

La Sainte-Chapelle

Le vitrail est certainement l'innovation la plus importante de l'art médiéval en Occident. Comme tout fruit d'une technologie complexe le verre des vitraux conserve en son sein de multiples informations sur sa fabrication, son histoire et... son vieillissement, sa dégradation. Jusqu'à ce jour, seules des analyses nécessitant prélèvement et – destruction – de fragments de vitrail étaient possibles. Les progrès de l'instrumentation et de la compréhension ouvrent la voie à des analyses in situ. Une première campagne de mesures a été effectuée à la Sainte-Chapelle de Paris en novembre 2005 par une équipe mixte Ladir-Lrmh.

*La Société Horiba-Jobin-Yvon mettait à notre disposition un « meccano » transportable comprenant :

- un laser vert (532 nm) délivrant plusieurs dizaines de mW (~5kg)
- une tête optique et un jeu de 2 fois 10 m de fibres optiques (~1 + 1 kg)
- un tout nouveau spectromètre l'Axial 532 (~15 kg) à prisme gravé et tête de détection CCD refroidie à -70°C par effet Peltier. Conçu pour le contrôle des composants microélectroniques, cet instrument a été modifié pour s'adapter à nos besoins.

L'équipement de mesure comprenait en outre 25 m de rallonge électrique, des multiprises, un ordinateur portable, des objectifs de grossissements et focales variés permettant de travailler plus ou moins collé au verre, un support XYZ à déplacements micrométriques dans les trois directions de l'espace, un boy, des poids de stabilisation, des plaques d'aluminium pour réaliser des supports, du tissu noir, etc.

** 1 micron = 1/1000 millimètre

L'objectif était d'évaluer la possibilité d'effectuer sur site pour la première fois au monde une identification non-destructive des types de verres utilisés dans les vitraux à partir de leur signature Raman et de qualifier leur état de dégradation. De récents travaux au Ladir avaient montré qu'il était possible – au laboratoire, avec des spectromètres fixes – de distinguer les verres du Moyen-Âge, potassiques de ceux sodiques, plus ou moins riches en calcium des verres de remplacement montés au XIX^e siècle.

La réflexion d'une des verrières de la Sainte-Chapelle venait d'être réalisée dans le cadre des nettoyages progressifs des vitraux de la façade Sud, entrepris par étapes depuis deux décennies. Bénéficiant des équipements électriques posés par le programme européen Vidrio (Étude de la dégradation et des possibilités de protection des vitraux de différentes églises: Sainte-Chapelle, cathédrales de Strasbourg, de Cologne, sous la responsabilité du Laboratoire des Monuments Historiques de Champs-sur-Marne dirigé par Mme I. Pallot-Frossard), il était possible de tenter une campagne de mesures à la Sainte-Chapelle. L'édifice construit par Saint Louis au XIII^e s, à l'intérieur de son palais sur l'île de la Cité, pour abriter les reliques de la Passion du Christ se trouve aujourd'hui dans l'enceinte du Palais de justice de Paris, donc sous contrôle strict de la Gendarmerie avec des procédures spécifiques pour l'accès des personnes et l'introduction de tous types de matériels, en particulier ceux inhabituels pour un palais de justice!

Le Ladir avait déjà mené plusieurs campagnes de mesures sur-site au musée national de céramique (Sèvres) et au département Islam du musée du Louvre pour l'analyse de pièces exceptionnelles (céramiques d'Iznik, porcelaines des Duc de Médicis, porcelaines de Böttger (Meissen), vases hispano-mauresques de l'Alhambra), dont la rareté et le prix interdisaient le transport vers un laboratoire extérieur et a fortiori des analyses par prélèvement. Les mesures Raman, non-destructives,



sans contact avec la pièce, la technique étant purement optique, étaient alors effectuées soit dans la salle d'exposition – fermée pour l'occasion au public – soit dans les réserves, c'est-à-dire dans des conditions en fait assez proches de celles du laboratoire (objets propres, pouvant être (un peu) manipulés, voire nettoyés à l'eau, à l'éther ou à l'alcool et être disposés au mieux pour la mesure avec un certain confort de travail).

