54. Balcon-Berry, S., Pastan, E. & Minois, D. Vincent-Larcher et les vitraux de la cathédrale de Troyes: un face-à-face de quarante ans. In *Regards sur le vitrail du XIXe siècle. L'œuvre de Louis Germain Vincent-Larcher*, 143–164 (Conseil départemental de l'Aube/Snoeck, 2017).

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge the support of Institut Universitaire de France. The authors would like to thank the Vitrail France workshop, especially its president Emmanuel Putanier for kindly hosting our experiments during the restorations.

## Author Contributions

N.C. performed the spectral measurement with the device conceived by M.H. and N.C. under supervision of L.G. and G.C. S.B.-B. performed the art-historic analysis. The analysis was done by N.C. and reviewed by M.H., L.G., and G.C. D.S. reviewed the historical part of the manuscript. All authors contributed to the research as a whole. N.C. and M.H. wrote the manuscript, N.C. produced all the figures shown in this paper and the picture of the Rose. All authors reviewed the manuscript.

## Additional Information

**Supplementary information** accompanies this paper at <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39740-y>.

**Competing Interests:** The authors declare no competing interests.

**Publisher's note:** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2019

## 4.3 Conclusion

Grâce à cette étude de grande ampleur sur la coloration du vitrail au XIII<sup>e</sup> et au XX<sup>e</sup> siècle, nous avons pu montrer la maîtrise des verriers médiévaux des procédés de coloration, par leur capacité à fabriquer des verres dont les couleurs sont distinctes, avec des compositions et des procédés spécifiques à chaque couleur de verre.

Nous avons également mis en évidence l'effort des verriers modernes de reproduire les couleurs des verres anciens, pour les verres destinés à la restauration, en retrouvant la recette des verres jaunes, pourpres et rouges, en dégradant volontairement leurs verres incolores et en adaptant leurs recettes de verres bleus, pour reproduire les différentes recettes médiévales ; et verts, pour compenser le changement général de la recette.

L'épaisseur des verres a été mesurée de manière systématique, les verres médiévaux comme modernes ont montré une épaisseur similaire, proche de 3 mm. La combinaison de ces mesures à la spectroscopie optique a permis de montrer que les différences de saturations des couleurs des verres étaient liées avant tout à des différences de concentration en colorants.

De nombreux aspects restent à explorer sur la thématique de la coloration du vitrail médiéval. Tout d'abord la couleur jaune n'est pas nécessairement encore bien expliquée et caractérisée, peut-être existait-il plusieurs techniques de fabrication du verre jaune. L'éventuel rôle du fer dans la coloration verte mériterait également plus d'attention, dans la mesure où nous n'avons pas réussi à identifier ses caractéristiques. De plus, afin d'avoir une vision plus globale des procédés, il serait intéressant de conduire ce type d'étude sur des vitraux plus anciens (comme à Chartres, Saint-Denis, Paris) et plus modernes (comme à Troyes), sans forcément se limiter à l'aire française. Ceci pourrait permettre de mieux juger les mécanismes mis en œuvre dans l'apparition de certaines couleurs, avec peut-être la mise en évidence de recettes spécifiques à une région et/ou à une époque, ce qui pourrait être un outil précieux pour envisager la spectroscopie optique et la colorimétrie comme des techniques d'aide à l'authentification.

## Compléments de la publication

# Supplementary materials for The *Grande Rose* of Reims cathedral: an eight-century perspective on the colour management of medieval stained glass

Natan Capobianco<sup>1,\*</sup>, Myrtille O.J.Y. Hunault<sup>2</sup>, Sylvie Balcon-Berry<sup>3</sup>, Laurence Galois<sup>1</sup>,  
Dany Sandron<sup>3</sup>, and Georges Calas<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sorbonne Université, Muséum National d'Histoire Naturelle, UMR CNRS 7590, IRD, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 75005 Paris, France

<sup>2</sup>SOLEIL synchrotron, L'Orme des Merisiers Saint-Aubin BP48, 91120 Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup>Sorbonne Université, UMR CNRS 8150, Centre André Chastel, 75005 Paris, France

\*natan.capobianco@sorbonne-universite.fr

+these authors contributed equally to this work

## ABSTRACT

### 1 The Grande Rose of Reims

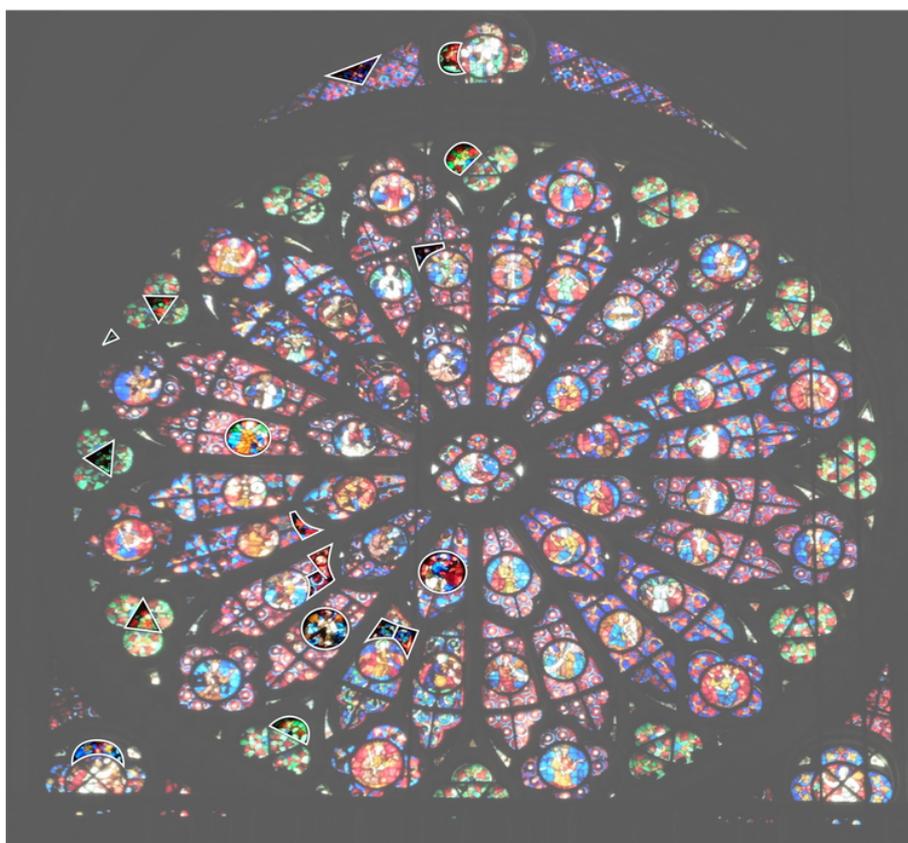
#### 1.1 Historical background

The Cathedral of Reims (France), registered in 1991 as a UNESCO World Heritage Site, is a masterpiece of the medieval Gothic architecture, which spread throughout Europe from Northern France from the end of the 11<sup>th</sup> century until Renaissance. The site has been an important place of Christian worship since the 5<sup>th</sup> century and hosted the baptism of king Clovis in 496, which made him the first Christian King of the Franks. Since the 9<sup>th</sup> century, the cathedral has been the place of coronation of almost every King of France, which made the cathedral and the city of Reims an important historical and symbolic place of the kingdom, as shown by the coronation of Charles VII after Jeanne d'Arc conquered the city in 1429 during the Hundred Years' War<sup>1</sup>.

The building of the current cathedral of Reims took place from 1211 after the burning of the previous Carolingian cathedral and has been completed during the 14<sup>th</sup> century, while following the original design that gives the cathedral a unity of style, which is unusual in Northern France. The building is thus posterior to other great French cathedrals like Paris (beginning in 1163) and Chartres (in 1194) but precedes the ones of Amiens (in 1220) and Beauvais (in 1230). The Grande Rose from the western façade (12.5 m of diameter) was built around 1275. Storms and damages to the cathedral made restoration necessary as soon as 1481. In 1911, restoration work by the Simon-Marcq workshop (based in Reims) resulted in the replacement of almost every non-medieval glass piece. Another campaign took place in 1920 to repair World War I damages, especially on the northern part, which was damaged by an important fire on September 19<sup>th</sup> 1914<sup>1</sup>. The Rose has not been modified since then in spite of numerous works occurring on the Cathedral in the latest decades. In 2015, every panel from the rose has been taken out for restoration, allowing us to perform for the first time the physico-chemical study of these stained glass windows.

#### 1.2 Restoration

The restoration was carried out by the France Vitrail workshop in Neuville-sur-Sarthe, near Le Mans, in France. The panels went through consolidation of the lead network and soft cleaning of the glasses (removal of the dirt layer). After the restoration, we analysed 101 pieces of glass from 20 different panels (the studied panels are given on [Figure S1](#), repartition of analysed glasses by colour and age is summarised on [Figure S2](#), detailed count given on [Table S1](#)). The analysed glass pieces were chosen based on their colour and estimated date of fabrication in order to collect the most exhaustive corpus. The latest restoration work from 1911 ensures that most of glass pieces are either modern from 1911 or 1920 or original from the 13<sup>th</sup> century<sup>1</sup>. This was confirmed by the critical observation which determined the age of the glasses upon visual analysis of the glass and the paintings and comparison with



**Supplementary Figure S1.** Panels circled in white were studied. Further two panels are not seen in this image.

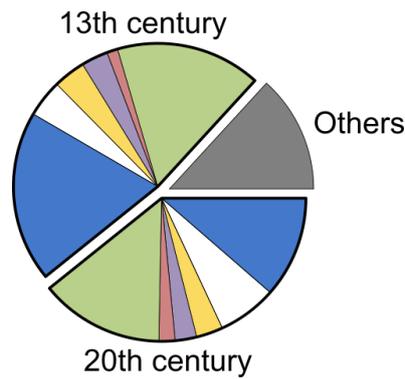
other well-known glasses. Two colourless samples peculiarly well preserved have been identified as from the 12<sup>th</sup> century. The Northern half of the Rose has been severely damaged by the fire of the Northern tower in September 1914 and contains modern glasses in majority. Therefore, most of the samples that were analysed come from the Southern half of the Rose, which contains a higher number of original glasses than the other half.

### 1.3 The style of the Rose

As sketched in Figure 1d (main text), the Rose consists in 12 “petals” that assemble around a window representing Mary. Each petal has 4 circular figurative panels, representing one character each, arranged in 3 rings: 12 apostles (inner ring), 24 musician angels (middle ring) and 12 kings (outer ring). There are two kind of petals, which strictly alternate: petals whose characters have blue background, have their other panels with red oculi and petals whose characters have red background, have their other panels with plant-covered ornaments on blue backgrounds. On the outermost ring, trefoils with plants on green background are inserted between the petals. Such use of green glass

	Blue	Colourless	Yellow	Purple	Red	Green	Total
12th century	0	2	0	0	0	0	2
13th century	11(+8)	5(+6)	1(+4)	2(+2)	3	14(+9)	36(+29)
20th century	15(+17)	6(+1)	4(+2)	5	2	16(+9)	48(+29)
Unknown	2	0	5	0	2	6	15
Total by colour	28(+25)	13(+7)	10(+6)	7(+2)	7	36(+18)	101(+58)

**Supplementary Table S1.** Number of glasses analyzed in colorimetry (+ in thickness) by colour and by age.

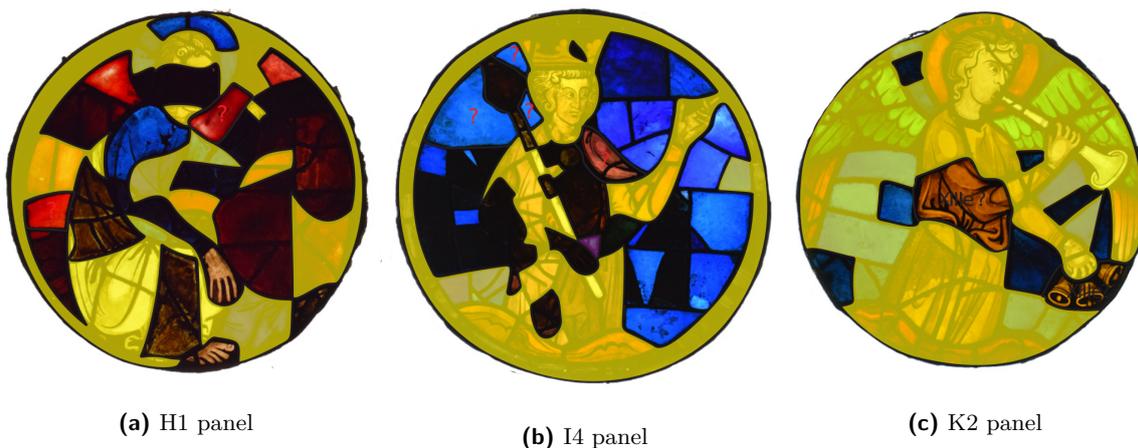


**Supplementary Figure S2.** Colour repartition of the analysed glasses according to dating. Detailed count is given [Table S1](#)



**Supplementary Figure S3.** Example of three panels which show the variety of blue colours that are placed next to each other

was seldom in France in Middle-Age<sup>2,3</sup>. This peculiar use of green colour on the outermost ring may be explained by the stone ring of sculptures of plants around the rose, which were probably originally painted. The green colour of the rose at the border may have formed a transition between the outer stones and the depicted program of the stained glasses. Plants usually have red leaves and yellow stems.

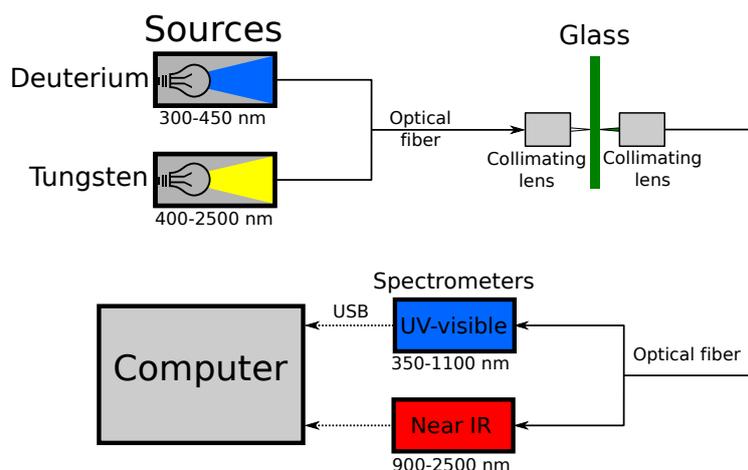


**Supplementary Figure S4.** Authenticity screening of the panels from previous figure: glasses shaded in yellow are identified as modern, glasses with no shade are identified as dating from 13<sup>th</sup> century.

## 2 Measuring the spectrum and the colour

### 2.1 Experimental device

See scheme in [Figure S5](#)

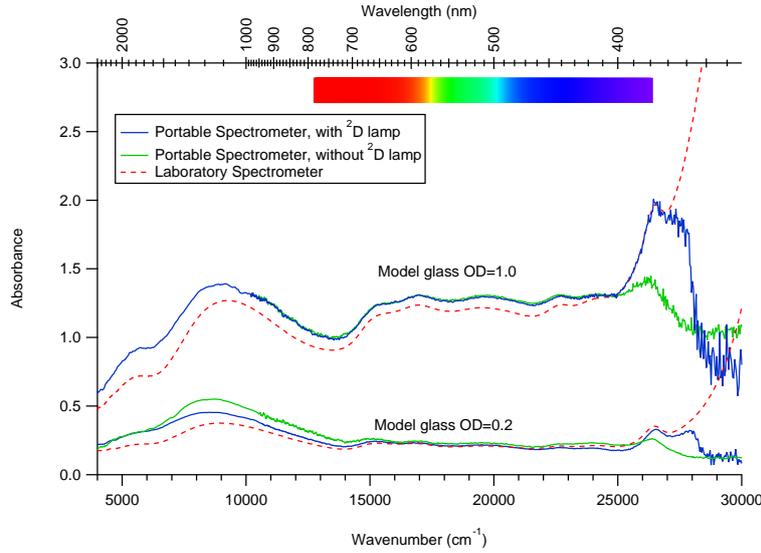


**Supplementary Figure S5.** Experimental set-up of the portable spectrometer.

### 2.2 Importance of the deuterium lamp

As shown in [Figure S6](#), without the deuterium lamp, the values of the absorption are underestimated under 400 nm. The adding of the deuterium lamp allows to measure the spectrum with a good quality up to 370 nm. The better measurement of the blue/purple part (380-450nm) of the spectrum allows better calculation of colorimetric coordinates.

For sample which are highly absorbent 9000-11000  $\text{cm}^{-1}$  range, part of the spectra in this range tends to be noisier than the rest of the spectrum because of the low sensitivity of the spectrometers in this range of energies.



**Supplementary Figure S6.** Spectra of model glasses of optical density 0.2 and 1.0, acquired with the portable spectrometer with and without the deuterium lamp and with a standard laboratory spectrometer (Perkin Elmer)

### 2.3 Choice of the colorimetric system

We chose to calculate the colorimetric coordinates in the  $Yxy$  colorimetric system, rather than in the  $L^*a^*b^*$  colorimetric system. Two reasons lead to this choice: First, the  $Yxy$  system is less sensitive to the absorption background (due to the surface alteration of the glass) than the  $L^*a^*b^*$  system: the  $x$  and  $y$  coordinates are independent from a constant background. Second, the  $Yxy$  system allows plotting the colour on a two-dimensional plot, whereas the interpretation of  $L^*a^*b^*$  coordinates in terms of colour requires considering the three dimensions [Hunt]. In a  $xy$  plot, the lost third dimension ( $Y$ ) is the total luminance, which does not alter the hue nor the saturation of the resulting colour, but its value (thus the brightness).

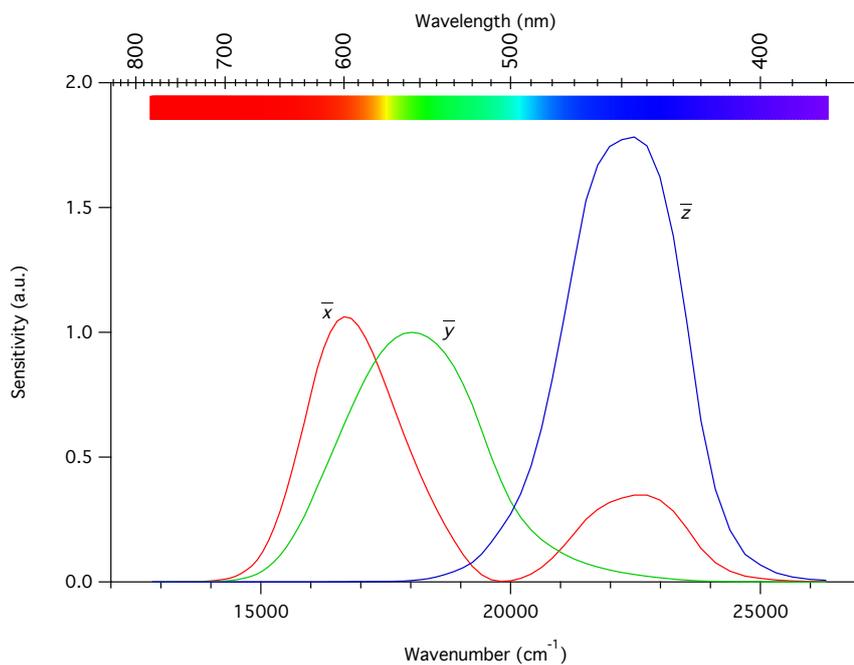
In the  $Yxy$  colorimetric system, three functions  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  and  $\bar{z}$  are defined. These three functions are the colorimetric functions of the standard observer CIE 1931. The shapes of the functions are given in Figure S7. The colorimetric coordinates  $X$ ,  $Y$  and  $Z$  are then computed by projecting on each colorimetric function the product of the optical spectrum and the standard illuminant (here the D65 illuminant, average midday light in Western Europe).

$$\begin{cases} X = K \int_{\lambda} S(\lambda) I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y = K \int_{\lambda} S(\lambda) I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z = K \int_{\lambda} S(\lambda) I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{cases}$$

Where  $S(\lambda)$  is the optical spectrum and  $I(\lambda)$  is the power distribution of the illuminant.  $K$  is a normalisation factor, so that  $Y$  is the total brightness.

$x$ ,  $y$  and  $z$  are then obtained by normalising  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  so that  $x + y + z = 1$ .

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X+Y+Z} \\ y = \frac{Y}{X+Y+Z} \\ z = \frac{Z}{X+Y+Z} \end{cases}$$

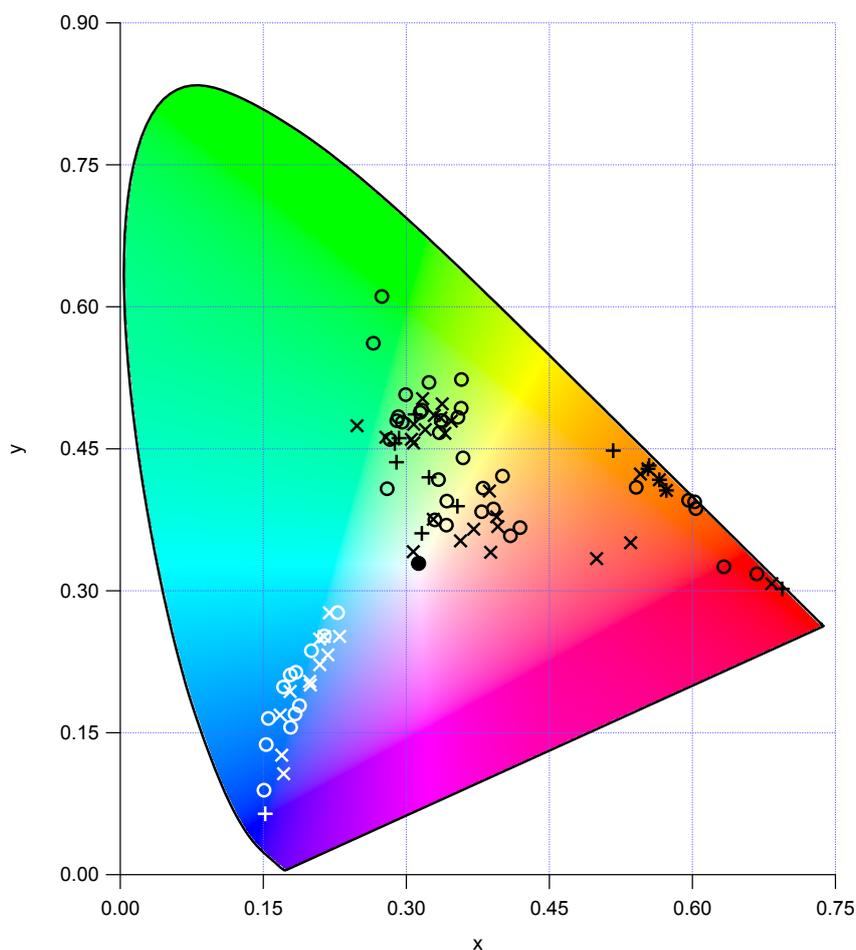


**Supplementary Figure S7.** Colorimetric functions of the standard observer CIE 1931

#### 2.4 Influence of glass thickness on colour

	Blue	Colourless	Yellow	Purple	Red	Green
20 <sup>th</sup> century	3.16	2.93	2.60	2.81	2.69	2.85
13 <sup>th</sup> century	2.88	3.13	2.73	3.20	3.58	3.07

**Supplementary Table S2.** Average thicknesses (in mm)



**Supplementary Figure S8.** CIE $xy$  chromaticity diagram of the colour of all the samples, recalculated after normalizing their thickness to 3.0 mm. ○: modern glasses, ×: medieval glasses. Blue glasses have a white marker for legibility reasons. The black point in the centre have the coordinates of the white point of the diagram.

## 2.5 Estimation of the concentration

For the samples with only one colouring species, absorption is read off at the maximum and a lower value of absorption of the spectrum normalized by thickness.

Concentration is then estimated thanks to the Beer-Lambert law:

$$A(\lambda) = l * c * \varepsilon(\lambda) \quad \text{thus} \quad c = \frac{A_{max} - A_{min}}{l(\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min})}$$

As we measured the absorbance on a normalized spectrum,  $l = 1\text{cm}$  and thus  $l$  will be omitted in the following equations. The values of absorption coefficient at  $\lambda_{max}$  and  $\lambda_{min}$  are given in [Table S3](#).

When two colourants  $a$  and  $b$  are present, absorption is read off at wavelength. Concentration of both species is then calculated by solving the following system of equation:

$$\begin{cases} A_1 - A_3 = c^a(\varepsilon_1^a - \varepsilon_3^a) + c^b(\varepsilon_1^b - \varepsilon_3^b) \\ A_2 - A_3 = c^a(\varepsilon_2^a - \varepsilon_3^a) + c^b(\varepsilon_2^b - \varepsilon_3^b) \end{cases}$$

Number in subscript is relative to the wavelength, letter in superscript is relative to the colouring ion. Values of absorption coefficient used for the calculations are given in [Table S4](#)

<sup>1</sup>In the case of cobalt, the first value refers to the absorption coefficient in soda-lime silica glasses, the second to potash-lime silica glasses. We assumed that modern glasses had soda-lime composition whereas medieval glasses had potash-lime.

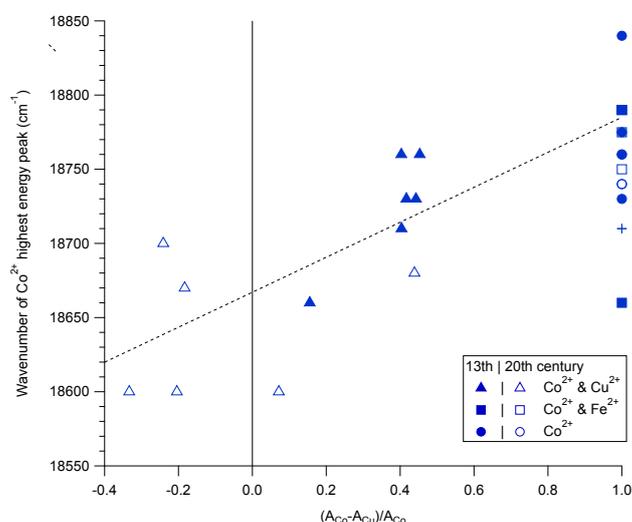
	$\lambda_{max}$	$\varepsilon(\lambda_{max})$	$\lambda_{min}$	$\varepsilon(\lambda_{min})$	Source
Fe <sup>2+</sup>	900	8.4	550	0.6	4
Co <sup>2+</sup>	590	33.6/46.4 <sup>1</sup>	800	1.1/1.5 <sup>1</sup>	5
Cu <sup>2+</sup>	800	9.0	540	1.8	6
Mn <sup>3+</sup>	490	7.9	1000	0.2	7
Cr <sup>3+</sup>	450	6.4	550	1.0	4

**Supplementary Table S3.** Wavelengths (in nm) and corresponding absorption coefficients (in cm<sup>-1</sup> w%<sup>-1</sup>) used for the estimation of concentration of ions in glass coloured by only one colourant. For conversion of  $\varepsilon$ , glass density has been approximated at 2.4

a	b	$\lambda_1$	$\varepsilon_1^a$	$\varepsilon_1^b$	$\lambda_2$	$\varepsilon_2^a$	$\varepsilon_2^b$	$\lambda_3$	$\varepsilon_3^a$	$\varepsilon_3^b$
Cr <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	450	6.4	0.6	800	0.5	9.0	540	1.2	1.8
Co <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	590	33.6/46.4 <sup>1</sup>	3.9	800	1.1/1.5 <sup>1</sup>	9.0	460	3.8/5.2 <sup>1</sup>	0.6
Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	590	33.6/46.4 <sup>1</sup>	1.0	900	1.4/1.9 <sup>1</sup>	8.4	460	3.8/5.2 <sup>1</sup>	0.0

**Supplementary Table S4.** Wavelength (in nm) and corresponding absorption coefficient (in cm<sup>-1</sup> w%<sup>-1</sup>) used for the estimation of concentration of ions in glass coloured by each pair of colourants.

## 2.6 Dependency of highest energy Co<sup>2+</sup> peak with Cu<sup>2+</sup> content



**Supplementary Figure S9.** Plot that illustrates the variation of the position of Co<sup>2+</sup> highest energy peak which is influenced by Cu<sup>2+</sup> in the OAS.

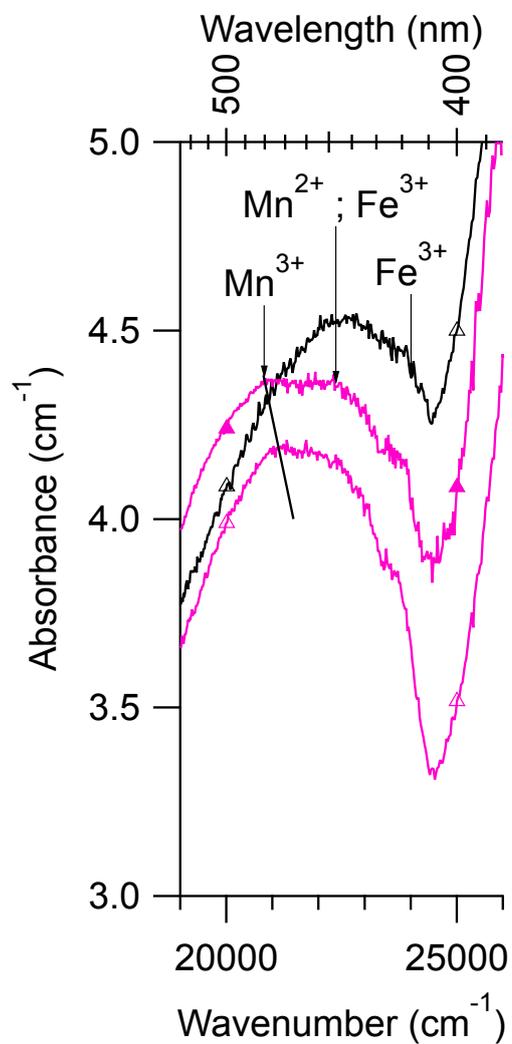
Figure S9 shows the variation of the position of Co<sup>2+</sup> highest energy peak (around 535 nm) with the influence of Cu<sup>2+</sup> in the OAS of blue glasses. The bottom axis is calculated by applying the following formula:

$$B = \frac{\text{Absorbance at Co}^{2+} \text{ maximum (590 nm)} - \text{Absorbance at Cu}^{2+} \text{ maximum (800 nm)}}{\text{Absorbance at Co}^{2+} \text{ maximum (590 nm)}}$$

For a sample without Cu<sup>2+</sup>,  $B$  is taken equal to 1, as absorption of Co<sup>2+</sup> is negligible at 800 nm and absorption of iron is negligible at 590 nm. The higher the Cu<sup>2+</sup> content, the lower will be  $B$ . Thus  $B$  quantifies the relative influence of Cu<sup>2+</sup> absorption in the spectrum.

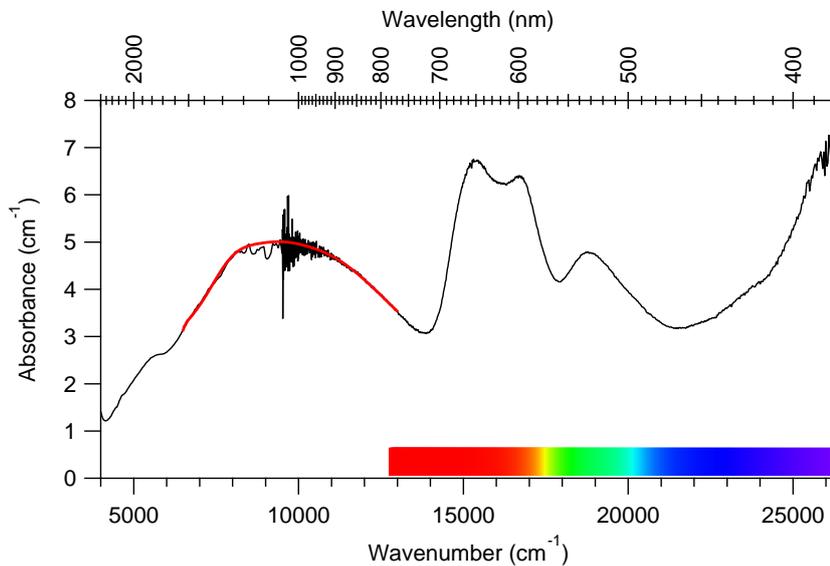
### 3 Details on plots from the main contents

#### 3.1 Zoom on Figure 6a



**Supplementary Figure S10.** Zoom on the 19000-26000 cm<sup>-1</sup> range of Fig. 6a.

### 3.2 Smoothing of Fe<sup>2+</sup> band in Figure 3 (main text)



**Supplementary Figure S11.** Comparison between the original and the smoothed spectrum of the medieval Co<sup>2+</sup>-Fe<sup>2+</sup> sample in Figure 4 (main text)

### References

1. Demouy, P. & Jordan, T. *Reims - La grâce d'une cathédrale* (La Nuée bleue, Strasbourg, 2010).
2. Grodecki, L. & Brisac, C. *Le Vitrail Gothique Au 13e Siècle* (Office du Livre, Paris, 1984).
3. Lafond, J. & Perrot, F. *Le Vitrail: origines, technique, destinées* (La Manufacture, 1988).
4. Bamford, C. R. *Colour Generation and Control in Glass* (Elsevier Amsterdam, 1977).
5. Hunault, M. *Rôle Des Éléments de Transition (Co, Cu) Dans La Coloration Des Verres. Application Aux Vitraux Du Moyen-Âge*. Ph.D. thesis, UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE-PARIS (2014).
6. Singh, S. P. & Kumar, A. Molar extinction coefficients of the cupric ion in silicate glasses. *J. Mater. Sci.* **30**, 2999–3004 (1995). DOI 10.1007/BF00349674.
7. Möncke, D., Papageorgiou, M., Winterstein-Beckmann, A. & Zacharias, N. Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions: Redox-reactions, optical spectroscopy and ligand field theory. *J. Archaeol. Sci.* **46**, 23–36 (2014). DOI 10.1016/j.jas.2014.03.007.



## Chapitre 5

# Le verre pourpre au Moyen Âge

*Témoin des équilibres d'oxydoréduction dans le vitrail médiéval*

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, des changements dans les états d'oxydation de certains éléments de transition peuvent avoir un effet considérable sur la couleur finale d'un verre. Dans ce troisième chapitre traitant du vitrail, nous allons nous concentrer sur l'obtention par les verriers du XIII<sup>e</sup> siècle d'une couleur en particulier : le pourpre. L'étude des verres de cette couleur peut nous permettre d'obtenir des informations sur l'état d'oxydoréduction du manganèse et du fer dans les verres médiévaux, d'explorer les techniques de fabrication des verres pourpres au Moyen Âge et ainsi d'en savoir plus sur la maîtrise par les verriers des interactions oxydoréductrices. Nous allons mobiliser plusieurs méthodes spectroscopiques à cet effet, en comparant les spectres obtenus pour des verres médiévaux provenant d'un corpus exceptionnel, à ceux obtenus sur des verres modèles dont nous avons fait varier les conditions de fabrication en laboratoire.

## 5.1 Introduction

### 5.1.1 Fabrication des verres pourpres d'après les traités

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent<sup>1</sup>, la dénomination de pourpre dans le langage des historiens de l'art recoupe une palette de teintes allant des chairs (légèrement orangées) au violet. Les textes médiévaux laissent peu d'informations quand il s'agit d'en donner la recette. Au début du XII<sup>e</sup> siècle, le moine Théophile dans son *Schedula diversarum artium* [41] se contente de dire :

« Si vous reconnaissez que quelqu'un de vos vases tourne à une couleur fauve, qui se rapproche de la chair, gardez ce verre pour couleur de peau. En ôtant ce que vous voudrez, faites cuire le reste pendant deux heures, de la première à la troisième, et vous aurez du pourpre clair ; faites cuire derechef, de la troisième à la sixième, vous aurez du pourpre roux et parfait ». (Livre 2, Chapitre 8)

Plus tard, au début du XV<sup>e</sup> siècle, Antoine de Pise explique dans son traité que les fabricants de verre utilisent une pierre appelée *aregavense*, qui utilisée en grande quantité, donne au verre une couleur de carnation, puis une couleur de laque en en mettant encore plus. En plus faible quantité, cette pierre servirait à décolorer le verre, naturellement verdâtre [40] (Rubrique 34). Le nom de la pierre en question signifierait simplement "aragonaise" et on trouvait à l'époque en Aragon des mines d'oxyde de manganèse.

À la Renaissance, Antonio Neri, verrier vénitien, publie *L'Arte Vetraia* [43], dans lequel il livre un grand nombre de recettes indiquant comment colorer le verre et préparer les matières premières. Neri n'y fait jamais mention de verre plat et de vitrail, il s'intéresse plutôt à reproduire la couleur des pierres précieuses et à la préparation d'émaux. Tous ses verres pourpres et violets (sauf un) mentionnent l'utilisation de *Manganèse*. Ce *Manganèse* est par ailleurs utilisé dans la recette du verre incolore. Dans le chapitre 13, traitant du choix du *manganèse*, il rapporte que le meilleur manganèse provient du Piémont, car il laisse le verre blanc, débarrassé du vert et du bleu. On peut être tentés de rapprocher ce « *Manganèse* du Piémont » de la piémontite, minéral rouge riche en ions  $Mn^{3+}$ . Parmi les recettes données par Neri, on peut

---

1. En page 97

citer :

- Les couleurs de grenat et d'améthyste, obtenues en ajoutant à une fritte de verre blanc du manganèse et de petites quantités variées de *saffre*<sup>2</sup>.
- « Un saphir oriental », en ajoutant à un mélange de minium et de quartz du *saffre* et du *manganèse*.
- Des émaux pourpres et violets, en ajoutant à l'émail de base (constitué de plomb, d'étain et de chaux) du *manganèse* et du laiton calciné (en grande quantité pour le pourpre et très peu pour le violet).

Neri n'emploie donc jamais le manganèse seul pour colorer ses verres. Christopher Merrett ajouta de nombreux commentaires à sa traduction anglaise de *L'Arte Vetraia* (1662) [43], on y trouve notamment une citation très explicite tirée du *De metallicis* d'Andrea Cesalpino (1598) :

« Si enim modicum ejus vitro admisceatur illud purgat ab alienis coloribus, et clarius reddit, si vero amplius, colore purpureo<sup>3</sup> ».

Il précise également que le mode d'action du manganèse dans la décoloration du verre restait mystérieux, car il ne pouvait s'agir ni d'une précipitation (car il n'y a pas de poudre au fond du creuset après décoloration), ni d'une *exhalation* (car il n'y a pas de perte de masse) [43] (Commentaires du chapitre 13). Dans le même commentaire, il précise que l'on avait récemment découvert dans les collines de la Mendip (près de Cheddar, dans le sud-ouest de l'Angleterre), des gisements de *manganèse*<sup>4</sup> de très bonne qualité (aussi bon que celui de Murano, précise-t-il de manière très chauvine). Plus loin dans le texte, dans les commentaires des chapitres où Neri prépare des verres violets, il cite d'autres auteurs qui obtiennent des couleurs similaires à partir du seul manganèse.

Nous notons donc que si Théophile ne mentionne aucunement l'espèce à l'origine de la couleur pourpre, Antoine de Pise, Neri et Merrett ne précisent pas les conditions de cuisson employées, alors que Théophile semblait indiquer qu'elles sont spécifiques, peut-être à cause d'une volonté de maintenir une forme de secret dans l'obtention de la couleur et ne pas tout

---

2. Un silicate de potassium et de cobalt artificiel, préparé à partir d'arséniures et de sulfures de cobalt.

3. En effet, si on ajoute un peu de [manganèse] au verre, cela le purge de ses couleurs impropres et le rend plus clair, mais si on en ajoute trop, cela le colore en pourpre.

