

Archéologia

N° 375 février 2001 - 39 FRANCS

Paris
exposition sur la
CHINE
en première
mondiale

3 000 ANS
DE CIVILISATION
DANS LE DÉSERT
DU TAKLAMAKAN

NORMANDIE
la ville gallo-
romaine d'Eu
restituée

BELGIQUE
10 000 ans de vie
dans une grotte

ARLES
Exposition
Décors de faïences
espagnols

TURQUIE
Zeugma
un premier bilan



L 5959 - 375 - 39,00 F



FICHE SUPPLÉMENT DU N° 375 D'ARCHÉOLOGIA LES VITRAUX : COMPOSITION ET ALTÉRATION (I)

La fabrication des vitraux est une technique complexe qui réunit les savoirs de différents métiers tels que le concepteur artistique, le verrier, le métallurgiste et le vitrier. Issue de la combinaison de divers matériaux, l'altération des vitraux dépend autant de leur composition que de leurs conditions de conservation au travers des siècles.

Les cinq points essentiels à traiter consistent en un bref historique suivi d'un descriptif des divers composants des vitraux, des modes de coloration de ces derniers, de leurs différents types d'altération, et enfin, des techniques d'analyse physique récentes utilisées lors de leur étude.

UNE HISTOIRE ANCIENNE

Les plus vieilles traces conservées concernant les vitraux sont des sources écrites. On peut signaler par exemple les textes de Paul le Silencieux, de Prudence ou de Tertullien faisant allusion à la présence de vitraux colorés dans certaines basiliques paléochrétiennes ou bien à Sainte-Sophie de Constantinople. Les

plus anciennes traces archéologiques sont des fragments attribués à l'époque mérovingienne (ex : Mondeville, Normandie), à des panneaux du VII^e siècle (ex : Jarrow, Durham) ou du IX^e siècle (Lorsch, Hesse).

Le vitrail a connu des périodes fastes tout comme des périodes d'oubli. C'est au Moyen Âge que cet art s'est particulièrement développé (notamment aux XII^e et XIV^e s.) pour aboutir à une période de magnificence à la Renaissance. Après une nette récession aux XVII^e et XVIII^e siècles, l'art du vitrail s'est redéveloppé à partir du XIX^e siècle.

DÉFINITION

Le vitrail peut se définir comme étant un assemblage de différents verres découpés et tenus entre eux à l'aide de rubans de plomb selon une composition prédéfinie. Lorsque ces vitraux constituent une œuvre de grande taille, certains panneaux peuvent être consolidés par des barlotières (barres de fer). Il faut cependant signaler que le plomb n'a pas toujours été le principal moyen d'assem-

DIX DATES POUR LE VERRE

Vers 1500 av. J.-C. : découverte du verre probablement par hasard.

VII^e s. av. J.-C. : premiers verres à base de sable, coquillages (calcaire), natre (carbonates de sodium) ; coloration au fer et au cuivre (Moyen-Orient).

I^{er} s. av. J.-C. : invention du soufflage du verre.

III^e s. : apogée de l'art antique du verre.

XIII^e s. : concentration des verriers dans l'île de Murano suite aux fumées et risques d'incendies.

XIV^e s. : développement de la verrerie de Bohême, invention du "plat de verre" (verre pour vitrage) en Normandie.

XVII^e s. : Bernard Perrot invente la coulée de verre sur une plaque de métal, facilitant de la sorte la fabrication de verres plats de grande surface.

XVIII^e s. : production industrielle de bouteilles en verre ; réinvention du verre au plomb par Georges Ravenscroft (technique connue depuis l'Antiquité).

ca 1918 : invention du laminage continu par Max Bicheroux.

1920 : Lebedev acquiert les premiers spectres de diffraction X de verres.

FICHE SUPPLÉMENT DU N° 375 D'ARCHÉOLOGIA LES VITRAUX : COMPOSITION ET ALTÉRATION (II)

LES MODIFICATEURS

Les alcalins et les alcalino-terreux modifient positivement ou négativement les propriétés du verre ; ainsi les oxydes alcalins peuvent abaisser la température de travail du verre, mais ils augmentent sa solubilité dans l'eau en coupant les liaisons Si—O.

