

## Examen et Analyse des Processus de Corrosion des Vitraux Anciens\*

*Jean-Marie Bettembourg*

### Abstract

Stained glass conservation requires researches on the corrosion process which need use of different methods of analysis. In the L.R.M.H., corrosion products are analysed by IR spectrometry, XRF spectrophotometry, X-Ray diffraction, elemental analysis. Microprobe is a very useful method for the understanding of the leaching process of some glass constituent elements in weathering conditions.

The results of this investigation allow to decide the method of mediaeval glasses treatment. Examples of such studies on Chartres Cathedral windows are reported.

### 1. Introduction

La conservation des vitraux anciens soumis à l'agression de leur environnement nécessite une recherche préalable sur les effets et sur les causes de la corrosion des verres et des peintures - grisailles et émaux -.

Cette recherche est réalisée au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (Ministère de la Culture et de la Communication - Direction du Patrimoine) au moyen de différentes méthodes d'investigation scientifiques qui permettent de mettre en évidence le degré et le type d'altération. Parmi ces méthodes, certaines ne nécessitent de réaliser que de micro prélèvements et peuvent être considérées comme des méthodes non destructives: analyse des produits de corrosion par spectrophotométrie infrarouge, spectrométrie de fluorescence X, diffraction RX, analyse élémentaire.

D'autres méthodes, permettant une visualisation de la morphologie de la corrosion et la mise en évidence du processus de cette corrosion, nécessitent par contre des analyses sur un prélèvement réalisé sur le matériau de manière à procéder à l'étude du cœur du verre: observation aux microscopes optique et électronique à balayage d'une coupe d'un verre, analyse à la microsonde

électronique du verre et des zones perturbées.

Ces méthodes permettent un examen non destructif de l'échantillon qui peut être conservé à des fins d'analyse complémentaire.

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes d'investigation sont indispensables pour décider du choix des traitements curatifs et de conservation, choix qui ne peut jamais être réalisé sans une connaissance approfondie de l'état de dégradation spécifique des verres d'un vitrail ancien.

### 2. Analyse des produits de corrosion et des dépôts

#### 2.1 Analyse par spectrophotométrie infrarouge

Cette technique est utilisée pour l'identification des matières organiques présentes dans les dépôts, les produits d'altération, les mastics. La matière à analyser est extraite du prélèvement - quelques mg - en général par du chloroforme à chaud. D'autres solvants sont parfois nécessaires. Des essais permettront de sélectionner le plus adéquat.

Les analyses sont réalisées sur un spectrophotomètre IR Perkin Elmer 283 équipé de la station de traitement 3600. Les spectres infrarouges obtenus étant toujours complexes, il est nécessaire de disposer d'une bibliothèque de références non seulement de corps purs mais également de mélanges (huiles, résines...) permettant l'identification d'un composé. Cependant, bien souvent la matière organique ne peut être définie avec précision et ne peut qu'être rattachée à une famille de composés.

Cette méthode permet généralement de déceler la présence d'huile de lin dans les dépôts se trouvant sur la face interne des vitraux, huile de lin résultant du masticage des panneaux; mais la présence d'huile minérale ou de colle de peau a pu être mise en évidence dans des mastics de vitraux restaurés après la deuxième guerre mondiale.