4. On sait aujourd'hui qu'il s'agit de gisements de pyrolusite (MnO<sub>2</sub>)

divulguer. Ils précisent bien pour certaines couleurs les temps de cuissons et si les creusets doivent être fermés ou non, mais ils ne le font jamais pour les verres pourpres et violets.

Le procédé de coloration en violet de Théophile semble reposer en grande partie sur le hasard. Deux hypothèses ont pu être évoquées pour rationaliser cela :

- Théophile n'était pas verrier de métier. C'était probablement un orfèvre et il devait n'avoir qu'une connaissance partielle des procédés verriers. Peut-être là encore les verriers ont cherché à conserver une forme de secret. Ceci est corroboré par le fait qu'il rapporte la fabrication des verres jaunes presque en les mêmes termes. Malheureusement, les chapitres relatifs aux verres bleus, verts et rouges ne sont pas présents dans la plupart des copies.
- Geilmann et Brückbauer ont proposé que l'ajout de manganèse au verre n'était pas forcément volontaire, car les cendres de hêtre utilisées comme fondant contenaient déjà beaucoup de manganèse (jusqu'à 10 %) [115]. La variabilité de composition de ces cendres en fonction de la région et de la saison pourrait suffire à expliquer la variété des taux de manganèse [71]. Cependant malgré de très haut taux de manganèse de certains de leurs verres, rares sont ceux qui présentent une coloration pourpre, ce qui indiquerait que le taux de manganèse n'est pas le seul paramètre à prendre en compte et que les conditions de cuisson jouent probablement un rôle. Cela ne dit pas s'il y avait une maîtrise des conditions de cuisson suffisante pour maîtriser l'apparition de la couleur pourpre.

On peut signaler qu'à cette époque, le manganèse n'était pas encore considéré comme un élément chimique à part entière (à l'inverse du fer, du cuivre, de l'or ou de manière plus étonnante, de l'arsenic et de l'antimoine), notamment parce qu'il n'avait pas encore été isolé à l'état métallique : on l'a longtemps confondu avec la magnétite (d'où son nom). Ce n'est au milieu du XVIII<sup>e</sup> siècle que l'on comprend qu'il est un autre élément (grâce notamment aux travaux du Suédois Carl Wilhelm Scheele) et le métal est produit pour la première fois en 1774 par son compatriote Johan Gottlieb Gahn, en réduisant  $\text{MnO}_2$  avec du carbone.

Bien plus récemment, Georges Bontemps, dans le *Guide du Verrier* [44], opère une forme de synthèse et explique :

« Les verres violets sont produits par le manganèse [...]; ils sont plus ou moins foncés, mais toujours participant plus ou moins d'une teinte brune résultant du

fond. Quand ce violet est clair et qu'on y a ajouté un peu de fer, alors on a le violet chair, celui qui est employé pour les figures ». (Livre VII, Chapitre 2)

Concernant les conditions de cuisson, il explicite la nécessité de maintenir des conditions oxydantes :

« Le verre violet [...] se fond ordinairement dans les mêmes fours que le verre blanc ordinaire ; mais la combustion de la houille, qui agit toujours d'une manière fâcheuse sur l'oxyde de manganèse, en nécessite l'emploi d'une quantité plus grande que si on faisait la fonte dans un four chauffé au bois, ou dans un pot couvert ; on contre-balance l'effet de la houille par l'addition d'une assez forte proportion de nitrate de potasse ou de nitrate de soude ». (Livre II, partie 10)

Enfin, il explique que le manganèse seul ne suffit pas à obtenir la nuance du violet des vitraux médiévaux, et qu'il est nécessaire d'ajouter un peu de fer (nous calculons d'après sa recette que son verre possède alors 3 wt% de MnO et 0.7 wt% de FeO). En revanche, il est possible que l'emploi de fer soit rendu nécessaire par le fait que le manganèse ne communique pas la même teinte au verre selon que le verre soit sodique ou potassique<sup>5</sup>.

## 5.1.2 Physico-chimie du manganèse dans les verres

### Généralités

Le manganèse présente la particularité d'exister sous de très nombreux degrés d'oxydation, du métal (0), au permanganate (+VII). Bien que le rôle du manganèse dans la couleur violette du verre était bien connu, ce n'est que dans les années 1920 que la couleur a été attribuée à l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  et non, comme on pouvait le penser alors, au permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ), dont la forte coloration violette avait induit en erreur les chimistes de l'époque [89]. Les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont les deux formes sous lesquelles le manganèse est couramment rencontré dans les verres. Les formes plus oxydées sont très rarement rencontrées, bien que la matière première courante du manganèse soit la pyrolusite  $\text{MnO}_2$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ). En effet les formes oxydées du manganèse se réduisent spontanément à haute température. Un diagramme d'Ellingham

---

5. Il dit en effet plus tôt : « Le manganèse seul donne un violet rouge quand on emploie le sel de soude pour fondant, et le violet bleu évêque quand on emploie la potasse »

(figure 5.1) montre par exemple qu'à pression partielle ambiante en  $O_2$ ,  $MnO_2$  se décompose à  $340\text{ }^\circ\text{C}$  en  $Mn_2O_3$ . L'espèce  $MnO_4^{3-}$  a été rencontrée en de rares occasions dans des verres de borates très alcalins, à faible température de fusion, et donne une couleur bleue au verre [116, 117].

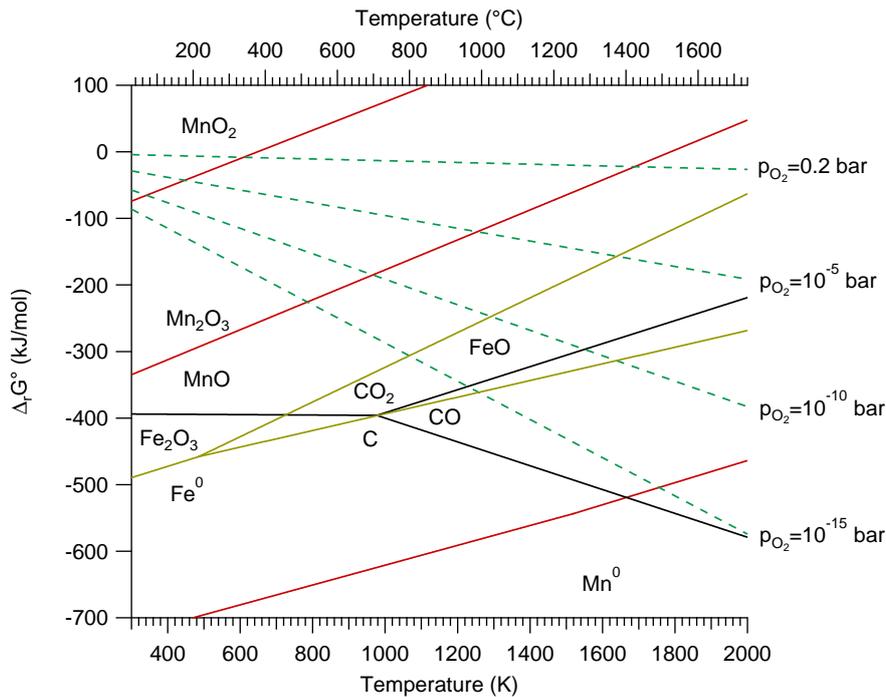


FIGURE 5.1 – Diagramme d'Ellingham faisant intervenir les oxydes de manganèse, de fer et de carbone. Nous faisons figurer également en vert tireté les droites  $y = RT \ln \frac{p_{O_2}}{p^\circ}$  pour différents valeurs de pression partielle en  $O_2$ . L'intersection d'une droite d'équilibre avec cette droite représente la température à partir de laquelle, à la pression donnée, l'équilibre bascule en faveur de la forme oxydée. Nous avons choisi de ne faire intervenir que les oxydes à valence unique, bien qu'il faille en toute rigueur faire intervenir les espèces  $Mn_3O_4$  et  $Fe_3O_4$ . Les données sont prises dans [118].

L'ion  $Mn^{3+}$  est thermodynamiquement instable, mais il est fréquemment rencontré dans les verres et les cristaux [12]. Il présente une configuration électronique  $[Ar]4s^03d^4$ . On le retrouve généralement dans une configuration *haut-spin* [19]. Dans les cristaux, il se place le plus souvent dans des sites octaédriques, qui se déforment sous l'effet de la distorsion de Jahn-Teller, en raison de la présence d'une unique orbitale vide (figure 5.2) [12]. Les transitions électroniques entre les niveaux  $d$  sont interdites de symétrie dans les sites octaédriques mais elles sont permises de spin. Ainsi l'ion  $Mn^{3+}$  est dans les verres un colorant puissant ( $\varepsilon$  rapporté

entre 25 et 150 L/cm/mol [79, 119]), qui donne une coloration violette caractéristique liée à une large absorption asymétrique située à la transition bleu-vert du spectre lumineux, autour de 500 nm ( $20000 \text{ cm}^{-1}$ ) [93]. L'asymétrie de la bande est due à la distorsion de Jahn-Teller : l'environnement de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  est un octaèdre déformé, la bande  $T_{2g} \longrightarrow E_g$  que l'on aurait eu en environnement octaédrique est divisée en plusieurs bandes qui se superposent, la bande principale est parfois attribuée à la transition  $B_{1g} \longrightarrow B_{2g}$  [120]. La position du maximum et le coefficient d'absorption molaire sont sensibles à la composition du verre : Paul [121] a montré que dans les verres de borates alcalins,  $\varepsilon$  est d'autant plus grand que le verre est riche en alcalins allant de 100 L/mol/cm pour un verre avec 15 mol% de  $\text{Li}_2\text{O}$  à 450 L/mol/cm pour un verre à 30 mol% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Pour les verres de silicates avec 33 mol% d'alcalins, Terczynska-Madej *et al.* [104] ont montré que le maximum de la bande de  $\text{Mn}^{3+}$  se déplaçait de  $21000 \text{ cm}^{-1}$  pour un verre au lithium à  $19300 \text{ cm}^{-1}$  pour un verre au potassium.

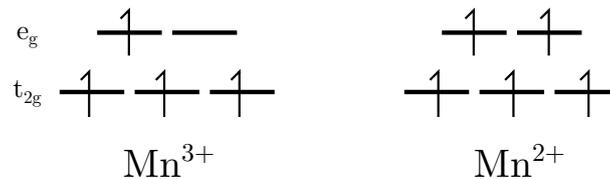


FIGURE 5.2 – Configuration électronique des ions du manganèse, en configuration *haut-spin*

En revanche, l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  présente une configuration électronique  $[\text{Ar}]4s^03d^5$ , généralement *haut-spin* [19]. Ainsi, ses orbitales  $d$  sont toutes à moitié remplies (figure 5.2) : les transitions électroniques y sont interdites de spin et les ions  $\text{Mn}^{2+}$  sont de très faibles colorants ( $\varepsilon$  d'environ  $0.3 \text{ L/mol/cm}$  [122]) présentant plusieurs bandes fines d'absorption dans le bleu, avec un maximum vers 415 nm ( $24000 \text{ cm}^{-1}$ ), attribuée à une transition  ${}^6A_{1g} \longrightarrow {}^4E_g$ , dont la position varie avec la composition du verre et lui donne une couleur orangée [103, 122, 123]. La caractéristique la plus intéressante de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est qu'il est le seul élément de la première ligne des métaux de transition à présenter une luminescence notable [103], avec des temps caractéristiques particulièrement longs (10-100 ms). Techniquement, il s'agit de phosphorescence car l'émission se fait avec changement de l'état de spin, mais la majorité de la littérature utilise néanmoins le terme de fluorescence [117]. Cette luminescence est intéressante car le maximum d'émission peut se trouver à deux positions : autour de  $16000$  ou de  $19000 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la composition du verre, donnant une émission rouge ou verte [103, 122]. Il est couramment admis

que la luminescence verte est associée à un site octaédrique (observé dans les verres de borates et phosphates), tandis que la luminescence verte serait plutôt associée à un site tétraédrique (comme dans les verres de silicates), et que certains verres, notamment les boroaluminophosphates, présentent les deux sites et les deux émissions [103]. En revanche, Turner et Turner évoquaient que ce déplacement de l'émission est plutôt lié à des interactions entre ions  $Mn^{2+}$ , à cause de leur forte concentration dans les verres, et que le changement de coordinence n'est pas nécessaire pour expliquer le phénomène [122], mais cette hypothèse semble ne pas avoir été considérée. Dans les verres silicatés, les analyses XANES semblent indiquer que l'ion  $Mn^{2+}$  se trouve dans plusieurs environnements non-centrosymétriques (par exemple tétraédrique) [108], tandis que l'étude de la position des transitions électroniques dans le cadre de la théorie du champ cristallin donne des résultats compatibles avec l'hypothèse d'un site tétraédrique [103], avec peut-être une partie en site octaédrique [122].

### Équilibre d'oxydoréduction des ions du manganèse

**Dans les verres modèles et les minéraux** L'étude de l'équilibre d'oxydoréduction  $Mn^{3+}$ - $Mn^{2+}$  a montré que dans les conditions usuelles de température (moins de 1600 °C) et de pression partielle en dioxygène (inférieure ou égale à la pression ambiante, 0.2 bar), l'ion  $Mn^{2+}$  est toujours largement majoritaire (il y a au moins un facteur 10 entre leurs concentrations) dans les verres de borates [121] comme de silicates [119]. Paul a montré que dans les borates alcalins, la forme réduite est d'autant plus favorisée que la température de cuisson augmente, conformément à ce qui est thermodynamiquement attendu [121]. Singh et Kumar ont obtenu le même type de résultats sur les silicates alcalins [119]. Dans les deux cas, la détermination des concentrations des deux espèces se fait via la dissolution du verre. Le coefficient d'absorption molaire du  $Mn^{3+}$  étant fortement dépendant de la composition du verre, son dosage par spectroscopie optique est peu fiable.

Pour étudier l'équilibre par des méthodes non-destructives, les spectroscopies d'absorption X ont été utilisées. L'EXAFS et le XANES sur le seuil  $K$  du manganèse ont été plus utilisés à partir des années 1990. Chalmin *et al.* ont montré que la position du seuil n'était pas un critère fiable pour l'estimation des degrés d'oxydation, à l'inverse de la position des pics de pré-seuil (en particulier leur barycentre). De plus, comme indiqué dans la section 2.4.1, l'intensité du

pré-seuil est un bon indicateur de la géométrie des sites métalliques : elle est faible pour des sites centrosymétriques et grande pour des sites non centrosymétriques. Cette étude a été menée tant sur des minéraux (à valence mixtes pour certains) que sur des verres naturels et artificiels. En particulier, les auteurs donnent une valence de 2 pour un verre *float* dopé au manganèse. Cependant ils ne précisent pas la couleur qu'avait ce verre.

Schofield et Cressey ont également employé la spectroscopie 2p-XAS sur le seuil  $L_3$  du manganèse [124], modélisant les spectres en utilisant les calculs effectués par van der Laan et Kirkman [125]. Leurs verres contenaient également du fer dans le but de modéliser l'action du manganèse comme décolorant et de nombreux additifs étaient ajoutés pour varier les conditions oxydoréductrices de synthèse (ajout de nitrates et/ou de  $CeO_2$  pour oxyder, de silicium pour réduire). Leurs verres présentent toute la variété de couleurs attendues en utilisant fer et manganèse comme colorant. La quantification des degrés d'oxydation du fer est cohérente avec les spectres optiques, mais ils trouvent pour le manganèse un taux presque constant, de l'ordre de 20% de  $Mn^{3+}$ , alors même que la plupart de leurs spectres optiques ne présentent pas la bande d'absorption à  $20000\text{ cm}^{-1}$  de l'ion  $Mn^{3+}$ . Cela pourrait être le signe d'une oxydation du manganèse sous le faisceau. De plus, la profondeur de pénétration peut être problématique : pour un verre sodo-calcique, 63% du rayonnement X est absorbé après  $48\text{ }\mu\text{m}$  au seuil  $K$  du manganèse, contre seulement  $0.4\text{ }\mu\text{m}$  au seuil  $L_3$ <sup>6</sup>. De ce fait, au seuil  $L_3$  du manganèse, seule l'extrême surface de l'échantillon est sondée, ses propriétés peuvent être différentes du cœur du matériau. Pour un verre ancien, on risque en particulier de ne sonder que la couche issue de l'altération du verre.

**Dans les verres anciens** Le caractère oxydant de certains ions du manganèse a été exploité dès l'Antiquité dans la fabrication de verre. En effet, le fer était une impureté courante des matières premières employées dans la fabrication du verre (en particulier du sable), et l'ion  $Fe^{2+}$  donnait une couleur bleutée aux verres. Il était courant d'employer des agents oxydants, par exemple le manganèse ou l'antimoine [105–107] pour oxyder le  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ , qui est beaucoup moins coloré. Le manganèse aurait été le premier décolorant employé, à l'origine en Égypte,

---

6. Les calculs ont été réalisés par nos soins grâce au logiciel HEPHAESTUS [33].

probablement de manière accidentelle [106]. À l'époque hellénistique puis romaine, l'antimoine<sup>7</sup> a été le plus couramment utilisé, seul ou en association avec le manganèse. L'usage de l'antimoine décline ensuite au profit du manganèse dès la fin de l'Empire Romain, mais subsiste dans la composition des verres en raison du recyclage des verres romains. Au Moyen Âge, la décoloration des verres nouveaux s'effectue ainsi principalement avec l'ajout de manganèse [105], comme le mentionnent Neri [43] et Antoine de Pise [40].

Le manganèse est principalement introduit sous forme de pyrolusite  $\text{MnO}_2$ , qui une fois dans le verre donne des ions  $\text{Mn}^{3+}$ . On a alors la réaction  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ , qui est totale. S'il n'y a pas d'excès de manganèse, le verre perd la teinte bleue de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , et prend une légère teinte jaune due aux ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , mais ces ions ont des coefficients d'absorption molaire environ 100 fois inférieurs [93,103], ainsi le verre est relativement décoloré. Plusieurs études ont permis d'explorer cet équilibre grâce à la spectroscopie XANES aux seuils  $K$  du fer et du manganèse. Parmi celles-ci, nous pouvons remarquer :

- Quartieri *et al.* ont étudié des verres incolores fabriqués en Ligurie du XII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle. Le manganèse y apparaît uniquement à l'état  $\text{Mn}^{2+}$ , tandis que le fer présente plus de variété dans ses taux d'oxydation, mais restant majoritairement sous forme  $\text{Fe}^{3+}$ . L'influence croissante de  $\text{Fe}^{2+}$  dans la coloration des échantillons et dans les spectres XANES sont bien corrélées. Les échantillons les plus incolores sont ceux où le manganèse est présent en plus grande quantité [105].
- Arletti *et al.* ont étudié des verres du premier millénaire avant notre ère. Les verres incolores sont décolorés grâce à l'antimoine ou le manganèse. L'antimoine s'avère être un décolorant plus efficace car il laisse toujours le fer totalement oxydé, alors que le manganèse n'y parvient qu'avec un large excès, mais le verre risque alors de prendre une coloration violette. En revanche, le taux  $\text{Fe}/\text{Mn}$  ne suffit pas toujours à expliquer l'évolution des taux d'oxydation du fer [126].
- Deux études de Hunault *et al.* ont permis de mettre en évidence que les verriers adaptaient les conditions de cuisson aux couleurs qu'ils préparaient. En effet, ils ont montré par la

---

7. L'antimoine semble introduit sous forme de stibine  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Les ions  $\text{Sb}^{3+}$  s'oxyderaient spontanément en  $\text{Sb}^{5+}$  à des températures inférieures à 1100 °C [93], ce qui contribue à réduire la quantité de dioxygène de l'environnement et permet également de mener la réaction  $2\text{Fe}^{2+} + \text{Sb}^{5+} \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Sb}^{3+}$ , elle aussi totale.

détermination de ratios rédox du fer, cuivre et manganèse, que des verres bleus (au cobalt) des XII<sup>e</sup> et XIII<sup>e</sup> siècle étaient préparés en conditions très réductrices ( $p_{\text{O}_2}$  de l'ordre de  $10^{-8}$  bar) [84], et que, sur un verre du XV<sup>e</sup> siècle composé de plusieurs couleurs différentes<sup>8</sup>, il en était de même sur des verres rouges et incolores, tandis que le verre violet aurait dû être préparé en conditions oxydantes [67], ce qui est très peu probable au vu de ce que l'on connaît des fours verriers médiévaux. Ceci indiquerait que l'équilibre d'oxydoréduction du manganèse n'est pas atteint et que la couleur pourpre serait métastable dans le verre et tendrait à disparaître si on recuisait le verre<sup>9</sup>. Par ailleurs, l'article indique que les concentrations en manganèse et en barium suivent deux tendances différentes selon que le verre soit pourpre ou non, ce qui signifierait que deux sources de manganèse différentes existent selon qu'il soit utilisé comme colorant ou décolorant. Nous devons cependant signaler les très grandes concentrations en manganèse de ces verres (jusqu'à 8 wt%).

Cependant l'état d'oxydation du manganèse évolue même après la cuisson du verre. D'une part, le phénomène de solarisation provoque l'oxydation de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  sous exposition au rayonnement ultraviolet. Long *et al.*, dans les verres sodo-calciques, rapportent que la coloration par solarisation ne se produit pas lorsque le manganèse est seul ou accompagné de fer, mais que si le manganèse est associé à l'antimoine, une teinte violette apparaît après irradiation [113]. En revanche, dans sa revue sur la conservation des verres instables, Kunicki-Goldfinger affirme que la solarisation a été observée sur des verres de fenêtre de la Renaissance [127], mais celle-ci pourrait ne se produire que dans la couche de gel en surface. La surface du verre est elle-même le siège d'un phénomène appelé *brunissement*. Ce phénomène courant sur les verres potassocalciques se manifeste avec l'apparition de taches brunes et opaques qui rendent progressivement le verre totalement opaque. Alors que ces taches étaient généralement considérées comme de la pyrolusite  $\text{MnO}_2$  se formant au sein des phases d'altération, Ferrand *et al.* ont récemment mis en évidence grâce à la spectroscopie XANES que les taches étaient plutôt constitués d'un mélange de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ , dans plusieurs phases dont la principale serait constituée de phosphates [32].

En conclusion, il subsiste une interrogation sur la manière dont les verriers médiévaux fabri-

---

8. Il s'agit d'un verre incolore dans lequel ont été inclus des rubans de verre de couleurs différentes

9. Ce qui contredit Théophile lorsque qui affirme qu'un verre violet est d'autant plus coloré qu'il reste longtemps dans le four

quaient les verres pourpres, en particulier sur la manière dont ils composaient avec l'équilibre d'oxydoréduction manganèse-fer. De plus, si l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  paraît être le principal intervenant dans la coloration pourpre, l'influence des autres espèces dans la coloration ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ ) est encore mal caractérisée. Concernant les conditions d'apparition de  $\text{Mn}^{3+}$  dans les verres, trois hypothèses peuvent être énoncées :

- Le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  est gouverné par le seul équilibre manganèse-fer, donc par les quantités relatives de ces deux éléments.
- Le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  est gouverné par un équilibre avec le dioxygène, avec une influence de la température du four ou la présence d'autres espèces au pouvoir oxydant.
- Le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  est hors-équilibre, une cuisson suffisamment longue conduirait à réduire tous les ions  $\text{Mn}^{3+}$ , le verre est donc sorti du four avant que l'équilibre soit atteint.

Pour mieux comprendre les paramètres déterminants dans l'apparition de la coloration pourpre et de ces différentes teintes dans les verres médiévaux, nous avons eu l'opportunité d'étudier un corpus de visages de personnages de vitraux médiévaux, de grande importance sur le plan artistique et historique.

## 5.2 *Les Têtes*

### 5.2.1 Présentation du corpus

Notre étude de l'obtention du pourpre au Moyen Âge a été conduite sur un corpus de verres médiévaux, appelé « *Les Têtes* ». Cet ensemble est constitué de 62 pièces de verre médiéval, pour la plupart des visages de personnages, saisi par les autorités en 2009 avant sa vente aux enchères à Chartres, au motif que ces pièces provenaient de monuments appartenant à l'État et quelles en étaient donc une propriété inaliénable. Une expertise conduite par Claudine Lautier et Karine Boulanger [128] a permis d'identifier l'histoire de ce corpus.

Au XIX<sup>e</sup> siècle, la préoccupation première de la restauration de vitrail était de retrouver la lisibilité de l'œuvre, il était donc courant de retirer des pièces trop altérées, cassées et des bouche-trous, en les remplaçant par des pièces neuves et plus en accord avec le reste du panneau. De plus, certaines pièces étaient également retirées et remplacées par des copies, au seul motif

qu'elles étaient belles. Dans tous les cas, les pièces originales étaient censées être restituées aux propriétaires du vitrail, mais cela était rarement le cas, et ce dans le but d'enrichir la collection du restaurateur voire d'être vendues. Le corpus qui nous intéresse ici provenait de la collection de Dina Vierny, collectionneuse d'art et modèle pour plusieurs artistes parmi lesquels Aristide Maillol. Elle avait acquis sa collection de vitraux et notamment les pièces de notre corpus au cours de la vente de la collection de Michel Acézay (1878-1944), lui-même collectionneur et peintre-verrier exerçant à Paris. Il aurait constitué sa collection en allant à la rencontre de ses confrères et en les convainquant de lui céder leurs pièces.

Par la caractérisation du style de la grisaille, l'expertise a permis de donner la datation et la provenance géographique d'une grande partie des pièces du corpus. Pour certaines pièces provenant d'édifices célèbres, il a même été permis d'identifier précisément la baie d'origine, tant la copie était fidèle. C'est le cas notamment pour plusieurs pièces de la cathédrale de Chartres et de l'église Saint-Germain-des-Prés de Paris (figure 5.3).



FIGURE 5.3 – La pièce 42-2 (à gauche) provient de la cathédrale de Chartres. Plus précisément, du panneau 62 de la baie 42 (au centre). Il s'agit du visage d'un des anges portant la couronne du Couronnement de la Vierge. Le panneau actuellement monté possède une copie fidèle de la pièce. Les images proviennent du rapport remis à la Réunion des Musées Nationaux par Lautier et Boulanger [128].

Les pièces en suffisamment bon état pour être datées ont presque toutes été rattachées entre le XII<sup>e</sup> et le XIV<sup>e</sup> siècle, avec une plus forte proportion de verres du XIII<sup>e</sup> siècle. La seule exception est une pièce du XIX<sup>e</sup> siècle, copie soignée d'un visage du XIII<sup>e</sup> siècle. D'un point de vue géographique, les pièces proviendraient du quart Nord-Ouest de la France, d'Amiens à

Poitiers, de Sens à la Normandie et Angers. Parmi les édifices célèbres dont au moins une pièce provient avec certitude, on peut citer notamment les cathédrales de Chartres, Bourges, Angers et Soissons, ainsi que la Sainte-Chapelle de Paris.

Ce corpus présente de nombreux intérêts pour l'étude que nous souhaitons mener. D'abord, il contient un grand nombre de pièces, dont les couleurs varient des différentes échelles de pourpres à l'incolore avec une légère teinte verte ou bleue. De ce fait, il nous permet d'explorer toute la gamme de l'équilibre d'oxydoréduction fer-manganèse que nous évoquions au paragraphe précédent. De plus, par la variété des provenances géographiques de ces pièces, nous aurons un aperçu de la technologie de production de ces couleurs qui devrait être général des techniques employées à la fin du Moyen Âge. Enfin, ces pièces dépiquées sont actuellement au LRMH pour une étude complète sur leur état sanitaire et la caractérisation des verres et des peintures, leur accès en est facilité et nous pouvons envisager d'employer des techniques d'étude difficiles à mettre en œuvre avec des panneaux complets en restauration, comme la spectroscopie XAS avec le rayonnement synchrotron, qui est une technique non-destructive mais qui ne peut être menée *in situ* du fait de la taille des équipements qu'elle exige.

Nous avons conduit les analyses de spectroscopie optique sur l'ensemble du corpus. En revanche, les analyses de composition chimique n'ont pu être menées que sur une petite partie du corpus, choisie de sorte à être représentative des provenances, des couleurs et des âges, et en favorisant les pièces issues d'édifices célèbres, pour avoir un maximum d'informations à leur sujet. La spectroscopie XAS a été conduite sur un sous-ensemble des pièces dont la composition chimique était connue.

### 5.2.2 Analyse de la composition chimique des verres médiévaux

L'analyse des compositions chimiques a été réalisée en 2013 par le pôle scientifique Vitrail du LRMH, en utilisant de manière combinée les techniques PIXE et PIGE (Proton Induced X-ray/Gamma ray Emission<sup>10</sup>) à l'accélérateur de particules AGLAE, situé au Centre de recherche et de restauration des musées de France (C2RMF) dans les sous-sols du musée du Louvre. Les résultats des analyses sont donnés en page 187. Les photos de verres analysés par PIXE/PIGE

---

10. Émission de rayons X/gamma induite par des protons

sont également données en pages 181 et 180.

Dans les figures qui suivent, nous avons coloré les points correspondant aux compositions en fonction de la couleur du verre. Nous distinguons ainsi les verres « blancs », de teinte verdâtre, les verres « pourpres », allant de la couleur chair à la teinte violette, et les verres « jaunes », correspondant à deux verres jaunes, l'un étant teinté uniquement en surface (considéré comme étant un jaune d'argent), l'autre teint en masse.

Nous présentons figure 5.4 deux diagrammes ternaires. Le premier montre que la composition du verre en termes de rapport fondants/silice varie peu. En revanche le second montre que, malgré un fort regroupement dans une certaine zone du diagramme sodium/calcium/potassium, quelques verres s'écartent de ce groupe. Ces verres correspondent aux deux verres de Chartres d'un côté (plus pauvres en potassium et en magnésium), aux deux points réalisés sur le verre avec du jaune d'argent (enrichi en sodium, ce qui est compatible avec le fait qu'il provienne de Normandie, comme évoqué dans le chapitre 3), et à deux verres appauvris en calcium (un pourpre de provenance inconnue et un verre blanc de Saint-Germain-des-Prés<sup>11</sup>). En suivant la classification établie dans le chapitre 3, ces verres appartiennent tous à la catégorie des verres potasso-calciques, dont nous avons identifié qu'elle était la composition habituelle des verres à cette époque (XII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècle) et dans cette région (Nord-Ouest de la France).

Dans la mesure où les colorations incolores et pourpres sont gouvernées par l'équilibre entre le fer et le manganèse, nous donnons figure 5.5 le taux de fer en fonction du taux de manganèse. Nous remarquons que les verres pourpres contiennent tous plus de manganèse que les verres qui ne sont pas pourpres. Le taux de fer dans les pourpres varie peu : la plupart des verres ont entre 0.19 et 0.26 mol% en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les verres blancs possèdent toujours moins de manganèse, mais leurs taux de fer sont plus variables. Dans la partie 5.4.2, nous aborderons plus en détail la relation entre fer, manganèse et couleur du verre.

Un point intéressant concernant le manganèse est l'apparente corrélation manganèse/barium figure 5.6, qui suit deux droites différentes, ce qui pourrait mettre en évidence l'existence de deux sources différentes de manganèse, l'une étant plus enrichie en barium (droite bleue) que l'autre (droite rouge). Nous pouvons remarquer que les verres utilisant l'hypothétique source enrichie en barium sont également les plus pauvres en manganèse total, et que ce sont également

---

11. Notons que l'autre verre blanc de Saint-Germain-des-Prés est situé dans le groupe

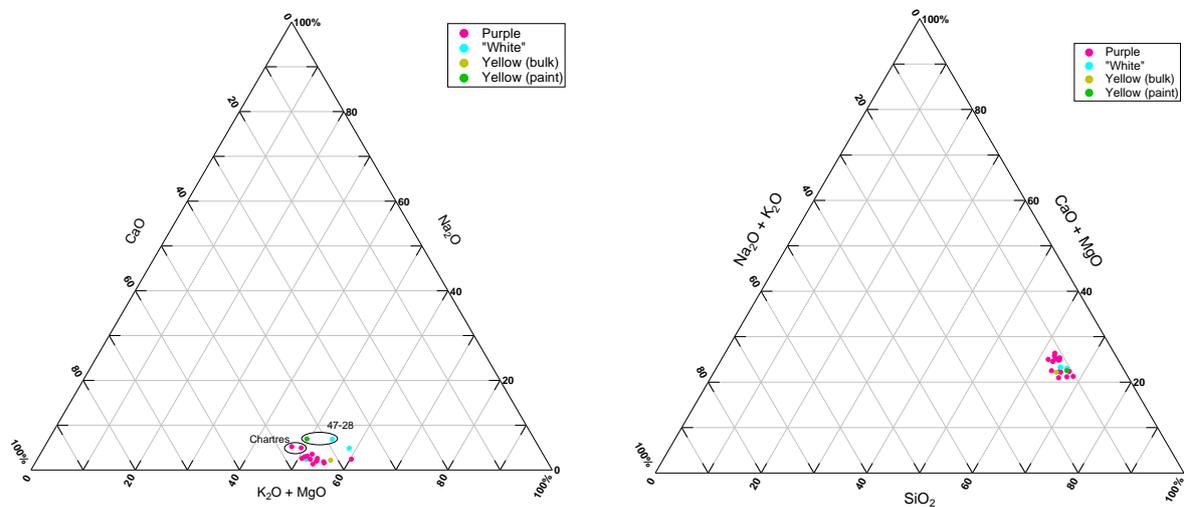


FIGURE 5.4 – Diagrammes ternaires représentant la composition des verres analysés en PIXE. Les échantillons sont classés en fonction de leur couleur : incolores, pourpres, et les deux types de verres jaunes

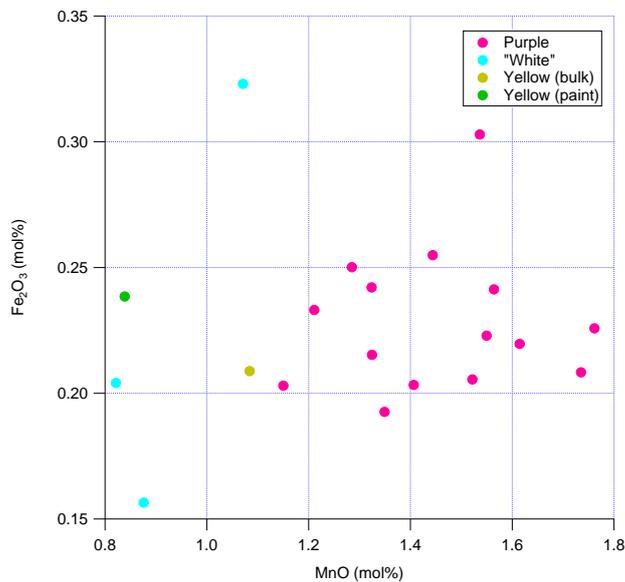


FIGURE 5.5 – Pourcentage molaire de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en fonction du pourcentage molaire de  $\text{MnO}$  dans les échantillons analysés en PIXE.

les verres les plus récents du corpus (figure 5.7). Ils proviennent de la Sainte-Chapelle, de Saint-Germain des Prés et de Normandie.

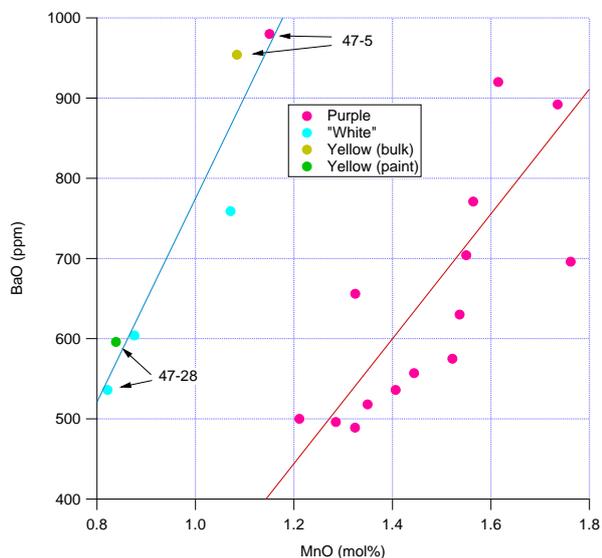


FIGURE 5.6 – Pourcentage molaire de BaO en fonction du pourcentage molaire de MnO dans les échantillons analysés en PIXE. Les droites sont obtenues par régression linéaire pour chaque sous-groupe.

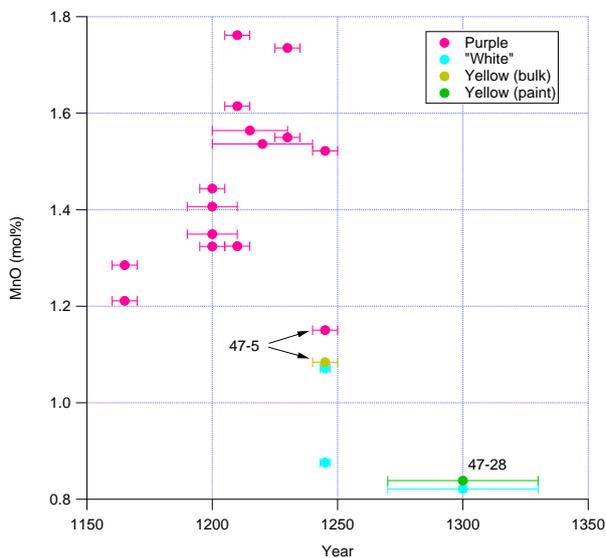


FIGURE 5.7 – Pourcentage molaire de MnO dans les échantillons analysés en PIXE en fonction de la date de création du verre, estimée par Claudine Lautier et Karine Boulanger dans leur rapport [128].

## 5.3 Verres modèles

### 5.3.1 Synthèse des verres modèles

L'objectif des verres modèles est de disposer de verres ayant une composition chimique aussi proches que possible et raisonnable des verres médiévaux, mais dans lesquels le fer ou le manganèse sont seuls et aussi réduits ou oxydés que possible. Le recours à des verres de composition proche est nécessaire en raison de la grande influence de la structure des verres sur l'allure et l'intensité des spectres d'absorption optique et des rayons X. De plus, l'utilisation de verres très réduits ou très oxydés permet d'isoler les caractéristiques de chaque ion, et facilite ainsi leur identification.

À cet effet, la composition du verre est calquée sur les éléments principaux constitutifs des verres du corpus que nous étudions. Nous avons donc calculé une composition moyenne de ces

verres médiévaux en ne prenant en compte que les oxydes de silice, de potassium, de magnésium et de calcium (tableau 5.1). Cependant, un verre de cette composition, fondu à 1400 °C, s'est avéré trop peu fluide pour être convenablement coulé et mis en forme. De ce fait, nous avons légèrement modifié la composition pour augmenter sa fluidité, la composition finalement utilisée est donnée également dans le tableau 5.1.

(mol%)	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O
Calculée	63	17	12	8
Utilisée	61	17	12	10

TABLEAU 5.1 – Composition nominale du verre de base pour les verres modèles

À ce verre de base est ajouté 1 mol% d'oxyde de manganèse (MnO) ou 0.1 mol% d'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pour chaque composition, trois conditions oxydoréductrices différentes ont été mises en place.

- Conditions oxydantes : De l'oxyde de cérium (IV) CeO<sub>2</sub> est ajouté au mélange. On ajoute deux fois plus de quantité de matière de cérium que de l'élément dont on veut contrôler l'état rédox (c'est-à-dire 2 mol% dans les verres au manganèse et 0.2 mol% dans les verres au fer)
- Conditions réductrices : Le creuset où est fondu le verre est fermé par un couvercle et l'équivalent de 3 mol% de graphite est ajouté au mélange afin de consommer l'oxygène présent dans l'atmosphère et maintenir des conditions réductrices.
- Conditions neutres : Aucune précaution particulière n'est prise.