Ces éléments sont alors qualifiés de "modificateurs" de réseau car ils agissent, contrairement aux éléments "formateurs", par une dépolymérisation de la structure.

De même que les alcalino-terreux augmentent la résistance mécanique et la dureté du verre, ils le rendent aussi moins malléable et facile à travailler. Aussi, le rôle du verrier devient-il celui d'un savant alchimiste qui doit doser au milligramme près ses différents produits afin d'obtenir des verres d'une qualité irréprochable.

La prédominance des verres sodiques dans l'Antiquité est bien établie ; les verres potassiques ont quant à eux pris le dessus dès l'époque des grandes invasions et c'est pour pallier le manque de soude provenant d'Asie Mineure et d'Égypte, que les verriers auraient alors utilisé des cendres de végétaux forestiers riches en potassium (fougères ou

hêtres). Il subsiste par contre un certain flou concernant les périodes du Moyen Âge où les deux fondants, sodique et potassique, auraient été simultanément utilisés. Enfin, il semble qu'à la Renaissance les verres sodiques redeviennent majoritaires.

LA COLORATION DES VITRAUX

On peut regrouper les différents modes de coloration en quatre grandes catégories : coloration directe dans la masse vitreuse par adjonction de divers oxydes métalliques (fer, cuivre, cobalt, manganèse – ce dernier ayant aussi un rôle de décolorant) ; coloration par plaquage : ce procédé consiste à réunir deux verres de colorations différentes, créant ainsi des verres plus épais donc plus solides. Les verres feuilletés, issus de l'alternance régulière de couches colorées et incolores, en sont une variante. Cette technique est apparue au XIV^e siècle ; coloration "superficielle", consistant en l'ajout d'une couche de pigments sur la surface du verre. Cette grisaille est généralement composée d'oxydes métalliques mélangés à un fondant (silice + oxydes de plomb) ainsi qu'à un délayant (ex : vinaigre, urine ou eau gommée). Appliqué à froid, un léger recuit aux environs de 600 °C permet l'adhésion de cette couche de peinture sur le verre.

Plusieurs types de grisaille existent, suivant le nombre de couches appliquées (la plus sombre étant définie comme étant le "trait"), ou encore les couleurs employées (rouges, noires ou brunes). Les grisailles peuvent ensuite être modifiées par des "enlevés", c'est-à-dire par l'effaçage de certaines zones à l'aide d'outils appropriés.

À partir du XVI^e siècle, apparaît un autre mode de coloration superficielle, l'émaillage, qui consiste en l'application de pigments bleus, verts ou autres, mélangés à un fondant pour adhérer à la surface du verre.

Pigments utilisés pour la coloration des vitraux.





Vitrail du XIX^e siècle coloration à la grisaille.

LE JAUNE ARGENT

Un quatrième mode de coloration des vitraux consiste en une coloration superficielle par migration des ions métalliques (ou cémentation). Cette technique appelée "jaune d'argent" (dans le cas d'une coloration à l'argent) semble apparaître au XV^e siècle.

Vitrail du XVII^e/XVIII^e siècle, coloration à la grisaille et au jaune d'argent.



Le principe est le suivant : une poudre d'ions argent mêlée à des oxydes (de fer en général) réagit lors d'un chauffage (vers 600 °C) et se traduit par un échange ionique entre la "poudre" et le verre. Ce procédé fort complexe nécessite une attention particulière du verrier, qui doit bien maîtriser des paramètres tels que la température du four, la durée du chauffage et la concentration d'ions argent par centimètre carré dans la poudre. Si les conditions requises ne sont pas respectées, le verre risque de ne pas ou peu se colorer ; le même principe général est appliqué avec les ions d'or ou de cuivre, qui donnent une coloration rouge.

En règle générale, le travail du vitrail nécessite la prise en compte de paramètres complexes. Ainsi, pour les verres colorés dans la masse, les ions nickel donneront une coloration violet sombre à un verre sodique, alors qu'avec un verre potassique ils vireront à une couleur améthyste ou même rougeâtre si le verre contient un peu de plomb.