Le dépôt opacifiant recouvrant la face interne des

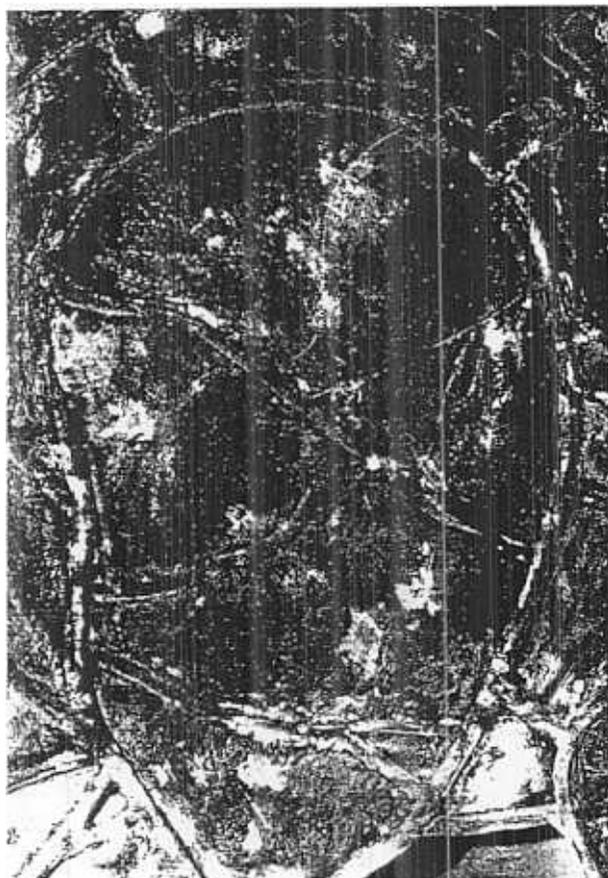


Fig. 1. Cathédrale de Chartres - (28) - Vitraux de la Haute Nef "Vitrail de Sainte-Marie l'Egyptienne", XIIIè siècle. Détail du dépôt noirâtre recouvrant la face interne des verres et constitué de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  et de résine Elémi (Patine artificielle).



Fig. 2. Idem - Face externe. Corrosion du verre par cratères. Produits d'altération composés de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCa}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et de produits de décomposition de la matière vitreuse.

vitraux de la cathédrale de Chartres (fig. 1) comporte de la résine Elémi, ce qui prouve que ce dépôt n'est pas naturel, mais est le résultat de l'application d'une patine artificielle.

Nous n'insisterons pas sur l'identification des matières organiques mais présenterons les résultats obtenus par cette méthode d'analyse pour l'identification des composés minéraux présents dans les produits d'altération ou dépôts. Les recherches effectuées montrent qu'il est possible non seulement de déceler la présence par exemple de l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$ , mais de déterminer la nature du sel. Le tableau I donne en nombres d'ondes la position des principaux pics caractéristiques des spectres IR de différents composés. Les analyses sont réalisées sur des pastilles composées d'un mélange du prélèvement étudié et de bromure de potassium.

Dans une même famille de composés chimiques,

la position des pics varie peu d'un composé à l'autre, mais la forme générale des spectres permet une différenciation. Les produits d'altération des vitraux étant constitués d'un mélange de composés à des teneurs variables, la caractérisation d'un constituant à une teneur faible n'est pas toujours facile, mais l'analyse permet l'identification des différents anions. Il est toujours utile de disposer de spectres de références de mélanges de compositions diverses.

Il est ainsi possible de mettre en évidence dans un produit d'altération (fig. 2) la présence de gypse, de calcite, de produits comportant des liaisons  $\rightarrow\text{Si-O}^-$ , de nitrates, d'oxalates, ces deux derniers sels étant présents à des teneurs ne permettant que rarement leur détection par analyse par diffraction de rayons X.