Le protocole des synthèses et la réalisation d'une partie d'entre elles ont été réalisés au *Department of Materials Engineering* de l'Université de Sheffield Hallam sous la supervision de Paul Bingham.

Les matières premières employées pour les synthèses sont la silice, les carbonates de sodium, potassium, calcium et magnésium. Le manganèse était introduit sous forme d'oxyde de manganèse (III) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les synthèses en conditions neutres et oxydantes, et d'oxyde de manganèse (II) MnO pour les synthèses en conditions réductrices. De la même façon, le fer est introduit sous forme d'oxyde de fer (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les synthèses en conditions neutres et

Métal, Conditions	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>
Mn, oxydantes	61.01	15.78	10.64	9.60	0.08	0.98	0.00	1.93
(mol%)	(59.22)	(16.50)	(11.65)	(9.71)	/	(0.97)	/	(1.94)
Mn, neutres	58.48	18.54	11.57	10.30	0.05	1.06	0.01	0.00
(mol%)	(60.40)	(16.83)	(11.88)	(9.90)	/	(0.99)	/	/
Mn, réductrices	59.60	17.60	11.24	10.49	0.05	1.02	0.00	0.00
(mol%)	(60.40)	(16.83)	(11.88)	(9.90)	/	(0.99)	/	/
Fe, oxydantes	57.11	18.68	12.47	10.94	0.19	0.01	0.11	0.50
(mol%)	(60.70)	(16.92)	(11.94)	(9.95)	/	/	(0.10)	(0.40)
Fe, réductrices	58.50	18.45	11.94	10.80	0.22	0.00	0.10	0.00
(mol%)	(60.94)	(16.98)	(11.99)	(9.99)	/	/	(0.10)	(0.00)

TABLEAU 5.2 – Composition de verres modèles déterminés par microsonde électronique (en mol%). On donne entre parenthèses la composition attendue d'après les matières premières introduites

oxydantes, et d'oxyde de fer (II) FeO pour les synthèses en conditions réductrices.

Le mélange des matières premières a été placé dans un creuset en alumine et est fondu deux heures dans un four placé à 1400 °C. Le mélange était ensuite coulé puis recuit deux heures à 500 °C. Après cuisson, les creusets ne présentaient pas de trace flagrante de corrosion, mais ils n'étaient néanmoins pas réemployés. Une partie du verre ainsi obtenu a été réduite en poudre pour être analysée par diffraction des rayons X, ce qui permit de s'assurer que les verres ne présentaient pas d'infondus ou de précipités cristallins.

Certains verres dopés au manganèse ont également été préparés en remplaçant l'oxyde de potassium par de l'oxyde de sodium, dans les mêmes proportions molaires.

Les compositions chimiques des verres ainsi synthétisés ont été mesurées par microsonde électronique sur la plateforme CAMPARIS. Les résultats, donnés tableau 5.2, sont considérés comme satisfaisants.

### 5.3.2 Dosage par RPE de l'état d'oxydation du manganèse dans les verres modèles

Comme indiqué page 141, l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  a une configuration électronique  $[\text{Ar}]4s^03d^5$ , généralement sous une forme *haut-spin* [19], pour lequel on a donc  $S = 5/2$ . Il s'agit donc d'une espèce paramagnétique susceptible d'être étudiée en spectroscopie RPE. De plus, le seul isotope naturel du manganèse est le  $^{55}\text{Mn}$ , qui présente un spin nucléaire  $I = 5/2$ . Il existe donc un couplage hyperfin entre les électrons et le noyaux, qui conduit à la multiplication de chaque bande en  $2I + 1 = 6$  raies. De son côté, l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  est considéré comme silencieux dans les conditions expérimentales classiques de RPE [22].

Les expériences de cette partie ont pour seul but la détermination de la quantité de  $\text{Mn}^{2+}$  dans les verres, en utilisant la démarche indiquée dans les méthodes (page 48). La figure 5.8 montre l'allure des spectres RPE. On devine l'existence de la structure hyperfine malgré l'élargissement des pics. L'allure et la position ( $g = 2.0$ ) du spectre RPE correspond à ce qui est rapporté dans les verres silicatés et correspond au signal d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  en sites isotropes [117]. Les spectres ayant la même allure et n'étant pas saturés, l'intensité en chaque point est proportionnelle à la concentration en  $\text{Mn}^{2+}$ . En utilisant les concentrations déterminées par les analyses de microsonde, et en supposant le manganèse est entièrement réduit dans le verre préparé en conditions réductrices (ce qui paraît raisonnable au vu des spectres optiques donnés au paragraphe suivant), nous donnons dans le tableau 5.3 les taux de  $\text{Mn}^{2+}$  estimés dans les verres modèles.

Conditions	Oxydantes	Neutres	Réductrices
$[\text{Mn}^{2+}]/[\text{Mn}]_{\text{total}}$	86 %	86 %	100 %

TABLEAU 5.3 – Taux de manganèse réduits estimés dans les verres modèles

Nous remarquons qu'en apparence, le cérium n'a pas eu d'effet sur l'oxydoréduction du manganèse. Ils ont en effet des potentiels standards proches, comme montré par Schreiber [129].

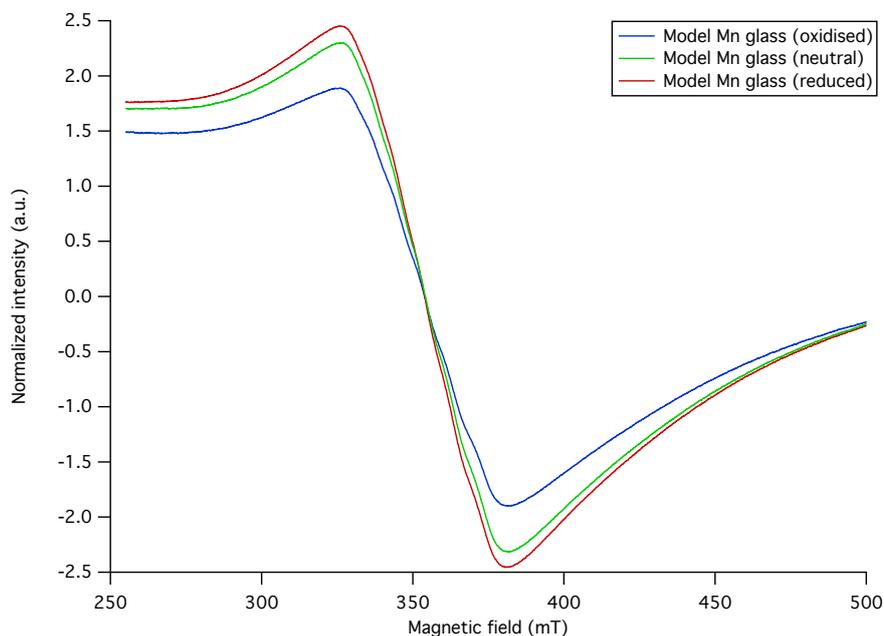


FIGURE 5.8 – Spectres RPE des verres modèles dopés au manganèse. Les spectres sont normalisés par la masse de l'échantillon.

### 5.3.3 Spectres optiques des verres modèles

#### Verres au manganèse

Les photographies des verres préparés d'après le protocole de la section précédente sont données en page 182. Le verre dopé au manganèse et préparé en conditions oxydantes est brun, celui préparé en conditions neutres est rouge violacé, et en conditions réductrices jaune orangé. Nous remarquons une légère différence entre les teintes des verres préparés en conditions neutres, selon que l'alcalin entrant dans la composition soit le potassium ou le sodium (figure 5.27 en page 182) : le verre sodique est plus brun.

Les spectres optiques des verres modèles dopés au manganèse sont donnés figure 5.9a. Les verres où le manganèse est introduit se divisent en deux groupes :

- Les verres produits en conditions oxydantes ou neutres possèdent une bande large et asymétrique, centrée sur  $20300\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est caractéristique de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  [93], souvent attribuée à une transition  $B_{1g} \longrightarrow B_{2g}$  d'un ion  $\text{Mn}^{3+}$  en site octaédrique déformé [120], mais son centre est décalé vers les plus basses énergies par rapport aux verres sodo-calciques, comme attendu d'après [104]. Sur les échantillons produits en condi-

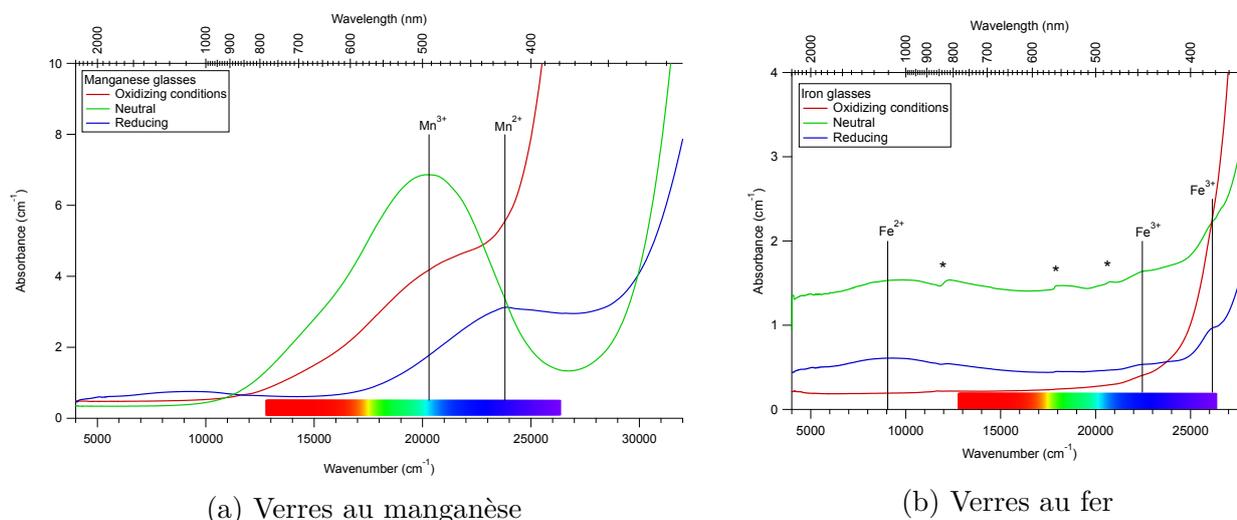
tions neutres, l'absorbance diminue fortement entre le sommet de la bande et le début d'une bande intense, associée au transfert de charge manganèse-oxygène. En revanche, dans l'échantillon synthétisé en condition oxydante, une bande très intense débute avant  $25000\text{ cm}^{-1}$ , due au transfert de charge cérium-oxygène.

- Le verre produit en conditions réductrices possède une structure inhabituelle centrée sur  $23800\text{ cm}^{-1}$ , qui semblent constituée d'une bande large au sommet aplati, sur lequel s'ajoute un pic plus fin. Nous pouvons assimiler cette bande à une transition de l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ , souvent attribuée à une transition  ${}^6\text{A}_{1g} \longrightarrow {}^4\text{E}_g$  d'un ion  $\text{Mn}^{2+}$  en site tétraédrique [122, 123].  $\text{Mn}^{3+}$  paraît absent du spectre optique. Le transfert de charge débute vers  $28000\text{ cm}^{-1}$ , l'intervalle entre le maximum de la bande et le transfert de charge est assez plat. Une autre bande large est détectée vers  $9000\text{ cm}^{-1}$ , qui pourrait être associée à l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ , mais les analyses de composition chimique n'ont pas été en mesure de le détecter de manière certaine.

Ces spectres optiques, associées aux dosages réalisés précédemment, permettent de calculer les coefficients d'absorption molaire des espèces du manganèse. Nous trouvons ainsi :

$$\varepsilon_{\text{Mn}^{3+}} \approx 130 \pm 20\text{ L/mol/cm} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{\text{Mn}^{2+}} \approx 4 \pm 1\text{ L/mol/cm}$$

Les incertitudes sont liées à la détermination de la hauteur de la bande et à la détermination de la concentration en manganèse. La valeur obtenue pour  $\text{Mn}^{3+}$  est située dans la limite haute des valeurs données par la littérature [79, 119], celle pour  $\text{Mn}^{2+}$  est en revanche supérieure d'un ordre de grandeur à ce qui est rapporté [122], mais il n'y avait pas encore de données pour les verres potasso-calciques. Le verre oxydé donne une bande de  $\text{Mn}^{3+}$  moins intense, due d'une part à la plus faible concentration totale en manganèse. Cependant, on trouve pour ce verre un coefficient d'absorption molaire inférieur, de l'ordre de  $80\text{ L/mol/cm}$ . Cette diminution pourrait être due à la forte concentration en cérium du verre, qui peut avoir un effet notable sur la structure du verre, donc sur la valeur du coefficient d'absorption molaire.



(a) Verres au manganèse

(b) Verres au fer

FIGURE 5.9 – Spectres optiques des verres modèles dopés au manganèse et fer pour les trois conditions oxydoréductrices employées pour la synthèse. Les spectres sont normalisés par l'épaisseur de l'échantillon. Les astérisques \* désignent des artefacts dus à des changements de sources lumineuses, de filtres et de détecteurs au cours de l'acquisition. La subsistance de ces artefacts après le traitement des spectres est due au non-parallélisme des faces des verres (qui sont très épais dans le cas des verres au fer).

### Verres au fer

Les photographies des échantillons sont données en page 182. En raison de la faible concentration en fer, les verres sont peu colorés et nous avons choisi de les faire plus épais pour que leur couleur soit perceptible. Le verre préparé en conditions oxydantes est jaune clair, les deux autres ont une légère teinte verte.

Les spectres optiques des verres modèle dopés au fer sont donnés figure 5.9b. Les verres produits en conditions neutres et réductrices montrent une bande large à  $9050\text{ cm}^{-1}$ , due aux transitions  $d-d$  de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ . On remarque également plusieurs bandes plus étroites et peu intenses à  $22460$  et  $26150\text{ cm}^{-1}$ , qui sont habituellement attribuées aux transitions  $d-d$  de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . La bande à  $26150\text{ cm}^{-1}$  se présente comme un épaulement de la bande de transfert de charge fer-oxygène. Les spectres des verres obtenus en conditions réductrices et neutres sont identiques, ce qui témoigne du fait que les conditions réductrices n'étaient pas assez poussées pour modifier le ratio  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Nous supposons que le taux de carbone introduit était trop bas ou que le creuset n'était pas correctement fermé.

Les verres produits en conditions oxydantes ne présentent pas la bande à  $9050\text{ cm}^{-1}$ , nous

pouvons donc supposer que tout le fer est oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$ . La présence de la bande de transfert de charge cérium-oxygène masque toutefois les bandes caractéristiques du  $\text{Fe}^{3+}$ .

## 5.4 La couleur des *Têtes*

### 5.4.1 Spectres optiques

Nous présentons en figure 5.10 quelques spectres optiques obtenus sur les verres du corpus médiéval. Les spectres sont normalisés par l'épaisseur du verre. Une discussion sur l'épaisseur du verre est menée dans les compléments (en page 183). Nous donnons également le diagramme  $xy$  de l'analyse colorimétrique de ces verres en figure 5.13 (en page 163).

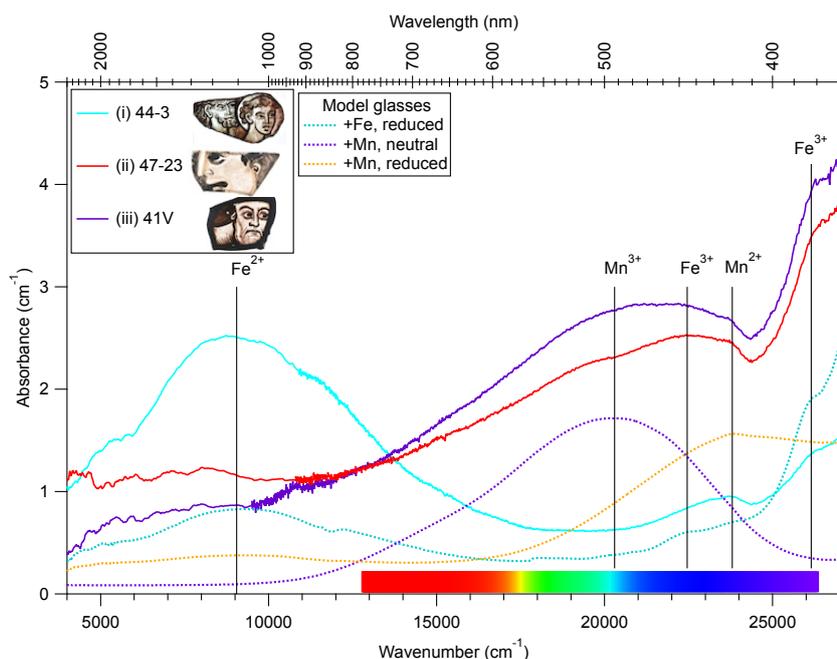


FIGURE 5.10 – Spectres optiques représentatifs des trois types d'allures rencontrés dans les verres médiévaux incolores et pourpres. Les spectres sont normalisés par l'épaisseur du verre.

En pointillés, nous rappelons l'allure des spectres obtenus dans les verres modèles, redimensionnés et déplacés pour des raisons de lisibilité.

La plupart des spectres obtenus peuvent être classés en trois groupes en fonction des bandes caractéristiques observables.

- (i) Le spectre optique des verres montre une bande large et intense, centrée vers  $9000 \text{ cm}^{-1}$ ,

que l'on reconnaît comme la bande visible principale des transitions  $d-d$  de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces verres présentent également des maxima moins intenses à  $23800\text{ cm}^{-1}$  et  $26100\text{ cm}^{-1}$ , que l'on reconnaît comme les bandes  $d-d$  respectivement des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , observées dans les verres modèles. Le maximum à  $23800\text{ cm}^{-1}$  semble surmonter une bande plus large et plus intense, dont le maximum est difficile à déterminer mais serait situé vers  $23000\text{ cm}^{-1}$ . Une telle bande correspond à une autre transition  $d-d$  de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , conformément à ce qui est attendu d'après les verres modèles.

- (ii) Les spectres sont similaires au cas précédent : les autres bandes de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Mn}^{2+}$  sont identifiables, mais cette fois-ci la bande à  $9000\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  a disparu. On peut parfois remarquer un épaulement vers  $20500\text{ cm}^{-1}$  sur la bande de  $\text{Fe}^{3+}$  à  $22500\text{ cm}^{-1}$ , correspondant probablement à une transition de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ .
- (iii) La principale bande observée est large et centrée vers  $20500\text{ cm}^{-1}$ , que l'on peut rapprocher de la bande associée à l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ . Un minimum local est présent autour de  $24000\text{ cm}^{-1}$  et correspond probablement à l'ion  $\text{Mn}^{2+}$ . On trouve fréquemment des épaulements à  $22500$  et  $26000\text{ cm}^{-1}$  que l'on peut attribuer aux transitions de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Sur certains spectres, l'épaulement à  $22500\text{ cm}^{-1}$  est suffisamment intense pour constituer un maximum local de la courbe (par exemple pour le verre 47-05V : courbe rouge dans figure 5.11). En revanche, sur certains spectres, on n'arrive pas à repérer les bandes de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  (par exemple pour le verre 41B : courbe violette dans la figure 5.11).

En utilisant la valeur du coefficient d'absorption molaire déterminée au chapitre précédent, nous avons la possibilité de déterminer la concentration en ion  $\text{Mn}^{3+}$  de chaque verre. Pour les verres dont la composition chimique a été mesurée, nous pouvons également calculer le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$ . La détermination de la concentration en  $\text{Mn}^{3+}$  est peu précise en raison de la présence de la bande de transfert de charge, dont la queue se superpose à la bande d'absorption de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ . La concentration la plus élevée a été mesurée à  $0.03 \pm 0.005\text{ mol/L}$ , pour le bonnet de la tête 41, correspondant à un ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  d'environ 4.5 %. Nous reviendrons plus en détail sur l'interprétation de ces résultats avec les données de colorimétrie.

L'incertitude sur la valeur de  $\varepsilon$  a une influence sur la concentration en  $\text{Mn}^{3+}$  et le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$ , mais si la valeur de  $\varepsilon$  est la même pour tous les échantillons, un classement des

échantillons pour ces deux données resterait inchangé<sup>12</sup>.

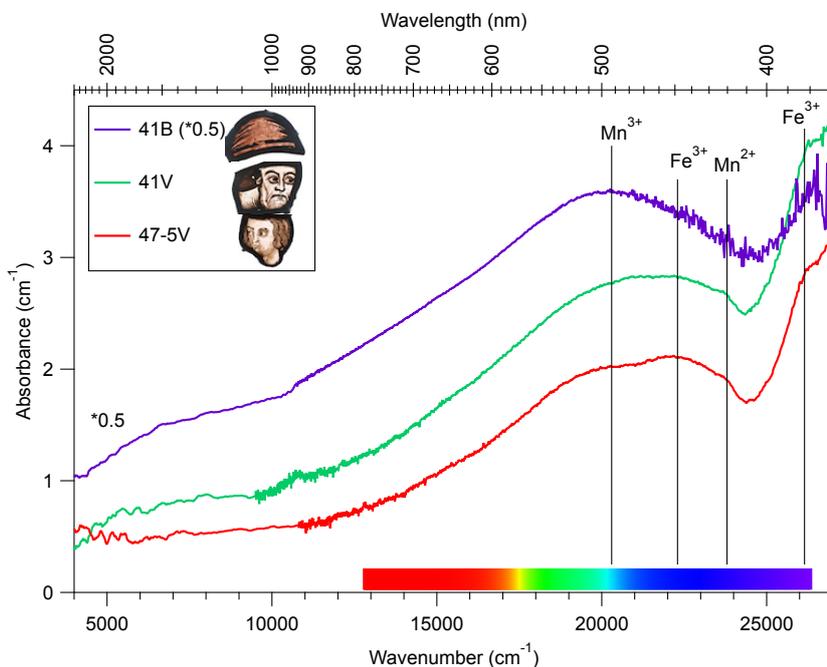


FIGURE 5.11 – Exemples des différentes allures des spectres optiques des verres de type (iii) en fonction de l’influence relative des ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sur l’absorption. Les spectres sont normalisés par l’épaisseur du verre. Pour des questions de lisibilité, les valeurs de la courbe violette ont été divisées par un facteur 2.

Les deux verres ne correspondent pas aux catégories énoncées précédemment. Le verre 47-28 possède une partie de sa surface peinte en jaune. Son spectre optique (figure 5.12) présente une bande d’absorption de l’ion  $\text{Fe}^{2+}$  à  $9000\text{ cm}^{-1}$  et une forte absorption dans le bleu, compatible avec le jaune d’argent [67,110] qui avait été détecté dans l’analyse de composition chimique, mais la forte absorption ne nous permet pas de lire correctement la forme du spectre. En revanche, la partie incolore du verre qui a été analysée comportait également de traces de jaune d’argent, et le pic de résonance plasmon y est plus reconnaissable. Le verre est daté du premier tiers du XIV<sup>e</sup> siècle sur des critères stylistiques, ce qui correspond à l’apparition de cette technique de coloration jaune.

La couronne du verre 47-05 (provenant de la Sainte-Chapelle) présente elle aussi une coloration jaune. L’origine de cette couleur est plus difficile à expliquer. Le spectre montre une bande

12. Pour la concentration en  $\text{Mn}^{3+}$ , c’est une conséquence de la linéarité de la loi de Beer-Lambert. Pour le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$ , nous l’avons vérifié numériquement pour des valeurs de  $\epsilon$  de 70 à 250.

du  $\text{Fe}^{2+}$  très prononcée, ainsi qu'une bande large dont le maximum est situé à  $22800\text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire à une énergie inférieure à ce que l'on rencontre dans les autres spectres des verres contenant du  $\text{Fe}^{3+}$ . De plus, l'allure de la bande est différente. La position du maximum ne correspond pas non plus à ce qui a été considéré comme des sulfures de fer de verre ambrés dans les verres de la Rose de Reims au chapitre précédent. Cependant, les résultats des analyses PIXE sont proches de ceux des autres verres, en particulier du visage de la même pièce. En particulier, les concentrations en manganèse et en fer ne présentent pas d'anomalie. Ce verre est également curieux car le spectre optique semble présenter un épaulement dû au  $\text{Mn}^{3+}$ , alors que l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  est aussi identifiable. Ce verre particulier pose ainsi beaucoup de questions auxquelles nous ne pouvons répondre.

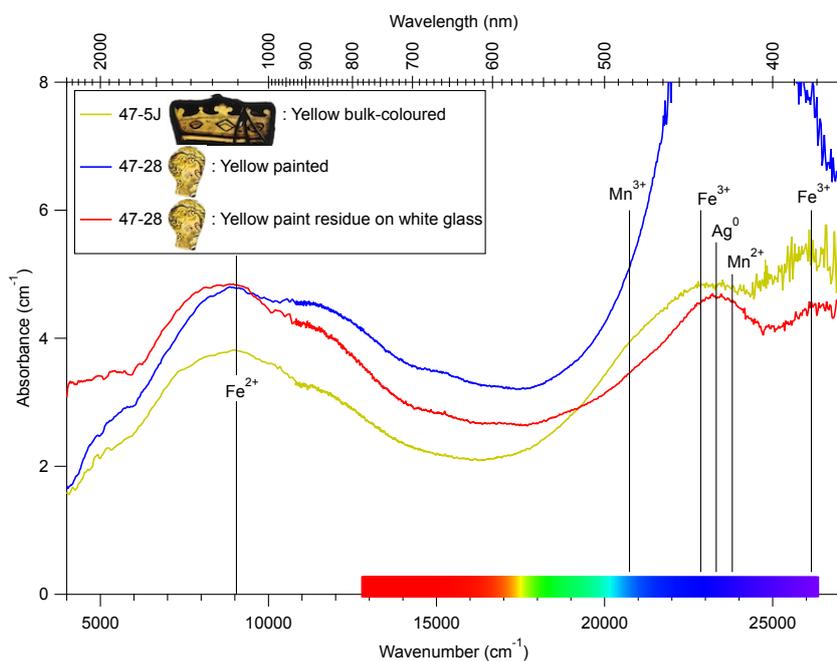


FIGURE 5.12 – Spectres optiques du verre jaune 47-05J et de deux points du verre 47-28, l'un sur la partie jaune en surface (qui est saturé à partir de  $22000\text{ cm}^{-1}$ ), l'autre sur une partie où ne figure qu'un résidu de coloration jaune de surface. Les spectres sont normalisés par l'épaisseur totale du verre, y compris pour le verre coloré seulement en surface.

### 5.4.2 Analyses colorimétriques

Nous présentons figure 5.13 les coordonnées colorimétriques de chaque verre (calculées à partir du spectre réel, en tenant compte de l'épaisseur). La couleur du marqueur permet de distinguer les différents types de spectres optiques que nous avons précédemment fixés (en page 158). Nous constatons que chaque type de spectre conduit à une teinte différente :

- Les verres de type (i), colorés principalement par l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  présentent une teinte peu saturée, située dans le vert (points bleus dans les figures de colorimétrie).
- Les verres de type (ii), où le  $\text{Fe}^{2+}$  est absent des spectres optiques et le  $\text{Mn}^{3+}$  y a une contribution minoritaire, sont plus jaunâtres (points rouges).
- Les verres de type (iii), colorés principalement par l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  (points violets) ont des teintes orangées à rosé, voire un peu violette<sup>13</sup>.

Les types (ii) et (iii) correspondent aux verres dits *pourpres* dans le jargon du vitrail.

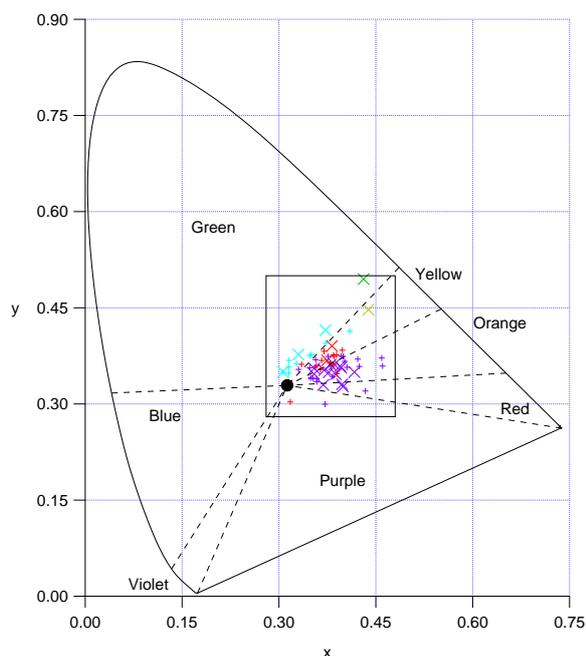
La figure 5.14 montre que les variations d'épaisseur des verres sont des facteurs mineurs dans la coloration d'un verre, comme le taux de manganèse total et le taux de fer total (figure 5.15a et 5.15b). Ces trois paramètres n'ont d'influence que sur la saturation de la couleur et non sur la teinte. À titre indicatif, nous donnons sur la figure en annexe (page 185) les courbes de Beer-Lambert de quelques verres.

La quantité totale de manganèse permet néanmoins de discriminer les verres pourpres (points rouges et violets) des verres incolores (points bleus), comme nous l'avons vu dans la figure 5.5. Cet effet se retrouve avec le rapport  $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ce qui est probablement dû à la faible variabilité de la concentration de fer des échantillons. En revanche, ce ne sont pas des facteurs suffisants pour expliquer pourquoi les verres dits « pourpres » présentent une teinte plus ou moins violette. En particulier, les verres 41B et 44-1, qui présentent une teinte violette caractéristique, ne sont pas ceux sur lequel le rapport  $\text{MnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  est le plus haut, alors que les spectres optiques semblent indiquer que ce sont les verres les plus oxydés.

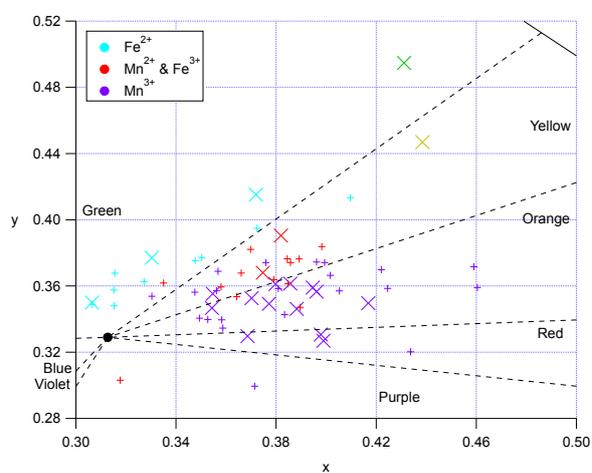
Comme le montrent les figures 5.15d et 5.15e, la concentration en  $\text{Mn}^{3+}$  ainsi que le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  permettent quant à eux de distinguer les verres pourpres clair des verres plus

---

13. Rappelons que les limites entre couleurs sont de simples guides et n'ont pas valeur de vérité absolue. Dans les compléments du chapitre (en page 184, nous donnons un diagramme avec un fond coloré, lui aussi indicatif).



(a) Chromaticité de tous les verres du corpus médiéval. Un agrandissement sur le rectangle est proposé dans le graphique à droite.



(b) Agrandissement du graphique précédent

FIGURE 5.13 – Les couleurs de marqueurs sont attribuées en fonction des types déterminées par spectroscopie optique : les marqueurs violets correspondent aux verres où  $\text{Fe}^{2+}$  est observé, les marqueurs verts ceux où  $\text{Mn}^{3+}$  est clairement observé, les marqueurs rouges les autres verres. Les  $\times$  correspondent aux échantillons analysés en PIXE, les  $+$  les autres. En annexe (figure 5.31, page 185), on donne un graphique identifiant la position de chaque échantillon analysé en PIXE.

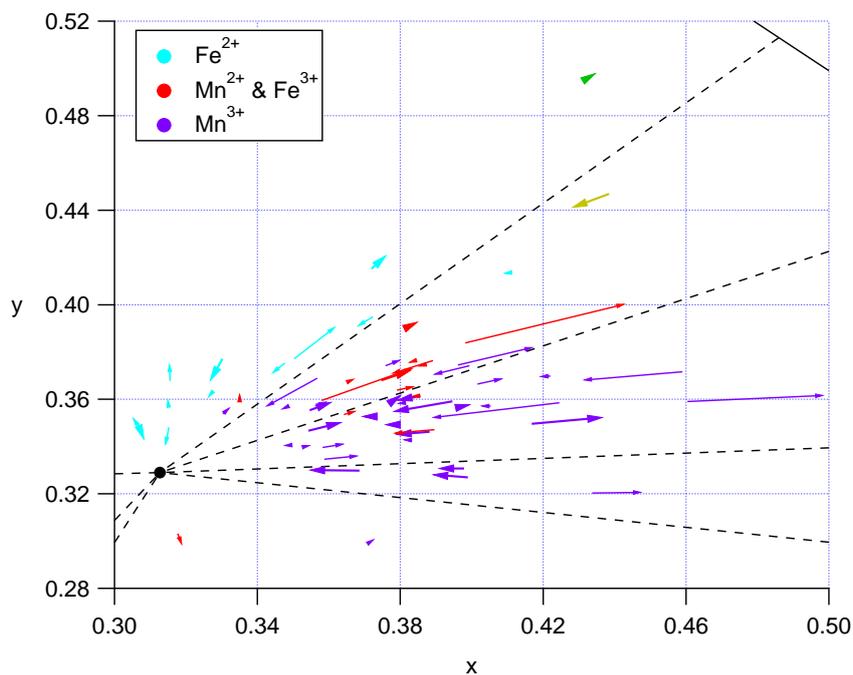


FIGURE 5.14 – Diagramme indiquant comment les coordonnées colorimétriques de chaque verre médiéval se déplacent en normalisant son épaisseur à 3 mm

violets. Les deux données donnent des résultats sensiblement équivalents, ce qui est dû à la faible variabilité du taux de manganèse total parmi les échantillons pourpres.

Pour compléter l'étude des états d'oxydation et avoir plus d'informations sur la géométrie des sites des différents ions, nous allons utiliser la spectroscopie XANES.

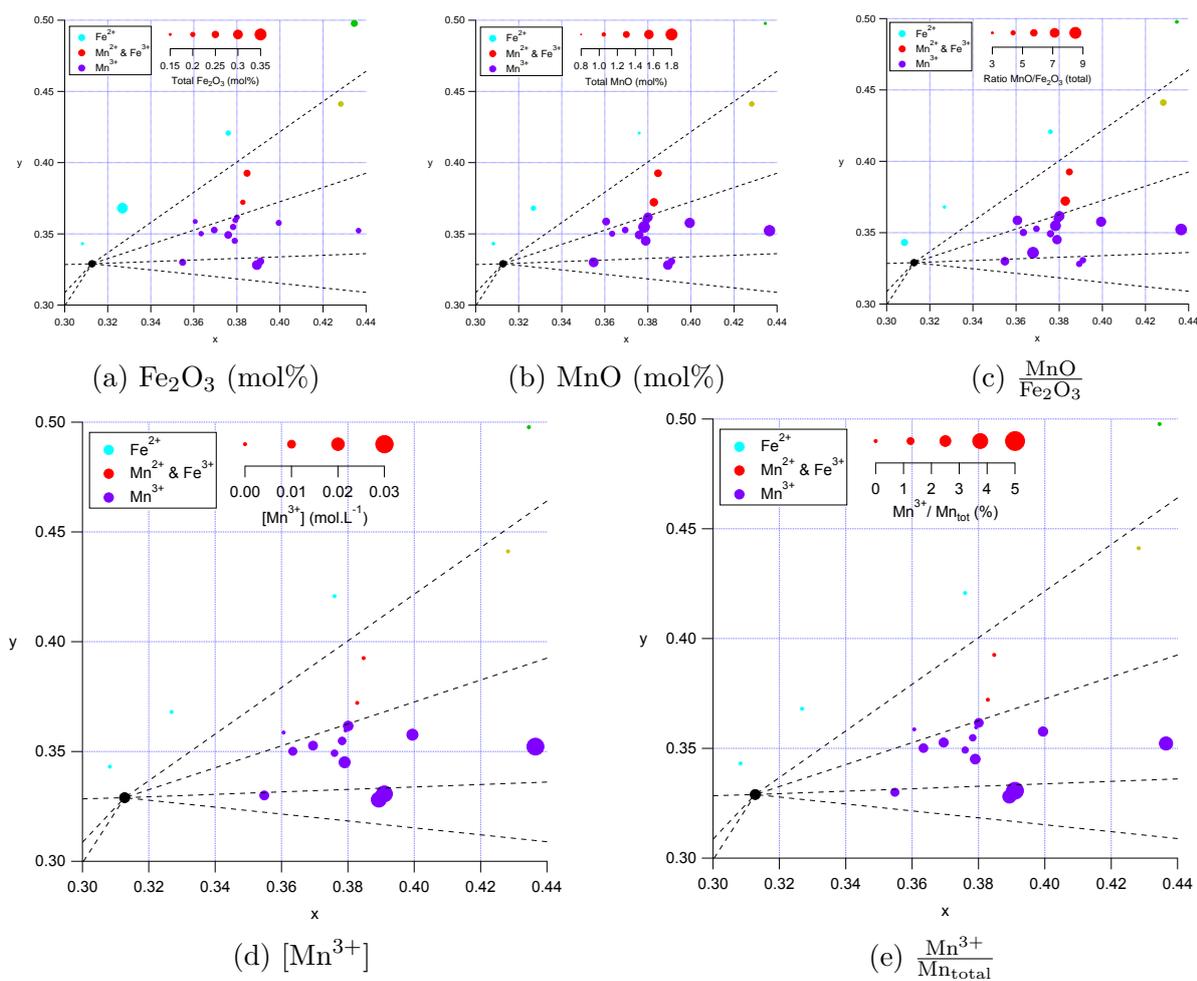


FIGURE 5.15 – Figure 5.14 où les tailles de points sont mis en relation avec la composition chimique du verre résultant des analyses de PIXE/PIGE et les taux  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$ .

## 5.5 Spectroscopie XANES

Dans cette partie, les spectres XANES seront présentés de deux manières différentes selon le seuil étudié. Les spectres acquis au seuil  $K$  du fer comportent un encart présentant un agrandissement sur le pic de pré-seuil et sur le début du seuil. Les spectres acquis au seuil  $K$  du manganèse comportent pour leur part deux encarts, l'encart supérieur étant un agrandissement du pic de pré-seuil, l'encart inférieur étant un agrandissement d'une zone située au milieu du seuil.

### 5.5.1 Échantillons analysés

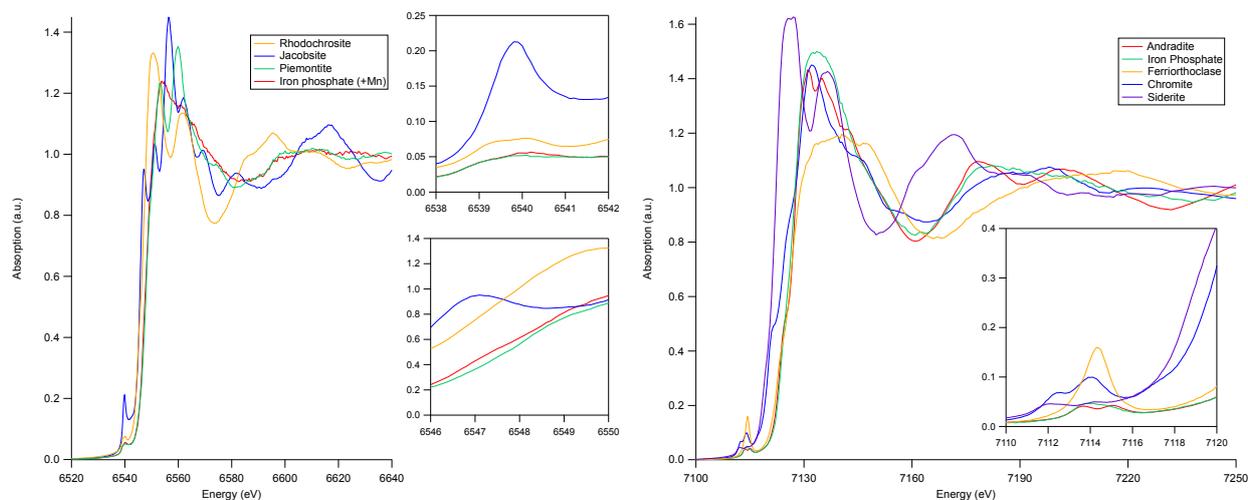
#### Références cristallines

Les références cristallines utilisées sont données dans le tableau 5.4. Les spectres XANES sont donnés figure 5.16a pour le seuil du manganèse et figure 5.16b pour le seuil du fer.