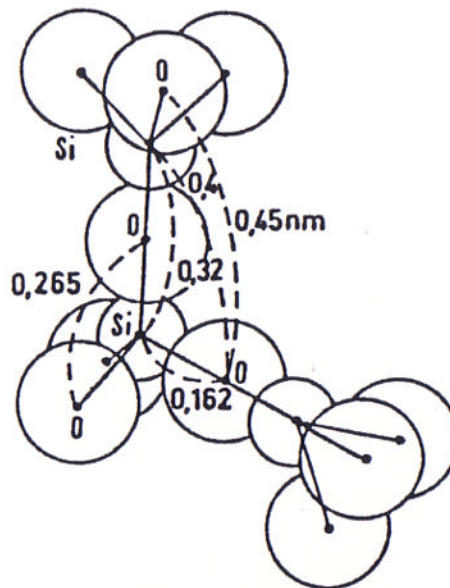
Michel Bouchard

bler les fragments de vitraux. Ainsi, dans l'art islamique (ex : Qasr el-Heir el-Gharbi, près de Palmyre) ou encore dans les plus anciennes œuvres occidentales, les vitraux étaient assemblés à l'aide de stuc, de pierre ou de bois.

Nombreuses sont les problématiques liées à cet art : la restauration et la conservation, l'étude de la composition des verres ou des divers colorants, mais aussi l'étude des assemblages anciens ou encore l'évolution artistique de ce mode de représentation.

COMPOSITION

Le verre, composant principal des vitraux, a été défini de diverses manières. On retiendra pour notre part qu'il s'agit d'un matériau transparent, homogène, isotrope et amorphe (c'est-à-dire de structure non-cristalline).



Structure élémentaire de la silice (d'après Peyches, 1985) (En réalité, la silice partage chacun de ses atomes d'oxygène avec deux atomes de silicium. Ainsi, la formulation la plus correcte pour le verre serait $SiO_{4/2}$).

Il est constitué d'éléments essentiels tels que le vitrifiant, les alcalins, les alcalino-terreux, et d'éléments secondaires tels que les colorants, les décolorants et les opacifiants.

En ce qui concerne le cas particulier des verres d'oxydes, on note différentes sortes de vitrifiants : l'anhydride borique (B_2O_3) ou phosphorique (P_2O_5), ou encore la silice (SiO_2). C'est cette dernière sorte de verre qui est la plus répandue et dont il sera question ici.

Dans les verres de silice, la matière première provient du quartz (que l'on retrouve dans le sable), mais elle peut aussi être obtenue à partir d'autres roches et minéraux tels que le silex, la calcédoine, le feldspath, les granites, grès, laves basaltiques ou encore à partir de produits de recyclage (groisil).

La silice est considérée comme un "élément formateur de réseau" parce qu'elle constitue au niveau structural le motif élémentaire du verre.

LES FONDANTS

Les alcalins ou "fondants" sont additionnés au verre afin de diminuer la température de fusion de la silice (T_f : 1750 °C). Ils permettent au verrier de travailler le verre aux environs de 700 °C.

Les fondants sont présents dans le verre sous forme d'oxydes, les plus courants étant les oxydes de sodium (fondants sodiques), de potassium (fondants potassiques) et de lithium. Ils sont issus en général de minéraux (carbonate, sulfate, nitrate) ou de végétaux (comme le salpêtre dans le cas du potassium ou comme les cendres de "calis" pour le sodium).

Les alcalino-terreux sont eux aussi présents dans le verre sous forme d'oxydes. On retrouve le plus souvent l'oxyde de magnésium provenant de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) ou de la carnallite ($KMgCl_3 \cdot 6H_2O$), mais aussi l'oxyde de calcium issu également de la dolomite ou de l'hydroxylapatite des os ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$).