## 2.2 Analyse élémentaire

La détermination des teneurs en carbone, soufre

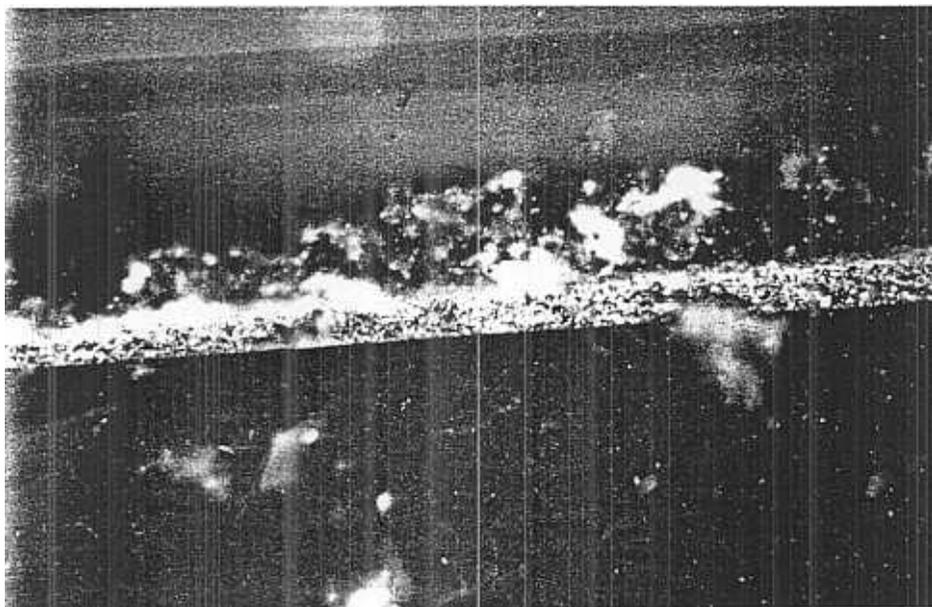


Fig.3. *Idem. Morphologie de la corrosion. Coupe d'un verre avec grisaille. Bonne adhérence de la peinture recouverte du dépôt noirâtre. (Épaisseur du trait: 25 $\mu$  environ).*

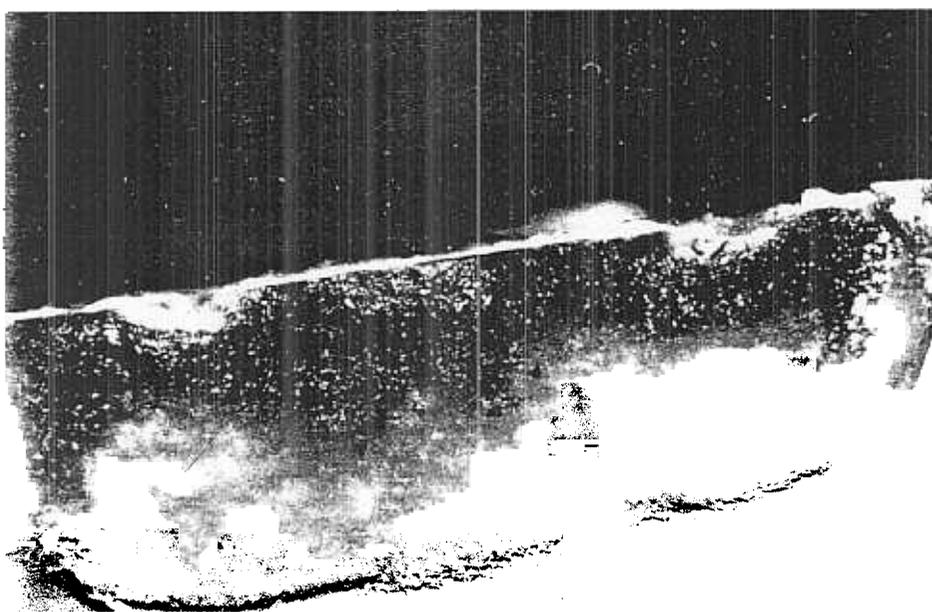


Fig.4. *Coupe du verre - Observation au microscope optique de la zone perturbée de la face interne (épaisseur 200 $\mu$ ). Zones brunâtres stratifiées caractéristiques d'une altération par les microorganismes.*

et hydrogène par analyse élémentaire est réalisée sur des prélèvements de produits d'altération de l'ordre du milligramme, ce qui nécessite d'effectuer plusieurs analyses sur un produit finement broyé de manière à pouvoir tenir compte de l'hétérogénéité des couches résultant de la corrosion des verres.