Minéral	Formule	D.O.	Site
Rhodochrosite	$\text{MnCO}_3$	$\text{Mn}^{2+}$	Octaèdre
Jacobsite	$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	$\text{Mn}^{2+}$	Tétraèdre
Piémontite	$\text{Ca}_2(\text{Mn, Fe, Al})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$	$\text{Mn}^{3+}$	Tétraèdre
Phosphate de fer	$\text{FePO}_4 : \text{Mn}$	$\text{Mn}^{3+}$	Tétraèdre
Andradite	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Fe}^{3+}$	Octaèdre
Phosphate de fer	$\text{FePO}_4$	$\text{Fe}^{3+}$	Tétraèdre
Ferriorthoclase	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 : \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+}$	Tétraèdre
Chromite	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	$\text{Fe}^{2+}$	Tétraèdre
Sidérite	$\text{FeCO}_3$	$\text{Fe}^{2+}$	Octaèdre

TABLEAU 5.4 – Minéraux utilisés comme références cristallines pour le fer et le manganèse en XANES

Les spectres XANES des références cristallines au seuil du manganèse montrent que la position du seuil est un bon indicateur de l'état d'oxydation pour les références que nous avons choisies, le seuil se déplaçant vers les hautes énergies pour des minéraux plus oxydés. Le pic de



(a) Références cristallines au seuil du Manganèse      (b) Références cristallines au seuil du Fer

FIGURE 5.16 – Spectres XANES des références cristallines du manganèse et du fer utilisées pour l'étude

pré-seuil n'a une intensité notable que pour la jacobsite ( $\text{Mn}^{2+}$  en site tétraédrique), bien que d'autres minéraux possèdent du  $\text{Mn}^{3+}$  en sites tétraédriques. Au seuil du fer, la position du seuil est également un bon indicateur de l'état d'oxydation pour les références que nous avons choisies, le seuil se déplaçant encore une fois vers les hautes énergies pour des minéraux plus oxydés. Les pics de pré-seuil sont également caractéristiques et les minéraux ferriques possèdent une bande à 7112.5 eV que ne possèdent pas les références ferreuses. L'intensité du pic de pré-seuil est également plus grande pour les sites tétraédriques, sauf dans le cas des phosphates de fer<sup>14</sup>.

## Verres de référence

Deux types de verres de références ont été analysés :

- Les verres dont le protocole de synthèse est décrit section 5.3.1.
- Deux verres synthétisés par Marie-Hélène Chopinet (Unité mixte CNRS/Saint-Gobain), de composition *float*, dopés avec un mélange de manganèse et de fer, nommés "154" et "155". Le verre "154" est violet, le "155" est incolore, légèrement jaune. Les verres sont préparés à 1200 °C, sans contrôle particulier de l'atmosphère. Les verres diffèrent par le

14. Ce dernier point ne correspond pas à ce qui avait été mesuré par Vercamer sur le même échantillon, sa thèse [130] rapportant un pic de pré-seuil d'intensité bien plus grande (maximum à une absorption de 0.2).

rapport Mn/Fe dans la préparation, le verre "154" ayant un rapport plus élevé que celui du "155".

### Verres médiévaux

La figure 5.25 (en page 181) présente les verres médiévaux qui ont été analysés en XANES. Ceux-ci ont été sélectionnés parmi les verres médiévaux analysés en PIXE/PIGE dont la composition chimique était connue, de sorte à représenter les trois principaux groupes de coloration que nous avons identifiées dans la partie précédente.

#### 5.5.2 Influence du rayonnement X sur les équilibres d'oxydoréduction du fer et du manganèse

Le manganèse et le fer sont deux éléments dont l'état d'oxydation est réputé suffisamment sensible pour être modifié par irradiation de l'échantillon aux rayons X [31, 32]. Pour étudier l'influence de l'irradiation, les verres de référence et les verres médiévaux disposant d'une surface non-altérée suffisamment grande ont vu leurs spectres XANES acquis selon deux procédures différentes :

- Acquisition de plusieurs spectres successifs au même point
- Acquisition des spectres en déplaçant l'échantillon de manière continue au cours du balayage en énergie.

Par la première procédure, les spectres successifs sont toujours identiques, ce qui indique que l'état d'oxydation de l'échantillon n'évolue pas de manière continue. Si une évolution a lieu, l'équilibre est atteint avant que le faisceau n'atteigne les énergies du pic de pré-seuil, et l'équilibre est ensuite maintenu. Les spectres obtenus par la deuxième procédure sont différents de ceux obtenus par la première, ce qui prouve que l'état d'oxydoréduction des échantillons est modifié dès le début de l'irradiation par les rayons X.

Pour les verres de référence ne contenant que du fer (figure 5.17b), nous constatons d'après l'évolution des spectres que le fer est photo-réduit sous le faisceau. Inversement, pour les verres ne contenant que du manganèse (figure 5.17a), celui-ci a plutôt tendance à être photo-oxydé.

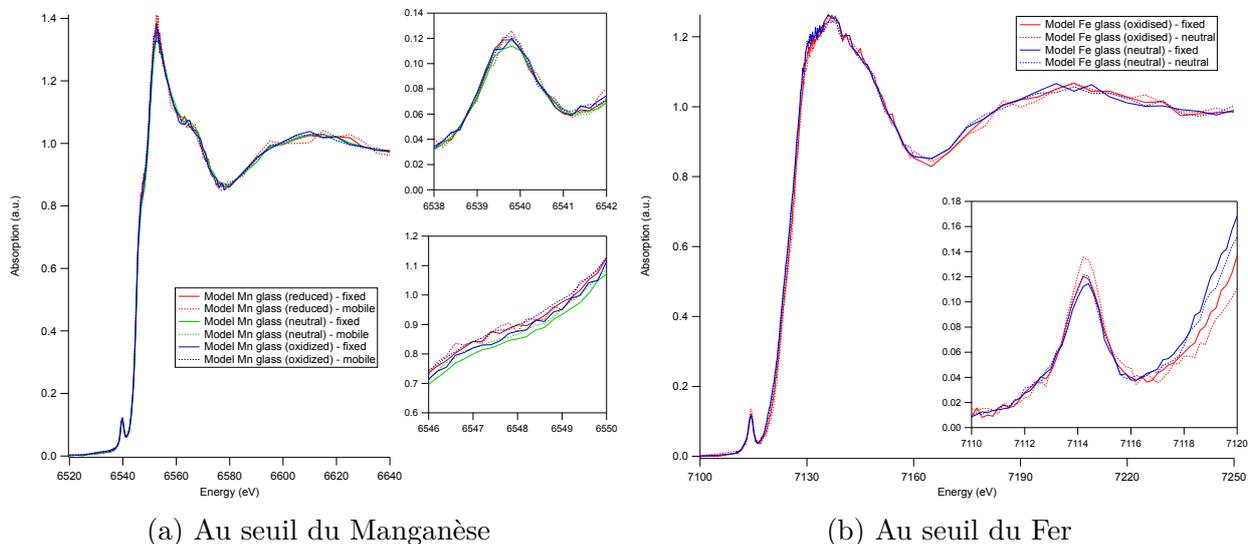


FIGURE 5.17 – Spectres XANES de verres modèles dopés au manganèse ou au fer, pour chaque seuil, en laissant l'échantillon fixe sous le faisceau de rayons X (courbes en traits pleins) ou en le déplaçant (courbes tiretées).

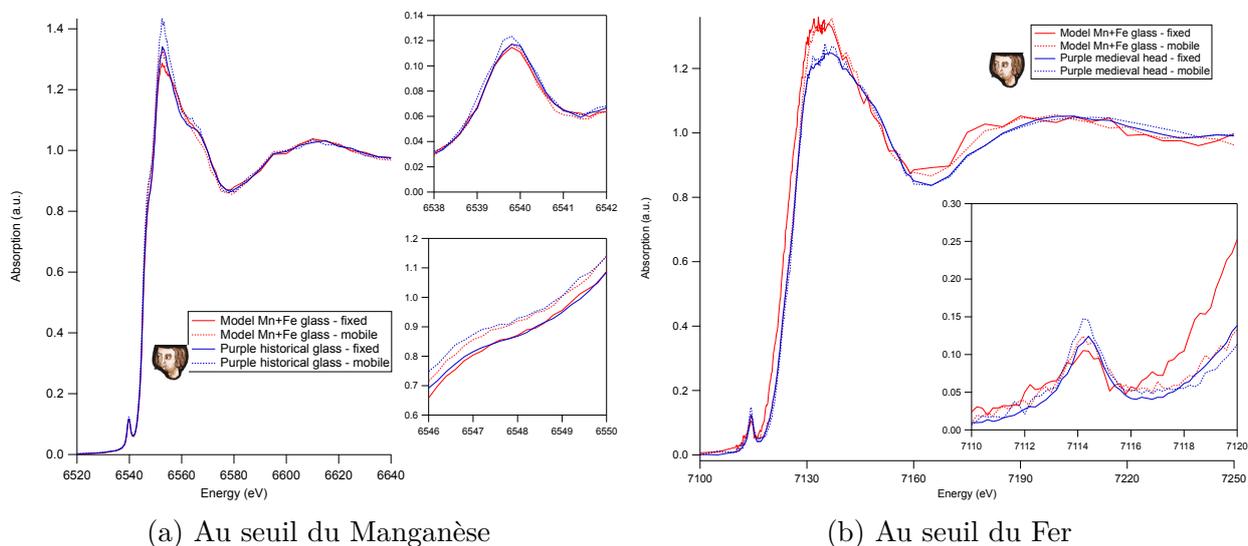


FIGURE 5.18 – Spectres XANES d'un verre modèle dopé au manganèse et au fer, et d'un verre médiéval pourpre, en laissant l'échantillon fixe sous le faisceau de rayons X (courbes en traits pleins) ou en le déplaçant (courbes tiretées).

Ceci reste vrai pour les verres contenant du fer et du manganèse (figure 5.18), y compris pour les verres médiévaux. La photo-oxydation du manganèse est particulièrement nette sur le verre "155"<sup>15</sup>, normalement légèrement jaune, sur lequel le faisceau de rayons X a laissé des traces violettes qui ont disparu dans les jours suivants.

La procédure d'acquisition des spectres en déplaçant l'échantillon sous le faisceau est problématique car la plupart des verres historiques sont trop altérés sur leur face extérieure pour que l'on puisse se déplacer suffisamment rapidement. Leur face intérieure est aussi souvent peinte. De plus, des phases d'altération du manganèse sont visibles sous forme de points noirs. Ces phases étant constituées de manganèse oxydé, elles doivent être évitées. Par la conjugaison de tous ces facteurs, les spectres sur échantillons mobiles sont plus bruités. Trop peu d'acquisitions successives ont été possibles pour suffisamment réduire le rapport signal/bruit afin de comparer correctement les spectres entre eux.

Dans toute la suite, nous comparons des spectres acquis sur échantillons fixes. Pour réduire néanmoins l'influence de l'irradiation, le faisceau a été défocalisé à une largeur de  $15 \times 15 \mu\text{m}$  pour réduire la dose reçue par unité de surface de l'échantillon, tout en conservant une résolution spatiale suffisante pour sélectionner les emplacements les plus adaptés aux mesures. De plus, nous favorisons les longues acquisitions face à la répétition des balayages en énergie, afin de diminuer la fraction de temps pendant lequel l'échantillon est irradié sans acquisition de signal<sup>16</sup> (c'est ce que nous appellerons *temps mort*). Ainsi, en réalisant 5 acquisitions de 5 minutes, le temps mort représente environ 75 % du temps total. En revanche, 3 acquisitions de 8 minutes conduisent à réduire le temps mort à environ 50 % du temps total.

Cette procédure ne permet donc pas l'obtention de résultats quantitatifs qui soient représentatifs de l'échantillon sain, mais nous pouvons néanmoins tirer des résultats des conclusions qualitatives.

---

15. Pour rappel, un verre sodo-calcique contenant uniquement du  $\text{Mn}^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{3+}$

16. La ligne LUCIA ne permet en effet pas d'acquisition en balayage d'énergie continu et ne dispose pas d'obturateur rapide.

### 5.5.3 Spectres au seuil $K$ du fer

La figure 5.19a présente les spectres au seuil  $K$  du Fer pour les verres médiévaux. Les verres pourpres ne présente qu'un seul pic dans le pré-seuil, de manière similaire à ce qui est observé dans la ferriorthoclase. Conformément à ce que l'on observe en optique, le fer est donc entièrement oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  et serait dans un site tétraédrique.

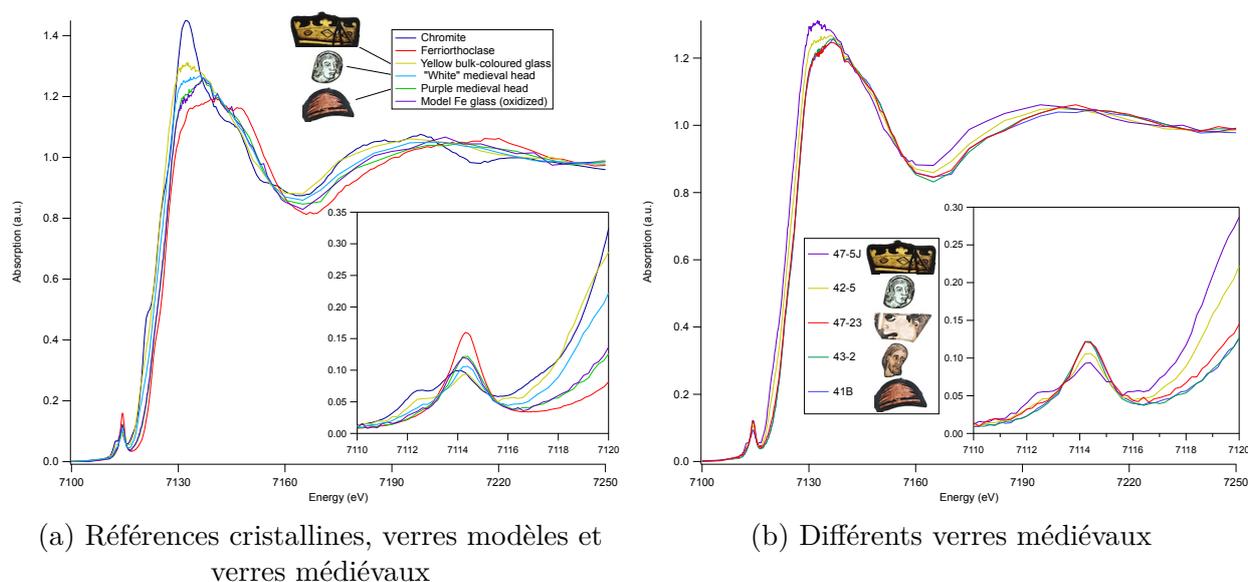


FIGURE 5.19 – Comparaisons des spectres XANES au seuil du fer.

Pour les verres incolores (figure 5.19b), nous observons que le seuil est décalé vers les énergies plus basses, et un deuxième pic croît dans le pré-seuil, aux dépens du premier. Ces deux éléments suggèrent la présence d'une plus grande fraction de  $\text{Fe}^{2+}$ . Le spectre XANES tend à se rapprocher de celui de la chromite.

Il est intéressant de constater que parmi tous les verres, le verre jaune de la couronne de la pièce 47-05 est le plus réduit.

Nous sommes donc en mesure de détecter l'évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  au travers du déplacement du seuil d'absorption et de la forme des structures de pré-seuil. L'évolution de l'état d'oxydation du fer dans les verres médiévaux confirme les résultats de spectroscopie optique : l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  est un oxydant assez fort pour conduire à la disparition totale de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  s'il est ajouté en proportions suffisantes, justifiant ainsi son usage comme décolorant du verre. Autrement dit la réaction  $\text{Mn}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  est totale et suffisamment

rapide pour atteindre l'équilibre pendant la préparation du verre. Par conséquent, l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  ne peut exister dans le verre qu'après avoir oxydé tous les  $\text{Fe}^{2+}$  présents dans le verre, ce qui explique que ces deux ions ne soient jamais observés simultanément en spectroscopie optique.

Enfin, la comparaison avec les références cristallines indiquent que le fer occupe vraisemblablement un site tétraédrique dans ces verres potasso-calciques, quelque soit son état d'oxydation :

- Les verres où le fer est entièrement  $\text{Fe}^{2+}$  ont des spectres proches de celui de la ferriorthoclase, notamment en ce qui concerne la forme et la position du pic de pré-seuil.
- Les verres enrichis en  $\text{Fe}^{2+}$  ont des seuils à plus basse énergie, le pic de pré-seuil à 7114.5 eV diminue en intensité et un épaulement apparaît à 7112.5 eV. On reconnaît là des caractéristiques du spectre de la chromite.

#### 5.5.4 Spectres au seuil $K$ du manganèse

Malgré les différences importantes de coloration que nous observons dans les échantillons, les spectres XANES au seuil  $K$  du manganèse (figure 5.20) sont très similaires dans tous les échantillons (verres modèles aussi bien que médiévaux). Les spectres ont une structure de pré-seuil et une position du seuil très proche de ceux du spectre de la jacobsite. Ceci montre dans tous les verres, l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  est largement majoritaire, et qu'il est situé dans un site tétraédrique.

Cependant, une comparaison plus précise des seuils des verres médiévaux montre qu'il existe une légère variation de la position du seuil d'un verre à l'autre (encart inférieur de la figure 5.21). Les spectres des verres blancs, jaunes et sur lesquels l'optique ne montrait pas de  $\text{Mn}^{3+}$  sont très rapprochés (courbes verte et orange), tandis que les seuils des autres verres s'écartent légèrement vers les plus hautes énergies. En raison de la faible amplitude de cette variation, nous ne pouvons réellement comparer que les spectres les moins bruités. La position du pic de pré-seuil ne présente en revanche pas de modification appréciable, à l'exception de l'échantillon 41B.

Si nous classons les spectres par position du seuil croissante en énergie (classement effectué dans la légende), et que nous reportons ce classement sur le graphique  $xy$  de colorimétrie (figure 5.22), nous remarquons que le classement reproduit de manière satisfaisante un classement

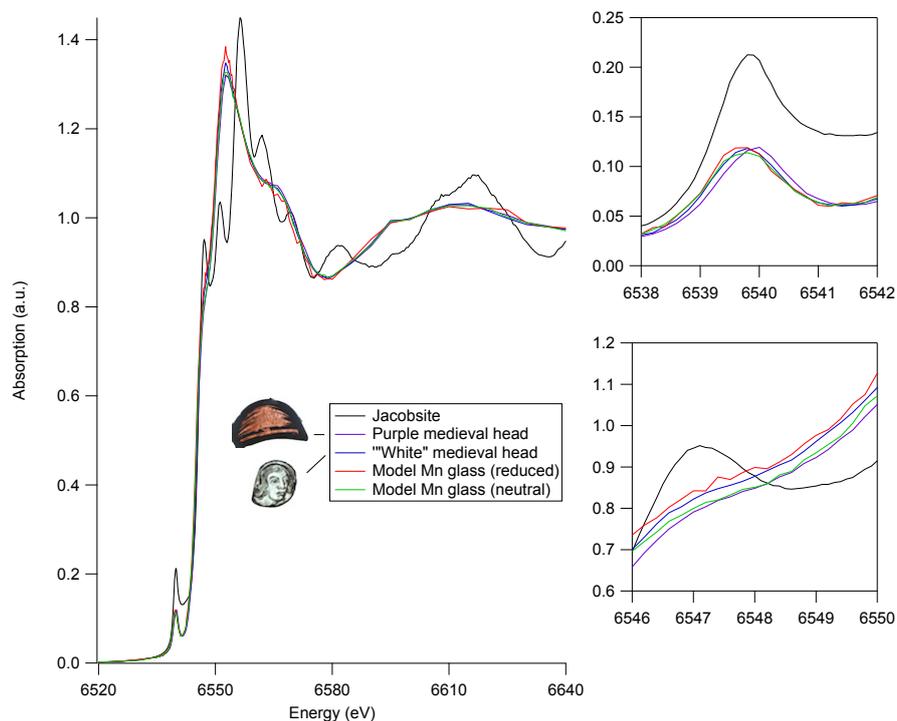


FIGURE 5.20 – Comparaison des spectres XANES au seuil du Manganèse de références cristallines, de verres modèles et de verres médiévaux

basé sur le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  calculé à partir des spectres optiques, ce qui confirme l'hypothèse que l'évolution de la teinte des verres du jaunâtre au violacé est corrélée à une augmentation de la fraction de manganèse présent sous sa forme oxydée  $\text{Mn}^{3+}$ .

Pour les verres modèles, la figure 5.17a montre que la position du seuil est également ordonnée avec le ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$ , bien qu'il semble que le verre préparé en conditions oxydantes soit en fait moins oxydé que le verre préparé en conditions neutres. Les positions des seuils sont plutôt cohérentes avec celles observées pour les verres médiévaux : le verre réduit à un seuil à une position proche des seuils des verres "incolores" (comme le 42-5) et le verre "neutre" (qui serait le plus oxydé parmi nos références) a un seuil d'énergie similaire au verre 41B (figure 5.20). Ce dernier point montre néanmoins les limites actuelles de la méthode, car le verre modèle "neutre" paraît, d'après la spectroscopie optique, plus oxydé que le verre 41B (ratio  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  de 14 % contre 4.4 %).

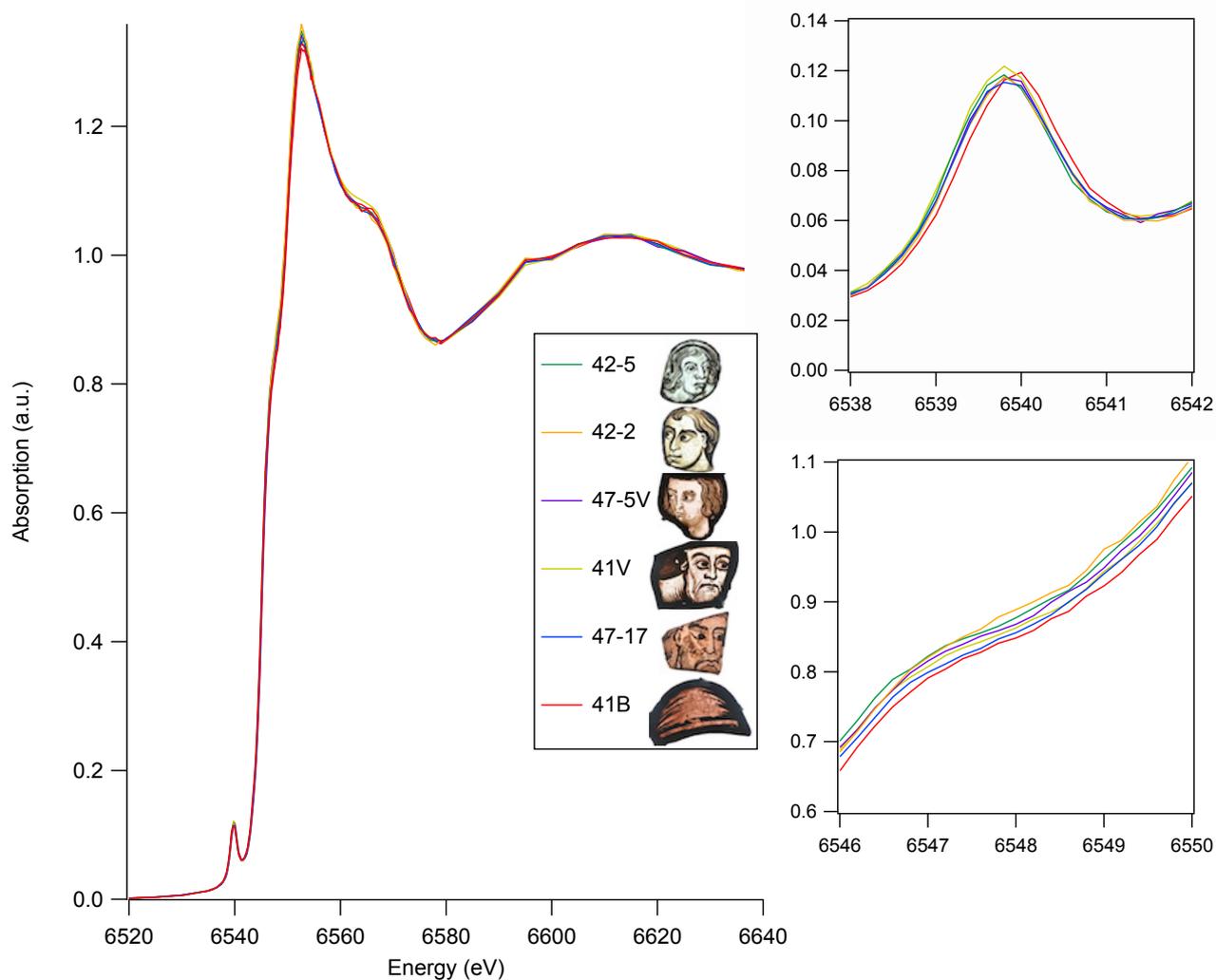


FIGURE 5.21 – Comparaison des spectres XANES au seuil du Manganèse pour différents verres médiévaux. L'ordre dans lequel les verres médiévaux sont présentés dans la légende correspond à une énergie croissante de leur seuil d'absorption.

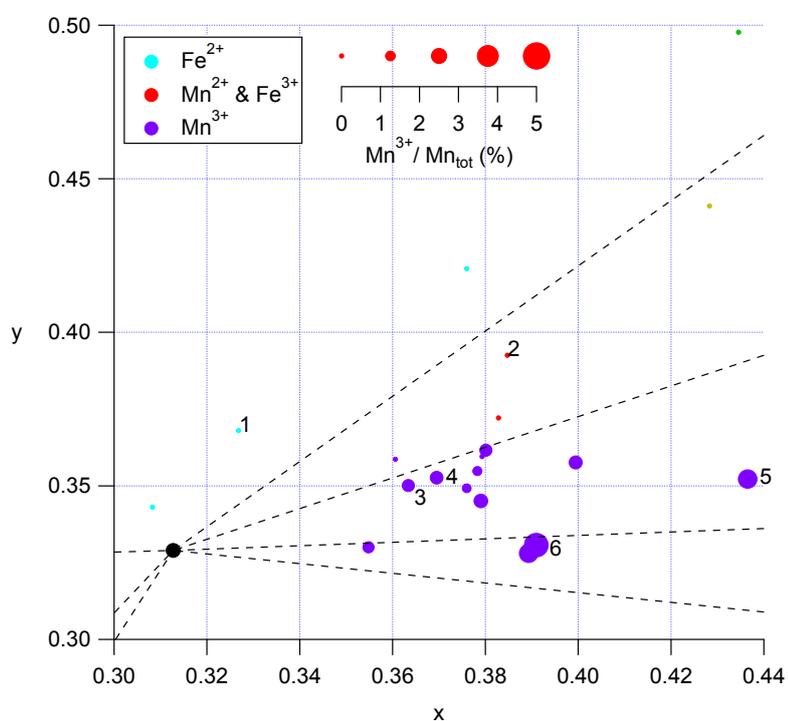


FIGURE 5.22 – Reproduction de la figure 5.15e sur laquelle on a reporté le classement selon la position du seuil  $K$  du manganèse, en énergie croissante, des verres médiévaux présentés en figure 5.21.

## 5.6 Conclusion

Le corpus des *Têtes*, en plus de sa grande valeur historique et artistique, nous a permis d'avoir un accès facilité à l'étude des colorations incolores et pourpres des verres médiévaux, deux colorations dues respectivement aux ions du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) et du manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ), mais ces deux éléments présentant une interaction oxydoréductrice, ils ne peuvent être étudiés séparément et il est difficile d'isoler les contributions de chacun des quatre ions pouvant intervenir.

L'utilisation de verres modèles, de composition potasso-calco-magnésienne, proche des verres médiévaux, ne comportant qu'un seul élément colorant et synthétisés dans des conditions oxydoréductrices contrôlées, nous ont permis d'identifier les bandes caractéristiques en optique de chacun des ions étudiés. De plus, grâce à un dosage par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique, nous avons pu déterminer les coefficients d'absorption molaire des deux ions du manganèse dans les verres potasso-calco-magnésiens, trouvant respectivement  $130 \pm 20$  et  $4 \pm 1$  L/mol/L pour  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . La détermination du coefficient d'absorption molaire de  $\text{Mn}^{3+}$  nous a également permis de calculer les ratios d'oxydoréduction  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$  pour les verres du corpus des *Têtes*, donnant des résultats compatibles avec les études en spectroscopie XANES.

De ces analyses nous pouvons conclure que  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  sont deux espèces qui ne sont jamais observées simultanément, ce qui permet d'affirmer que dans les conditions de préparation des verres incolores et pourpres anciens, la réaction  $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$  est totale. Cette conclusion est conforme à ce qui a été précédemment rapporté dans ce type de systèmes [124, 126].

Une fois que l'équilibre de cette réaction est atteint, trois situations peuvent alors se produire :

- Cas (i) : l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  était en excès. Les spectres optiques montrent la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  vers  $9000 \text{ cm}^{-1}$  (1100 nm),  $\text{Fe}^{3+}$  à  $26100 \text{ cm}^{-1}$  (380 nm) et  $\text{Mn}^{2+}$  à  $23800 \text{ cm}^{-1}$  (420 nm). Le verre présente une teinte légère bleue à verte, dépendante uniquement de l'équilibre d'oxydoréduction  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

- Cas (ii) : les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  étaient en proportions approximativement stœchiométriques. Les spectres optiques montrent la présence uniquement de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Pour ce dernier, une bande à  $22500\text{ cm}^{-1}$  (445 nm) est aussi identifiable. Le verre présente une légère teinte jaune-orangée.
- Cas (iii) : l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  était en excès. Les spectres optiques montrent clairement la présence d'ion  $\text{Mn}^{3+}$ , avec une bande large à  $20500\text{ cm}^{-1}$  (490 nm). Les bandes de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  sont souvent visibles sous forme d'épaulements ou de maxima locaux du spectre, mais elles peuvent être masquées par  $\text{Mn}^{3+}$ . La couleur des verres est gouvernée par l'équilibre d'oxydoréduction  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ . Lorsque l'influence de  $\text{Mn}^{3+}$  est relativement faible, le verre prend une couleur rosée, assimilable à une couleur chair. Lorsque l'influence de  $\text{Mn}^{3+}$  croît, la teinte évolue progressivement vers le violet. Ces deux extrêmes, avec les verres du cas (ii) correspondent à des teintes définies comme *pourpres* dans le domaine du vitrail.

Le tableau 5.5 et la figure 5.23 résument les différentes situations rencontrées.

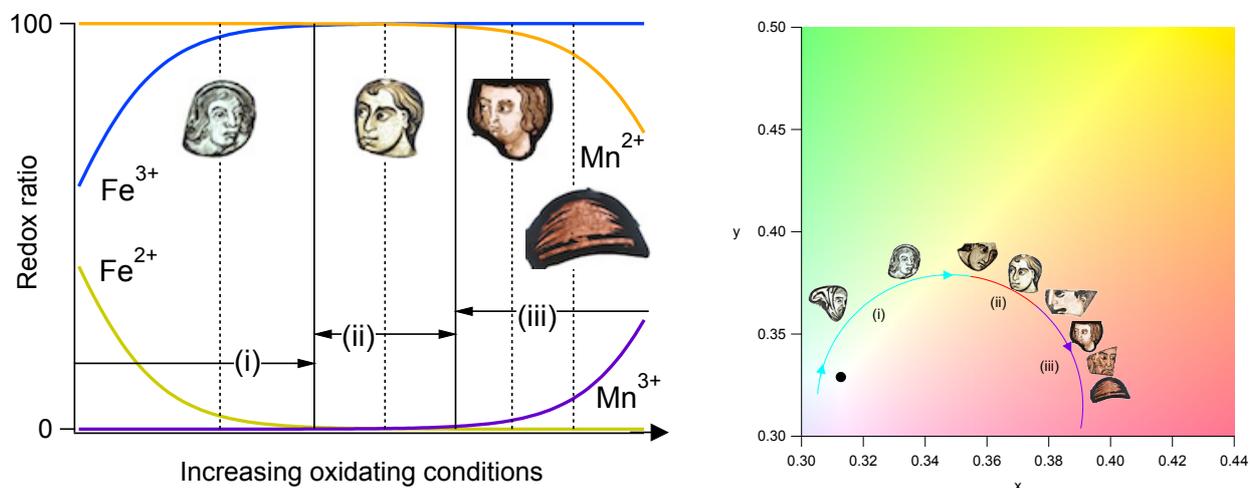


FIGURE 5.23 – Évolution schématique des ratios entre ions d'un même élément en fonction du caractère oxydant de l'environnement et trajectoire schématique parcourue par la couleur du verre.

La variété de couleur observée dans ces verres ne peut pas n'être liée qu'à des variations dans l'épaisseur du verre, qui a un effet sur la saturation des couleurs mais non sur leur teinte. L'évolution d'un verre d'une teinte jaunâtre due à la prépondérance des absorptions du  $\text{Mn}^{2+}$

et du  $\text{Fe}^{3+}$ , vers une teinte orangée puis vers la teinte violacée, due à l'importance croissante du  $\text{Mn}^{3+}$ , ne peut être expliquée simplement par de plus grandes concentrations en manganèse total, ni par de plus grandes valeurs du rapport de concentrations Mn/Fe. En revanche, la spectroscopie XANES comme la spectroscopie optique montrent que c'est la fraction de manganèse sous forme  $\text{Mn}^{3+}$  qui est le facteur prédominant dans le glissement de la teinte du verre des couleurs chair au violacé, bien que  $\text{Mn}^{2+}$  reste l'état d'oxydation majoritaire (au moins 95 %) du manganèse en toute circonstance.

Une éventuelle maîtrise de la production des couleurs pourpres par les verriers médiévaux impose donc l'existence d'un contrôle de l'état d'oxydation du manganèse. Comme en témoigne l'analyse de la composition chimique des verres, au travers du rapport des concentrations Mn/Fe, ce contrôle ne s'effectue pas simplement en ajoutant du manganèse au verre, à quantité de fer constante, bien qu'il permette de quitter le domaine des verres "incolores". L'éventuelle maîtrise des conditions d'oxydoréduction du verre médiéval est donc à chercher parmi d'autres paramètres, comme la température du four, le temps de cuisson du verre ou l'ajout d'agents oxydants, peut-être allié à une question de cinétique de l'équilibre  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ .

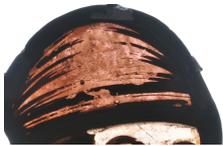
Réaction prépondérante	$\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$			
Verres exemples				
Cas	(i)	(ii)	(iii)	
Réactif en excès	$\text{Fe}^{2+}$	Conditions Stœchiométriques	$\text{Mn}^{3+}$	
Équilibre de contrôle	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Mn/Fe	$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$	
Valence du Fer	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$		
Valence du Manganèse	$\text{Mn}^{2+}$		$\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}_{\text{total}}$	0 %	0 %	1-2 %	3-4 %
MnO total	< 1.1 mol%	> 1.1 mol%		
Couleur	"Incolore"	Jaune-orangé	Rose	Violet

TABLEAU 5.5 – Résumé de la situation des équilibres d'oxydoréduction du fer et du manganèse dans la coloration des verres incolores à pourpres. La concentration de MnO est celle observée dans les *Têtes*.

## 5.7 Compléments du chapitre 5

### Photographies des *Têtes*



43-1

Soissons (?)

1200-1225



44-1

Soissons/Saint-Quentin (?)

1200-1233



44-2

Bourges

1210-1215



47-8

Bourges

1210-1215



42-3

Sens

vers 1230



44-3

Saint-Germain-des-Prés

1245-1247



47-28 J,V

Dives-sur-Mer

avant 1336

FIGURE 5.24 – Verres médiévaux analysés en spectroscopie PIXE/PIGE et non en XANES.

La 47-28 a été analysée en deux points : au niveau de la partie peinte en jaune (J) et au niveau de la partie non peinte (V). On précise pour chaque pièce sa provenance et sa date de création estimées par Lautier et Boulanger [128]. Les photographies proviennent de [128].

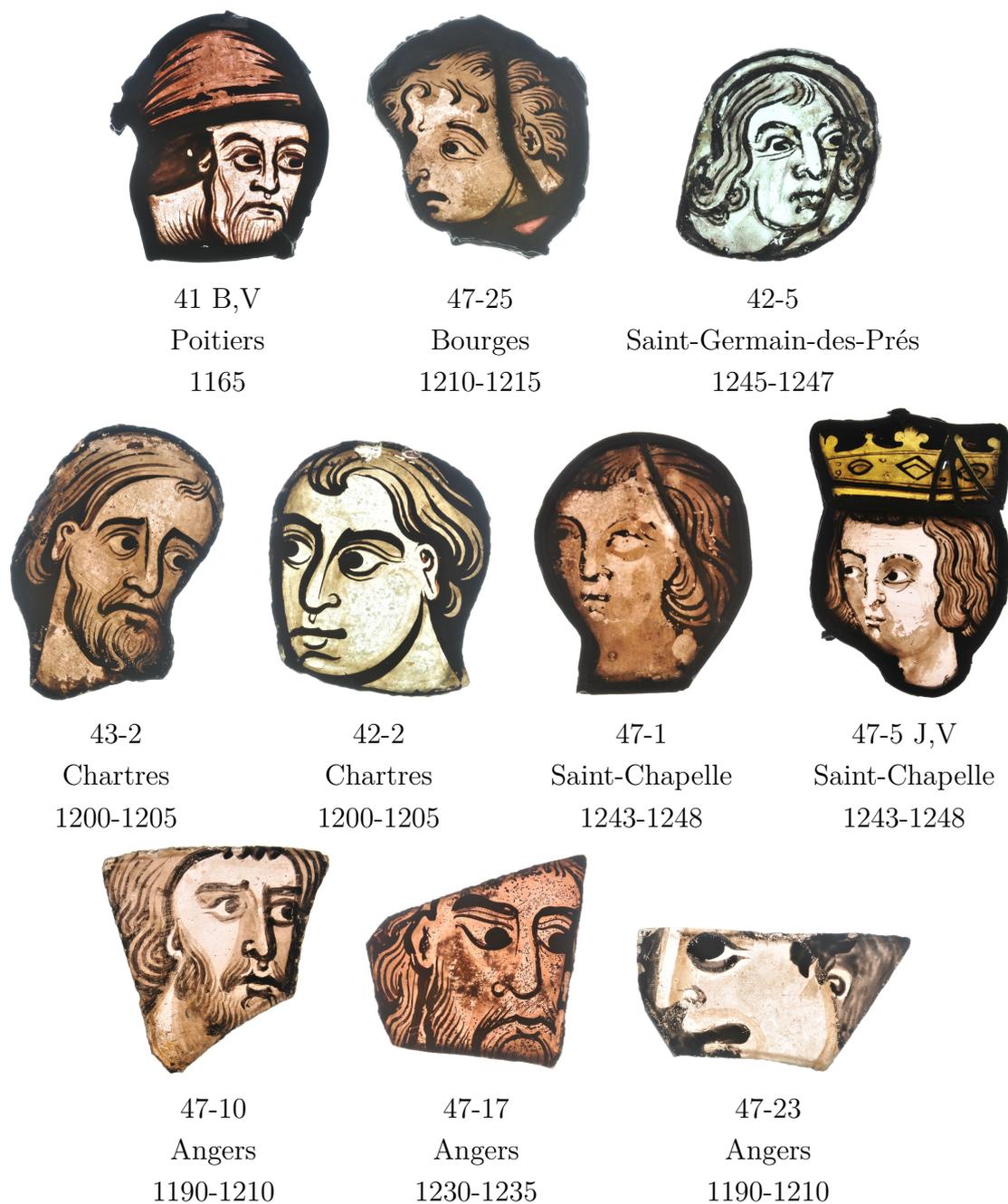


FIGURE 5.25 – Verres médiévaux analysés en spectroscopie XANES. Les 41 et 47-5 ont vu deux de leurs pièces analysées : 41B désigne le bonnet, 47-5J la couronne, 41V et 47-5V les visages. On précise pour chaque pièce sa provenance et sa date de création estimées par Lautier et Boulanger [128]. Les photographies proviennent de [128].