Michel Bouchard

FICHE SUPPLÉMENT DU N° 375 D'ARCHÉOLOGIA
LES VITRAUX : COMPOSITION ET ALTÉRATION (III)

DÉCOLORANT ET OPACIFIANT

Ces composants du verre sont particulièrement importants dans le domaine des vitraux. Leurs effets sont non seulement commandés par la quantité de produit, mais également par le type et la durée de cuisson du verre. La présence de fer sous forme de traces dans les verres provoque souvent des colorations bleutées, parfois indésirables. Les maîtres verriers ont, par un système de couleurs complémentaires, réussi à éliminer totalement ou partiellement. C'est l'adjonction d'arsenic, de nitrate de sodium ou encore d'oxyde de manganèse qui permet d'obtenir un tel effet. Les "opacifiants" sont des sels insolubles dans la masse vitreuse qui empêchent la lumière

de traverser le verre ; ce phénomène est en général obtenu par l'ajout d'antimoine (Sb_2O_3), d'oxyde d'étain (SnO_2), d'oxyde de zinc, d'antimoniates de calcium ou de plomb, ou encore d'os calcinés.

Il existe aussi les éléments amphotères dont l'action est variable ou mal connue ; ainsi l'alumine (Al_2O_3) ou l'oxyde de bore (B_2O_3) accentuent telle ou telle coloration, augmentent ou diminuent la résistance du verre en consolidant les liaisons détruites par les alcalins.

Enfin, l'utilisation au Moyen Age de produits bruts non raffinés explique la présence dans les verres d'une importante quantité d'éléments de transition, de métaux lourds et dans des proportions moindres, de terres rares (ex : lanthane ou cérium).

Fragment de vitrail du XVII^e ou XVIII^e siècle, coloration à la grisaille.



FICHE SUPPLÉMENT DU N° 375 D'ARCHÉOLOGIA
LES VITRAUX : COMPOSITION ET ALTÉRATION (IV)

LES DÉGATS DE L'EAU

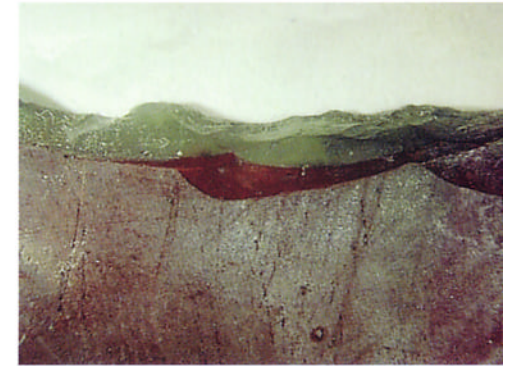
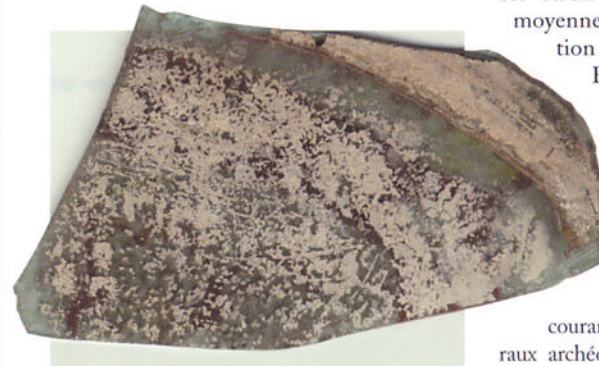
L'altération par les eaux météoritiques (se produisant en général sur la face externe des vitraux sur verrière) se distingue par la faible épaisseur de la couche de corrosion (ca 50-200 μm), par la présence de produits néoformés associés au gel de silice, et enfin par tout un système de fracturations parallèles et perpendiculaires à la surface du verre qui jouent un rôle primordial dans l'avancée de l'altération.

L'altération par les eaux de condensation (face interne des vitraux sur verrière) se caractérise par la présence de cratères ou de piqûres ainsi que par une faible profondeur de corrosion (ca 10 μm).

Le gel et le dégel sont également des causes importantes de fragilisation des vitraux sur verrières. Enfin, signalons l'action des micro-organismes (lichens, champignons, bactéries, algues, etc.) qui, sans être directement responsables de l'altération, peuvent fortement influencer les mécanismes de corrosion.