Lors de chaque analyse, le carbonate de calcium et le gypse sont pris comme standards. Les erreurs relatives sont inférieures à 5% pour les teneurs en  $\text{CO}_3^{2-}$  et de 5 à 10% pour les teneurs en  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 2.3 Analyse par diffraction RX

Utilisée pour la caractérisation des composés

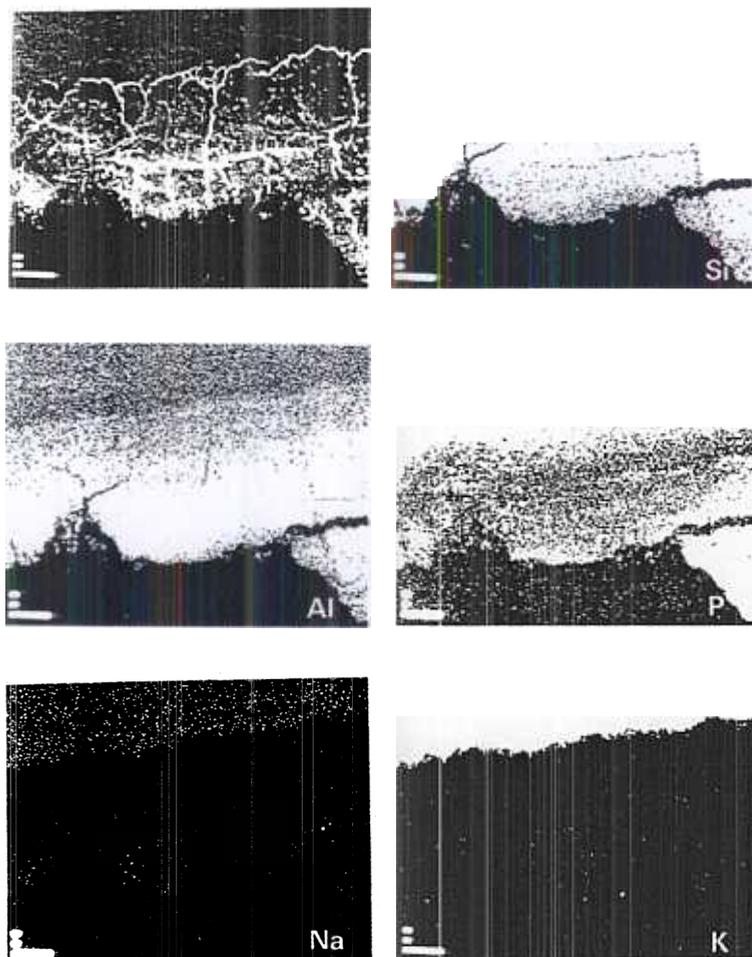


Fig.5-6. Cathédrale de Quimper - (29) - (photographie du Laboratoire de Chimie Appliquée à l'Etat Solide). Analyse à la microsonde électronique d'une zone perturbée permettant d'étudier le processus de lixiviation des constituants. (Les zones noires correspondent à l'absence d'un élément). On notera l'importance de la zone perturbée qui comporte une forte proportion de manganèse (repère = 100 $\mu$ ).

crystallisés, cette méthode peut être considérée comme complémentaire de l'analyse par spectrophotométrie IR puisqu'elle permet de confirmer certains résultats ou de les compléter. Le gypse, la syngénite, la calcite, la silice cristallisée sont parfaitement mis en évidence, alors que des composés silicatés non cristallisés résultant de la destruction du réseau siliceux ne sont révélés que par spectrophotométrie IR. Des phases complexes présentes dans certaines grisailles, comme  $Pb_2Fe_2Si_2O_9$  ont été mises en évidence, révélant ainsi le caractère cristallisé de la matrice vitreuse.

#### 2.4 Analyse par spectrophotométrie de fluorescence X

Cette méthode est utilisée pour l'analyse qualitative des éléments extraits de la matière vitreuse et présents dans les produits d'altération. Les éléments

de poids atomique inférieur à celui du silicium sont difficilement décelables, leurs teneurs n'excédant que rarement 1%. Des méthodes telles que la spectrophotométrie d'absorption atomique doivent alors être envisagées.