## Photographies des verres modèles

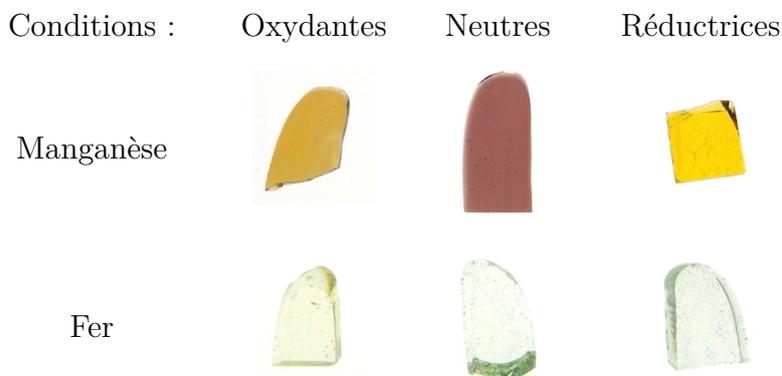


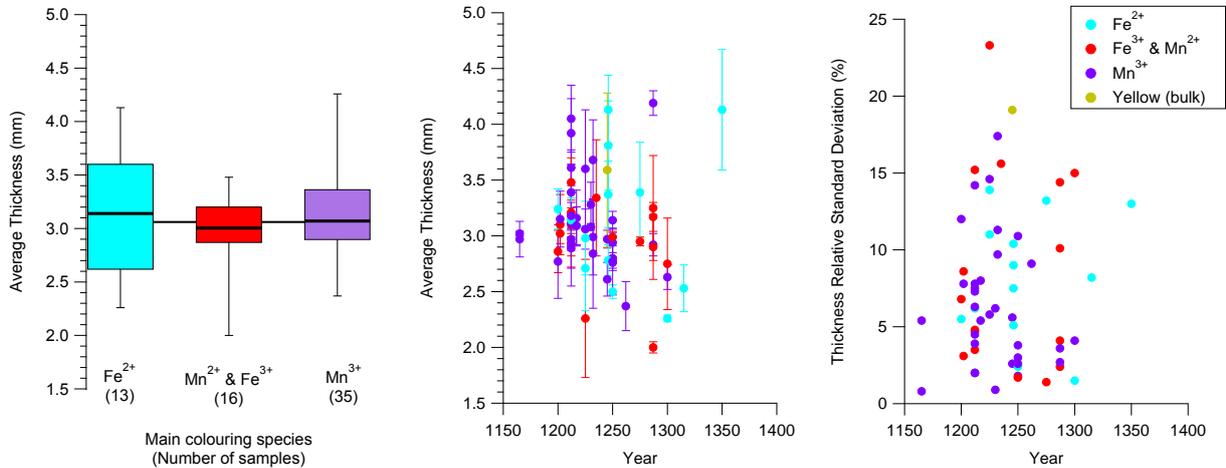
FIGURE 5.26 – Verres modèles potasso-calco-magnésiens en fonction du dopant utilisé et des conditions oxydoréductrices de la préparation, décrite en page 151.



FIGURE 5.27 – Comparaison de deux verres modèles, dopés au manganèse, préparés en conditions oxydoréductrices neutres. Le verre de gauche a du sodium comme alcalin, le verre du droite du potassium.

FIGURE 5.28 – Blocs de verre dont ont été extrait les verres modèles synthétisés par Marie-Hélène Chopinet (Unité mixte CNRS/Saint-Gobain). Ces verres ont une composition de verre *float*, dopés avec un mélange fer/manganèse. On peut remarquer la similarité dans la couleur du bloc de gauche avec le verre sodique de la figure 5.27

## Épaisseur des verres médiévaux



- (a) Statistiques sur l'épaisseur moyenne des verres médiévaux du corpus des *Têtes*. Le trait noir en fond représente la médiane de tous les échantillons (3.06 mm).
- (b) Épaisseur moyenne des verres médiévaux du corpus en fonction de la date supposée de fabrication
- (c) Déviation standard relative de l'épaisseur des verres médiévaux du corpus, en fonction de la date supposée de fabrication

FIGURE 5.29 – Considérations sur l'épaisseur des verres médiévaux du corpus. Les verres sont classés en fonction du colorant principal observé en spectroscopie optique.

L'épaisseur moyenne des verres a été déterminée en utilisant un mesureur d'épaisseur à ultrasons Olympus 45MG-X-MT-E. Afin de déterminer une moyenne, les épaisseurs sont mesurées en cinq endroits, l'un au centre du verre et quatre autres sur les bords de chaque verre. Un de ces cinq points correspondait au point où a été mesuré le spectre optique. La médiane de toutes les épaisseurs moyennes a été calculée à 3.06 mm, la moyenne se plaçant à 3.11 mm. En séparant les verres en trois groupes en fonction des caractéristiques observées sur leurs spectres optiques (comme dans la partie 5.4.2), nous avons calculé différents paramètres statistiques, résumés dans la figure 5.29a. Nous remarquons que les verres de type (ii) tendent à être légèrement plus fins que les autres et qu'il y a une plus faible dispersion dans les épaisseurs. Les figures 5.29b et 5.29c, montrant respectivement l'évolution de l'épaisseur moyenne et la déviation standard relative calculée sur les cinq mesures d'épaisseur, en fonction du temps. Nous remarquons que les verres tendent à s'affiner lorsqu'ils ont été fabriqués plus récemment, mais qu'ils ne sont pas plus *lisses* (au sens qu'un morceau de verre n'a pas une épaisseur constante et homogène sur toute sa surface).

## Annexe à la colorimétrie

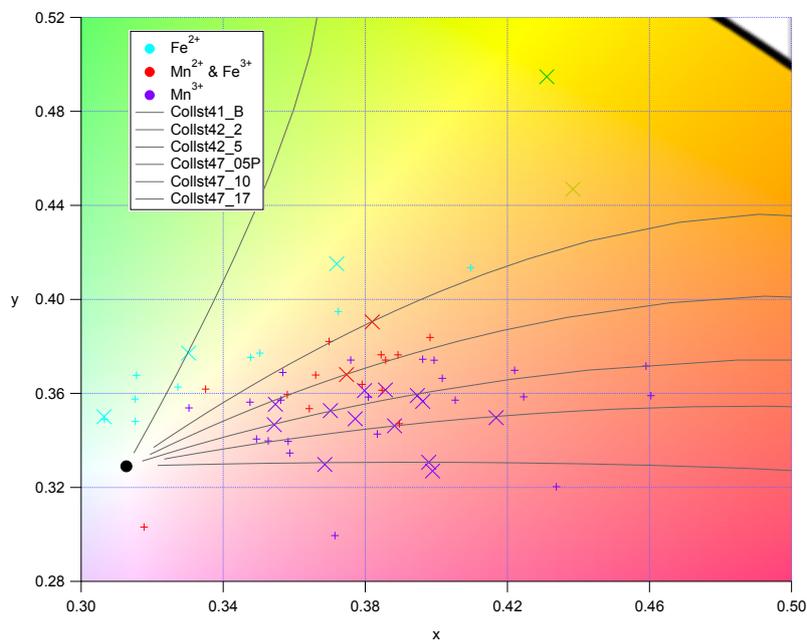


FIGURE 5.30 – Figure 5.13b avec un fond coloré. Le fond est indicatif de la couleur correspondant à chaque chromaticité, la correspondance n'est cependant pas rigoureusement exacte : le jaune devrait être déplacé de quelques degrés en tournant dans le sens horaire autour du centre (point noir). Nous donnons également les courbes de Beer-Lambert (définies page 36) de certains échantillons, tous analysés en PIXE.

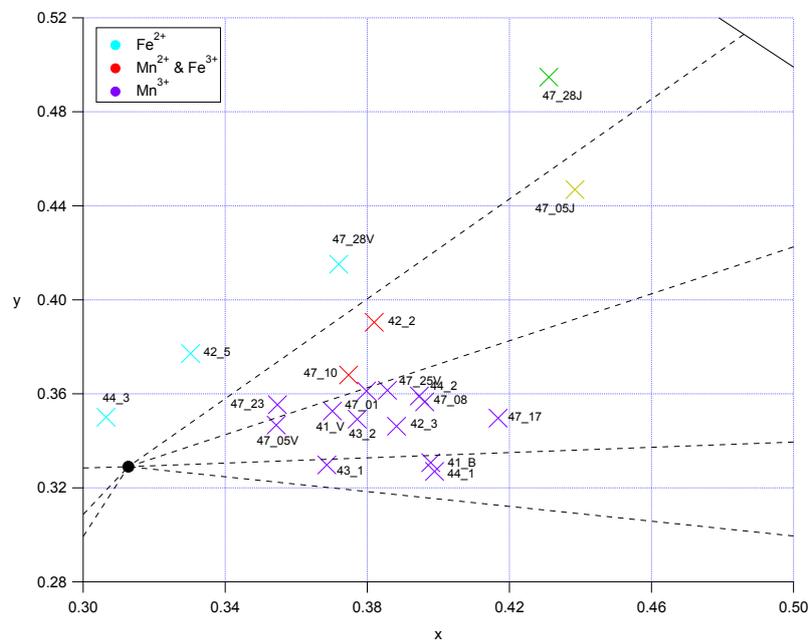


FIGURE 5.31 – Figure 5.13b où l'on fait figurer le nom de chaque échantillon analysé en PIXE, conformément aux figures 5.25 et 5.24

## Composition chimique des *Têtes*

Verre	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CoO	NiO	CuO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	SnO <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> O	SrO	ZrO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total		
Verres Pourpres																															
41V	61.5	0.84	10.79	15.29	5.78	1.17	1.58	0.25	0.84	0.25	1.28	0.002	0.002	0.019	0.026	0.21	0.001	0.055	0.004	0.006	0.022	0.011	0.000	0.050	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	100.00	
41B	63.71	0.87	10.08	14.31	5.74	1.27	1.31	0.20	0.72	0.23	1.21	0.001	0.002	0.006	0.021	0.20	0.001	0.021	0.001	0.005	0.019	0.011	0.001	0.050	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
42-2	60.54	1.68	8.82	15.55	7.98	1.05	1.33	0.20	0.94	0.24	1.32	0.006	0.004	0.016	0.034	0.18	0.001	0.011	0.002	0.005	0.023	0.010	0.000	0.049	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	100.00	
42-3	60.18	0.74	10.01	15.09	8.39	0.94	1.50	0.18	0.70	0.22	1.55	0.004	0.003	0.137	0.037	0.15	0.001	0.026	0.003	0.008	0.033	0.006	0.001	0.070	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	100.00	
43-1	59.18	0.47	11.32	15.78	7.30	0.91	1.87	0.25	0.67	0.24	1.56	0.005	0.003	0.034	0.027	0.21	0.001	0.036	0.003	0.005	0.027	0.013	0.000	0.077	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
43-2	60.28	1.78	8.44	16.19	7.76	1.10	1.39	0.15	0.80	0.25	1.44	0.008	0.005	0.031	0.049	0.18	0.001	0.029	0.006	0.006	0.026	0.012	0.003	0.056	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
44-1	61.78	0.77	11.66	11.99	7.69	1.26	1.60	0.19	0.78	0.30	1.54	0.004	0.003	0.022	0.033	0.22	0.001	0.049	0.001	0.008	0.031	0.010	0.004	0.063	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	100.00	
44-2	61.50	0.77	10.68	14.59	6.23	0.95	1.68	0.38	0.82	0.23	1.76	0.005	0.004	0.020	0.042	0.15	0.001	0.060	0.001	0.009	0.037	0.006	0.004	0.070	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	100.00	
47-1	57.93	0.65	11.69	15.36	8.06	0.77	2.21	0.29	0.93	0.21	1.52	0.002	0.002	0.021	0.027	0.17	0.000	0.055	0.005	0.009	0.026	0.008	0.001	0.057	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	100.00	
47-5V	58.92	0.92	9.68	15.54	9.37	1.08	1.82	0.12	0.71	0.20	1.15	0.001	0.002	0.028	0.028	0.20	0.000	0.064	0.001	0.010	0.046	0.008	0.001	0.098	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
47-8	59.52	0.69	10.35	15.44	8.42	0.90	1.61	0.15	0.70	0.22	1.61	0.005	0.003	0.018	0.036	0.15	0.001	0.013	0.001	0.008	0.041	0.005	0.002	0.092	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
47-10	64.86	0.88	8.90	13.78	6.39	1.05	1.18	0.29	0.73	0.20	1.41	0.002	0.001	0.008	0.030	0.17	0.001	0.024	0.002	0.006	0.024	0.008	0.002	0.054	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
47-17	59.32	1.25	9.74	15.69	8.74	1.06	1.01	0.20	0.62	0.21	1.74	0.005	0.003	0.053	0.036	0.13	0.001	0.042	0.003	0.008	0.046	0.005	0.003	0.089	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
47-23	63.66	0.97	9.01	14.16	7.03	0.99	1.33	0.26	0.70	0.19	1.35	0.002	0.001	0.009	0.035	0.16	0.001	0.046	0.004	0.006	0.023	0.009	0.000	0.052	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
47-25	59.72	0.53	12.41	14.64	6.47	0.86	2.34	0.37	0.73	0.22	1.32	0.005	0.003	0.019	0.055	0.14	0.000	0.026	0.002	0.010	0.034	0.007	0.000	0.066	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	100.00	
Verres Blancs																															
42-5	62.76	0.76	9.28	14.65	7.16	1.38	1.23	0.22	0.63	0.32	1.07	0.005	0.002	0.082	0.035	0.22	0.001	0.040	0.009	0.008	0.039	0.010	0.003	0.076	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	100.00	
44-3	62.29	1.63	9.50	12.21	10.11	0.74	1.00	0.09	0.91	0.16	0.88	0.002	0.001	0.158	0.043	0.10	0.001	0.066	0.005	0.008	0.047	0.005	0.002	0.060	0.000	0.002	0.001	0.000	0.000	100.00	
47-28V	62.10	2.30	8.97	12.99	9.24	0.76	1.32	0.08	0.95	0.20	0.82	0.003	0.002	0.026	0.022	0.09	0.000	0.027	0.008	0.007	0.021	0.004	0.000	0.054	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	100.00	
Verres Jaunes																															
47-5J	61.08	0.73	11.58	13.77	7.16	1.11	1.72	0.34	0.74	0.21	1.08	0.002	0.002	0.020	0.029	0.19	0.000	0.068	0.001	0.011	0.043	0.010	0.002	0.095	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	100.00	
47-28J	63.33	2.20	8.14	13.86	7.58	0.99	1.44	0.15	0.78	0.24	0.84	0.003	0.003	0.052	0.024	0.10	0.000	0.139	0.005	0.007	0.024	0.004	0.001	0.060	0.001	0.011	0.001	0.000	0.000	100.00	

TABLEAU 5.6 – Composition (en mol%) des verres médiévaux analysés en PIXE/PIGE, calculées à partir des proportions massiques (©LRMH, Claudine Loisel, 2013) [131].

Verre	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CoO	NiO	CuO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	SnO <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> O	SrO	ZrO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ag	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total			
Verres Pourpres																																
41V	57.48	0.81	15.84	13.35	3.63	1.87	3.48	0.31	0.46	0.62	1.42	0.002	0.002	0.023	0.033	0.26	0.002	0.19	0.010	0.018	0.035	0.020	0.000	0.12	0.002	0.000	0.007	0.006	100.00			
41B	59.95	0.85	14.89	12.59	3.63	2.03	2.92	0.26	0.40	0.58	1.35	0.001	0.002	0.007	0.027	0.25	0.002	0.07	0.003	0.016	0.031	0.021	0.002	0.12	0.001	0.000	0.004	0.001	100.00			
42-2	57.90	1.66	13.24	13.90	5.13	1.70	3.01	0.25	0.53	0.62	1.50	0.007	0.005	0.020	0.044	0.23	0.003	0.04	0.005	0.016	0.039	0.020	0.000	0.12	0.001	0.001	0.004	0.000	100.00			
42-3	57.06	0.73	14.91	13.37	5.34	1.52	3.36	0.23	0.39	0.56	1.74	0.005	0.003	0.173	0.047	0.19	0.002	0.09	0.006	0.023	0.055	0.012	0.002	0.17	0.001	0.003	0.007	0.000	99.99			
43-1	55.25	0.45	16.59	13.77	4.58	1.44	4.14	0.31	0.37	0.60	1.73	0.005	0.004	0.042	0.034	0.26	0.002	0.13	0.006	0.015	0.043	0.025	0.000	0.18	0.002	0.000	0.005	0.000	100.00			
43-2	57.60	1.76	12.66	14.45	4.98	1.78	3.15	0.19	0.45	0.65	1.63	0.009	0.006	0.040	0.063	0.23	0.002	0.10	0.014	0.017	0.042	0.023	0.006	0.14	0.001	0.000	0.003	0.001	100.00			
44-1	57.55	0.75	17.05	10.44	4.81	1.99	3.53	0.23	0.43	0.75	1.69	0.004	0.004	0.028	0.041	0.27	0.002	0.17	0.001	0.024	0.049	0.019	0.008	0.15	0.001	0.001	0.004	0.001	100.00			
44-2	57.48	0.75	15.67	12.74	3.91	1.50	3.72	0.48	0.45	0.56	1.95	0.006	0.004	0.024	0.053	0.19	0.002	0.21	0.003	0.026	0.059	0.012	0.007	0.17	0.002	0.003	0.007	0.002	100.00			
47-1	53.99	0.63	17.10	13.38	5.04	1.21	4.88	0.36	0.51	0.51	1.68	0.003	0.002	0.026	0.034	0.21	0.001	0.19	0.012	0.025	0.042	0.015	0.003	0.14	0.001	0.001	0.004	0.003	100.00			
47-5V	55.87	0.90	14.40	13.77	5.97	1.74	4.07	0.16	0.40	0.51	1.29	0.001	0.002	0.036	0.036	0.25	0.000	0.23	0.002	0.029	0.076	0.016	0.002	0.24	0.001	0.000	0.006	0.000	99.99			
47-8	56.30	0.68	15.38	13.65	5.35	1.45	3.60	0.19	0.39	0.55	1.81	0.006	0.004	0.022	0.046	0.18	0.002	0.05	0.002	0.022	0.067	0.011	0.004	0.22	0.002	0.000	0.006	0.000	100.00			
47-10	61.70	0.87	13.29	12.25	4.08	1.70	2.66	0.36	0.41	0.51	1.58	0.002	0.001	0.010	0.039	0.21	0.002	0.09	0.005	0.017	0.040	0.016	0.004	0.13	0.002	0.000	0.006	0.001	100.00			
47-17	56.66	1.24	14.61	14.00	5.61	1.71	2.28	0.25	0.35	0.53	1.96	0.006	0.004	0.067	0.046	0.16	0.002	0.15	0.007	0.024	0.076	0.011	0.006	0.22	0.002	0.001	0.005	0.000	100.00			
47-23	60.55	0.96	13.46	12.59	4.49	1.59	2.99	0.33	0.39	0.49	1.52	0.002	0.002	0.012	0.045	0.20	0.002	0.16	0.009	0.017	0.039	0.017	0.000	0.13	0.002	0.000	0.005	0.000	99.99			
47-25	55.02	0.51	17.95	12.60	4.00	1.35	5.11	0.46	0.40	0.53	1.44	0.006	0.003	0.023	0.069	0.18	0.001	0.09	0.004	0.029	0.054	0.014	0.000	0.15	0.001	0.001	0.005	0.003	99.99			
Verres Blancs																																
42-5	59.42	0.74	13.79	12.96	4.55	2.21	2.76	0.27	0.35	0.81	1.20	0.006	0.003	0.103	0.045	0.28	0.003	0.14	0.022	0.025	0.064	0.019	0.006	0.18	0.003	0.001	0.008	0.000	100.00			
44-3	60.04	1.62	14.37	11.00	6.55	1.21	2.27	0.11	0.52	0.40	1.00	0.002	0.001	0.202	0.056	0.13	0.001	0.24	0.013	0.024	0.078	0.009	0.004	0.15	0.001	0.004	0.006	0.000	100.00			
47-28V	59.70	2.29	13.53	11.67	5.97	1.25	3.01	0.10	0.54	0.52	0.93	0.004	0.003	0.034	0.028	0.11	0.001	0.10	0.019	0.020	0.035	0.008	0.000	0.13	0.001	0.000	0.005	0.000	100.00			
Verres Jaunes																																
47-5J	56.91	0.70	16.94	11.99	4.48	1.75	3.79	0.42	0.41	0.52	1.19	0.003	0.002	0.025	0.037	0.23	0.001	0.23	0.001	0.033	0.069	0.018	0.004	0.23	0.001	0.001	0.001	0.000	100.00			
47-28J	60.41	2.17	12.20	12.36	4.86	1.60	3.25	0.20	0.44	0.61	0.95	0.004	0.003	0.065	0.032	0.12	0.001	0.49	0.012	0.021	0.039	0.009	0.002	0.15	0.003	0.018	0.004	0.001	100.00			

TABLEAU 5.7 – Composition (en wt%) des verres médiévaux analysés en PIXE/PIGE. Les totaux indiqués ici ne prennent en compte que les oxydes indiqués dans le tableau. D’autres oxydes ont également été quantifiés : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dont les quantités ne dépassent jamais 30 ppm. En ajoutant ces oxydes aux totaux, on atteint pour tous les échantillons 100% au ppm près (©LRMH, Claudine Loisel, 2013) [131].



# Chapitre 6

## Coloration des borates d'alcalins par l'ion cuivre (II)

### 6.1 Influence de la structure du verre sur la couleur des métaux de transition

#### 6.1.1 Les éléments de transition comme sondes de la structure

La coloration apportée par un ion d'élément de transition dissous dans un verre provient souvent de transitions électroniques entre les orbitales  $d$  de l'ion en question. Comme nous l'avons exposé dans l'introduction, les écarts entre les niveaux  $d$  des ions métalliques sont dictés par l'interaction électrostatique et orbitalaire avec les ligands. Ainsi lorsqu'un même ion métallique apporte plusieurs couleurs différentes selon la matrice où il est placé, c'est un signe manifeste de différences dans l'environnement de l'ion selon les matrices.

L'exemple le plus connu est certainement celui de l'ion chrome (III), qui dans une matrice d'alumine donne une couleur rouge (le rubis) et dans une matrice de silicate d'aluminium et de béryllium donne une couleur verte (l'émeraude). Cependant, dans ces cas, si les paramètres de champ cristallin sont aisés à déterminer de manière expérimentale [12], l'origine microscopique de cette différence n'a pas encore été totalement élucidée, car la structure géométrique autour de l'ion chrome s'avère presque identique dans les deux minéraux et les calculs de DFT ne

permettent pas encore une rationalisation totale des résultats expérimentaux [132].

Dans les matrices vitreuses, des changements de couleurs avec un changement de matrice ont pu être expliqués par l'usage simultané de plusieurs techniques spectroscopiques. La spectroscopie optique associée à la spectroscopie d'absorption X ont par exemple permis à Hunault *et al.* d'expliquer pourquoi dans les borates faiblement alcalins l'ion  $\text{Co}^{2+}$  donne une couleur rose, alors qu'à plus haut taux d'alcalin, il donne une couleur bleue [133], en expliquant que la coordinence de  $\text{Co}^{2+}$  passait de 6 à 4, dans des sites distordus, avec l'apparition d'une espèce intermédiaire de coordinence 5.

De la même manière, Galois *et al.* expliquent les différentes couleurs apportées par l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  dans les verres par des modifications de géométrie du site de coordination [134]. Dans les verres de borate ou borosilicatés à faible taux d'alcalins, le nickel est dans un site octaédrique et donne une couleur verte au verre, la couleur marron des verres silicatés provient de l'association de nickel en site tétraédrique et au centre d'une bipyramide trigonale. Lorsque le verre silicaté contient du potassium, le site tétraédrique est majoritaire et le verre apparaît alors violet, voire bleu.

Nous citerons enfin l'exemple du fer, pour lequel la variété de couleur est plutôt liée à une question d'oxydoréduction, l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  donnant une couleur bleue, l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  donnant une teinte jaunâtre et tout mélange des deux donnant une large gamme de verts. Cependant, la structure de bande de  $\text{Fe}^{3+}$  est très sensible à l'environnement du fer. Ainsi en couplant les spectroscopies optiques et RPE, Vercamer *et al.* ont montré que dans les verres silicatés sodo-calciques, l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  adoptait essentiellement un site tétraédrique distordu, avec quelques sites également en coordinance 5, les ions étant tantôt isolés, tantôt regroupés en *clusters*. En remplaçant le calcium par du magnésium, la part de sites tétraédriques augmentait, leur distorsion diminuait et les ions tendent à être moins isolés [102].

La spectroscopie optique est donc une méthode riche en informations sur l'environnement des ions métalliques dans les verres et sur le mécanisme par lequel ces ions colorent les verres. Cependant l'interprétation des spectres n'est pas aisée et le recours à plusieurs techniques spectroscopiques combinées est souvent nécessaire pour avoir une bonne vision des phénomènes mis en jeu.

### 6.1.2 Le cas du cuivre

Le cuivre est le dernier élément de la première ligne des éléments de transition ( $Z=29$ ). On le rencontre essentiellement selon deux états d'oxydation : +I et +II.

L'état +I est moins connu car il est instable en solution aqueuse et il ne s'y rencontre que lorsqu'il est stabilisé dans un complexe. En revanche, il est l'état d'oxydation majoritaire observé dans la plupart des verres [135–137]. Sa structure électronique est constituée de couches totalement remplies ( $[\text{Ar}]4s^03d^{10}$ ), il n'est donc pas responsable de coloration d'un verre lorsqu'il est isolé. Mais comme nous l'avons évoqué dans les chapitres précédents, l'ion  $\text{Cu}^+$  a tendance à précipiter dans les verres, conduisant à des nanoparticules de  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>1</sup>, dont le pic de résonance plasmon situé vers  $17700\text{ cm}^{-1}$  [67, 88] donne une couleur rouge aux verres si forte que le verre ne peut être employé qu'en très fines couches, sans quoi il serait opaque. Ce procédé de coloration est rencontré dès l'antiquité : Silvestri *et al.* le détectent par exemple dans des tessons de mosaïques paléochrétiennes [138] et a été abondamment utilisé pour les vitraux médiévaux [88, 114] et les glaçures de céramique. L'ion  $\text{Cu}^+$  est ainsi difficilement détectable en spectroscopie optique et est invisible en spectroscopie RPE. Sa fluorescence (transition  $3d^{10}4s^0 \longrightarrow 3d^94s^1$ ) est cependant observée [139].

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  présente quant à lui une structure électronique  $[\text{Ar}]4s^03d^9$ . Il est ainsi actif en spectroscopie optique et RPE. C'est un ion dont le pouvoir colorant est familier : la couleur bleue du complexe  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  est présentée dès le collège aux élèves français (notamment avec la spectaculaire coloration du sulfate de cuivre anhydre lorsqu'on l'humidifie). Il est également responsable de la coloration du vert-de-gris des pièces anciennes et de la patine verte des statues en bronze et de la couleur de plusieurs pierres semi-précieuses (turquoise), de minéraux comme la malachite et l'azurite<sup>2</sup> ou du pigment bleu égyptien [89, 140].

La couleur donnée par le cuivre varie ainsi entre le bleu et le vert. Ce comportement est rencontré même dans les verres [89, 93] : le cuivre est connu pour être le chromophore utilisé dans les vitraux verts au Moyen Âge, comme nous l'avons exposé dans les chapitres précédents, mais beaucoup d'expériences conduisent à des verres bleu turquoise. Cette duplicité de couleur

---

1. Il existe encore un débat visant à déterminer si les particules sont constituées de cuivre métallique seul, de  $\text{Cu}_2\text{O}$  seul, ou bien d'un cœur du cuivre métallique entouré d'une gangue de  $\text{Cu}_2\text{O}$

2. À ne pas confondre avec la lazurite, constituant le lapis-lazuli, dont la couleur provient d'ions  $\text{S}^{3-}$ .

Minéral (couleur) Formule	$\Delta_o$	$\delta_1$	$\delta_2$	Sites $d_{Cu-O}$ selon $x, y/z$	Refs.
Chalcanthite (bleu turquoise) $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	7850	16510	6170	Octaèdre allongé 1.985/2.380	[141]
Chrysocolle (bleu-vert) $(Cu, Al)_2H_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$	8630	16000	5000	Amorphe	[142]
Azurite (bleu) $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	7660	16484	7067	Plan-carré et Pyramide 1.930 et 1.990/2.380	[143]
Malachite (vert) $Cu_2CO_3(OH)_2$	7839	16530	6235	Deux octaèdres allongés 1.968/2.570 et 2.001/2.358	[141]
Cuprorivaite (bleu) $CaCu_2Si_4O_{10}$	5740 (8520) <sup>3</sup>	18530 (16130) <sup>3</sup>	3390 (5780) <sup>3</sup>	Plan-carré 1.910	[140]

TABLEAU 6.1 – Paramètres de champ cristallin (en  $cm^{-1}$ ) et site du cuivre dans plusieurs minéraux. Les valeurs de  $\Delta_o$  sont recalculées pour correspondre à la paramétrisation annoncée dans l'introduction. Les distances sont données en Å et sont prises dans [12]

était exploitée également pendant l'antiquité, Silvestri *et al.* décrivent par exemple dans la même publication que précédemment, que les tessons bleus et verts sont également colorés au cuivre [138].

Des variations de l'intensité du champ cristallin ne sont pas les uniques raisons de ces changements de couleur : comme nous l'avons présenté dans l'introduction, en raison de sa structure électronique  $3d^9$ , dans les complexes et à l'état solide, l'environnement de l'ion  $Cu^{2+}$  subit une distorsion de Jahn-Teller, qui se manifeste en général par l'allongement de l'un des axes de son octaèdre de coordination. Des variations dans l'ampleur des déformations peuvent aussi avoir un effet sur la couleur.

Des études ont notamment comparé les champs cristallins et distorsions quadratiques dans divers minéraux comme la malachite, le chrysocolle etc. Les paramètres du champ cristallin calculés et les sites du cuivre dans la structure sont donnés dans le tableau 6.1.

Le cuivre est donc un élément sensible à l'environnement dans lequel il est placé, on peut donc l'utiliser comme sonde de la structure d'un verre. Il a été beaucoup utilisé dans des compositions de verres simples et variées : la plupart des mélanges vitrifiables avec un formateur de ré-

3. L'article de Ford *et al.* suppose que le niveau  $A_{1g}$  (tel que labellisé dans la figure 1.12) est plus bas en énergie que le niveau  $E_g$ . Nous donnons entre parenthèses les résultats en supposant que le niveau  $A_{1g}$  est situé entre les niveaux  $E_g$  et  $B_{2g}$

seau et un modificateur de réseau ont été testés, en particulier pour les silicates et les borates. La plupart des expériences conduisent aux mêmes conclusions : le site est un octaèdre allongé. Cependant, les interprétations s'arrêtent là. En particulier, en raison de la difficulté à doser convenablement les différents états d'oxydation, peu de données existent en matière de coefficient d'absorption molaire. Les premières valeurs fiables sont celles données par Duran et Fernandez-Navarro, qui dosent les espèces en milieu aqueux, pour beaucoup de compositions, mais ne présente que les données des borates de sodium ( $\epsilon$  va de 20 à 50 L/cm/mol, croissant quand la proportion de sodium augmente, avec un maximum à 26 mol% en Na<sub>2</sub>O) [135]. D'autres protocoles sont mis en place par Zhou *et al.* pour des borates de plomb [144] ( $\epsilon = 48$  L/cm/mol pour un verre à 66 mol% de PbO) et Singh et Kumar pour des silicates alcalins [112] (Pour des verres à 30 mol% d'oxyde d'alcalin,  $\epsilon$  varie de 14 à 20 L/cm/mol, augmentant en descendant dans la colonne). Cable et Xiang ont proposé une méthode originale reposant sur des synthèses de verres à des températures différentes, pour des silicates de sodium et calcium autour de la composition du verre *float* ( $\epsilon = 20-25$  L/cm/mol) [137]. À la lumière de leurs résultats, il apparaît clair que les valeurs données par Bamford ne tiennent pas compte du fait que le cuivre est majoritairement dans l'état (+I) [93] (pour un silicate sodo-calcique, il donne une valeur de 10 L/cm/mol).

Plus récemment, un intérêt particulier est apparu pour les borates à alcalins mixtes. Ces verres sont de formule  $x(X_2O, Y_2O) \cdot (1-x)B_2O_3$ , où X et Y sont deux alcalins, dont la proportion de l'un et de l'autre varient, en gardant  $x$  constant. Ces verres ont la particularité que de nombreux paramètres expérimentaux varient de manière non-monotone lorsque X remplace progressivement Y [145]. La plupart de leurs propriétés présentent cette anomalie (par exemple, la conductivité électrique, le coefficient de diffusion des alcalins, la viscosité, la densité...). Les études menées par Chakradhar montrent que les propriétés spectroscopiques des borates dopés au cuivre ou au manganèse présentent également cette anomalie : les facteurs de Landé et constantes de couplage hyperfin en RPE, la position du maximum d'absorption d'optique à la limite visible/infrarouge [146–148]. Malgré tout, les spectres optiques ne sont presque pas exploités et aucune interprétation du phénomène n'est donnée. Des calculs numériques ont été menés très récemment sur ces compositions, toujours en se concentrant sur la RPE [149, 150]. En modélisant le comportement des facteurs de Landé et des constantes de couplage hyperfins,

les deux articles relient les variations observées à des modifications d'intensité du champ cristallin, de covalence de la liaison et d'élongation de l'octaèdre. En particulier, les élongations trouvées s'échelonnent de 3% à 16% pour des borates de lithium et de potassium ou de sodium. Wei *et al.* pour leur part, calculent que dans un cristal de composition  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <sup>4</sup> dopé au cuivre, l'élongation est de 10 %. Ces études se concentrent sur des compositions de verre contenant 30 mol% d'oxyde d'alcalin et par ce fait, elles laissent de côté des questions soulevées par les études plus anciennes menées sur les binaires borate-alcalin, en particulier concernant la différence importante qui est observée entre les verres à faible taux d'alcalin (inférieurs à 17 mol%) et les verres à taux d'alcalin plus grand [29, 151, 152]. La nature exacte de cette transition reste mal connue. Xu *et al.* ont utilisé la spectroscopie XAS sur des borates de sodium dopés au cuivre pour tenter d'apporter une réponse, mais les auteurs n'ont pas trouvé de paramètres présentant de changement brutal dans cette gamme de concentrations en alcalins [153]. En revanche l'étude affirme que l'environnement du cuivre est *plan-carré* dans ces verres, avec une distance Cu-O entre 1.90 Å et 1.95 Å selon le taux d'alcalin, ce qui remet en cause les hypothèses des précédentes études, mais n'a pas été pris en compte dans les études qui ont suivi. Nous nous proposons donc d'entamer un retour sur l'étude des binaires borate-alcalin, en associant la spectroscopie RPE et la spectroscopie optique, en exploitant la complémentarité de ces deux techniques pour mieux comprendre le comportement du cuivre dans ces verres, sur une large gamme de composition du verre.

---

4. C'est-à-dire une composition LB2 selon la notation que nous définissons en section 6.2.1.

## 6.2 Le cuivre dans les borates alcalins

### 6.2.1 Synthèse de verres modèles

Les verres synthétisés sont des verres binaires borates d'alcalins, dopés au cuivre, de formule générale  $n X_2O - m B_2O_3$ , où X est un alcalin : le lithium, le sodium ou le potassium. Les taux nominaux d'alcalins s'échelonnent de 10 mol% à 33 mol%. Les échantillons sont nommés  $X_nB_m$ .

Il est établi que l'utilisation de mélange d'alcalins conduit à des propriétés particulières des verres, pas encore expliquées. Pour avoir une compréhension satisfaisante de la coloration du verre par le cuivre, il est intéressant d'utiliser des compositions simples, bien connues, dont la structure du verre sous-jacent a été déjà abondamment étudiée.

Le taux de CuO a dans un premier temps été fixé à 1 mol%. Le verre obtenu (Figure 6.1, à gauche) présentait une absorbance supérieure à 2, trop grande pour s'assurer que les mesures de spectroscopie optique se fassent dans de bonnes conditions. Il a donc été fixé par la suite que le taux de cuivre serait de 0.2 mol%.

Les matières premières sont l'acide borique  $H_3BO_3$ , les carbonates d'alcalins ( $X_2CO_3$ ) et l'oxyde de cuivre (II) CuO. Les carbonates d'alcalins sont déshydratés pendant une nuit avant utilisation, à des températures s'échelonnant de 150 °C à 350 °C. Les masses de chaque matière première sont calculées de sorte à obtenir 3 g de verre. Après pesée, les trois matières premières sont broyées ensemble dans un mortier en agate. La poudre est ensuite placée dans un creuset en platine, placé dans un four pour la cuisson. Le mélange est chauffé à 1100 °C pendant deux heures puis trempé. Le verre est ensuite rebroyé, pour être refondu deux heures à 1100 °C. Il est alors coulé entre deux plaques de cuivre. Le verre est ensuite recuit dans un autre four, 20 °C en dessous de la température de transition vitreuse, pendant deux heures. Aucun contrôle d'atmosphère n'est réalisé lors des passages en four. Les verres obtenus sont de couleur bleu turquoise, d'intensité variable selon la composition (figure 6.2). Les verres sont coupés en trois parties : l'une sera broyée pour être analysée par diffraction des rayons X, pour s'assurer de l'absence de cristaux, la seconde sera mise sous forme de cylindre pour être analysée par spectroscopie RPE, la troisième est polie en lame à faces parallèles pour la spectroscopie optique en transmission.

La diffraction des rayons X montre que tous nos échantillons sont bien vitreux et que

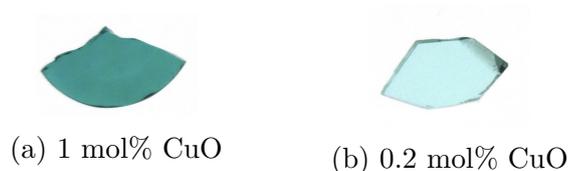


FIGURE 6.1 – Photos de deux échantillons de composition L3B11, dopés avec des concentrations différentes de CuO.

la majorité d'entre eux n'ont aucune phase cristallisée en leur sein. Seuls deux échantillons présentent des pics de diffraction très peu intenses, qui correspondent à des pics du cuivre métallique. Ceci confirme l'observation de Duran et Valle [154] que le cuivre peut se réduire jusqu'à l'état métallique dans les verres.

