

Brunissement de vitraux médiévaux : facteurs d'influence et mécanismes élémentaires

Thèse en collaboration entre trois laboratoires de l'Est parisien.

Date limite de candidature : 24/05/2017

Conditions de candidature : envoi d'une lettre de motivation + CV + Notes M1 et M2 à
stephanie.rossano@u-pem.fr

Directeur de thèse :

ROSSANO STEPHANIE (stephanie.rossano@u-pem.fr)

Laboratoire Géomatériaux et Environnement

Université Paris-Est Marne-la-Vallée

5 Bd Descartes 77454 Marne-la-Vallée cedex 2

Ecole doctorale de rattachement : ED SIE 531

Téléphone : 01 49 32 90 46

Coencadrant de thèse :

Nom : VERNEY-CARRON Aurélie (Aurelie.Verney@lisa.u-pec.fr)

Téléphone : 01 45 17 66 08

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

Université Paris-Est Créteil

61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex

Coencadrant de thèse :

LOISEL Claudine (claudine.loisel@culture.gouv.fr)

Téléphone : 01 60 37 77 80

Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques

Ministère de la culture

29 rue de Paris, 77420 - Champs-sur-Marne

A la frontière entre l'architecture et l'œuvre d'art, les vitraux ont un rôle de clôture qui les rend très exposés aux conditions environnementales. Au Moyen Âge, la composition des pièces de verre des vitraux est caractérisée par une teneur en silice faible et le fondant principalement utilisé est l'oxyde de potassium dont la source est constituée de cendres de bois ou de fougères. La coloration des pièces de verre était, quant à elle, obtenue par ajout de petites quantités d'oxydes d'éléments de transitions. Parmi ceux-ci, le manganèse joue un rôle particulier. Il est en effet utilisé par les verriers soit pour colorer le verre en pourpre ou violet soit pour obtenir des verres incolores [6,9]. Sous l'effet de l'environnement (action conjointe de l'eau, du climat, de la pollution et des microorganismes), les verres médiévaux de composition potassique subissent de fortes modifications chimiques et mécaniques qui entraînent notamment une altération des propriétés optiques du vitrail [7,10,14]. Dans les verres contenant à partir de 0,1 pds % d'oxyde de manganèse [10], l'apparition, dans certains cas, d'un brunissement sur les faces du vitrail [3,15,16,20] entraîne une perte de transparence du verre (Photos 1 et 2) et une perte de lisibilité de l'œuvre.



Photo 1 : Face interne d'un vitrail altéré (Eglise St Julien, Luyères (Aube, 10)). Les carnations ne sont plus translucides.



Photo 2 : Section d'un verre de vitrail atteint du phénomène de brunissement. En gris, le verre sain, en blanc le verre altéré (gel) et en brun les phases riches en Mn (PLOG).

Les travaux conduits dans le cadre de la thèse de J. Ferrand (UPE) et du stage de master en *conservation restauration des biens culturel* (Paris 1) d'E. Venault de Bourleuf menés en collaboration entre le LGE et le LRMH ont confirmé, au travers de l'étude d'un corpus de 24 échantillons anciens, que le phénomène de brunissement est lié à une oxydation du Mn qui passe de la forme Mn^{2+} dans le verre sain à un degré d'oxydation de +3 voire +4 dans les zones altérées et ont mis en évidence des formes diverses de la phase d'altération [4]. Cette dernière découverte permet d'expliquer que les différents traitements utilisés par les restaurateurs ne sont pas toujours efficaces.

Pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène de brunissement, ce projet se propose de développer deux axes scientifiques ayant pour objectifs de reproduire la pathologie au laboratoire et d'identifier les paramètres influents et les mécanismes responsables de son apparition. Afin de mener à bien ces objectifs dans un laps de temps compatible avec la durée d'un travail de thèse, nous proposons de nous éloigner du système réel (vitrail ancien soumis à des eaux météoriques ou de condensation) afin d'accélérer les processus d'altération et de mise en place des taches brunes.

- **Axe 1** : Etude de la cinétique d'altération et du relâchement du Mn de verres modèles en solution à l'aide d'un réacteur d'altération permettant de faire varier différents paramètres (température, agitation, pH...) en présence ou non de microorganismes
- **Axe 2** : Etude du comportement et du transport du Mn au sein de la couche d'altération à l'aide d'expériences de percolation d'une solution riche en Mn

Axe 1 : Etude de la cinétique d'altération et de relâchement du Mn de verres modèles

Afin de mieux contrôler les conditions opératoires au cours des essais d'altération et d'accélérer les phénomènes mis en jeu, le laboratoire souhaite mettre en place des **réacteurs de (bio)altération innovants**. Ces réacteurs à conditions de mélange contrôlées seront utilisés en alimentation séquencée (fed-batch) ou en système ouvert et présenteront les avantages suivants :