L'analyse quantitative du calcium, du potassium, du soufre, du silicium par spectrophotométrie de fluorescence X est à l'étude et devrait permettre en particulier une détermination rapide des teneurs respectives en gypse et syngénite, tenant compte des résultats de l'analyse élémentaire, du carbone et du soufre ( $CO_3^{--}$  et  $SO_4^{--}$ ).

Ces différentes méthodes d'analyse contribuent à une connaissance de la composition des produits d'altération ou dépôts présents sur un vitrail (tableau II), mais doivent être complétées par une recherche sur la morphologie de la corrosion. Cette

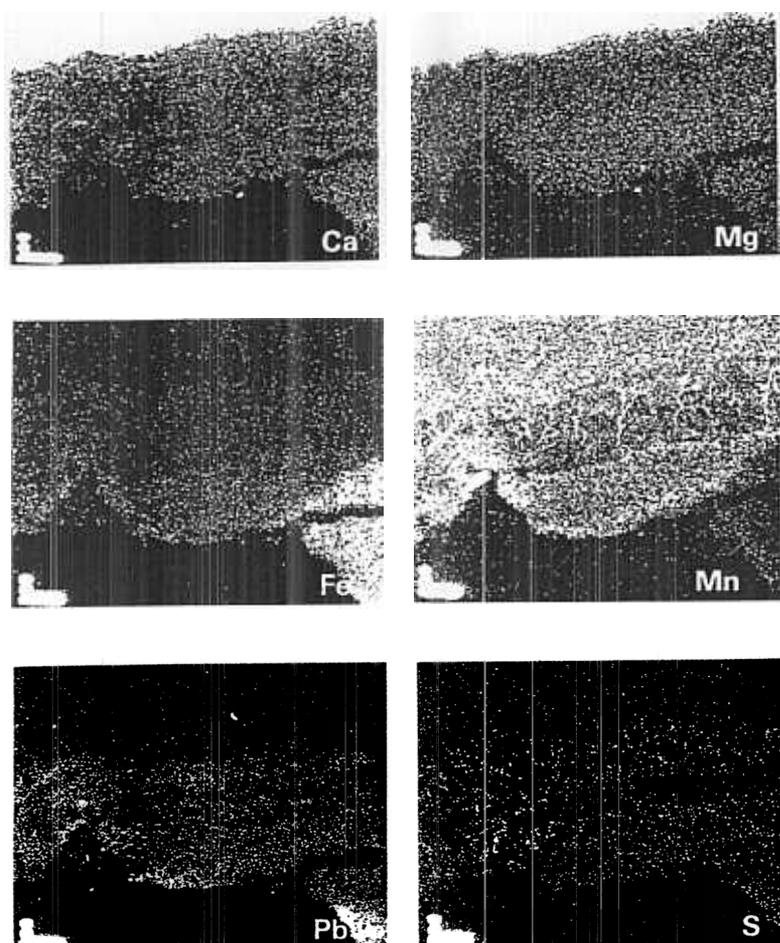


Fig.6

recherche est effectuée sur des coupes d'échantillons de verres (prélèvement de 5 x 3 mm env.) qui permettent d'une part, une étude stratigraphique de la corrosion et d'autre part, une étude du processus de corrosion.

### 2.5 Etude stratigraphique

L'observation au microscope optique d'une coupe d'un verre permet de mettre en évidence l'épaisseur des couches de produits de corrosion, l'importance de la zone perturbée, l'état de conservation des grisailles ou émaux (fig. 3 et 4).

### 2.6 Etude du processus de corrosion

L'étude du processus de corrosion, c'est-à-dire l'étude de la zone perturbée du verre est réalisée par analyse à la microsonde électronique qui est une méthode particulièrement bien adaptée à ce problème. Elle apporte une connaissance sur le processus d'extraction des constituants modificateurs du verre et permet une analyse de la matière vitreuse.

Les documents (fig. 5 et 6), révèlent une zone perturbée importante sur la face externe d'un verre de la cathédrale de Quimper et indiquent la présence ou l'absence de certains constituants de cette zone, dont l'épaisseur peut aller jusqu'à 500  $\mu\text{m}$  et qui constitue en quelque sorte le squelette du réseau de la matière vitreuse.