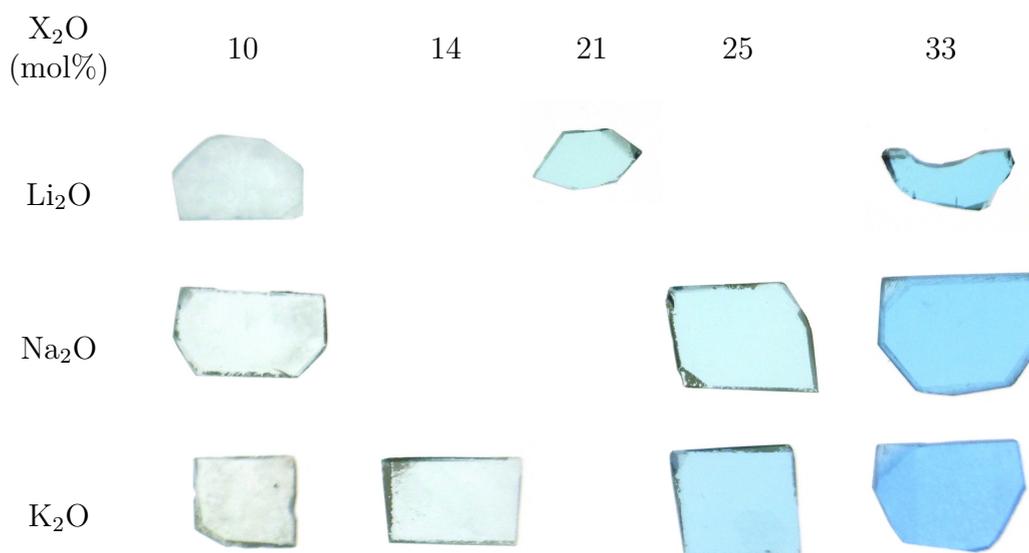


FIGURE 6.2 – Photos des échantillons de borates alcalins dopés au cuivre, préparés pour la spectroscopie optique.

On a également préparé des échantillons où l'oxyde de cuivre dopant était constitué de l'isotope cuivre 63 uniquement. Le  $^{63}CuO$  a été fourni par Eurisotop. Les masses de matières premières ont été dans ce cas calculées pour obtenir 1 g de verre. Les faibles quantités employées ne permettaient pas de réaliser la première étape de cuisson. Les verres ainsi constitués n'ont donc été fondus qu'une seule fois. Le verre fondu a été également coulé entre deux plaques de cuivre, puis recuit comme précédemment. Le verre obtenu est coupé pour être mis en forme pour la spectroscopie RPE.

Dénomination	Spectre optique	RPE Cu naturel	RPE $^{63}\text{Cu}$	Taux nominal d'alcalin
LB9	x	x	x	10
LB6			x	14.3
L3B11	x	x		21.3
LB3			x	25
LB2	x	x		33
NB9	x	x	x	10
NB6			x	14.3
NB3	x	x	x	25
NB2	x	x		33
KB9	x	x	x	10
KB6	x	x	x	14.3
KB3	x	x	x	25
KB2	x	x		33

TABLEAU 6.2 – Échantillons synthétisés et analysés

Le tableau 6.2 résume les échantillons qui ont été synthétisés et les analyses que chacun a reçu.

### 6.2.2 Spectroscopie RPE

Le cuivre est un élément apparaissant à l'état naturel composé presque exclusivement de deux isotopes : l'isotope 63 (69 % du cuivre naturel) et l'isotope 65 (31 %). Les deux noyaux possèdent tous deux un spin nucléaire  $I = \frac{3}{2}$ . Ainsi, il existe un couplage hyperfin entre l'électron célibataire de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  (multiplicité  $2S + 1 = 2$ ) et le spin nucléaire (multiplicité  $2I + 1 = 4$ ). Chaque isotope conduit donc à un quadruplement de chaque bande observée en RPE. Le noyau  $^{63}\text{Cu}$  a un facteur  $g_N$  légèrement inférieur au noyau  $^{65}\text{Cu}$  (voir tableau 6.3), on s'attend donc à ce que les constantes de couplage hyperfin soient plus faibles pour  $^{63}\text{Cu}$  que pour  $^{65}\text{Cu}$ . Ainsi les bandes RPE provenant de l'isotope 63 devraient être encadrées par les bandes provenant de l'isotope 65. La figure 6.15 montre un spectre RPE simulé pour illustrer l'agencement attendu des pics hyperfins.

À titre d'exemple, nous présentons figure 6.3 le spectre RPE de l'échantillon KB2 (33 mol%

Isotope	$^{63}\text{Cu}$	$^{65}\text{Cu}$
Facteur $g_N$	1.4849	1.5878
Spin nucléaire	$3/2$	$3/2$

TABLEAU 6.3 – Caractéristiques nucléaires des isotopes du cuivre

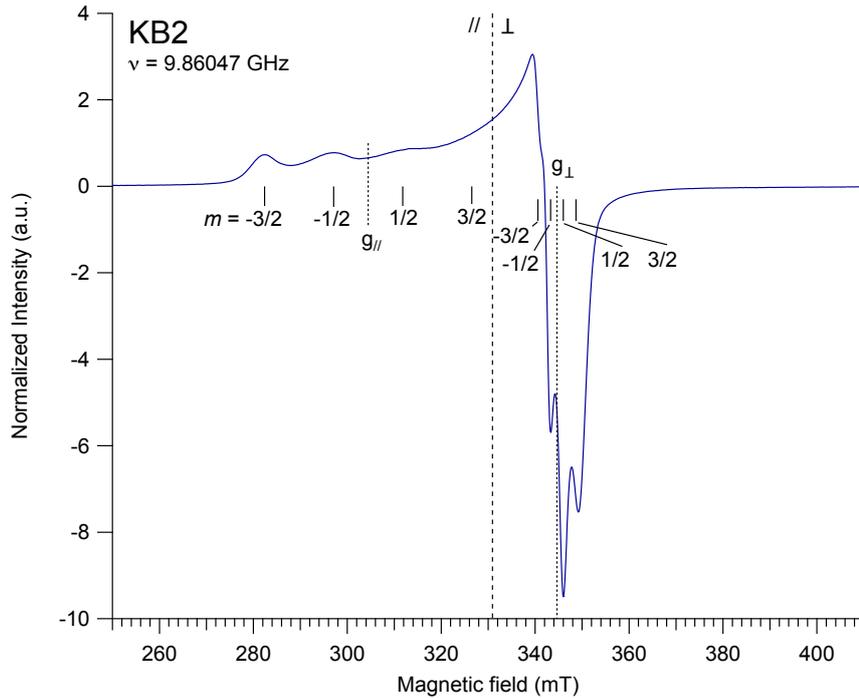


FIGURE 6.3 – Spectre RPE de l'échantillon KB2, dopé au cuivre naturel. On a figuré sur le spectre la position des raies hyperfines, et les positions où l'on déduit que l'on peut lire  $g_{//}$  et  $g_{\perp}$

$\text{K}_2\text{O}$ , 67 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , dopé avec du cuivre naturel). On remarque que le spectre présente une allure caractéristique des ions dont l'environnement a une symétrie axiale. Ici, la composante parallèle à l'axe est à gauche du spectre (faibles champs) et la composante perpendiculaire est à droite (fort champs). Chacune des deux composantes présente les quatre bandes résultant du couplage hyperfin prévu au paragraphe précédent. On n'observe en revanche pas le dédoublement isotopique. En relevant la position de chaque bande, nous sommes en mesure d'évaluer les valeurs des facteurs de Landé  $g_{//}$ ,  $g_{\perp}$  et des constantes de couplage hyperfin  $A_{//}$  et  $A_{\perp}$ . Les valeurs mesurées sont présentées dans le tableau 6.7 et résumées dans la figure 6.4. Nos résultats sont proches de ceux observées par Imagawa et Kawazoe [29, 152], mais nos valeurs ont tendance à être légèrement inférieures.

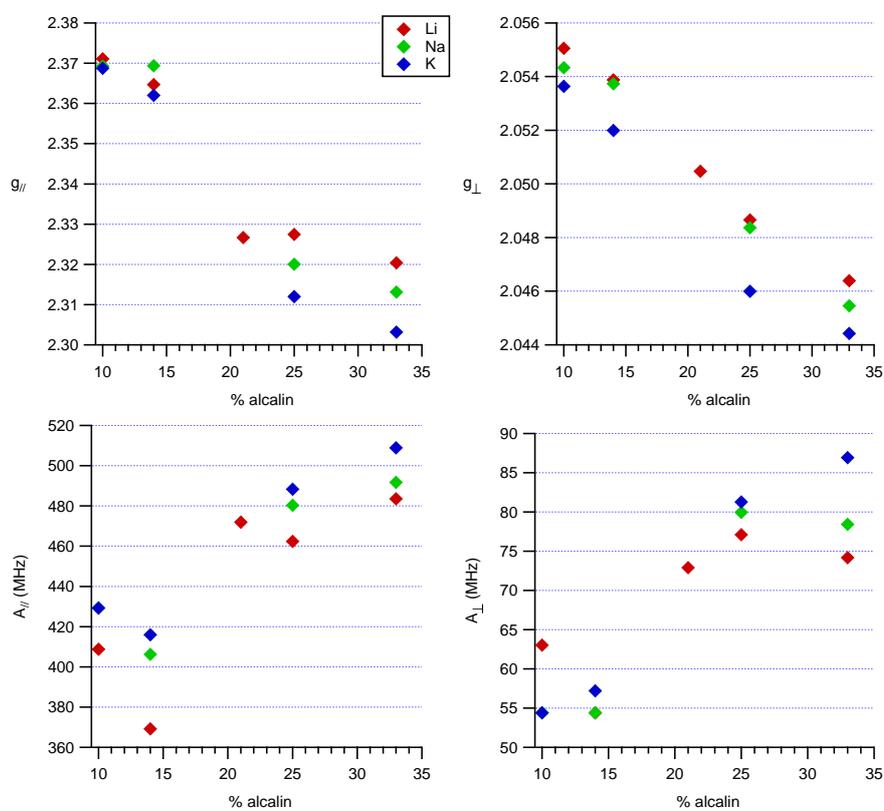


FIGURE 6.4 – Paramètres RPE mesurés pour chaque échantillon, en fonction de l'alcalin utilisé et de sa concentration

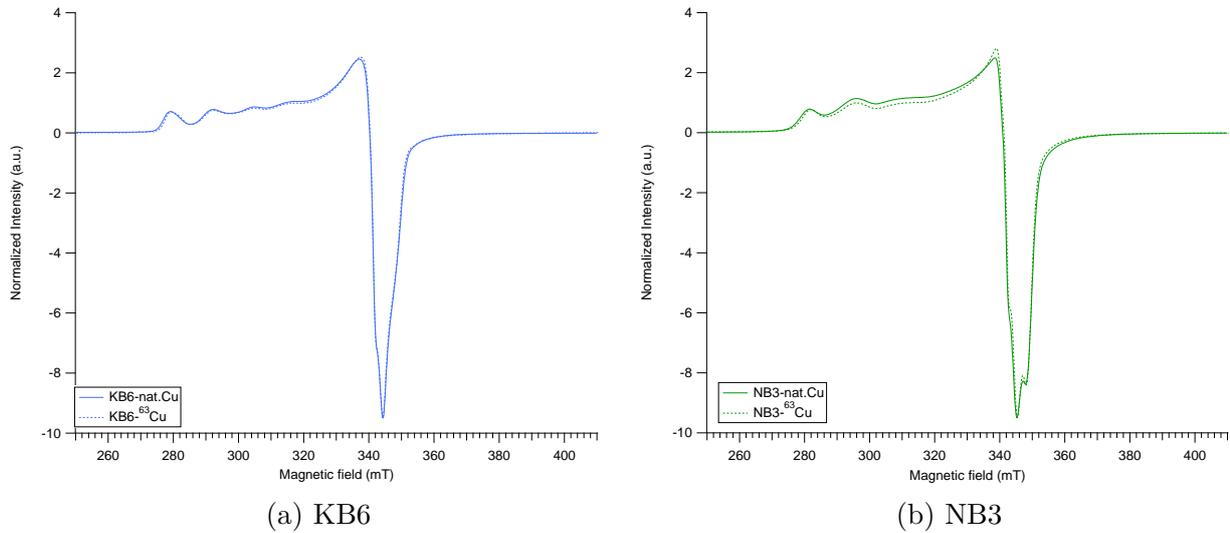


FIGURE 6.5 – Comparaison entre les spectres RPE d'échantillons dopés au cuivre naturel (traits pleins) ou au cuivre 63 (trait pointillés)

On remarque que les bandes sont assez larges. Cette largeur peut être due à la présence de distribution dans les valeurs de  $g$  et de  $A$ , ainsi qu'au dédoublement des pics à cause de la présence de deux isotopes dans le cuivre naturel. Pour juger de l'influence relative des isotopes dans la largeur des pics, nous avons synthétisé des verres avec du cuivre 63 comme dopant. Nous présentons figure 6.5 des comparaisons entre des spectres mesurés sur des verres dopés au  $^{63}\text{Cu}$  et des verres dopés au cuivre naturel. Nous remarquons une très faible différence entre les deux spectres. En particulier, la position des pics est presque identique. On note un léger amincissement sur la partie gauche des pics à  $m$  négatif et à droite des pics à  $m$  positif, qui traduirait la disparition de la contribution de l'isotope 65, qui encadrerait les contributions de l'isotope 63. Nous en déduisons que l'influence des distributions de  $g$  et de  $A$  est largement majoritaire sur l'élargissement des pics, en comparaison du dédoublement lié aux deux isotopes du cuivre.

L'observation des spectres (figure 6.6 et figure 6.7) montre que pour tous les types d'alcalins, on observe deux types de spectres. Dans le premier type, la structure hyperfine parallèle est bien marquée et la structure hyperfine perpendiculaire est difficilement identifiable. Cette première structure est caractéristique des borates à faible taux d'alcalin, on la nommera *low-alkali*, (abrégée en LA). La seconde est caractérisée par un décalage vers la droite de la structure hyperfine parallèle, qui est moins marquée, tandis que les pics de la structure hyperfine perpen-

diculaire sont clairement identifiables. Cette forme se rencontre à plus haut taux d'alcalin, on la nommera *medium-alkali* ( abrégée en MA). La transition entre ces deux formes est rencontrée entre 14 et 21 mol% d'alcalins d'après notre échantillonnage.

L'existence de ces deux formes avait déjà été rapportée par Imagawa et Kawazoe [29, 152], ils placent tous deux la transition autour de 16 mol%. Sur un échantillon (le LB9 dopé au cuivre naturel), nous observons que les deux structures coexistent. Hosono rapporte également cette observation et évoque le fait que la structure MA disparaît de ces verres pour des vitesses de trempe plus grandes [151]. Nous n'observons que la structure LA sur l'échantillon LB9 dopé au  $^{63}\text{Cu}$ .

Nous remarquons deux différences principales sur les spectres entre les structures LA et MA :

- Sur la partie parallèle, les pics sont élargis pour les deux structures. Avec les valeurs de  $m$  croissantes, les pics semblent s'aplatir : leur intensité diminue et ils s'élargissent. Pour les structures LA, les quatre pics restent identifiables, alors que pour les structures MA, le quatrième pic n'est jamais observé.
- Sur la partie perpendiculaire, les pics des structures LA ne sont pas résolus, ce qui indique des valeurs très faibles de constante de couplage hyperfin  $A_{\perp}$ . En revanche, les pics sont bien résolus pour les structures MA et le sont d'autant plus que l'alcalin est gros. Ceci est lié d'une part à l'augmentation de la valeur de  $A_{\perp}$ , ce qui transparaît dans l'écartement progressif des pics, d'autre part à l'affinement progressif des pics.

Comme présenté dans la section 2.3.3, il est possible par une double intégration du signal RPE d'estimer la concentration relative en ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans chaque échantillon. Les densités utilisées pour les calculs sont prises dans [155], [156] et [157]. Nous choisissons de calculer les concentrations relativement à l'échantillon NB3. Nous les utiliserons dans la partie suivante pour calculer les coefficients d'absorption relatifs des échantillons (Tableau 6.4).

Les spectres RPE des verres dopés au cuivre naturel ont également été analysés dans un spectromètre disposant de la mesure en basse température. Les mesures ont été faites à 10 K et à 77 K. Les spectres obtenus présentaient des marques de saturation de l'aimantation, ce qui a nécessité l'emploi de fortes atténuations du champ magnétique excitateur. Les spectres obtenus

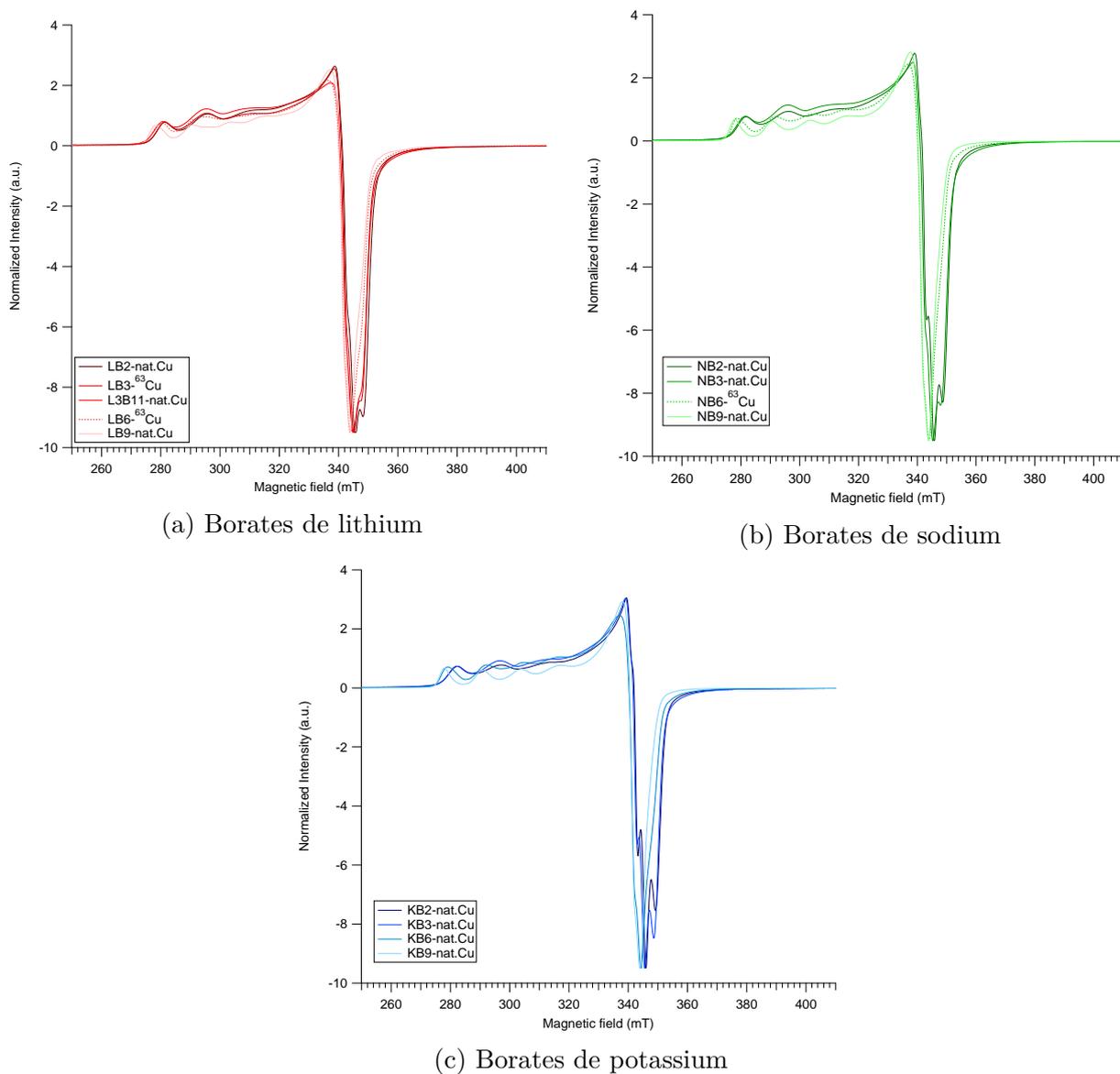


FIGURE 6.6 – Comparaison des spectres RPE pour différents taux d'un alcalin donné

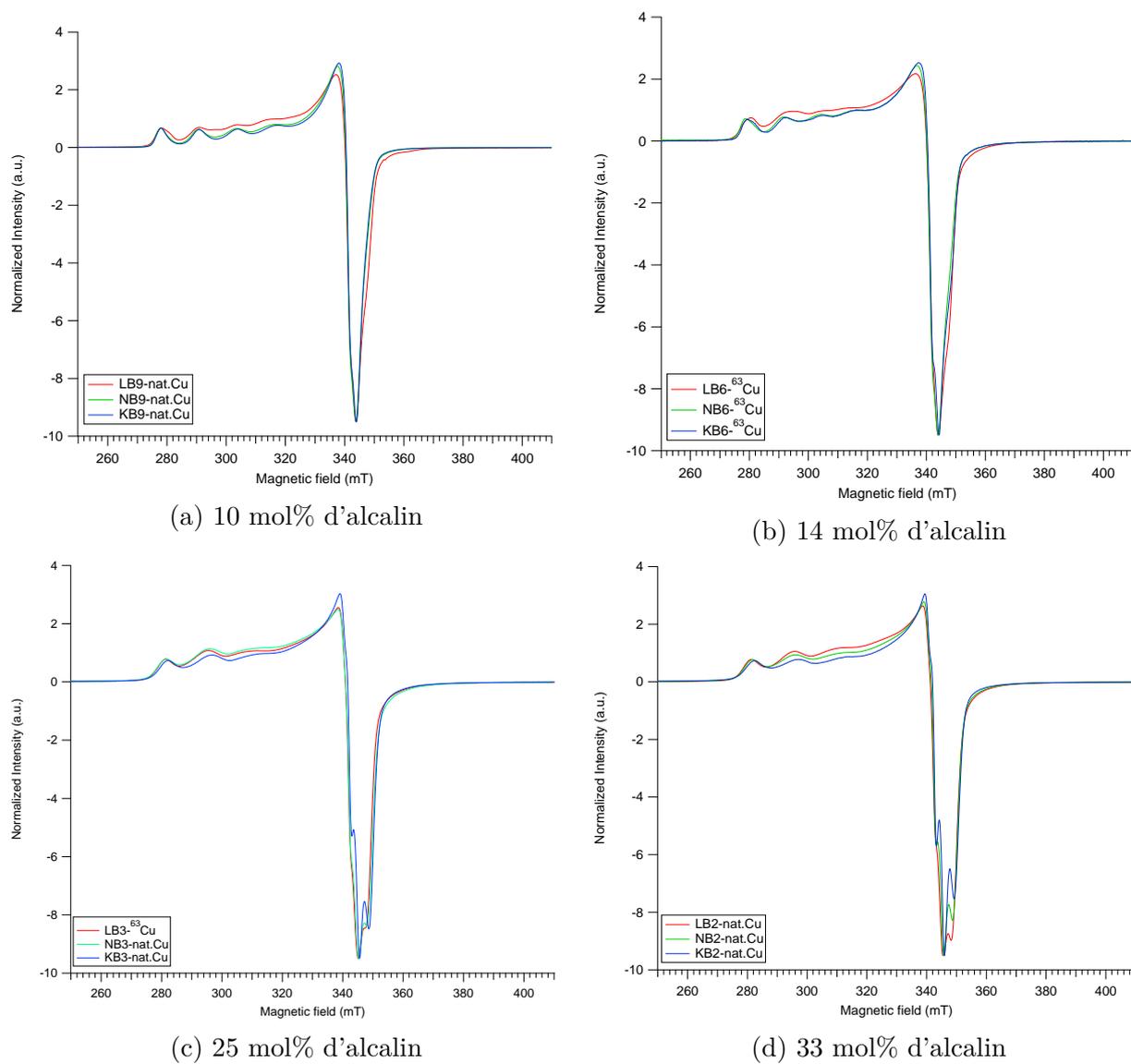


FIGURE 6.7 – Comparaison des spectres RPE pour différents alcalins à un taux d'alcalin donné

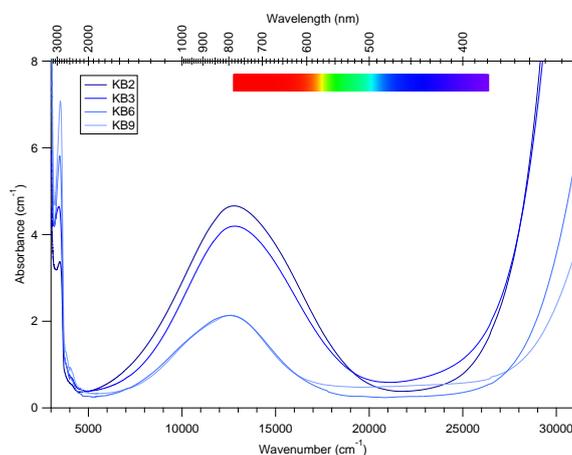
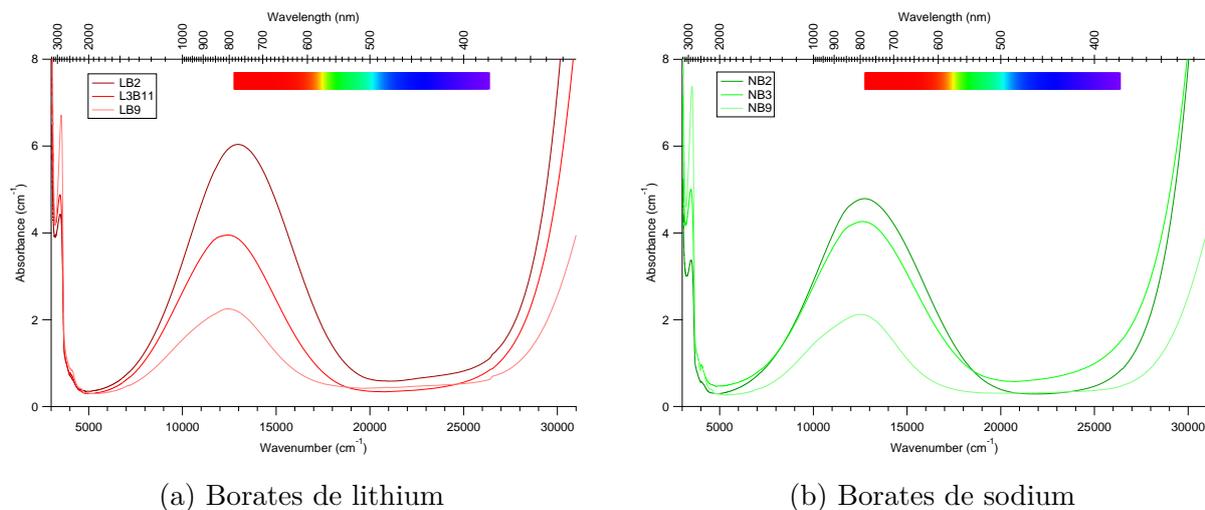


FIGURE 6.8 – Comparaison des spectres optiques pour différents taux d'un alcalin donné

sont identiques aux spectres à température ambiante, mais la forte atténuation utilisée conduit à des spectres plus bruités, nous avons donc choisi de ne pas les utiliser.

### 6.2.3 Spectroscopie optique

Nous présentons figure 6.8 et figure 6.9 les spectres optiques obtenus en transmission sur les échantillons listés dans le tableau 6.2. Les spectres sont normalisés par l'épaisseur de l'échantillon.

Les échantillons présentent tous une large bande d'absorption centrée aux alentours de  $12650\text{ cm}^{-1}$  (790 nm). La position et la largeur de cette bande varient en fonction de la com-

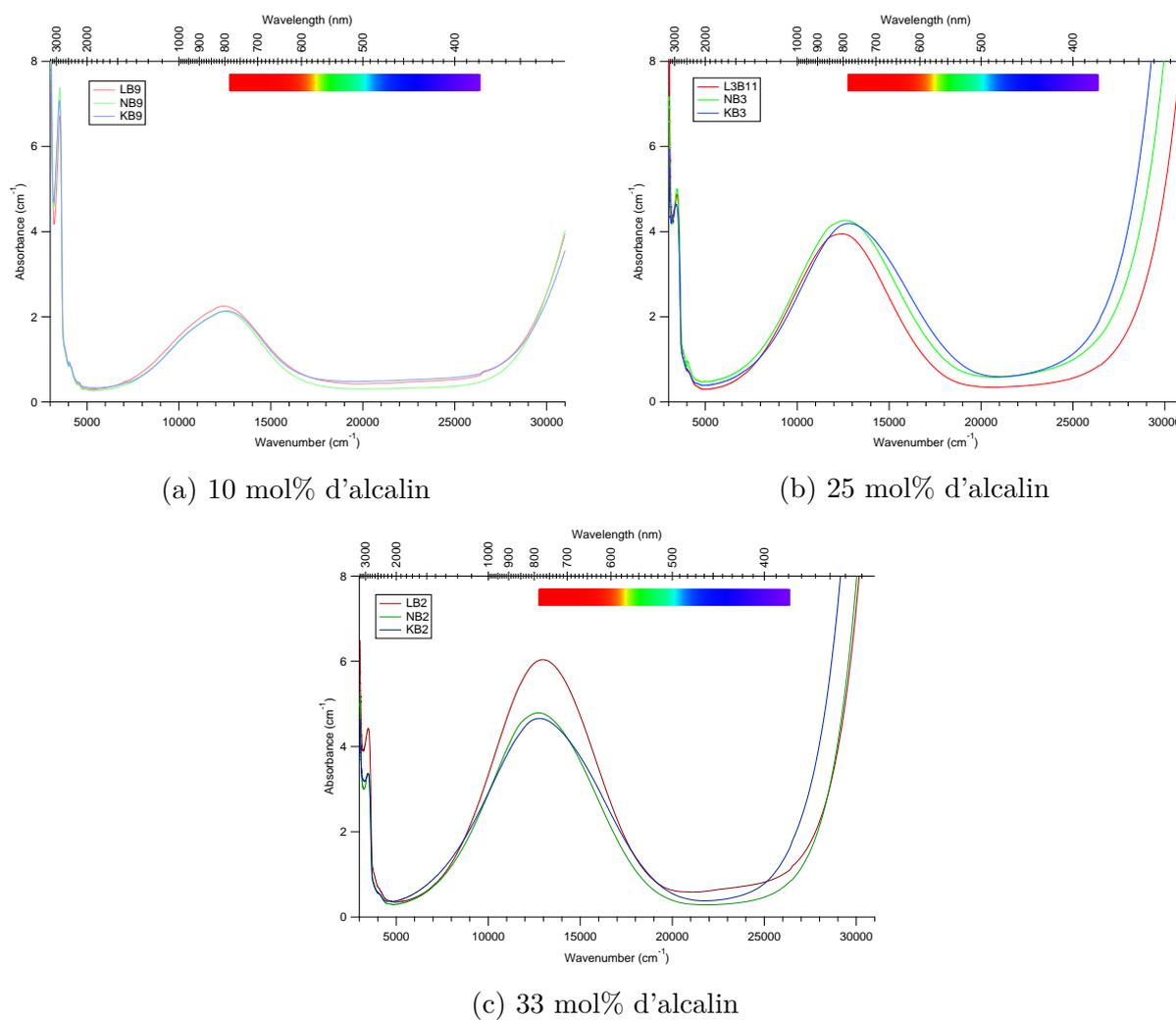


FIGURE 6.9 – Comparaison des spectres optiques pour différents alcalins à un taux d'alcalin donné

position du verre. La bande d'absorption présente une asymétrie, que nous interprétons comme provenant de la superposition de plusieurs bandes d'absorption, à cause d'une distorsion Jahn-Teller dont nous discuterons plus en détail plus loin dans le texte. Nous l'appellerons *bande visible* dans la suite du texte. Le centre de la bande est situé à la transition de la partie visible et proche infrarouge du spectre lumineux, ainsi sa partie haute-énergie absorbe les radiations rouges, ce qui est responsable de la couleur bleue de ces verres.

Le spectre optique présente également une forte absorption localisée dans l'ultraviolet, dont la partie la moins énergétique commence à la limite violette du spectre visible. Cette bande peut être reliée à un transfert de charge entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et les atomes d'oxygène qui lui sont liés. C'est également l'emplacement de la bande de transfert de charge de  $\text{Cu}^+$  [139, 158].

La couleur des verres ainsi obtenus est bleu turquoise, dans la mesure où la bande de transfert de charge n'absorbe que peu de longueurs d'onde visibles. En revanche, de plus grandes concentrations suffisent à donner une couleur verte au verre (comme montré dans la figure 6.1, car dans ce cas la bande de transfert de charge est plus intense et absorbe une partie des radiations violettes et bleues, ce qui réduit la fenêtre de transmission et donne une couleur verte, plus saturée.

Le tableau 6.4 donne pour chaque spectre la position du maximum de la bande et sa largeur à mi-hauteur. On remarque une tendance à l'augmentation de la position du maximum et à l'élargissement de la bande lorsque le taux d'alcalin augmente. Il faut néanmoins de relativiser le sens de ces variations dans la mesure où la bande résulte vraisemblablement de la superposition de plusieurs bandes.

On note dans les figures 6.8 et 6.9 que les échantillons présentent des absorbances maximales variables. La bande visible tend à être plus intense lorsque le taux d'alcalins augmente, mais la nature de l'alcalin semble avoir relativement peu d'influence. Ceci peut résulter soit de concentrations différentes en  $\text{Cu}^{2+}$  dans le verre, soit de différences dans le coefficient d'absorption molaire. Une double intégration du signal RPE nous permet d'estimer les concentrations relatives en  $\text{Cu}^{2+}$  dans le verre et ainsi d'estimer des coefficients d'absorption molaire relatifs. Le tableau 6.4 présente les coefficients d'absorption molaire ainsi calculés, pris relativement à l'échantillon NB3. Pour cette composition de verre, Duran et Fernandez-Navarro ont mesuré  $\varepsilon = 50 \text{ L/cm/mol}$  [135], ainsi nous présentons également les coefficients d'absorption molaire en

Echantillon	Position du maximum (cm <sup>-1</sup> )	Largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon$ relativement à NB3	$\varepsilon$ estimé (L/cm/mol)
LB2	12958	6275	1.42	70.8
L3B11	12411	5984	1.22	61.1
LB9	12438	5492	0.92	46.0
NB2	12769	6551	1.67	83.3
NB3	12608	6271	1.00	50.0
NB9	12520	5359	0.52	25.8
KB2	12839	7051	1.98	98.9
KB3	12832	6552	0.99	49.6
KB6	12521	5797	0.58	29.2
KB9	12590	5246	0.51	25.7

TABLEAU 6.4 – Position du maximum, largeur à mi-hauteur de la bande visible et coefficients d'absorption molaire de l'ion Cu<sup>2+</sup> dans les borates alcalins, relativement à celui du verre NB3 et estimé en considérant  $\varepsilon_{NB3} = 50$  L/cm/mol, d'après Duran

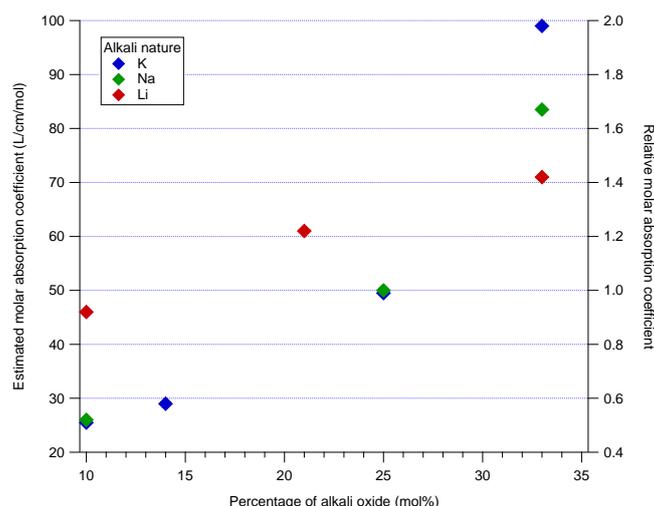


FIGURE 6.10 – Coefficients d'absorption molaire de l'ion Cu<sup>2+</sup> dans les borates alcalins, relativement à celui du verre NB3 et estimé en considérant  $\varepsilon_{NB3} = 50$  L/cm/mol, d'après Duran et Fernandez-Navarro [135]

considérant cette valeur comme exacte. La figure 6.10 montre l'évolution des coefficients d'absorption molaire pour les différentes compositions et les différents alcalins. Nous remarquons une tendance à l'augmentation du coefficient lorsque le taux d'alcalin augmente, ce qui avait été déjà pressenti sur la figure 6.8. C'est également le comportement qui est évoqué par Duran et Fernandez-Navarro pour les borates de sodium et de potassium [135]. En revanche, nous constatons que les coefficients d'absorption molaire pour des verres à 33 mol% d'alcalin sont plus élevés que ceux pour des verres à 25 mol% d'alcalin, alors que certaines sources mentionnent une diminution du coefficient d'absorption molaire dans cette gamme de composition.

On retrouve sur les spectres optiques la transition entre les structures LA et MA. Cette transition, dans la même gamme que ce que l'on observe en RPE (c'est à dire entre 14 et 21 mol%), se caractérise par un élargissement notable de la bande visible d'absorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et par le fait de l'asymétrie de la bande semble passer de la droite à la gauche du maximum de la bande. En revanche, la nature de l'alcalin a peu d'influence sur l'allure du spectre, et le spectre dépend plutôt de la structure empruntée par le cuivre (LA ou MA) que de la proportion d'alcalins.

L'élargissement de la bande observé peut avoir deux causes : un élargissement de la distribution des longueurs de liaisons autour du cuivre, ou une modification des paramètres de champ cristallin et de l'intensité de la distorsion quadratique, résultant en un écartement des pics sous-jacents.

Nous présentons figure 6.11 les coordonnées colorimétriques calculées en donnant à tous les échantillons la même valeur d'absorbance maximale de la bande visible. Nous remarquons que l'augmentation du taux d'alcalins conduit à un déplacement de la couleur vers le bleu et vers des couleurs plus saturées. En effet, l'élargissement de la bande dans sa partie visible permet d'absorber plus efficacement les radiations rouges, ce qui conduit à rendre la couleur bleue plus pure.

Pour sonder plus profondément le site de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans ces verres, nous procédons à une déconvolution de la bande visible du cuivre. En raison de la distorsion quadratique autour de l'ion cuivre à cause de la distorsion de Jahn-Teller et de la structure électronique à laquelle elle conduit dans le cadre de la théorie du champ cristallin, nous nous attendons à observer trois transitions au sein de cette bande.

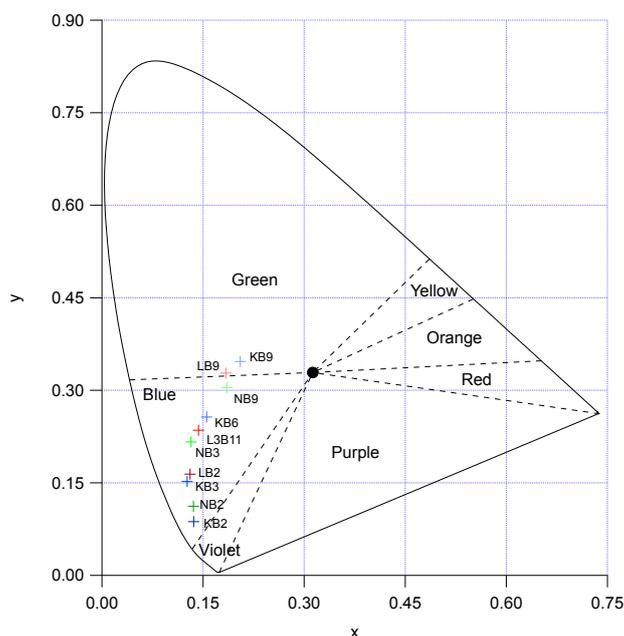


FIGURE 6.11 – Coordonnées colorimétriques des borates alcalins dopés au cuivre. Les coordonnées colorimétriques ont été calculés en normalisant la position du maximum de la bande visible à une densité optique de 10. Une valeur aussi élevée permet d'exagérer les différences de couleurs entre les échantillons. Des valeurs plus faibles conduisent à la même répartition des points mais plus proches du centre du diagramme de chromaticité.