La principale différence avec les mesures en laboratoire concernait l'instrument: devant être déplacé le spectromètre Raman devait être beaucoup plus compact et ne comporter aucune pièce mobile pour rester fidèle. L'analyse sur site utilise une tête optique déportée liée par deux fibres optiques, l'une pour recevoir du laser la lumière monochromatique, l'autre pour renvoyer sur le spectromètre la diffusion Raman recueillie par l'objectif de microscope (grossissements possibles typiquement entre 10 et 1000

fois, c'est-à-dire avec des spots lasers respectivement de quelques mm² ou de quelques microns²**) servant à la fois à l'illumination de l'objet et à la collection de la lumière diffusée élastiquement. Dans cette tête un filtre spécial élimine la lumière du laser rediffusée ne portant donc pas d'informations sur le matériau éclairé pour ne conserver que celle qui contient des informations sur la composition du verre mais aussi sur sa technologie et son état de conservation.

La mise en œuvre in situ

L'opération Raman Sainte-Chapelle comportait plusieurs difficultés inédites qui ont été résolues avec l'aide d'un fabricant d'instruments (Société Horiba-Jobin-Yvon*), de Mme Chatel administrateur de la Sainte-Chapelle et de son personnel et du Commandement militaire:

L'accès de la Chapelle haute et de sa verrière de 600 m² de vitraux (dont

Déchiffrer in situ l'histoire et la technique des vitraux



Mesure sur les vitraux de l'abside depuis l'intérieur.

À gauche : positionnement de la tête (l'impact du laser vert est visible) sur le motif aux armes de Blanche de Castille, mère de Louis IX (Saint Louis).
À droite : réglage avant mesure sur un composé de référence, son spectre est visible sur l'écran du PC.

Page de gauche : **Mesure des vitraux de la Rosace** depuis leur face extérieure: le laser (coffret noir sur plaque d'aluminium) est parallèle au mur, le spectromètre (cylindre noir) est de biais ; la tête de mesure reliée par fibres optiques est positionnée près du vitrail et le spectre est optimisé par contrôle sur un micro-ordinateur.
CNRS Photothèque/
Christophe Lebedinsky

environ les 2/3 sont estimés originaux dans l'état des connaissances par examen visuel ou selon la documentation) se fait par une volée d'escaliers en pierre à vis tout à fait moyenâgeux! (largeur 60 cm); il est heureusement possible d'approcher le bas des verrières de l'abside dont celle dite de Saint Jean Baptiste, assez propre car nettoyée avant son remontage, par l'escalier à vis permettant de monter sur la tribune. L'exiguïté de la tribune qui portait autrefois la chasse contenant les Reliques limite le nombre des participants mais permet de disposer les instruments.

L'accès de la Rosace (refaite au xv^e siècle, la nature des vitraux y étant quasi-inconnue) est possible par une autre volée d'escaliers, non-éclairés (!). La galerie sous la Rosace avait été équipée d'une unique prise électrique pour la pose des capteurs Vidrio, le branchement de l'instrument est possible avec une bonne rallonge (25 m).

Les questions auxquelles l'opération Raman Sainte-Chapelle tentait de répondre étaient:

Est-il possible d'installer et de travailler avec ce nouvel instrument portable dans des lieux difficiles d'accès?

Faut-il mieux travailler à l'intérieur ou à l'extérieur? Les conditions de pollutions / salissures des vitraux sont différentes comme aussi la perturbation par la lumière ambiante, importante dans une analyse depuis l'intérieur le jour, beaucoup plus faible dans le cas d'une mesure sur les faces extérieures.

Quels types de verres donnent une signature « exploitable » dans les conditions de travail?

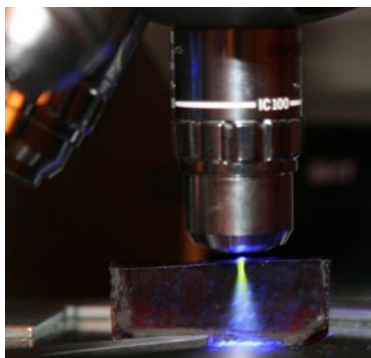
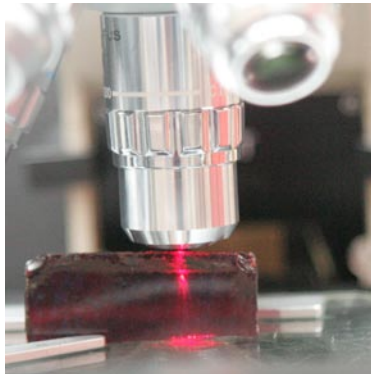
Quels sont les objectifs les plus favorables? Un fort grossissement favorise la concentration de lumière mais son positionnement est pointu et nécessite une parfaite stabilité; un objectif à courte distance focale limite la lumière parasite mais le spot est difficilement visible!