L'attaque par l'eau a provoqué l'extraction d'éléments tels que le potassium, le calcium, le magnésium, etc. La présence de manganèse dans cette zone perturbée est à relier à l'opacification du verre corrodé.

Des études devront être poursuivies pour déterminer la valence de cet élément dans cette zone afin d'expliquer ce phénomène rencontré sur de nombreux vitraux.

La détermination de la morphologie de l'altération est d'une grande importance car c'est d'elle que vont dépendre les possibilités de nettoyage des verres. Une zone importante et obscurcie correspond

toujours à une proportion faible de sulfates dans les produits d'altération. Leur élimination ne permettra jamais de retrouver une transparence du verre qui ne pourrait l'être que par abrasion de la zone perturbée insoluble chimiquement. Si ce n'est pas l'acide fluorhydrique dont les agressions sur la matière vitreuse sont très connues.

Les analyses de la corrosion des vitraux par les différentes méthodes décrites apportent donc une connaissance de l'état de conservation des verres et permettent de prévoir le résultat qu'apportera une méthode de traitement curatif chimique, résultat fonction de la solubilité des produits d'altération et de la morphologie de la corrosion.

\* 2nd International Conference on Non-Destructive Testing, "Micro-analytical Methods and Environment. Evaluation for Study and Conservation of Works of Art. Instituto Centrale per il Restauro - Associazione Italiana Prove Non Distruttive, Perugia 17 - 20 Aprile 1988

## Notes

Les recherches sur la corrosion des vitraux anciens sont effectuées en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Appliquée à l'Etat Solide de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris: analyse par diffraction de RX et analyse à la microsonde.

## Bibliographie

- (1) J. M. Bettembourg: "Composition et altération des verres de vitraux anciens", Verres et réfractaires, 1976, 30, 36-42.
- (2) R. H. Brill: "Glass analyses", compte rendu du 8<sup>e</sup> colloque du CVMA, York, 25-27 septembre 1972, 21-22.
- (3) G. A. Cox O. S. Heavens, R. G. Newton, A. R. Pollard, "A study of the weathering behaviour of medieval glass from York Minster", Journal of glass study, 1979, 21, 54-75.
- (4) G. A. Cox. A.M. Pollard, "X Ray fluorescence analyses of ancient glass". the importance of preparation. Archaeometry, 1977, 19, 45-54.
- (5) S. Hreglich, B. Profilo, M. Verita, "Study on the corrosion and colour of potassium glass - church of S. S. Giovanni and Paolo, Venice", News Letter 31/32, décembre 1980. 16-23.
- (6) J. M. Bettembourg, J. J. Burck, G. Orial, M. Perez y Jorba, "La dégradation des vitraux de Saint Rémi de Reims (Mame)", News Letter 35/36, juin 1983, 10-11.
- (7) M. Perez y Jorba, J.P. Dallas, "Composition et altération des grisailles anciennes", News Letter 37/38, novembre 1984, 8 - 13.
- (8) J. M. Bettembourg, "Altération et problèmes de conservation des grisailles", News Letter 37/38, novembre 1984, 5-7.
- (9) J. M. Bettembourg, J. J. Burck, "Traitement curatif des vitraux", News Letter 39/40, décembre 86, 7-14.

## Légende Tableau II

Le dépôt noirâtre de la face interne résulte de l'application d'une patine artificielle composée de  $\text{CaCO}_3$  et de résine Elémi employée comme liant. Les sulfates doivent résulter de l'action de l'anhydride sulfureux sur le carbonate de calcium. Les éléments Pb, Fe, Mn, Cu, Zn, Si sont caractéristiques d'une grisaille noire moderne qui a dû être appliquée à froid sur le dépôt précédent. Un examen stratigraphique confirme cette hypothèse.

1-2-3- Vitrail de Sainte-Marie l'Egyptienne

4-5- Vitrail de Saint Laumer

6-7- Vitrail de la Triple Tentation.