L'ajustement est réalisé en considérant une ligne de base linéaire. Pour chaque spectre, on a testé un ajustement avec 2 et 3 gaussiennes pour la bande vers  $12750 \text{ cm}^{-1}$ . Une modélisation est considérée comme satisfaisante lorsque le résidu est inférieur en tout point à 1 % de la valeur de la source et que le résultat n'est pas amélioré en relançant la procédure d'ajustement. Une modélisation à deux gaussiennes ne s'est avérée satisfaisante que pour les échantillons L3B11 et NB3, mais la modélisation à 3 bandes restait meilleure et cohérente avec les résultats des autres échantillons. Pour les modélisations à trois gaussiennes, différentes configurations de départ des trois gaussiennes sont testées à chaque fois, convergeant toutes approximativement vers les mêmes trois bandes ou bien divergeant. Les paramètres des pics obtenus sont donnés dans le tableau 6.8 (en page 218) et les positions des pics sont résumées dans la figure 6.12b.

Un exemple de modélisation est proposé figure 6.12a pour le verre NB9. Pour toute la suite, le terme *bande* désignera la structure complète, résultant de la superposition des contributions. Les gaussiennes utilisées pour la modélisation sont nommées *pics* et classées par ordre décroissant d'énergie.

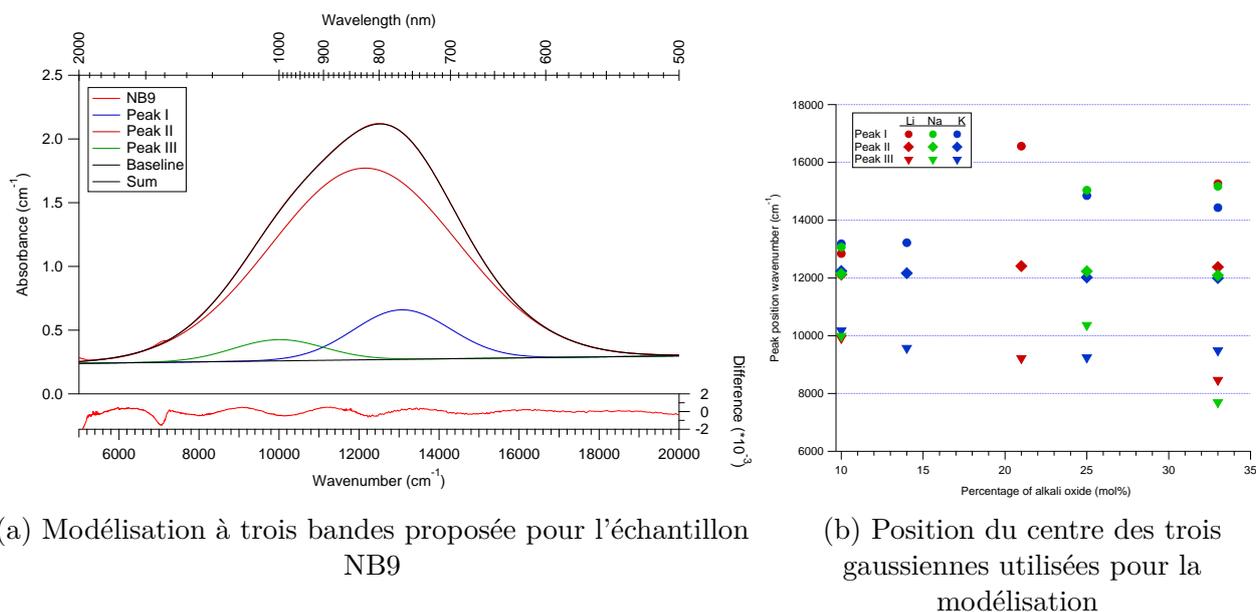


FIGURE 6.12 – Exemple de modélisation d'une bande visible et résultats des modélisations pour tous les échantillons

On y retrouve la transition LA-MA :

- Les échantillons à faible taux d'alcalins présentent leurs pics I et II proches et le pic III est plus éloigné mais relativement intense, ce qui provoque l'asymétrie de la bande du côté gauche (proche infra-rouge).
- À plus fort taux d'alcalin, les trois pics s'écartent brutalement les uns des autres au passage de la transition, puis l'écart se réduit légèrement lorsque le taux d'alcalin continue à augmenter. Le pic III est très faible à proximité de la transition, mais regagne en importance aux plus forts taux d'alcalin. Le pic I gagne également en importance, jusqu'à devenir le pic majoritaire pour les verres avec 33 mol% d'oxyde de potassium ou de lithium. Cet écartement croissant entre les pics I et II est à l'origine de l'élargissement de la bande, et la croissante importance du pic I provoque l'asymétrie de la bande du côté droit (spectre visible).

### 6.2.4 Paramètres de champ cristallin

La position des trois pics obtenus par la modélisation des spectres nous donnent accès au champ cristallin ressenti par l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  dans le verre. Nous remarquons que les trois niveaux remplis restent proches les uns des autres, ce qui indique, conformément à ce qui attendu dans le cas d'une distorsion Jahn-Teller, que l'orbitale  $d_{x^2-y^2}$  est rejetée à une haute énergie et que les trois autres niveaux sont plus rapprochés. La figure 6.13 rappelle la paramétrisation que nous avons utilisée pour quantifier le champ cristallin et la distorsion quadratique. Deux cas sont possibles dans l'attribution des pics aux transitions données sur le diagramme :

- (i) Les niveaux  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$  ne sont pas inversés. Ceci correspond à un cas où la distorsion est faible en comparaison de l'éclatement dû au champ cristallin ( $\Delta_o - \frac{\delta_1}{2} - \frac{2\delta_2}{3} > 0$ ), c'est-à-dire que le site de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est un octaèdre raisonnablement allongé. Dans ce cas, les pics I, II et III correspondent respectivement aux transitions  ${}^2E_g \longrightarrow {}^2B_{1g}$ ,  ${}^2B_{2g} \longrightarrow {}^2B_{1g}$  et  ${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2B_{1g}$ .
- (ii) Les niveaux  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$  sont inversés. Cela correspond à un cas où la distorsion est grande en comparaison du champ cristallin ( $\Delta_o - \frac{\delta_1}{2} - \frac{2\delta_2}{3} > 0$ ), c'est-à-dire que l'octaèdre est très allongé, voire les deux ligands axiaux n'interagissent plus avec l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , qui se retrouve dans une géométrie *plan-carré*. Dans ce cas, les pics I, II et III correspondent respectivement aux transitions  ${}^2E_g \longrightarrow {}^2B_{1g}$ ,  ${}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2B_{1g}$  et  ${}^2B_{2g} \longrightarrow {}^2B_{1g}$ .

Nous présentons dans le tableau 6.5 les résultats des calculs pour chaque cas.

Les deux possibilités présentent des avantages et des inconvénients.

- Le cas (i) conduit à des valeurs de  $\Delta_o$  supérieures à ce qui est rapporté dans les cristaux, ainsi que des paramètres de distorsion inférieurs. Le principal inconvénient de l'hypothèse de non-inversion vient de la grande variabilité des valeurs de  $\delta_2$ , qui fait que le rapport  $\delta_1/\delta_2$  varie beaucoup (de 2 à 14). D'un strict point de vue de la théorie du champ cristallin, il est surprenant d'avoir une telle variabilité du rapport  $\delta_1/\delta_2$ , car cela signifierait que dans certains systèmes, la distorsion serait fortement ressentie par les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  et très peu par les autres orbitales.
- Le cas (ii) donne des valeurs de  $\Delta_o$  proches de ce qui est observé dans les cristaux, mais avec des distorsions de plus faible amplitude. Ce cas permet également d'avoir un rapport

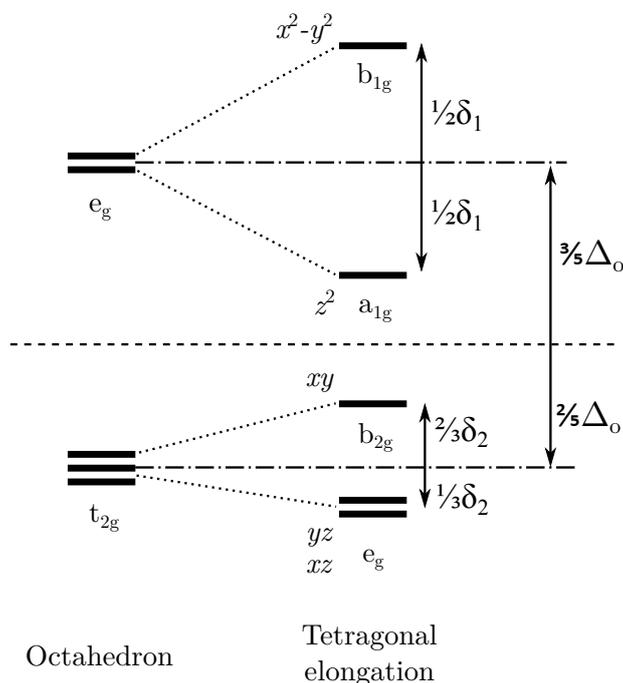


FIGURE 6.13 – Paramétrisation du champ cristallin et de la levée de dégénérescence due à la distorsion quadratique choisie pour l'interprétation de la position des pics utilisés pour modéliser la bande visible de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$

$\delta_1/\delta_2$  qui varie beaucoup moins.

D'un point de vue de la théorie du champ cristallin, il est attendu que le rapport  $\delta_1/\delta_2$  soit supérieur à 1 car les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  "pointent" vers les ligands alors que les orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  "pointent" entre les ligands, ainsi un écartement des ligands suivant l'axe  $z$  sera plus ressenti par les premières que par les secondes. En revanche il n'y a aucune raison que le rapport soit très différent d'une structure à l'autre, car les orbitales  $d_{yz}$  et  $d_{xz}$  ont également une importante densité électronique selon l'axe  $z$ . Cependant la théorie du champ cristallin ne prend pas en compte la possibilité d'une part de covalence dans la liaison avec les ligands, qui modifierait les écarts entre les niveaux  $d$  de l'ion métallique.

Bien que les valeurs obtenues pour les paramètres de champ cristallin soient plus cohérentes avec celles des cristaux dans le cas (ii), il ne faut pas perdre de vue que les valeurs calculées dans les cristaux faisaient elles aussi l'hypothèse de l'inversion des niveaux  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$ . En revanche, si l'on suit les résultats de XANES et EXAFS de Xu *et al.*, le cas (ii) est en effet plus raisonnable, car dans un complexe *plan-carré*, l'inversion est attendue.

Échantillon	Cas (i) : sans d'inversion				Cas (ii) : avec inversion			
	$\Delta_o$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_1/\delta_2$	$\Delta_o$	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_1/\delta_2$
LB2	10067	8467	2888	2.9	6810	12375	6796	1.8
L3B11	10567	9221	4150	2.2	7909	12411	7340	1.7
LB9	7645	9916	728	13.6	5810	12118	2930	4.1
NB2	10297	7694	3084	2.5	6635	12088	7478	1.6
NB3	8922	10366	2807	3.7	7366	12234	4675	2.6
NB9	7763	9989	927	10.8	5971	12139	3077	3.9
KB2	8877	9488	2441	3.9	6789	11994	4947	2.4
KB3	9282	9249	2832	3.3	6974	12018	5601	2.1
KB6	8081	9573	1054	9.1	5921	12165	3646	3.3
KB9	7781	10177	945	10.8	6062	12239	3007	4.1

TABLEAU 6.5 – Paramètres de champ cristallin et de la distorsion Jahn-Teller (en  $\text{cm}^{-1}$ ) calculés, selon qu'il y ait eu ou non une inversion des niveaux  $d_{z^2}$  et  $d_{xy}$

Pour trancher entre les deux hypothèses, nous pouvons utiliser la paramétrisation introduite la section 2.3.3. La nouveauté de notre approche tient au fait que nous avons modélisé les bandes d'absorption optique du cuivre, ainsi les valeurs de différence d'énergie entre niveaux que nous utilisons sont entièrement expérimentales. En revanche, nous devons rester prudents car cette paramétrisation a été conçue en supposant que l'environnement était plan-carré et non octaédrique allongé.

Nous allons utiliser la formule de Kuska [28] pour obtenir les valeurs de  $\alpha$ , et les formules données par Chakradhar *et al.* [147] pour les valeurs de  $\beta_1^2$ . Les résultats sont donnés dans le tableau 6.6.

L'inversion ne change que les valeurs obtenues pour  $\beta_1^2$ . Les valeurs d' $\alpha^2$  sont proches de celles données dans la littérature, mais inférieures, ce qui est cohérent avec les valeurs de  $g$  que nous avons mesurées. Selon que l'on considère ou non qu'il y ait eu inversion des niveaux d'énergie, les valeurs de  $\beta_1^2$  sont très différentes. S'il y a eu inversion, elles sont proches voire inférieures 0.5 pour beaucoup de verres, ce qui voudrait dire que la covalence entre les orbitales des ligands oxygène et l'orbitale  $d_{xy}$  est grande, et même que l'orbitale a plus un caractère de

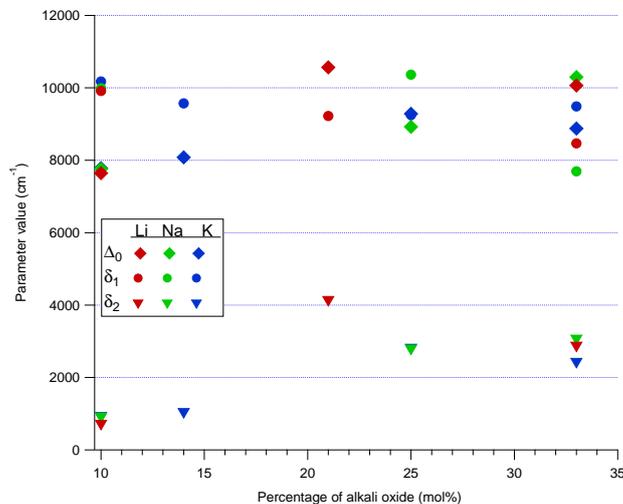


FIGURE 6.14 – Évolution des paramètres de champ cristallin et de la distorsion Jahn-Teller avec la composition du verre, en considérant que l'on se place dans le cas (i)

Échantillon	$\alpha^2$	$\beta_1^2$ Cas (i)	$\beta_1^2$ Cas (ii)
LB2	0.80	0.74	0.51
L3B11	0.79	0.77	0.57
LB9	0.79	0.86	0.70
NB2	0.80	0.71	0.45
NB3	0.79	0.74	0.63
NB9	0.82	0.82	0.68
KB2	0.79	0.69	0.54
KB3	0.79	0.71	0.55
KB6	0.79	0.84	0.66
KB9	0.81	0.83	0.69

TABLEAU 6.6 – Paramètres d'interaction métal-ligands par échantillon, selon qu'il y ait eu ou non inversion des niveaux

ligand qu'un caractère métallique, ce qui est absurde. Nous allons donc supposer qu'il n'y a pas eu d'inversion. Les valeurs  $\beta_1^2$  que nous obtenons restent très inférieures à celles données par Imagawa [29] et Kawazoe [152], bien que nous conservions le même comportement, c'est-à-dire une chute de  $\beta_1^2$  à la transition LA-MA. Les paramètres RPE tendent donc à indiquer que la non-inversion des niveaux  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$  est plus raisonnable et que la distorsion de Jahn-Teller n'est pas poussée jusqu'à donner au site une géométrie *plan-carré*.

En se plaçant dans le cas où il n'y a pas d'inversion des niveaux  $A_{1g}$  et  $B_{2g}$ , une tentative d'explication de la transition LA-MA serait la suivante : à 17 mol% d'alcalin, la structure des borates d'alcalins change et les triangles  $BO_3$  sont convertis en tétraèdres  $BO_4$ . Dans les tétraèdres, du fait du plus grand nombre d'oxygènes autour d'un atome de bore, les oxygènes ont plus d'électrons disponibles pour interagir avec d'autres atomes, notamment les ions  $Cu^{2+}$  qui, en tant que modificateurs de réseau, viennent couper des liaisons B-O et s'intercalent entre les oxygènes ainsi libérés. Les oxygènes ayant plus d'électrons disponibles, ils interagissent plus fortement avec le cuivre, ce qui se manifeste par l'augmentation de la valeur de  $\Delta_o$  (plus de densité électronique disponible implique plus de répulsion, donc un plus grand éclatement du champ cristallin) et par la diminution de  $\beta_1^2$ , qui traduit le fait que l'interaction orbitale  $\pi$  est également plus grande.  $\alpha^2$  lui varie peu, ce qui voudrait dire que l'interaction au niveau des liaisons  $\sigma$  est peu affectée par ce changement, ce qui est cohérent avec le fait que  $\delta_1$  varie peu (relativement) également. En revanche,  $\delta_2$  augmente à la transition, ce qui montre encore un renforcement des interactions  $\pi$  entre le cuivre et les oxygènes. L'augmentation de l'interaction  $\pi$  peut être due à une diminution de la taille du site et un rapprochement des ligands dans le plan équatorial.

### 6.3 Conclusion

Nos expériences et interprétations semblent confirmer que l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  adopte une géométrie d'octaèdre allongé dans les verres de borates d'alcalin, mais l'hypothèse de la géométrie *plan-carré* ne peut être écartée. Le traitement que nous avons opéré sur les spectres optiques fait apparaître trois pics dans la bande large que présente le spectre d'absorption optique à la transition des domaines visible et proche-infrarouge.

Nous avons ainsi obtenu un critère permettant d'expliquer la différence observée entre les structures *low-alkali* et *medium-alkali*, en lien avec la modification de la structure du réseau qui se produit aux alentours de 17 mol% en alcalin. Nous avons relié ce critère des considérations d'interactions orbitales : nous caractérisons la transition surtout par un renforcement de l'interaction  $\pi$  entre le cuivre et les ligands oxygène, associé à une augmentation de l'éclatement dû au champ cristallin. Il est encore mal aisé de tirer des conclusions en termes de géométrie du site de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , mais des indices laissent supposer que la transition se matérialise par une réduction de la taille du site et une diminution de son asymétrie.

Afin d'avoir une vision plus assurée de l'environnement du cuivre dans les verres, il est nécessaire d'envisager également des expériences de spectroscopie d'absorption X, afin de sonder plus en détail la géométrie du site et la structure électronique de son environnement. Ces expériences complémentaires devront être associées à des calculs numériques, afin de prendre en compte les effets du couplage spin-orbite et afin d'avoir une plus grande précision sur les interactions entre les orbitales des ligands et du cuivre. Enfin, pour mieux rationaliser la couleur des verres et le passage du bleu au vert, il faut mener une étude plus poussée du comportement de la bande de transfert de charge. Ces efforts conjugués pourraient permettre une meilleure compréhension du comportement du cuivre dans tous les verres, en particulier des anomalies des verres de borate à alcalins mixtes.

## Compléments du chapitre 6

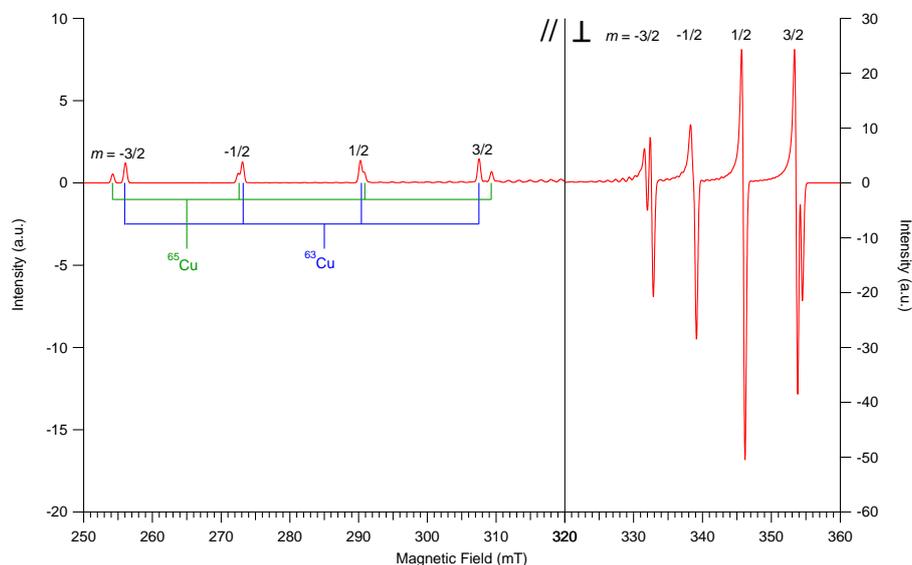


FIGURE 6.15 – Simulation d'un spectre RPE d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , illustrant le dédoublement isotopique des raies hyperfines. Les paramètres utilisés pour le calcul sont :  $g_{//} = 2.5$ ,  $g_{\perp} = 2.05$ ,  $A_{//} = 600$  MHz,  $A_{\perp} = 200$  MHz et  $\nu = 9.8637$  GHz. La simulation est réalisée avec le programme EasySpin pour MATLAB.

$x$	Li				Na				K			
	$g_{//}$	$A_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}$	$g_{//}$	$A_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}$	$g_{//}$	$A_{//}$	$g_{\perp}$	$A_{\perp}$
10	2.371	409	2.055	63	2.369	429	2.054	54	2.369	429	2.054	54
14	2.365	369	2.054	54	2.369	406	2.054	54	2.362	416	2.052	57
21	2.327	472	2.050	73								
25	2.327	462	2.049	77	2.320	480	2.048	80	2.312	488	2.046	81
33	2.320	484	2.046	74	2.313	492	2.045	78	2.303	509	2.044	87

TABLEAU 6.7 – Facteurs de Landé et constantes de couplage hyperfin calculés à partir des spectres RPE. Les constantes de couplage sont données en MHz (la littérature donne également des valeurs en  $\ast 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , pour effectuer la conversion, il faut diviser la valeur que nous donnons par 3.336).  $x$  est le pourcentage molaire d'oxyde d'alcalin dans le verre.

Échantillon	Pic I			Pic II			Pic III		
	Position	FWHM	Hauteur (%Int)	Position	FWHM	Hauteur (%Int)	Position	FWHM	Hauteur (%Int)
LB2	15263	4600	0.1794 (27.5 %)	12375	5324	0.4877 (69.5 %)	8467	3277	0.0162 (2.9 %)
L3B11	16561	1758	0.0032 (1.5 %)	12411	5939	0.3703 (97.0 %)	9221	1749	0.0030 (1.4 %)
LB9	12846	3295	0.0538 (30.2 %)	12118	5889	0.1374 (57.7 %)	9916	2802	0.0199 (12.1 %)
NB2	15172	4962	0.1657 (30.1 %)	12088	5443	0.3832 (66.6 %)	7694	2578	0.0130 (3.3 %)
NB3	15041	5082	0.0774 (19.3 %)	12234	5742	0.3416 (80.1 %)	10366	1994	0.0016 (0.6 %)
NB9	13066	2847	0.0389 (23.7 %)	12139	5499	0.1504 (65.9 %)	9989	2668	0.0167 (10.5 %)
KB2	14435	5738	0.3139 (48.6 %)	11994	4022	0.1724 (31.9 %)	9488	4773	0.1149 (19.5 %)
KB3	14850	5103	0.2126 (39.6 %)	12018	4476	0.2529 (50.3 %)	9249	4151	0.0492 (10.2 %)
KB6	13219	2876	0.0236 (16.1 %)	12165	6011	0.1728 (81.7 %)	9573	1895	0.0027 (2.2 %)
KB9	13184	2746	0.0362 (23.2 %)	12239	5308	0.1410 (65.0 %)	10177	2857	0.0188 (11.8 %)

TABLEAU 6.8 – Position, largeur et hauteur des bandes employés pour modéliser la bande à  $12750 \text{ cm}^{-1}$  des spectres optiques mesurés. Toutes les valeurs sont données en  $\text{cm}^{-1}$ . On donne également pour chaque bande le pourcentage de sa contribution à l'intégrale de la bande finale.

# Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif de mieux comprendre les procédés de fabrication des verres colorés destinés aux vitraux dans la deuxième moitié du Moyen Âge, du point de vue des matières premières employées pour fabriquer le verre, des colorants choisis et d'un contrôle de la manière dont le verre était fondu.

L'étude physique du processus de coloration d'un matériau par les ions de métaux de transition, résumée dans la théorie du champ cristallin, prédit une influence de la composition de la matrice dans la manière dont les verres sont colorés. Nous avons ainsi réalisé une revue des compositions chimiques de verres de vitrail du Nord de la France du XII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle. Trois grands types de verres ont été identifiés, conformément aux classifications existantes, selon que le fondant soit principalement à base de sodium, de potassium ou de calcium.

Au XIII<sup>e</sup> siècle, les verres français sont surtout potassiques, mais deux recettes peuvent être identifiées, l'une caractéristique de Paris, du Nord et de l'Est, l'autre de Normandie et de la Vallée de la Loire. Nous suggérons que les premiers n'utilisaient qu'un seul fondant dans leur recette, alors que les seconds y ajoutaient un deuxième fondant, riche en sodium et magnésium, qui ne peut être du sel ni de la cendre de fougère, mais pourrait être des cendres d'algues. Au XV<sup>e</sup> siècle, les verres de composition calcique apparaissent en France, apparemment venus d'Allemagne, conformément à ce que Barrera et Velde avaient suggéré pour les verres creux [57].

La question de la nature exacte des fondants utilisés reste en suspens, notamment concernant celui employé pour les verres calciques, et des études de composition de cendres telles que menées par Jackson et Smedley sur les fougères [69] doivent être menées sur d'autres plantes et arbres susceptibles d'avoir été utilisés (hêtre, chêne, sapin,...). De plus, l'étude de la variabilité des compositions chimiques demande que de plus grands nombres de verres issus de sites de

production soient analysés, pour mesurer les variations d'un site à l'autre. Ceci pourrait nous permettre d'estimer le nombre d'ateliers ayant pu produire du verre pour un édifice donné.

Afin d'étudier les couleurs rencontrées dans le vitrail médiéval et les colorants qui les provoquent, nous avons eu l'opportunité d'analyser les vitraux de la Grande Rose de la cathédrale de Reims au cours de sa restauration. Grâce à notre matériel conçu à cet effet, nous avons pu mener cette étude de spectroscopie optique sur une œuvre de grande ampleur artistique et historique, par des méthodes non-destructrices et non-invasives, ce qui nous a donné une vision d'ensemble des procédés de coloration de la deuxième moitié du XIII<sup>e</sup> siècle, des couleurs qui en résultent et de l'impact des restaurations sur les couleurs. En particulier, nous avons montré que les couleurs employées par les restaurateurs étaient proches des originales pour toutes les couleurs, ce qui est permis par la reproduction de la recette pour les jaunes, rouges, pourpres et bleus.

Dans le cas des verres de couleur verte, l'évolution de la technologie verrière a conduit à un changement du colorant principal, passant du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) au chrome ( $\text{Cr}^{3+}$ ), apportant une différence de teinte perceptible au verre, une différence qui a été corrigée par l'adjonction du cuivre aux verres chromés. De la même manière, les verres incolores anciens étaient d'une blancheur imparfaite, alors que les restaurateurs depuis le XIX<sup>e</sup> siècle disposent de verres parfaitement incolores. Nous avons montré les verriers modernes dégradait volontairement la qualité de leurs verres incolores pour qu'ils ne jurent pas avec les verres médiévaux les côtoyant.

D'autres études de ce type pourraient être menées sur d'autres édifices, comprenant des âges et des couleurs différentes, par exemple les verres bleus du XII<sup>e</sup> siècle, rencontrés à Saint-Denis ou à Chartres, ou bien sur des grands édifices à partir du XV<sup>e</sup> siècle, comme la Sainte-Chapelle de Riom, quand de nouvelles couleurs apparaissent, par exemple avec le développement du jaune d'argent et des émaux. Avoir une vision plus globale des procédés de coloration à toutes les époques permettrait d'estimer les possibilités d'authentifier l'âge des verres par la spectroscopie optique ou la colorimétrie.

Dans la gamme des couleurs rencontrées dans le vitrail, le couple des verres incolores/pourpres est un peu particulier, car leurs couleurs sont pour tous deux dues à un mélange de manganèse et de fer, bien qu'ils se rencontrent pas nécessairement sous le même état d'oxydation dans

les deux cas. En particulier, la composition chimique du verre ne laisse que peu d'indices pour déterminer la couleur du verre. Pour ces deux colorations, contrôler la couleur nécessite un contrôle sur l'équilibre d'oxydoréduction entre les ions du manganèse et du fer, soit un contrôle des conditions oxydoréductrices régnant dans le verre au cours de sa fusion. Parmi les ions du manganèse et du fer intervenant, l'un d'entre eux, le  $\text{Mn}^{2+}$  est mal connu et difficile à identifier.

Pour mieux explorer l'équilibre manganèse-fer dans les verres médiévaux, nous avons eu accès à un corpus de visages de personnages, volés au cours du XIX<sup>e</sup> siècle pendant des restaurations, retrouvés depuis et conservés hors des panneaux, les rendant facilement accessibles à nos analyses. Nous avons synthétisés des verres de composition chimique proche, que nous avons dopés avec seulement du manganèse et du fer et fondu dans des conditions atmosphériques contrôlées. Grâce aux spectroscopies optique et XANES, nous avons pu identifier les signatures de chaque ion et identifier les causes des différences de couleur entre les échantillons. nous avons ainsi montré que le contrôle sur l'équilibre fer/manganèse n'était pas uniquement un contrôle sur les proportions entre ces deux éléments, avec un excès de l'un ou l'autre, mais que dans le cas particulier de la sélection entre  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ , un contrôle plus poussé (température du four, atmosphère, agent oxydant, contrôle cinétique?) était à l'œuvre, dont la nature exacte reste à déterminer.

Un des enjeux des études futures sera de déterminer le moyen exact du contrôle de l'oxydation du manganèse à la fin du Moyen Âge, ce qui pourra nécessiter une détermination plus précise des taux d'oxydations du manganèse dans les verres, par la spectroscopie XANES (en veillant à contrôler la photo-oxydation des échantillons) ou optique (en étudiant les intensités relatives des bandes de  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ ).

Enfin, pour revenir sur l'influence de la structure sur la coloration, nous avons commencé à explorer le rôle du cuivre dissous dans le verre, sous forme de  $\text{Cu}^{2+}$ . Du fait de son remplissage électronique  $d^9$ , l'ion tend à subir une distorsion de Jahn-Teller, ce qui le rend très sensible à son environnement et il peut être utilisé comme sonde de la structure du verre. Nous avons ainsi montré qu'il permet d'observer la transition de structure entre les borates à faible taux d'alcalins et à taux moyen d'alcalin vers 17 mol% d'alcalins, comme observé pour d'autres ions comme le cobalt. La nature exacte de cette transition reste mal connue et la simulation des

spectres RPE et optiques du cuivre pourrait aider à l'interprétation. Ceci pourrait également conduire à mieux comprendre les mécanismes de coloration du cuivre dans les verres silicatés.

# Remerciements

Je voudrais dans ces quelques lignes remercier tous ceux qui ont permis à ce travail de thèse de prendre forme et d'être mené à son terme. Tout d'abord, je tiens à remercier l'école Normale Supérieure pour m'avoir accordé une bourse permettant de financer ce doctorat et Georges Calas pour m'avoir proposé cette thématique passionnante et l'avoir suivie et dirigée avec attention. Je remercie tous les membres du jury pour leur attention dans la lecture du manuscrit et pour les fructueuses discussions au cours de la soutenance. Cette thèse est également le fruit de nombreuses collaborations précieuses et enrichissantes. Je tiens à remercier Paul Bingham de la Sheffield Hallam University, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, ainsi que Ben et les autres doctorants et post-doctorants de son équipe pour leur gentillesse et leur aide ; au Centre André Chastel, Sylvie Balcon-Berry pour son aide pour l'analyse des vitraux de Reims et Dany Sandron pour avoir accepté d'être co-encadrant de ce travail ; Emmanuel Putanier et toute l'équipe de Vitrail France pour nous avoir accueilli au cours de nos multiples campagnes d'analyse ; Nicolas Trcera du Synchrotron Soleil pour son aide pour nos expériences sur la ligne Lucia ; la plateforme CamParis pour les analyses de microsonde. Je voudrais remercier également Claudine Loisel et Barbara Trichereau au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques pour nos collaborations, avec les chaleureux échanges que nous avons pu avoir. Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier Myrtille Hunault pour avoir suivi avec passion et patience l'ensemble de ce travail. Cette thèse a pu voir le jour également grâce aux savoirs et savoir-faire dont recèle l'IMPMP, dont j'ai pu profiter grâce à l'aide précieuse de Laurence Galois, Gérald Lelong, Maxime Guillaumet et Laurent Cormier.

Je tiens à remercier plus généralement tous les membres de l'IMPMP pour avoir fourni un cadre de travail agréable, particulièrement au sein des bureaux de doctorants, du 3ème au

5ème, avec un clair épicode de folie localisé au 410, éternel siège de grains, depuis Aisha jusque Laetitia, en passant par Pauline, Domitille et Emma, nos esprits étant durement affecté (plus ou moins directement) par les épidémies de polissage. Maxime, compréhensif malgré son éloignement géographique, ne pouvait que subir. Fort heureusement un grand tableau blanc qui ne demandait qu'à être rempli nous a permis de concentrer notre créativité pour travailler ensuite plus sereinement (nous sommes peut-être le seul endroit du monde où parler de Dracaufeu possède une réelle valeur scientifique).

Nous savons tous que trop bien que l'âme d'un chercheur est la caféine. Je suis alors obligé de remercier Félix, fidèle compagnon de vortex voire de maelström, pour m'avoir aidé à refaire le monde tout en laissant le caféinomane en moi s'exprimer.

Une thèse nourrit l'esprit, mais malheureusement pas le corps. Comme dit l'adage : "un esprit sain dans un corps repu", cette thèse n'aurait pas été possible sans le Restaurant Administratif, Bocamexa, Golosino, l'Etoile du Bonheur, Pizza Five, l'anonyme vendeur de crêpes grec, O'Tacos, les japs à volonté... ainsi que deux bébés que nous avons vu naître et grandir, Van April (digne successeur de feu (!) De Clercq) et surtout notre fidèle Mobster. Et évidemment Louis, qui m'accompagna souvent dans ces gargantuesques tribulations gastronomiques.

Je veux enfin remercier tous ceux qui m'ont soutenus au quotidien et permettent la venue de  , les compagnons de toujours : Louis, Lucas et Gauthier, l'OGRE, le B4, ma famille et Léa.