Les mesures faites principalement sur les verres bleus et verts ont montré qu'il était possible de reconnaître les verres potassiques (moyenâgeux) de (certains) verres de remplacement du xix^e siècle, en particulier utilisant le chrome. Les mesures peuvent être conduites:

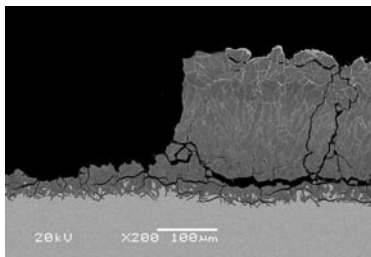
- soit sur la face intérieure des vitraux, mais le résultat est d'autant meilleur que le vitrail analysé est fortement coloré, voire rendu opaque par une corrosion extérieure, ou qu'il fait nuit, c'est-à-dire dans les conditions limitant la superposition d'une lumière parasite au signal Raman.

- soit sur la face extérieure, apparaissant plus corrodée mais beaucoup plus propre que les faces internes des vitraux non-nettoyées, en particulier exemptes des dépôts organiques (huiles et plâtres) ayant été fait au xix^e s pour simuler une patine. Sur les faces externes il est alors possible d'analyser aussi bien les zones de verre corrodé que celles exemptes de corrosion. Notons que certains verres

Analyse Raman au laboratoire de verre « plaqué rouge », avec un laser rouge et avec un laser bleu (noter l'émission de fluorescence verte). La lumière Raman est trop peu intense pour être visible « à l'œil ».
Photo Ph. Colombar / CNRS



Section d'un verre recouvert d'une grisaille / patine fortement corrodée.
Photo M.-P. Etcheverry / LRMH



Vue externe d'un élément de la Rosace montrant les dépôts de carbonates (blancs) et sulfates (gris à noir) se produisant en surface de certains verres.
Photo Ph. Colombar

sont asymétriques: rouges plaqués aux nanoprecipités de cuivre métal (Cu^0), verres jaunes cimentés aux nanoprecipités d'argent (Ag^0), un seul côté étant enrichi en précipités.

Les objectifs à faible grossissement (x10 donnant un grossissement de 100) permettent une mesure « à la volée »: il suffit de positionner la tête de façon stable perpendiculairement au vitrail et de régler le spot à son meilleur « piqué » (le laser étant fortement filtré pour ne pas être dangereux pour l'œil, un tissu noir protégeant ensuite l'œil et éliminant une grande partie de la lumière parasite).

Cette première campagne a permis de bien définir la procédure à employer pour de nouvelles campagnes de nouveau à la Sainte-Chapelle et aussi à la cathédrale Saint-Denis.

Philippe Colombar
CNRS-UPMC LADIR UMR7075

La spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman, du nom d'un scientifique Indien, Prix Nobel ayant réalisé vers 1930 les premiers spectres, quasiment en même temps que Yves Rocard, le père de l'ancien ministre, est une méthode optique, donc sans contact, sans nécessité de prélèvement. En fait la technique ne commença à exister que dans les années 1970 avec la disponibilité de lasers assez stables et puissants. Le coût des instruments et la faible sensibilité des détecteurs limitait son utilisation à l'analyse de monocristaux ou de liquides, et les instruments étaient confinés à quelques laboratoires de recherche. Les progrès importants des systèmes optiques et de détection (caméra CCD) dans les années 80-90 améliorèrent la sensibilité des détecteurs d'un facteur 1000. Plus récemment les progrès en informatique et en opto-électronique permettent la conception d'instruments miniaturisés: il est prévu d'embarquer de tels instruments pour des missions spatiales comme celle pour la planète Mars.

Le principe physique est le suivant: dans la matière, les atomes, espèces liées par un nuage d'électrons (« la liaison chimique ») bougent; la lumière d'un laser, illuminant la matière va interagir avec les mouvements des liaisons chimiques. Si l'essentiel de la lumière traverse la matière (matériaux transparents) ou est en partie absorbée (composés colorés), donnant de la chaleur, une partie faible (1/000 000 ou moins) va être rediffusée avec un changement de couleur selon deux principaux phénomènes, la fluorescence et l'effet Raman. Dans certains cas la fluorescence est suffisamment forte pour être visible à l'œil: la photographie ci-contre montre un morceau de vitrail, un plaqué rouge illuminé soit avec un laser rouge, soit avec un laser bleu. Le placage rouge est un verre contenant une dispersion de nano-particules de cuivre à l'état métallique qui peuvent interagir plus ou moins fortement avec la lumière. En lumière blanche (soleil, lampe) ou rouge le verre apparaît rouge car le composé est transparent pour cette couleur et opaque pour les autres. Éclairé en bleu, la lumière interagit fortement et il y a fluorescence: l'énergie lumineuse est « stockée » quelques millisecondes puis ré-émise en changeant de couleur; cette lumière porte de l'information sur le matériau. Une proportion de lumière encore plus faible, la diffusion Raman, mille fois plus faible typiquement que la fluorescence, donc invisible à l'œil mais mesurable par un spectromètre, est aussi émise. Cette émission lumineuse est complexe et porte de nombreuses informations.