Outre le gypse et la syngénite, les produits d'altération comportent les éléments colorants des verres (Cu, Fe, Mn) et des composés résultant de la destruction du réseau siliceux. Les faibles teneurs en sulfates (<50 %) sont toujours associées à une zone perturbée importante et opacifiée. L'élimination de ces sels ne permettra pas de retrouver une transparence totale des verres. La présence d'oxalates dans les produits d'altération et dans le dépôt de la face interne est à relier à la morphologie de la corrosion dont l'examen (fig. 4) permet d'émettre l'hypothèse d'une participation de microorganismes dans le processus de corrosion par les agents atmosphériques.

Les analyses réalisées permettent de proposer le traitement curatif suivant :

a) élimination des dépôts noirâtres de la face interne.

nettoyage à l'eau ou nettoyage au moyen d'une solution de thiosulfate de sodium dans un mélange eau-alcool éthylique - (thiosulfate 20% - alcool éthylique 30% - eau 70%) appliquée au moyen de compresses.

b) élimination des produits d'altération de la face extérieure

- nettoyage à l'eau : permet la dissolution des produits d'altération les plus riches en sulfates (>50%).

- nettoyage au moyen d'une solution d'EDTA et de bicarbonate d'ammonium (3% respectivement): permet la dissolution des produits d'altération les moins riches en sulfates (<50%)

Tableau Analyse par spectrophotométrie infrarouge

Composés	Nombre d'ondes CM <sup>-1</sup>	Pics intenses	Pics faibles		
			800-700	700-600	600-400
CaCO <sub>3</sub>	1420	1420	870	700	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1420	1420	895-860		
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1440-1360	1440-1360	875-840	695-660	
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O	1130-1105	1130-1105		655	595
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10H <sub>2</sub> O	1110	1110		605	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1110	1110		605	
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1325	1325	775	650	505
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1310	1310	775	655	520
Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1315	1315	775		510
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1380	1380	815		
KNO <sub>3</sub>	1375	1375	820		
NaNO <sub>3</sub>	1350	1350	825		
SiO <sub>2</sub>	1075	1075	785		455

Tableau II - Cathédrale de CHARTRES, examen des vitraux du 13e s. de la Haute Nef

Echantillons	Infrarouge	Fluorescence X		Analyse élémentaire		Composés - Si-O -
				CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	
Dépôt noirâtre Face interne (Fig. 1)	Carbonate de calcium Sulfate de calcium (+ nitrates, oxalates) Résine Élérni Composé - Si-O -	Majeurs: Ca, S Mineurs: Si, Pb, Fe, Mn, Cu, Zn, K		28,1 46,1 35,1 36,3	77,8 63,5 73,5 77,5	
Produits d'altération		Majeurs	Mineurs			
1. Verre ton chair (Fig. 2) Corrosion par cratères	Carbonate de calcium composé - Si-O - Sulfate de calcium (+ nitrates + oxalates) RX: gypse et syngénite	Si, Ca, S, K	<u>Mn</u> , Fe (+ Cu + Pb)	5,5	30,9	63,6
2. Verre bleu corrosion uniforme	idem	idem	<u>Cu</u> , Fe (+ Mn + Pb)	3,8	57,6	38,6
3. Verre jaune cor. par cratères	idem	idem	<u>Fe</u> , Cu (+ Mn + Pb)	5,5	11,2	83,3
4. Verre pourpre cor. par cratères	idem	idem	<u>Mn</u> , Fe (+ Cu + Pb)	0,7	34,2	65,1
5. Verre vert cor. uniforme	idem	idem	<u>Cu</u> , Fe (+ Mn + Pb)	0,1	45,3	54,6
6. Verre vert cor. uniforme	idem	idem	<u>Cu</u> , Fe (+ Mn + Pb)	3,4	48,2	48,4
7. Verre pourpre cor. par cratères	idem	idem	<u>Mn</u> , Fe (+ Cu + Pb)	4,4	56,2	39,4