# Bibliographie

- [1] R. W. G. Hunt & M. R. Pointer. *Measuring colour*. Wiley,, Chichester, Royaume-Uni (1991). (voir pp. 7, 20 et 124)
- [2] D. Diderot & J. L. R. D'Alembert. *Encyclopédie, ou dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, Tome Quatrième*. Pellet (1754). L'article sur la couleur est écrit par d'Alembert et publié dans le tome 4, en pages 327-334. (voir p. 7)
- [3] K. Nassau. *The Physics and Chemistry of Color, 2nd Edition*. Wiley-Interscience, New York, 2e édition (2001). (voir pp. 7 et 9)
- [4] R. Sève. *Science de la couleur : aspects physiques et perceptifs*. Chalagam éd.. Marseille (2009). (voir pp. 8 et 19)
- [5] A. Grand-Clément. La mer pourpre : façons grecques de voir en couleurs. Représentations littéraires du chromatisme marin à l'époque archaïque. *Pallas. Revue d'études antiques*, (92), p. 143–161 (2013). doi :10.4000/pallas.187. (voir p. 8)
- [6] M. Pastoureau. *Bleu histoire d'une couleur*. Seuil, Paris, seuil édition (2000). (voir pp. 8, 95, 96 et 124)
- [7] J. Gage. *Colour and Culture : Practice and Meaning from Antiquity to Abstraction*. Thames and Hudson (1993). (voir pp. 8, 58 et 124)
- [8] A. Roorda & D. R. Williams. The arrangement of the three cone classes in the living human eye. *Nature*, **397**(6719), p. 520–522 (1999). doi :10.1038/17383. (voir p. 9)
- [9] lyhana8. Schematic diagram of the human eye in french (1 June 2009, 15 :54 (UTC)). Lien [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema-tic\\_diagram\\_of\\_the\\_human\\_eye\\_fr.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema-tic_diagram_of_the_human_eye_fr.svg). (voir p. 10)
- [10] R. Lavinsky. Forsterite, Olivine (2010). (voir p. 23)
- [11] S. Eugster. Malachit mit "Tupfer" (2006). (voir p. 23)
- [12] R. G. Burns. *Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge University Press (1993). (voir pp. 25, 26, 140, 189 et 192)
- [13] C. E. Housecroft & A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. Pearson Education (2005). (voir p. 25)

- [14] G. Racah. Theory of Complex Spectra. III. *Physical Review*, **63**(9-10), p. 367–382 (1943). doi :10.1103/PhysRev.63.367. (voir p. 26)
- [15] J. S. Griffith & L. E. Orgel. Ligand-field theory. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, **11**(4), p. 381–393 (1957). (voir p. 26)
- [16] J. Bjerrum, C. Ballhausen & C. Jorgensen. Studies on Absorption Spectra .1. Results of Calculations on the Spectra and Configuration of Copper(ii) Ions. *Acta Chemica Scandinavica*, **8**(7), p. 1275–1289 (1954). doi :10.3891/acta.chem.scand.08-1275. WOS :A1954UW39400021. (voir pp. 26, 27 et 28)
- [17] Y. Tanabe & S. Sugano. On the Absorption Spectra of Complex Ions, III The Calculation of the Crystalline Field Strength. *Journal of the Physical Society of Japan*, **11**(8), p. 864–877 (1956). doi :10.1143/JPSJ.11.864. (voir p. 26)
- [18] H. A. Jahn & E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **161**(905), p. 220–235 (1937). doi : 10.1098/rspa.1937.0142. (voir p. 26)
- [19] F. A. Cotton & G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry, 6th Ed.* Wiley India Pvt. Limited (2007). (voir pp. 28, 30, 140, 141 et 154)
- [20] M. Hunault. *Rôle Des Éléments de Transition (Co, Cu) Dans La Coloration Des Verres. Application Aux Vitraux Du Moyen-Âge.* Thèse de doctorat, UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE–PARIS (2014). (voir pp. 37, 38, 71 et 73)
- [21] M. Hunault, G. Lelong, M. Gauthier, F. Gelebart, S. Ismael, L. Galois, F. Bauchau, C. Loisel & G. Calas. Assessment of Transition Element Speciation in Glasses Using a Portable Transmission Ultraviolet-Visible-Near-Infrared (UV-Vis-NIR) Spectrometer. *Applied Spectroscopy*, **70**(5), p. 778–784 (2016). doi :10.1177/0003702816638236. WOS :000376280800006. (voir pp. 37, 101 et 124)
- [22] P. Bertrand. *La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique.* Grenoble sciences. EDP sciences, Les Ulis (2010). (voir pp. 48 et 154)
- [23] A. Abragam & M. H. L. Pryce. The theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in the copper Tutton salts. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **206**(1085), p. 164–172 (1951). doi :10.1098/rspa.1951.0062. (voir p. 49)
- [24] A. Abragam & M. H. L. Pryce. Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **205**(1080), p. 135–153 (1951). doi : 10.1098/rspa.1951.0022. (voir p. 49)
- [25] A. H. Maki & B. R. McGarvey. Electron Spin Resonance in Transition Metal Chelates. I. Copper (II) Bis-Acetylacetonate. *The Journal of Chemical Physics*, **29**(1), p. 31–34 (1958). doi :10.1063/1.1744456. (voir pp. 49 et 50)

- [26] D. Kivelson & R. Neiman. ESR Studies on the Bonding in Copper Complexes. *The Journal of Chemical Physics*, **35**(1), p. 149–155 (1961). doi :10.1063/1.1731880. (voir p. 49)
- [27] H. R. Gersmann & J. D. Swalen. Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Copper Complexes. *The Journal of Chemical Physics*, **36**(12), p. 3221–3233 (1962). doi :10.1063/1.1732450. (voir p. 49)
- [28] H. Kuska, M. Rogers & Drulling.re. Effect of Substituents on Anisotropic Electron Spin Resonance Parameters. *Journal of Physical Chemistry*, **71**(1), p. 109–& (1967). doi : 10.1021/j100860a015. WOS :A19678760700029. (voir pp. 49 et 213)
- [29] H. Imagawa. ESR Studies of Cupric Ion in Various Oxide Glasses. *Physica Status Solidi*, **30**(2), p. 469–& (1968). doi :10.1002/pssb.19680300207. WOS :A1968C155100006. (voir pp. 49, 194, 198, 201 et 215)
- [30] D. Cabaret, A. Bordage, A. Juhin, M. Arfaoui & E. Gaudry. First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals : An electronic structure analysis of the pre-edge. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**(21), p. 5619 (2010). doi :10.1039/b926499j. (voir p. 52)
- [31] M. Yamashita, Z. Yao, Y. Matsumoto, Y. Utagawa, K. Kadono & T. Yazawa. X-ray irradiation-induced coloration of manganese in soda-lime silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **333**(1), p. 37–43 (2004). doi :10.1016/j.jnoncrysol.2003.09.040. (voir pp. 53 et 168)
- [32] J. Ferrand, S. Rossano, C. Loisel, N. Trcera, E. D. van Hullebusch, F. Bousta & I. Pallot-Frossard. Browning Phenomenon of Medieval Stained Glass Windows. *Analytical Chemistry*, **87**(7), p. 3662–3669 (2015). doi :10.1021/ac504193z. WOS :000352659500017. (voir pp. 53, 124, 145 et 168)
- [33] B. Ravel & M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, **12**(4), p. 537–541 (2005). doi :10.1107/S0909049505012719. (voir pp. 54 et 143)
- [34] J. Lafond & F. Perrot. *Le Vitrail : origines, technique, destinées*. La Manufacture (1988). (voir pp. 56, 97, 98, 99, 102, 103, 104 et 124)
- [35] Collectif & J. Le Maho. *Le verre : Un Moyen Age inventif*. RMN-Grand Palais (2017). A) Article de J.-Y. Langlois et J. Le Maho (pp. 32-37) b) Article de S. Lagabrielle (pp 56-61) c) Préface de S. Lagabrielle (pp. 16-21) d) Articles de M. Philippe (pp. 45-46, 100-103, 155-157) e) Article de B. Velde, B. Gratuze et S. Lagabrielle (pp.66-69). (voir pp. 57, 58, 59, 65, 68, 80 et 83)

- [36] B. Kurmann-Schwarz & C. Lautier. Le vitrail médiéval en Europe : dix ans d'une recherche foisonnante. *Perspective. Actualité en histoire de l'art*, (1), p. 99–130 (2009). doi :10.4000/perspective.1841. (voir pp. 58 et 98)
- [37] F. Perrot. La couleur et le vitrail. *Cahiers de Civilisation Médiévale*, **39**(155), p. 211–215 (1996). (voir pp. 58, 63, 98 et 124)
- [38] L. Grodecki & C. Brisac. *Le Vitrail Gothique Au 13e Siècle*. Office du Livre, Paris (1984). (voir pp. 58, 97, 98, 102 et 124)
- [39] D. Diderot & J. L. R. D'Alembert. *L'Encyclopédie. [36], L'art du verre : [recueil de planches sur les sciences, les arts libéraux et les arts mécaniques, avec leur explication]* (1751). (voir p. 60)
- [40] C. Lautier & D. Sandron. *Antoine de Pise : l'art du vitrail vers 1400*. CTHS, Comité des travaux historiques et scientifiques (2008). (voir pp. 61, 62, 100, 102, 103, 124, 136 et 144)
- [41] Théophile. *Schedula diversarum artium (Essai sur divers arts)*. J. A. Toulouse : J. Techener : J. F. Delion, Paris, France, Allemagne (1843). Traduction de Joseph-Marie Guichard (1843). (voir pp. 61 et 136)
- [42] C. Vassas. Etude chimique, thermographique et physique de verres de vitraux du moyen-âge. *Proceedings of the IX International Congress on Glass*, p. 241–295 (1971). (voir pp. 61, 65, 83, 101, 102 et 103)
- [43] A. Neri. *L'Arte Vetraia (The Art of Glass)*. Society of Glass Technology (1612). Traduction anglaise de Christopher Merrett (1662), réédité par Michael Cable en 2001. (voir pp. 62, 136, 137 et 144)
- [44] G. Bontemps. *Guide du verrier : traité historique et pratique de la fabrication des verres, cristaux, vitraux*. Librairie du "Dictionnaire des arts et manufactures", Paris (1868). English translation is edited by the Society of Glass Technology. (voir pp. 62, 103, 107, 108, 124 et 138)
- [45] A. K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier (2013). (voir p. 62)
- [46] J. Henderson. *The Science and Archaeology of Materials : An Investigation of Inorganic Materials*. Routledge (2000). (voir pp. 63 et 64)
- [47] K. H. Wedepohl & A. Baumann. The Use of Marine Molluscan Shells for Roman Glass and Local Raw Glass Production in the Eifel Area (Western Germany). *Naturwissenschaften*, **87**(3), p. 129–132 (2000). doi :10.1007/s001140050690. (voir p. 63)
- [48] K. H. Janssens, I. Deraedt, O. Schalm & J. Veeckman. Composition of 15–17th Century Archaeological Glass Vessels Excavated in Antwerp, Belgium. Dans *Modern Developments*

- and Applications in Microbeam Analysis*, Mikrochimica Acta Supplement, p. 253–267. Springer, Vienna (1998). doi :10.1007/978-3-7091-7506-4\_35. (voir p. 64)
- [49] J. Henderson. Electron-Probe Microanalysis of Mixed-Alkali Glasses. *Archaeometry*, **30**, p. 77–91 (1988). doi :10.1111/j.1475-4754.1988.tb00436.x. WOS :A1988M384600006. (voir p. 64)
- [50] E. V. Sayre & R. W. Smith. Compositional Categories of Ancient Glass. *Science*, **133**(3467), p. 1824–1826 (1961). doi :10.1126/science.133.3467.1824. (voir p. 64)
- [51] W. von Geilmann. Beiträge zur Kenntnis alter Gläser I-VII. *Glastechnische Berichte*, **6**(9), p. 253–259 (1953). Pour la première publication parmi les 7. Leur liste est donnée dans un article de R. Brill : Scientific Studies of Stained Glasses, *Journal of Glass Studies*, **12**, p185-193 (1970). (voir p. 65)
- [52] T. Calligaro. PIXE in the study of archaeological and historical glass. *X-Ray Spectrometry*, **37**(2), p. 169–177 (2008). doi :10.1002/xrs.1063. (voir pp. 65, 71 et 124)
- [53] S. Lagabriele & B. Velde. Evolution of stained glasses compositions during the middle ages - analyses and observations made on Cluny collection. *Annales du 16ème congrès AIHV* (2003). (voir pp. 65, 66, 68, 71, 72, 73, 81 et 124)
- [54] D. Gimeno, M. Garcia-Valles, J. L. Fernandez-Turiel, F. Bazzocchi, M. Aulinas, M. Pugès, C. Tarozzi, M. P. Riccardi, E. Basso, C. Fortina, M. Mendera & B. Messiga. From Siena to Barcelona : Deciphering colour recipes of Na-rich Mediterranean stained glass windows at the XIII–XIV century transition. *Journal of Cultural Heritage*, **9**, p. e10–e15 (2008). doi :10.1016/j.culher.2008.08.001. (voir p. 65)
- [55] E. Ashtor & G. Cevidalli. Levantine Alkali Ashes and European Industries. *Journal of European Economic History*, **12**(3), p. 475– (1983). (voir p. 65)
- [56] R. H. Brill & P. Pongracz. Stained Glass from Saint-Jean-des-Vignes (Soissons) and Comparisons with Glass from Other Medieval Sites. *Journal of Glass Studies*, **46**, p. 115–144 (2004). (voir pp. 66, 68, 71, 82, 86 et 89)
- [57] J. Barrera & B. Velde. A Study of French Medieval Glass Composition. *Journal of Glass Studies*, **31**, p. 48–54 (1989). (voir pp. 66, 67, 68, 82, 91 et 219)
- [58] O. Schalm, K. Janssens, H. Wouters & D. Caluwé. Composition of 12–18th century window glass in Belgium : Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, **62**(6–7), p. 663–668 (2007). doi :10.1016/j.sab.2007.03.006. (voir pp. 66, 83, 87 et 89)
- [59] K. H. Wedepohl. Chemical composition of medieval glass from excavations in West Germany. *Glastechnische Berichte-Glass Science and Technology*, **70**(8), p. 246–255 (1997). WOS :A1997XV67800003. (voir pp. 66, 76, 77, 79, 83, 87, 89 et 91)

- [60] K. H. Wedepohl & K. Simon. The chemical composition of medieval wood ash glass from Central Europe. *Chemie der Erde - Geochemistry*, **70**(1), p. 89–97 (2010). doi : 10.1016/j.chemer.2009.12.006. (voir p. 66)
- [61] R. Newton. Chemical Analyses of Medieval Window Glasses - Part 1. *Corpus Vitraerum News Letter*, **21**, p. 9–16 (1976). (voir pp. 66, 71 et 72)
- [62] N. Carmona, M. Villegas & J. F. Navarro. Study of glasses with grisailles from historic stained glass windows of the cathedral of León (Spain). *Applied Surface Science*, **252**(16), p. 5936–5945 (2006). doi :10.1016/j.apsusc.2005.08.023. (voir p. 66)
- [63] T. Palomar. Chemical composition and alteration processes of glasses from the Cathedral of León (Spain). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **57**(3), p. 101–111 (2018). doi :10.1016/j.bsecv.2017.10.001. (voir p. 66)
- [64] R. H. Brill & B. A. Rising. *Chemical Analyses of Early Glasses : Tables of Analyses*. Corning Museum of Glass (1999). (voir pp. 68 et 69)
- [65] M. Verità, C. Nicola & G. Sommariva. The Stained Glass Windows of the Sainte-Chapelle in Paris : Investigations on the Origin of the Loss of the Painted Work. *Annales du 16ème congrès AIHV*, p. 347–351 (2003). (voir p. 71)
- [66] G. Libourel, J. Sterpenich, P. Barbey & M. Chaussidon. *Caractérisation Microstructurale, Minéralogique et Chimique de l'altération Des Vitraux*. EDIPUGLIA (1998). (voir p. 72)
- [67] M. O. J. Y. Hunault, C. Loisel, F. Bauchau, Q. Lemasson, C. Pacheco, L. Pichon, B. Moignard, K. Boulanger, M. Herold, G. Calas & I. Pallot-Frossard. Nondestructive Redox Quantification Reveals Glassmaking of Rare French Gothic Stained Glasses. *Analytical Chemistry*, **89**(11), p. 6278–649 (2017). doi :10.1021/acs.analchem.7b01452. WOS :000403036800086. (voir pp. 75, 76, 101, 102, 124, 145, 160 et 191)
- [68] O. Schalm, I. De Raedt, J. Caen & K. Janssens. A methodology for the identification of glass panes of different origin in a single stained glass window : Application on two 13th century windows. *Journal of Cultural Heritage*, **11**(4), p. 487–492 (2010). doi : 10.1016/j.culher.2010.05.004. (voir p. 75)
- [69] C. M. Jackson & J. W. Smedley. Medieval and post-medieval glass technology : Seasonal changes in the composition of bracken ashes from different habitats through a growing season. *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, **49**(5), p. 240–245 (2008). (voir pp. 79, 91 et 219)
- [70] S. Lagabrielle. La verrerie du XIIe à la fin du XVe siècle : évolution d'une technique. *Médiévales*, **19**(39), p. 57–78 (2000). doi :10.3406/medi.2000.1494. (voir pp. 80 et 82)
- [71] C. M. Jackson & J. W. Smedley. Medieval and post-medieval glass technology : Melting characteristics of some glasses melted from vegetable ash and sand mixtures. *Glass Technology*, **45**(1), p. 36–42 (2004). (voir pp. 83, 91 et 138)

- [72] M. Pastoureau. *Une histoire symbolique du Moyen Âge occidental*. Le Seuil, Paris, 2004 édition (2004). (voir pp. 95 et 96)
- [73] M. Pastoureau. *Vert. Histoire d'une couleur*. Le Seuil, Paris (2013). (voir pp. 95 et 97)
- [74] C. T. Simmons & L. A. Mysak. Transmissive properties of Medieval and Renaissance stained glass in European churches. *Architectural Science Review*, **53**(2), p. 251–274 (2010). doi :10.3763/asre.2009.0073. (voir pp. 99 et 124)
- [75] C. T. Simmons & L. A. Mysak. Stained Glass and Climate Change : How are they Connected? *Atmosphere-Ocean*, **50**(2), p. 219–240 (2012). doi :10.1080/07055900.2012.667387. (voir pp. 99 et 124)
- [76] P. Bingham & C. Jackson. Roman blue-green bottle glass : Chemical–optical analysis and high temperature viscosity modelling. *Journal of Archaeological Science*, **35**(2), p. 302–309 (2008). doi :10.1016/j.jas.2007.03.011. (voir pp. 101, 102 et 124)
- [77] W. Meulebroeck, P. Cosyns, K. Baert, H. Wouters, S. Cagno, K. Janssens, H. Terryn, K. Nys & H. Thienpont. 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), p. 2387–2398 (2011). doi :10.1016/j.jas.2011.04.023. (voir pp. 101 et 124)
- [78] A. Ceglia, P. Cosyns, K. Nys, H. Terryn, H. Thienpont & W. Meulebroeck. Light through glass : The spectrum of Late Antique glass from Cyprus. *Journal of Archaeological Science : Reports*, **7**, p. 614–624 (2016). doi :10.1016/j.jasrep.2015.09.024. (voir p. 101)
- [79] D. Möncke, M. Papageorgiou, A. Winterstein-Beckmann & N. Zacharias. Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions : Redox-reactions, optical spectroscopy and ligand field theory. *Journal of Archaeological Science*, **46**, p. 23–36 (2014). doi :10.1016/j.jas.2014.03.007. (voir pp. 101, 124, 141 et 156)
- [80] J. Bettembourg. Etude de verres bleus de vitraux. Analyse par spectrométrie d'absorption atomique. *Proceedings of the IX International Congress on Glass*, p. 225–239 (1971). (voir pp. 101, 102 et 124)
- [81] A. Ceglia, W. Meulebroeck, K. Baert, H. Wouters, K. Nys, H. Thienpont & H. Terryn. Cobalt absorption bands for the differentiation of historical Na and Ca/K rich glass. *Surface and Interface Analysis*, **44**(2), p. 219–226 (2012). doi :10.1002/sia.3810. WOS :000303248800013. (voir pp. 101 et 124)
- [82] M. Bacci, A. Corallini, A. Orlando, M. Picollo & B. Radicati. The ancient stained windows by Nicolo di Pietro Gerini in Florence. A novel diagnostic tool for non-invasive in situ diagnosis. *Journal of Cultural Heritage*, **8**(3), p. 235–241 (JUL-SEP 2007). doi :10.1016/j.culher.2007.02.001. WOS :000249964200003. (voir pp. 101 et 102)

- [83] W. Meulebroeck, H. Wouters, K. Nys & H. Thienpont. Authenticity screening of stained glass windows using optical spectroscopy. *Scientific Reports*, **6**, p. 37726 (2016). doi : 10.1038/srep37726. WOS :000392064200001. (voir pp. 101 et 124)
- [84] M. Hunault, F. Bauchau, C. Loisel, M. Herold, L. Galois, M. Newville & G. Calas. Spectroscopic Investigation of the Coloration and Fabrication Conditions of Medieval Blue Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **99**(1), p. 89–97 (2016). doi : 10.1111/jace.13783. WOS :000368076800015. (voir pp. 101, 124 et 145)
- [85] T. Rehren. Aspects of the Production of Cobalt-blue Glass in Egypt. *Archaeometry*, **43**(4), p. 483–489 (2001). doi :10.1111/1475-4754.00031. (voir pp. 102 et 124)
- [86] B. Gratuze, I. Soulier, J.-N. Barrandon & D. Foy. The origin of cobalt blue pigments in French glass from the thirteenth to the eighteenth centuries. Dans D. R. Hook, D. R. M. Gaimster & British Museum, rédacteurs, *Trade and Discovery : The Scientific Study of Artefacts from Post-Medieval Europe and Beyond*, numéro 109 dans Occasional paper / British Museum, p. 123–133. Department of Scientific Research, British Museum, London (1995). (voir pp. 102 et 124)
- [87] A. Silvestri, G. Molin, G. Salviulo & R. Schievenin. Sand for Roman glass production : An experimental and philological study on source of supply. *Archaeometry*, **48**, p. 415–432 (2006). doi :10.1111/j.1475-4754.2006.00264.x. WOS :000239255900003. (voir p. 102)
- [88] J. J. Kunicki-Goldfinger, I. C. Freestone, I. McDonald, J. A. Hobot, H. Gilderdale-Scott & T. Ayers. Technology, production and chronology of red window glass in the medieval period – rediscovery of a lost technology. *Journal of Archaeological Science*, **41**, p. 89–105 (2014). doi :10.1016/j.jas.2013.07.029. (voir pp. 102, 124 et 191)
- [89] W. Weyl. *Coloured Glasses*. Society of Glass Technology (1976). (voir pp. 102, 107, 124, 139 et 191)
- [90] J. Schreurs & R. Brill. Iron and Sulfur Related Colors in Ancient Glasses. *Archaeometry*, **26**(AUG), p. 199–209 (1984). doi :10.1111/j.1475-4754.1984.tb00334.x. WOS :A1984TD74800007. (voir p. 103)
- [91] P. Demouy & T. Jordan. *Reims - La grâce d'une cathédrale*. La Nuée bleue, Strasbourg (2010). (voir pp. 104 et 124)
- [92] S. Balcon-Berry. Stained Glass and the Chronology of Reims Cathedral. Dans K. Nolan & D. Sandron, rédacteurs, *Arts of the Medieval Cathedrals. Studies on Architecture, Stained Glass and Sculpture in Honor of Anne Prache*, AVISTA Studies in the History of Medieval Technology, Science and Art (2015). doi :10.4324/9781315262055-17. (voir pp. 105 et 124)
- [93] C. R. Bamford. *Colour Generation and Control in Glass*. Elsevier Amsterdam (1977). (voir pp. 124, 141, 144, 155, 191 et 193)

- [94] M. P. Lillich. *The Gothic Stained Glass of Reims Cathedral*. Penn State Press (2011). (voir p. 124)
- [95] A. Samper & B. Herrera. A Study of the Roughness of Gothic Rose Windows. *Nexus Network Journal*, **18**(2), p. 397–417 (2016). doi :10.1007/s00004-015-0264-6. (voir p. 124)
- [96] J. Hormes, A. Roy, G.-L. Bovenkamp, K. Simon, C.-Y. Kim, N. Börste & S. Gai. Medieval glass from the Cathedral in Paderborn : A comparative study using X-ray absorption spectroscopy, X-ray fluorescence, and inductively coupled laser ablation mass spectrometry. *Applied Physics A*, **111**(1), p. 91–97 (2013). doi :10.1007/s00339-012-7505-2. (voir p. 124)
- [97] E. Basso, M. P. Riccardi, B. Messiga, M. Mendera, D. Gimeno, M. Garcia-Valles, J. L. Fernandez-Turiel, F. Bazzocchi, M. Aulinas & C. Tarozzi. Composition of the base glass used to realize the stained glass windows by Duccio di Buoninsegna (Siena Cathedral, 1288–1289 AD) : A geochemical approach. *Materials Characterization*, **60**(12), p. 1545–1554 (2009). doi :10.1016/j.matchar.2009.09.005. (voir p. 124)
- [98] M. Garcia Vallès & M. Vendrell Saz. The glasses of the transept’s rosette of the Cathedral of Tarragona : Characterization, classification and decay. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **41**(2), p. 217–224 (2002). (voir p. 124)
- [99] M. Garcia Vallès, D. Gimeno-Torrente, S. Martínez-Manent & J. L. Fernández-Turiel. Medieval stained glass in a Mediterranean climate : Typology, weathering and glass decay, and associated biomineralization processes and products. *American Mineralogist*, **88**(11-12), p. 1996–2006 (2003). doi :10.2138/am-2003-11-1244. (voir p. 124)
- [100] O. Villain, L. Galois & G. Calas. Spectroscopic and structural properties of Cr<sup>3+</sup> in silicate glasses : Cr<sup>3+</sup> does not probe the average glass structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356**(43), p. 2228–2234 (2010). doi :10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.028. (voir p. 124)
- [101] M. Cable & Z. Xiang. Extinction coefficient of the cupric ion in soda-lime-silica glasses. *Glastechnische Berichte*, **62**(11), p. 382–388 (1989). (voir p. 124)
- [102] V. Vercamer, G. Lelong, H. Hijiya, Y. Kondo, L. Galois & G. Calas. 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**, p. 138–145 (2015). doi :10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.010. (voir pp. 124 et 190)
- [103] K. Bingham & S. Parke. Absorption and Fluorescence Spectra of Divalent Manganese in Glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, **6**(6), p. 224–& (1965). WOS :A19657157500006. (voir pp. 124, 141, 142 et 144)

- [104] A. Terczynska-Madej, K. Cholewa-Kowalska & M. Laczka. The effect of silicate network modifiers on colour and electron spectra of transition metal ions. *Optical Materials*, **32**(11), p. 1456–1462 (2010). doi :10.1016/j.optmat.2010.05.024. (voir pp. 124, 141 et 155)
- [105] S. Quartieri, M. P. Riccardi, B. Messiga & F. Boscherini. The ancient glass production of the Medieval Val Gargassa glasshouse : Fe and mn XANES study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **351**(37-39), p. 3013–3022 (2005). doi :10.1016/j.jnoncrysol.2005.06.046. WOS :000232347200007. (voir pp. 124, 143 et 144)
- [106] C. M. Jackson. Making Colourless Glass in the Roman Period. *Archaeometry*, **47**(4), p. 763–780 (2005). doi :10.1111/j.1475-4754.2005.00231.x. (voir pp. 124, 143 et 144)
- [107] E. Gliozzo. The composition of colourless glass : A review. *Archaeological and Anthropological Sciences*, **9**(4), p. 455–483 (2017). doi :10.1007/s12520-016-0388-y. (voir pp. 124 et 143)
- [108] E. Chalmin, F. Farges & G. E. Brown. 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), p. 111–126 (2009). doi :10.1007/s00410-008-0323-z. (voir pp. 124 et 142)
- [109] G. Molina, S. Murcia, J. Molera, C. Roldan, D. Crespo & T. Pradell. Color and dichroism of silver-stained glasses. *Journal of Nanoparticle Research*, **15**(9), p. UNSP 1932 (2013). doi :10.1007/s11051-013-1932-7. WOS :000324370200059. (voir p. 124)
- [110] S. Pérez-Villar, J. Rubio & J. L. Oteo. Study of color and structural changes in silver painted medieval glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354**(17), p. 1833–1844 (2008). doi :10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.008. (voir pp. 124 et 160)
- [111] S. Paynter & C. M. Jackson. Mellow yellow : An experiment in amber. *Journal of Archaeological Science : Reports* (2017). doi :10.1016/j.jasrep.2017.11.038. (voir p. 124)
- [112] S. P. Singh & A. Kumar. Molar extinction coefficients of the cupric ion in silicate glasses. *Journal of Materials Science*, **30**(11), p. 2999–3004 (1995). doi :10.1007/BF00349674. (voir pp. 124 et 193)
- [113] B. T. Long, L. J. Peters & H. D. Schreiber. Solarization of soda–lime–silicate glass containing manganese. *Journal of non-crystalline solids*, **239**(1), p. 126–130 (1998). (voir pp. 124 et 145)
- [114] F. Farges, M.-P. Etcheverry, A. Scheidegger & D. Grolimund. Speciation and weathering of copper in “copper red ruby” medieval flashed glasses from the Tours cathedral (XIII century). *Applied Geochemistry*, **21**(10), p. 1715–1731 (2006). doi :10.1016/j.apgeochem.2006.07.008. (voir pp. 124 et 191)

- [115] W. von Geilmann & T. Brückbauer. Beiträge zur Kenntnis alter Gläser II. Der Mangan-gehalt alter Gläser. *Glastechnische Berichte*, **27**(12), p. 456–9 (1954). (voir p. 138)
- [116] J. A. Duffy. Coordinating Behavior of Ultra High Alkali Borate Glass Towards Transition-Metal Ions. *Physics and Chemistry of Glasses*, **16**(1), p. 22–26 (1975). WOS :A1975V852700004. (voir p. 140)
- [117] J. Wong & C. A. Angell. *Glass : structure by spectroscopy*. New York, Etats-Unis d'Amérique (1976). (voir pp. 140, 141 et 154)
- [118] M. Bernard & F. Busnot. *Usuel de chimie générale et minérale*. Dunod (1996). (voir p. 140)
- [119] S. Singh & A. Kumar. Absorption-Spectrum of Mn<sup>3+</sup> and Redox Equilibria of Iron and Manganese. *Physics and Chemistry of Glasses*, **33**(2), p. 61–67 (1992). WOS :A1992HN44000006. (voir pp. 141, 142 et 156)
- [120] A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E. I. Kamitsos & L. Wondraczek. Structure–property correlations in highly modified Sr, Mn-borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **376**, p. 165–174 (2013). doi :10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.029. (voir pp. 141 et 155)
- [121] A. Paul & D. Lahiri. Manganous-Manganic Equilibrium in Alkali Borate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **49**(10), p. 565–568 (1966). doi :10.1111/j.1151-2916.1966.tb13164.x. (voir pp. 141 et 142)
- [122] W. Turner & J. Turner. Absorption Spectra and Concentration Dependent Luminescence of Mn-2+ in Silicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, **53**(6), p. 329–& (1970). doi :10.1111/j.1151-2916.1970.tb12118.x. WOS :A1970G597300008. (voir pp. 141, 142 et 156)
- [123] D. Möncke, D. Ehrt & E. I. Kamitsos. Spectroscopic study of manganese-containing borate and borosilicate glasses : Cluster formation and phase separation. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, **54**(1), p. 42–51 (2013). WOS :000315836300006. (voir pp. 141 et 156)
- [124] P. Schofield, G. Cressey, P. Howard & C. Henderson. Origin of Color in Iron and Manganese-Containing Glasses Investigated by Synchrotron-Radiation. *Glass Technology*, **36**(3), p. 89–94 (1995). WOS :A1995RH42500006. (voir pp. 143 et 176)
- [125] G. van der Laan & I. W. Kirkman. The 2p absorption spectra of 3d transition metal compounds in tetrahedral and octahedral symmetry. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **4**(16), p. 4189 (1992). doi :10.1088/0953-8984/4/16/019. (voir p. 143)
- [126] R. Arletti, S. Quartieri & I. C. Freestone. A XANES study of chromophores in archaeological glass. *Applied Physics A*, **111**(1), p. 99–108 (2013). doi :10.1007/s00339-012-7341-4. (voir pp. 144 et 176)

- [127] J. J. Kunicki-Goldfinger. Unstable historic glass : Symptoms, causes, mechanisms and conservation. *Studies in Conservation*, **53**(sup2), p. 47–60 (2008). doi :10.1179/sic.2008.53.Supplement-2.47. (voir p. 145)
- [128] C. Lautier & K. Boulanger. Rapport d'expertise pour la Réunion des Musées Nationaux. Rapport technique (2009). (voir pp. 146, 147, 151, 180 et 181)
- [129] H. D. Schreiber. Redox processes in glass-forming melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **84**(1), p. 129–141 (1986). doi :10.1016/0022-3093(86)90770-2. (voir p. 154)
- [130] V. Vercamer. *Spectroscopic and Structural Properties of Iron in Silicate Glasses*. Thèse de doctorat, Paris 6 (2016). (voir p. 167)
- [131] C. Loisel & B. Trichereau. ANGERS - 49, Maine-et-Loire (Pays-de-la-Loire), BOURGES - 18, Cher (Centre - Val-de-Loire), CHARTRES - 28, Eure-et-Loire (Centre - Val-de-Loire), DIVES-SUR-MER - 14, Calvados (Normandie), PARIS - 75, Paris (Ile-de-France), POITIERS - 86, Vienne (Nouvelle-Aquitaine), SENS - 89, Yonne (Bourgogne Franche-Comté). Pièces de verre provenant de vitraux anciens. Etat sanitaire et caractérisation des verres et des peintures à l'aide d'AGLAE. Rapport technique 1473A, LMRH, Champs-sur-Marne (2018). (voir pp. 186 et 187)
- [132] J. M. García-Lastra, M. T. Barriuso, J. A. Aramburu & M. Moreno. Origin of the different color of ruby and emerald. *Physical Review B*, **72**(11), p. 113104 (2005). doi : 10.1103/PhysRevB.72.113104. (voir p. 190)
- [133] M. O. J. Y. Hunault, L. Galois, G. Lelong, M. Newville & G. Calas. Effect of cation field strength on  $\text{Co}^{2+}$  speciation in alkali-borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **451**, p. 101–110 (2016). doi :10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.025. (voir p. 190)
- [134] L. Galois, G. Calas, L. Cormier, B. Marcq & M. Thibault. Overview of the environment of Ni in oxide glasses in relation to the glass colouration. *Physics and Chemistry of Glasses*, **46**(4), p. 394–399 (2005). (voir p. 190)
- [135] A. Duran & J. M. Fernandez Navarro. The colouring of glass by  $\text{Cu}^{2+}$  ions. *Physics and chemistry of glasses*, **26**(4), p. 125–131 (1985). (voir pp. 191, 193, 206, 207 et 208)
- [136] J. A. Duffy. Redox equilibria in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **196**, p. 45–50 (1996). doi :10.1016/0022-3093(95)00560-9. (voir p. 191)
- [137] M. Cable & Z. D. Xiang. Cuprous-cupric equilibrium in soda-lime-silica glasses melted in air. *Physics and chemistry of glasses*, **30**(6), p. 237–242 (1989). (voir pp. 191 et 193)
- [138] A. Silvestri, S. Tonietto, F. D'Acapito & G. Molin. The role of copper on colour of palaeo-Christian glass mosaic tesserae : An XAS study. *Journal of Cultural Heritage*, **13**(2), p. 137–144 (2012). doi :10.1016/j.culher.2011.08.002. (voir pp. 191 et 192)

- [139] R. Debnath & S. K. Das. Site-dependent luminescence of Cu<sup>+</sup> ions in silica glass. *Chemical Physics Letters*, **155**(1), p. 52–58 (1989). doi :10.1016/S0009-2614(89)87359-2. (voir pp. 191 et 206)
- [140] R. J. Ford & M. A. Hitchman. Single crystal electronic and EPR spectra of CaCuSi<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, a synthetic silicate containing copper(II) in a four-coordinate, planar ligand environment. *Inorganica Chimica Acta*, **33**, p. L167–L170 (1979). doi :10.1016/S0020-1693(00)89436-0. (voir pp. 191 et 192)
- [141] S. V. J. Lakshman & B. J. Reddy. Optical absorption spectra of Cu<sup>2+</sup> in chalcantite and malachite. *The Canadian Mineralogist*, **12**(3), p. 207–210 (1973). (voir p. 192)
- [142] S. V. J. Lakshman, B. J. Reddy, K. Janardhanam, V. L. R. Murthy & P. R. Devi. Electronic absorption in silicate mineral of copper. *Czechoslovak Journal of Physics B*, **28**(10), p. 1122–1124 (1978). doi :10.1007/BF01602800. (voir p. 192)
- [143] B. J. Reddy & K. B. N. Sarma. Absorption spectra of Cu<sup>2+</sup> in azurite. *Solid State Communications*, **38**(6), p. 547–549 (1981). doi :10.1016/0038-1098(81)90434-8. (voir p. 192)
- [144] Z. Zhou, A. Navrotsky & D. McClure. Oxidation-States of Copper in Lead Borate Glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, **34**(6), p. 251–254 (1993). WOS :A1993ML52900005. (voir p. 193)
- [145] D. E. Day. Mixed alkali glasses — Their properties and uses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **21**(3), p. 343–372 (1976). doi :10.1016/0022-3093(76)90026-0. (voir p. 193)
- [146] R. P. S. Chakradhar, K. P. Ramesh, J. L. Rao & J. Ramakrishna. Mixed alkali effect in borate glasses - EPR and optical absorption studies in xNa<sub>2</sub>O-(30-x)K<sub>2</sub>O-70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses doped with Mn<sup>2+</sup>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64**(4), p. 641–650 (2003). WOS :000180580900015. (voir p. 193)
- [147] R. P. S. Chakradhar, K. P. Ramesh, J. L. Rao & J. Ramakrishna. Mixed alkali effect in borate glasses - electron paramagnetic resonance and optical absorption studies in Cu<sup>2+</sup> doped xNa<sub>2</sub>O- (30 - x)K<sub>2</sub>O- 70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **15**(9), p. 1469 (2003). doi :10.1088/0953-8984/15/9/311. (voir pp. 193 et 213)
- [148] R. S. Chakradhar, B. Yasoda, J. L. Rao & N. Gopal. Mixed alkali effect in Li<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses containing CuO – An EPR and optical study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**(36-37), p. 3864–3871 (2006). doi :10.1016/j.jnoncrysol.2006.06.033. (voir p. 193)
- [149] C.-C. Ding, S.-Y. Wu, M.-Q. Kuang, X.-F. Hu & G.-L. Li. Studies of the Local Distortions and the EPR Parameters for Cu<sup>2+</sup> in xLi<sub>2</sub>O-(30-x)Na<sub>2</sub>O-69.5B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences*, **71**(3), p. 249–254 (2016). doi :10.1515/zna-2015-0453. WOS :000371034800006. (voir p. 193)

- [150] H.-M. Zhang, S.-Y. Wu & Z.-H. Zhang. Theoretical studies of the spin Hamiltonian parameters and the local structures for the tetragonal Cu<sup>2+</sup> centers in the LKB glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **357**(10), p. 2054–2058 (2011). doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.009. (voir p. 193)
- [151] H. Hosono, H. Kawazoe & T. Kanazawa. ESR and optical absorption of cupric ion in borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **34**(3), p. 339–356 (1979). doi : 10.1016/0022-3093(79)90021-8. (voir pp. 194 et 201)
- [152] H. Kawazoe, H. Hosono & T. Kanazawa. Electronic structure and properties of oxide glasses (II) Basicity measured by copper(II) ion probe in Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ZnSO<sub>4</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **29**(2), p. 173–186 (1978). doi : 10.1016/0022-3093(78)90112-6. (voir pp. 194, 198, 201 et 215)
- [153] Q. Xu, T. Maekawa, K. Kawamura & T. Yokokawa. EXAFS and XANES Investigations of Sodium-Borate Glasses Containing Copper Ions. *Physics and Chemistry of Glasses*, **31**(1), p. 10–18 (1990). WOS :A1990CQ69500002. (voir p. 194)
- [154] A. Duran & F. J. Valle. Analysis of the different states of oxidation of copper in glasses : Redox equilibrium. *Glass technology*, **26**(4), p. 179–185 (1985). (voir p. 196)
- [155] M. Shibata, C. Sanchez, H. Patel, S. Feller, J. Stark, G. Sumcad & J. Kasper. The density of lithium borate glasses related to atomic arrangements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **85**(1), p. 29–41 (1986). doi :10.1016/0022-3093(86)90076-1. (voir p. 201)
- [156] H. P. Lim, A. Karki, S. Feller, J. E. Kasper & G. Sumcad. The density of potassium borate glasses related to atomic arrangements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **91**(3), p. 324–332 (1987). doi :10.1016/S0022-3093(87)80343-5. (voir p. 201)
- [157] A. Karki, S. Feller, H. P. Lim, J. Stark, C. Sanchez & M. Shibata. The density of sodium-borate glasses related to atomic arrangements. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **92**(1), p. 11–19 (1987). doi :10.1016/S0022-3093(87)80355-1. (voir p. 201)
- [158] T. T. Volotinen. *Mathematical Description of Absorbance Spectra for Fe and Cu Doped Soda-Lime-Silica Glasses*. Thèse de doctorat, University of Sheffield (2007). (voir p. 206)

## Résumé

La richesse des couleurs des verres des vitraux médiévaux est un élément caractéristique des grandes cathédrales gothiques. La coloration du verre est principalement due à des ions de métaux, comme le cuivre, le fer et le cobalt, et dépend de paramètres de fabrication du verre, tels que sa composition chimique ou l'atmosphère du four de cuisson. Ces verres sont donc des témoins importants dans l'histoire des techniques verrières. Nous avons dans un premier temps réalisé une synthèse des compositions de verres médiévaux français publiées, afin de mieux cerner le lien entre leur évolution temporelle, leurs disparités régionales, et les matières premières utilisées. En profitant de la dépose de la Rose de la Cathédrale de Reims, nous avons utilisé un dispositif de spectroscopie optique portable spécialement conçu pour analyser de manière non-invasive la couleur des verres de ce vitrail majeur, ainsi que l'origine de leur coloration. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la maîtrise par les verriers médiévaux de nombreux procédés de coloration, et la comparaison avec les verres issus de restaurations montre l'évolution des techniques de coloration et l'attention portée par les restaurateurs au respect des couleurs des verres anciens. Parmi ces couleurs, les verres incolores à pourpres sont colorés par un même mélange de manganèse et de fer. Grâce aux spectroscopies optiques et XANES, et la comparaison entre des verres médiévaux issus de réserves de l'État et des verres modèles les reproduisant, synthétisés par nos soins, nous avons pu montrer que la maîtrise des colorations incolores à pourpres résultait d'un contrôle des conditions oxydoréductrices de la cuisson des verres.

## Stained glasses colour in the 13th century

### *Chemical and Spectroscopic Study*

### Abstract

Colour variety of medieval stained glass is a characteristic feature of gothic cathedrals. Glass colour results mainly from ions of metals such as copper, iron and cobalt, and depends on parameters from glass fabrication, like its chemical composition or the furnace atmosphere. These glasses are thus important witnesses in the history of glass technology. First, we summarised the reported French medieval glass compositions, to work out the relationship between their changes over time and geography and the prime materials that have been used. The restoration of the Rose of Reims Cathedral allowed us to use optical absorption spectroscopy, with a portable device specifically designed, to analyse in a non-invasive manner the glass colours of this major window and the origin of the colourations. We showed how medieval glassmakers mastered many colouration processes and comparison with glass from previous restorations showed the consideration of restorers for matching the colour of ancient glasses. Among the colours, colourless to purple glasses are all coloured by a mixture of iron and manganese. Thank to XANES and optical absorption spectroscopies, and to the comparison between medieval glasses from state reserves and reproduction glasses we synthesised, we show that mastering of colourless to purple colouring result from a smart control of the oxidoreductive conditions in the furnace during glassmaking.