- la composition chimique de la phase liquide sera rendue homogène grâce au système d'agitation modulable
- la vitesse de dissolution sera mesurée en temps réel via une mesure de la concentration des éléments en sortie du réacteur (dans le cas d'une conduite en conditions ouvertes) ou par prélèvements compensés (pour le mode fed-batch). Ceci permettra d'éviter une fluctuation du volume de liquide par une prise d'échantillon du fluide en sortie du réacteur
- les écarts à l'équilibre thermodynamique des réactions pourront être maîtrisés grâce à la variation des temps de séjour hydraulique au sein des réacteurs
- les flux de matière seront optimisés de façon à maintenir les bactéries en phase exponentielle (évitant ainsi le passage dans la phase déclin)
- la variation des conditions chimiques en entrée du réacteur permettra de réaliser des essais d'altération dynamique.

Tâche 1-1 : Dimensionnement des réacteurs

La première étape consistera à choisir la configuration du réacteur (type d'agitateur, aération, contrôle de la température, plage de débit pour les pompes, etc) et à le dimensionner à partir d'une analyse approfondie des résultats obtenus en batch au sein du laboratoire [12] et dans la littérature. Ce travail se fera en collaboration étroite avec F. Guyot et A. Verney-Carron experts dans le domaine de l'altération et collaborateurs du LGE depuis plusieurs années.

Tâche 1-2 : Mise en place du réacteur et choix des conditions opératoires pour les essais d'altération biotiques et abiotiques

Une fois le réacteur dimensionné, les conditions opératoires à appliquer pour les essais d'altération biologique seront sélectionnées : temps de séjour hydraulique, conditions de mélange, temps de séjour de la biomasse, masse d'échantillon à considérer, durée d'altération, etc. Cette tâche sera réalisée par les mêmes intervenants que pour la tâche 1 auxquels s'ajoutera S. Uroz pour le choix des souches bactériennes ou pour leur récupération à la surface de vitraux atteints par la pathologie de brunissement.

Tâche 1-3 : Altération des verres modèles et étude des solutions d'altération

Des poudres de verres médiévaux modèles seront altérées dans le réacteur en présence d'une souche bactérienne et/ou d'un consortium bactérien choisis en fonction de leur capacité à utiliser le manganèse du verre comme source d'électrons nécessaire à leur croissance. Bien que l'intervention des microorganismes dans la mise en place du brunissement, avancée par certains auteurs [11,19], n'ait à ce jour pas pu être reproduite au laboratoire, les travaux menés au LGE ont permis d'identifier partiellement la contribution bactérienne dans le phénomène de bioaltération des verres [12,13]. D'autre part, il a récemment été mis en évidence que le contenu en manganèse des minéraux/roches du sol jouerait un rôle important dans la structuration des communautés bactériennes qui colonisent leur surface [2]. En parallèle des altérations biotiques, un réacteur fonctionnera en conditions abiotiques afin d'évaluer l'effet des phénomènes liés aux métabolismes microbiens. L'utilisation du bioréacteur permettra d'accélérer fortement la libération du manganèse, étape limitante dans la mise en place du phénomène de brunissement, et permettra de connaître la composition de la

solution altérante au cours du temps. La composition de la solution sera suivie par ICP-OES et chromatographie ionique en utilisant les appareils disponibles au LGE.

Axe 2 : Etude du comportement et du transport du Mn au sein de la couche d'altération

Des phases d'altération riches en Mn ont également été observées sur les grès du château de Lunéville. L'étude de ces patines fait actuellement l'objet d'une thèse en collaboration entre le LRMH, le LGE et l'entreprise France-Lanor-Bichaton en charge des travaux de restauration de ce monument historique. L'eau infiltrée dans la porosité du grès dissoudrait des phases porteuses de manganèse, les transporterait vers la surface où a lieu la réaction de mise en place de la patine. Le phénomène de brunissement se met en place dans la zone altérée d'un verre, communément appelé gel d'altération. La dissolution du verre, accélérée ou catalysée par les microorganismes, pourrait conduire à la libération du Mn, qui transporté en surface ou subsurface via un réseau de fissures pourrait précipiter sous la forme d'une phase d'altération riche en manganèse. La caractérisation de vitraux anciens, ainsi que la réalisation d'expériences au laboratoire, a en effet montré que l'altération se faisait par interdiffusion et réactions locales d'hydrolyse / condensation [5,22] qui conduisent à la formation d'un gel. Le milieu atmosphérique, du fait de la variation des paramètres hygroscopiques, favorise également la formation de phases secondaires (gypse et syngénite) et de fissures au sein de la couche d'altération [1,8,18], ce qui permet à l'eau de circuler facilement jusqu'à l'interface avec le verre sain [17,21]. **Afin de reproduire les phases riches en Mn**, nous souhaitons faire percoler une solution caractéristique de l'altération des verres de vitraux médiévaux (définie suite aux résultats de l'étape 2) dans un modèle du gel d'altération de ces verres.