Ph. C.

Ph. COLOMBAN, M.-P. ETCHEVERRY, M. ASQUIER, M. BOUNICHOU, A. TOURNIÉ.
« Raman Identification of Ancient Stained Glasses and their Degree of Deterioration »
J. Raman Spectrosc. 37 (2006).

M.P. ETCHEVERRY, P. TROCELLIER, S. DJANARTHANY, L. BECK, B. MAGASSOUBA,
« Characterization of the surface composition of exposed grisaille sensors using highly sensitive chemical analysis techniques. Potentiality and limits regarding research in conservation »
Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro, 2005; 35-3: 63.

I. PALLOT-FROSSARD, M.P. ETCHEVERRY, Case studies: « The stained glass windows of two major monuments of French gothic architecture monitored in the framework of Vidrio EU programme », *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 2005; 35-3: 11.



La Sainte-Chapelle et ses vitraux

La Sainte-Chapelle de Paris (une Sainte-Chapelle assez comparable fut édifée dans l'enceinte du château de Vincennes) offre avec la cathédrale de Chartres un des ensembles les mieux conservés du Moyen-Âge. En 1241 Saint-Louis acquit auprès de l'Empereur de Byzance les Instruments de la Passion du Christ, la Vraie Croix, les Clous, le Sang, la Lance, l'Éponge, le Suaire, le Manteau de Pourpre et la Croix de la Victoire et auprès des Vénitiens la Couronne d'Épines, déjà vendue par l'Empereur. Le montant payé fut de loin bien supérieur au coût de construction de la Sainte-Chapelle. La date de début des travaux n'est pas connue précisément, entre 1239 et 1243; la consécration eut lieu le 26 avril 1248, quelques jours avant le départ du roi en croisade. Les Reliques placées dans la chapelle haute, au centre de l'abside sur une tribune étaient le point focal de cette immense chasse de verre.

Les verrières ont une superficie de plus de 600 m², chacune des lancettes historiées s'élevant sur près de 15 m; au total plus de 1 100 scènes racontent l'Ancien Testament et l'histoire des Reliques: sur les sept verrières Nord sont disposées les scènes de la Genèse, de l'Exode, des Livres des Nombres, de Josué, des Juges, d'Isaïe, l'Arbre de Jessé, l'Enfance du Christ; la verrière derrière la tribune est consacrée à la Passion et sur la façade Sud se succèdent, l'histoire de saint Jean-Baptiste (verrière dont la partie basse a fait l'objet de mesures Raman), des Livres de Gabriel, d'Ezéchiel, de Jérémie et de Tobie, d'Esther, des Rois et enfin l'histoire des Reliques: découverte de la Vraie Croix par Sainte-Hélène, achat, combats en Palestine, transport en France, Procession, Exposition de la Couronne,

Les historiens à la suite des travaux de Louis Grodecki s'accordent pour reconnaître stylistiquement trois auteurs: un « Maître Principal », un « Maître d'Ezéchiel » et un « Maître de Judith et d'Esther ». Une partie des vitraux a été détruite à la fin de la Révolution, principalement dans les parties basses des verrières. À partir de 1837, avec la collaboration de Viollet-le-Duc une restauration remarquable fut conduite.

La filiation avec les vitraux de la cathédrale de Chartres est évidente avec le réemploi de certains cartons – inversés – et la fabrication fut menée de même dans un atelier créé sur place.

La rose du XIII^e s fut remplacée pendant le règne de Charles VIII (XV^e s) par une nouvelle verrière consacrée au Jugement Dernier et à l'Apocalypse.

Ph. C.