En haut. Vue en coupe d'un vitrail rouge plaqué du XV^e siècle (cathédrale du Mans).

Ci-dessous. Fragment de vitrail altéré par la pluie et la pollution.



LES VERRES ARCHÉOLOGIQUES

A l'inverse, les vitraux archéologiques (issus de fouilles terrestres) fournissent le plus souvent des altérations isovolumiques (de même volume ou de volumes homogènes) dues aux plus faibles variations de température et tensions mécaniques.

Les verres archéologiques en contact permanent avec les eaux de porosité des sols et les acides humiques présentent un taux de corrosion moyen beaucoup plus élevé que les verres altérés en verrière (pour une composition chimique identique). Il a ainsi été établi que l'altération en sol est en moyenne 5 fois plus rapide que l'altération atmosphérique.

Elle peut être caractérisée par une épaisse couche de corrosion se présentant en lamines parallèles au plan du verre et riches en éléments lourds (la couche de corrosion peut atteindre 1 mm) ainsi que par une quasi-absence de fracturations.

Les produits d'altération les plus couramment observés dans le cas des vitraux archéologiques sont l'hydroxylapatite et



d'autres produits moins courants tels que des phosphates octa-calcium, des sulfates de baryum, de la brushite et probablement des oxyhydroxydes de manganèse.

LES TECHNIQUES D'ANALYSE PHYSIQUE

La caractérisation de l'état vitreux des verres ainsi que leur composition élémentaire peut être déterminée par l'utilisation de méthodes variées. L'infrarouge (IR) peut être utilisé pour identifier les produits organiques. Des prélèvements de quelques milligrammes ont ainsi permis de déceler la présence d'huile de lin sur la face interne de certains vitraux ; l'IR peut aussi être appliqué à l'analyse de composés minéraux formant l'altération des verres.

La microsonde électronique (EPMA) permet de suivre la migration des divers éléments lors de la corrosion, alors que l'analyse élémentaire permet d'obtenir les teneurs en carbone, soufre et hydrogène des produits d'altération.

La diffraction X (DX) est quant à elle réservée aux produits minéraux ou cristallisés. Difficilement applicable aux produits silicatés non cristallisés issus de l'altération du verre, elle a cependant permis la mise en évidence de phases complexes telles que $Pb_2Fe_2Si_2O_9$ dans des grisailles.

La caractérisation chimique de l'altération peut aussi être faite par ICP-AES, ICP-MS, sonde ionique ou électronique. Cette dernière permet de connaître la concentration en éléments majeurs, éléments de transition et métaux lourds, alors que la sonde ionique, plus sensible, informe sur les éléments légers, terres rares et éléments en faibles quantités (< 1000 ppm). La spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) est aussi une méthode qui permet la caractérisation des différentes phases de corrosion des vitraux.

Ces méthodes peuvent être destructives (lorsqu'elles nécessitent une préparation de

l'échantillon et une destruction de celui-ci), en partie destructives (lorsque l'échantillon reste entier, mais nécessite une intervention partielle : métallisation, section, etc.), ou non-destructives (quand l'échantillon ne subit aucune intervention, ex : la microscopie Raman). Quoi qu'il en soit, elles nécessitent pour être optimisées une combinaison avec d'autres méthodes, notamment d'observation, qui peuvent renseigner sur la morphologie de la corrosion (microscopie électronique à balayage - MEB, à transmission - MET, optique, etc.)

LES TENDANCES ACTUELLES

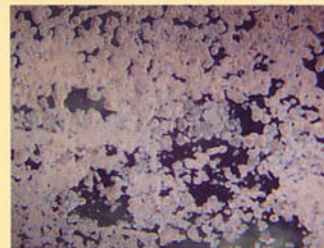
Les études visant à caractériser les modes d'altération des vitraux, tout comme celles visant à identifier les différents produits issus de cette altération sont de plus en plus nombreuses. Il en va de même concernant les méthodes d'analyse, qui deviennent de plus en plus sensibles et tendent vers une miniaturisation des instruments ou vers l'analyse *in situ*.