Tache 2-1 : Fabrication d'un modèle de gel et expérience de percolation

Le gel pourra préalablement être fabriqué lors d'expériences d'altération de coupons de verre modèle en conditions accélérées (T = 90°C et pH acide afin de favoriser le départ des alcalins sans dissoudre totalement le verre). L'expérience de percolation consistera ensuite à mettre en contact le gel et une solution d'altération qui a évolué chimiquement au contact d'un vitrail afin d'étudier l'évolution du comportement du Mn au sein de la couche d'altération.

Tâche 2-2 : Caractérisation des phases riches en Mn

La ou les phase(s) d'altération obtenues seront ensuite caractérisées chimiquement et minéralogiquement en vue de leur identification. Nous utiliserons pour cela la spectrométrie Raman (disponible au LGE) en suivant un protocole établi par L. Gatuingt lors de sa thèse sur l'étude des patines des grès du château de Lunéville (article en cours d'écriture – soutenance de thèse en octobre 2017). Nous caractériserons les phases obtenues par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil du Mn afin d'accéder à une identification minéralogique précise et complète de la phase d'altération et du degré d'oxydation du manganèse en suivant le protocole établi par J. Ferrand [3]. Les expériences synchrotron seront réalisées en collaboration avec N. Trcera sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL. Les résultats obtenus seront comparés aux résultats existants sur des vitraux historiques issus de la thèse de J. Ferrand.

[1] Carmona *et al.* (2006) *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **58**, 155–161.

[2] Colin *et al.* (2017) *Appl. Environ. Microbiol.* **83**, e02684-16.

[3] Ferrand (2013) Le phénomène de brunissement des vitraux médiévaux : critères d'identification et nature de la phase d'altération. Thèse de l'Université Paris-Est, 209 pp.

[4] Ferrand *et al.* (2015) *Anal. Chem.* **87**, 3662-3669.

- [5] Gentaz L. *et al.* (2016) *Corros. Sci.* **109**, 206–216.
- [6] Jackson (2005) *Archaeometry* **47**, 763-780.
- [7] Libourel *et al.* (1994) *La recherche* **25**, 168-188.
- [8] Lombardo T. *et al.* (2013) *Corros. Sci.* **72**, 10–19.
- [9] Mirti *et al.* (2002) *Anal. Bioanal. Chem.* **372**, 221-229.
- [10] Müller (1999) Altérations des vitraux du Moyen Âge. In: *Monument historiques et environnement : recherches franco-allemandes sur la conservation de la pierre et du vitrail 1988-1996 : programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques*, 312-329.
- [11] Oriol *et al.* (2007) *L'actualité chimique* **312-313**, 34-39.
- [12] Perez (2015) Bioalteration de verres basaltiques modèles : impact des sidérophores et rôle du fer. Thèse de l'Université Paris-Est, 311 pp.
- [13] Perez *et al.* (2016) *Geochim. Cosmochim. Acta* **188**, 147-162.
- [14] Perez y Jorba *et al.* (1984) *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* **5**, 121-130.
- [15] Perez y Jorba et Bettembourg (1989) Opacification des verres médiévaux. Rôle du manganèse. In: *Technique et science. Les arts du verre. Actes du Colloque de Namur, 20-21 octobre 1989*, 119-125.
- [16] Schalm *et al.* (2004) *Spectrochim. Acta* **59**, 1647-1656.
- [17] Sessegolo L. *et al.* (2016) *Proc. Earth Planet. Sci.* **17**, 814-817.
- [18] Sterpenich J. et Libourel G. (2001) *Chem. Geol.* **174**, 181–193.
- [19] Torge *et al.* (1997). Verbräunung von gläsern durch manganoxydation (Browning of glasses by oxidation of manganese). In: *Conservation commune d'un patrimoine commun : 2ème Colloque du Programme Franco-Allemand de Recherche pour la conservation des Monuments Historiques*, 47-53.
- [20] Venault de Bourleuf (2012) Étude du phénomène de brunissement de vitraux médiévaux. Rapport de Master de l'Université Paris I.
- [21] Verney-Carron *et al.* (2015) *Proc. Earth Planet. Sci.* **13** 64-67.
- [22] Verney-Carron *et al.* (2017) *Geochim. Cosmochim. Acta* **203**, 404–421.