Certains éléments du vitrail (Rosace) étant recouverts de dépôts de corrosion, l'obscurcissement rend difficile la lecture de l'œuvre.
Photo Ph. Colomban

Histoire et techniques du vitrail

Si la fabrication de la pâte de verre remonte aux premières dynasties égyptiennes c'est le travail du verre soufflé au début de notre ère qui ouvrit la voie à la fabrication de vitraux avec d'abord les claustras associant des morceaux de matière translucide ou transparente, d'albâtre ou de verre, dans une structure de marbre, stuc ou de bois. Au début du VI^e s La présence de verres colorés est attestée dans la basilique paléochrétienne de Sainte-Sophie de Constantinople. C'est à la même époque que se développent les mosaïques de tesselles de verre doré à Ravenne, en Italie, mais aussi en Palestine/Jordanie sous les Omeyyades (VIII^e s.). Quelques données attestent de vitraux préromans, à l'époque mérovingienne (VIII-IX^e s) en Normandie et en vallée du Rhin. Le premier ensemble conservé est celui de la cathédrale d'Augsbourg (vers 1100); le vitrail de l'Ascension de la cathédrale du Mans est daté vers 1134-1158 précédant de peu ceux de l'église Notre-Dame-la-Grande de Poitiers, de la façade de la cathédrale de Chartres et de certaines parties des verrières de Saint-Denis et de Notre-Dame de Paris.

Les technologies de fabrications sont diverses, tant sur le plan chimique (composition de la masse vitreuse, le fondant dominant pouvant être le sodium, ou le potassium et nature des colorants) que des procédés: verre produit par soufflage en disques (« cives ») par rotation du pontil au bout de la canne ou en manchon par soufflage d'un cylindre, ensuite fendu et aplati. Les colorants étaient comme pour les émaux céramiques à base de cobalt, de cuivre, de manganèse, d'antimoine, de fer mais avec des spécificités qui se rapprochent des techniques du lustre comme le placage en surface de couches enrichies en nanoprecipités métalliques de cuivre (rouge) ou la diffusion d'argent depuis la surface (jaune d'or de la Rosace). Enfin des dépôts de verre riches en pigments (émaux, grisailles) pouvaient être rapportés en surface comme décor.

Les verres mixtes sodium-calcium étaient depuis l'Antiquité préparés à partir de natron (sels de sodium) récoltés originellement dans les lacs salés d'Égypte. Très tôt des lingots de verre étaient exportés pour une mise en forme, sur le lieu de la demande. Sans doute du fait de difficultés d'approvisionnement (Croisades!) ou du désir de développer sur place une production autonome, au Moyen-Âge des verres formulés différemment, riches en potassium, élément disponible dans les cendres de bois, de foin, furent préparés et largement employés dans les vitraux. Les teneurs en calcium mais aussi en éléments mineurs comme le magnésium, le phosphore, l'aluminium modifient les propriétés des verres, un peu la couleur et beaucoup leur tenue chimique, c'est-à-dire leur aptitude à se conserver au travers des siècles. Chacun de ses verres a une signature Raman spécifique, informative sur la composition mais aussi sur la température de mise en œuvre.

Dégradation des vitraux

Les pluies acides sont néfastes pour les vitraux constitués de verre potassique. En effet la taille des ions potassium et des ions H₃O⁺, à l'origine du caractère acide de l'eau de pluie, sont très semblables et donc peuvent s'échanger mutuellement. Après la pluie, les verres sèchent, s'échauffent et il s'ensuit une microfracturation de la surface du verre, augmentant la surface de réaction ce qui accélère encore les phénomènes. Les alcalins remontant à la surface forment des sulfates et des carbonates blanchâtres (fig. p. 20) qui opacifient le vitrail et dans certains cas noircissent avec la pollution, rendant parfois l'œuvre illisible (photo). La concentration en ces sels conduit à un milieu très basique qui peut décomposer le réseau silicaté lui-même. Une alternance de séquences acide puis basique conduit à des dégradations complexes. Les verres au sodium sont plus stables. L'ion sodium est plus petit et son remplacement par des ions acides plus gros moins facile; de plus son remplacement par un ion plus gros ne produit pas de fissures, évitant une accélération de la corrosion. La présence de calcium augmente fortement la stabilité des verres.

La diffusion Raman permet d'identifier les produits de corrosion et d'évaluer le degré de dégradation des différents verres constituant le vitrail.

Ph. C.

Références

- X. BARRAL I ALTET, *L'Art du vitrail*, Menges, Paris, 2004
N. BLONDEL, *Le Vitrail, Vocabulaire typologique et technique*
Ph. COLOMBAN, « Secrets retrouvés du lustre abbasside », *La Revue de la Céramique et du Verre*, nov-déc 2004, n°139, 13-21
Père VALL DE PÉREZ, *Le Vitrail, Art, technique et restauration*, Gründ
P. RICHET, *L'Âge du verre*, Découvertes Gallimard