C'est parce que des produits comme le gypse ou comme la syngenite, de par leurs propriétés hygroscopiques maintiennent l'humidité à la surface du verre et le fragilisent, qu'ils doivent être éliminés le plus rapidement possible par le restaurateur.

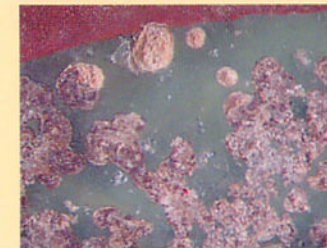
Diverses solutions ont déjà été mises en œuvre pour la conservation des vitraux, on peut citer : les films protecteurs, les doubles vitrages, etc., mais une restauration préalable des œuvres reste nécessaire sans toutefois prendre exemple sur certaines restaurations du XIX^e siècle où, pour lutter contre l'opacification du verre, le nettoyage à la brosse d'acier, aux acides, ou encore la pose de "patine" artificielle étaient de mise.

Michel Bouchard

Je tiens à remercier M. Leproux et M. Arrondeau pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour le prêt des vitraux archéologiques.



Vitrail altéré par des eaux météoritiques (face externe).



Le même vitrail (face interne), altéré par les eaux de condensation.

ÉLÉMENTS DE CORROSION

Comme dans le cas des métaux, la corrosion des verres et vitraux est fortement gouvernée par la mise en forme de l'objet et par les éventuels défauts de structure qu'ils présentent.

Pour éviter ces défauts (bulles de gaz, fissures, tensions internes, etc.) le verrier recourt à divers procédés : le recuit (un réchauffage du verre à *ca* 600 °C permet une réorganisation de sa structure en chassant toutes tensions et contraintes), la trempe (refroidissement brutal lors de la fabrication du verre), ou encore le polissage (par le feu ou par l'acide).

A l'instar des métaux, la corrosion des vitraux se fait préférentiellement sur les zones fragilisées par des défauts et contraintes. Pour le verre, il s'agit des bulles, des infondues ou des fractures, responsables de l'initiation de la corrosion.

L'ALTÉRATION

Il faut bien faire la distinction entre les deux principaux modes d'altération des vitraux selon le milieu dans lequel ils ont évolué : l'altération en sol archéologique et l'altération en verrière. Ce dernier type peut lui-même être scindé en deux, selon la face du vitrail exposée (interne ou externe).

Les facteurs qui influencent l'altération des vitraux sont principalement le milieu environnant et la composition du verre. Ainsi pour des conditions et des durées identiques, la pel-

licule d'altération sera beaucoup plus épaisse pour les verres potassiques que pour les verres sodiques.

Les vitraux sur verrière subissent, outre les altérations causées par les gaz atmosphériques (SO_2 , CO_2 , O_2), des contraintes mécaniques et thermiques qui les fragilisent et favorisent d'autant l'altération.

Les cations lixiviés (qui sont drainés hors du verre par l'eau) se combinent aux anions d'origine atmosphérique (OH^- , CO_3^{2-} et SO_4^{2-} , etc.). Ils précipitent alors comme phases néoformées de type carbonate, phosphate ou hydroxyle. Cela permet d'observer des altérations du type de la calcite ($CaCO_3$), du gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), des carbonates de potassium (K_2CO_3), de sodium (Na_2CO_3), des sulfates de potassium (K_2SO_4), de sodium (Na_2SO_4), de magnésium (Mg_2SO_4) ou encore de la syngenite ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$).

D'autres espèces minérales telles que l'angle-site, la palmièrite, l'hydroxylapatite, des oxalates de calcium et des phosphates de plomb, ont été identifiées sur certains vitraux en quantités toutefois moins importantes. Par contre des éléments tels que le sodium et le potassium sont les plus lixiviables et sont moins incorporés dans les phases secondaires. C'est la précipitation de ces différentes phases minérales qui, couplée à la formation d'un gel de silice hydraté, absorbe la lumière et provoque alors l'opacification des vitraux.

Michel Bouchard