

# Étude du phénomène de brunissement de vitraux médiévaux

## The browning phenomenon of medieval stained-glass windows

Élisabeth Venault de Bourleuf<sup>1</sup>, Jessica Ferrand<sup>2</sup>, Stéphanie Rossano<sup>2</sup>, Claudine Loisel<sup>1</sup>, Fanny Bauchau<sup>1</sup>, Faisal Boust<sup>1</sup>, Geneviève Oriol<sup>1</sup>, Alexandre François<sup>1</sup>, Eric Van Hullebusch<sup>2</sup>, Nicolas Trcera<sup>3</sup>, Isabelle Pallot-Frossard<sup>1</sup>

1. Laboratoire de recherche des monuments historiques (LRMH – CRCC, USR 3224 CNRS / MNHN / MCC),  
29 rue de Paris, 77420 Champs-sur-Marne

2. Université Paris Est, Laboratoire Géomatériaux et environnement (LGE), EA 4508, 5 bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2

3. Synchrotron Soleil, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette

**Responsable du projet :** Stéphanie Rossano, [Stephanie.Rossano@univ-mlv.fr](mailto:Stephanie.Rossano@univ-mlv.fr)  
Projet sélectionné par le PNRCC en 2011

### Résumé

Sous l'effet de l'environnement, certains verres médiévaux contenant du manganèse développent une pathologie communément appelée « phénomène de brunissement » qui se révèle par l'apparition de taches brunes. Il en résulte une perte importante et parfois totale de la transparence du vitrail, ce qui rend l'œuvre illisible. Une caractérisation visuelle et chimique de vingt-deux verres historiques a été réalisée afin d'optimiser les critères permettant le diagnostic de cette pathologie. Les phases d'altération ont également été étudiées à l'échelle micrométrique afin de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement du manganèse. En parallèle, une synthèse des traitements existants a été menée et six d'entre eux ont été testés afin de valider les protocoles mis en place lors de précédentes études et de mieux comprendre les différents effets induits par l'utilisation d'agents réducteurs.

**Mots clés :** manganèse, vitrail, traitements, brunissement

### Abstract

*The so-called "browning phenomenon" is a particular pathology that concerns Mn-bearing medieval glasses that have been exposed to weathering conditions. It leads to the appearance of brown stains that hinders, sometimes completely, light transmission through the stained-glass windows, the artefacts ending up illegible. Visual and chemical characterization of the pathology was performed as to optimize the diagnosis of darkened glasses. The leached layer and the Mn-inclusions were studied to a micrometric scale in order to identify the oxidation state and the atomic environment of manganese ions. In parallel, a review of the existing treatments was performed in order to validate different existing protocols previously applied. New tests were conducted in order to provide a better understanding of the possible effects induced on historical glasses by the application of reducing agents.*

**Keywords:** manganese, stained-glass windows, treatment, browning

## Introduction

Une des pathologies majeures des verres des vitraux médiévaux contenant 0,1 pds % ou plus d'oxyde de manganèse est le « phénomène de brunissement » qui entraîne parfois une perte totale de transparence du verre. Bien que cette pathologie soit fréquemment observée sur les vitraux en place et soit, de ce fait, au cœur des préoccupations des restaurateurs, ses causes ne sont pas précisément connues. Une série de verres historiques a été étudiée afin de mettre en place des critères d'identification du phénomène de brunissement, de mieux connaître la nature de la phase d'altération (degré d'oxydation et environnement atomique du manganèse), et de tester les produits et les protocoles [1 à 6] utilisés habituellement pour traiter cette pathologie.

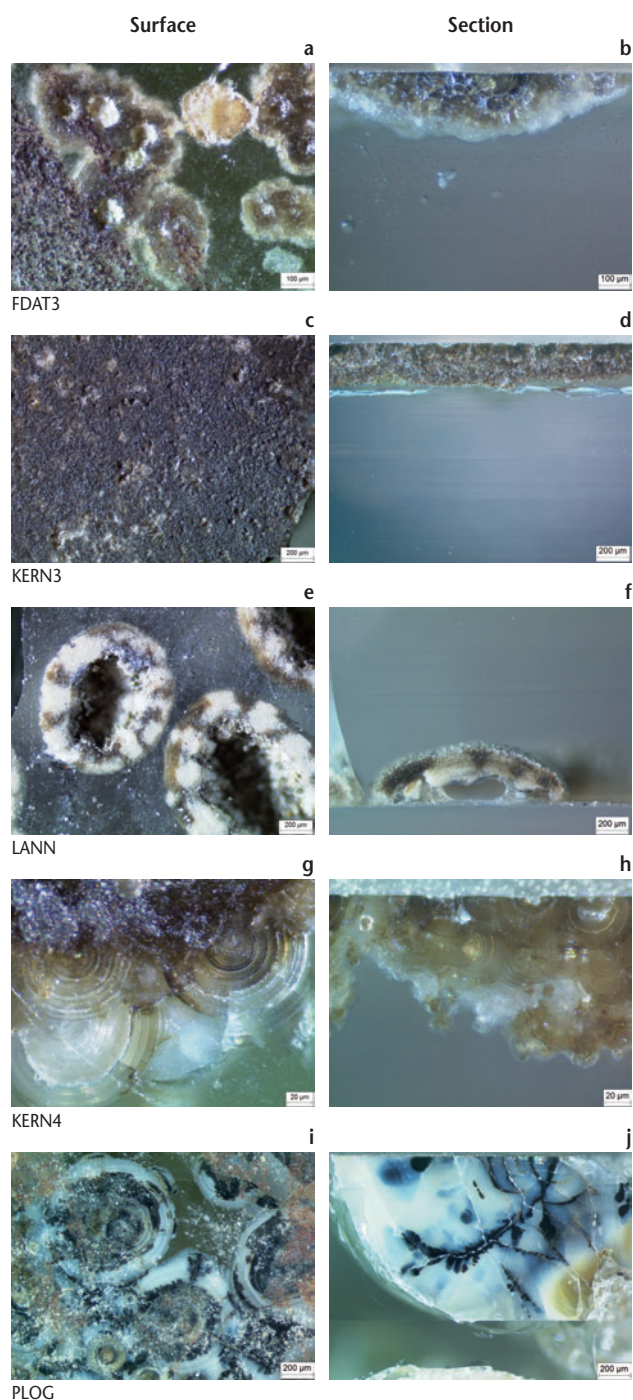
## Échantillons

L'étude a été réalisée sur un corpus de vingt-deux échantillons de vitraux médiévaux (XII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle) provenant d'ateliers français et anglais. Tous les verres sont incolores excepté les échantillons ROSC (pourpre) et TOUR (bleu). Un prélèvement de chaque échantillon a été inclus en résine (Hardclear H59, SODEMI) coupé perpendiculairement à la surface et poli. Les deux faces et la coupe de chaque échantillon ont été observées à l'aide d'une loupe binoculaire (LEICA WILD M10) et d'un microscope optique (LEICA DM-RM) en lumière transmise, réfléchie, et rasante.

Au regard d'études précédentes [1 à 6], six solutions réductrices ont été appliquées sur les pièces de verre (tableau 1). De l'hydrogénocarbonate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ) a été ajouté dans les solutions d'acide oxalique, de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'hydrogénosulfite de sodium afin d'augmenter la valeur du pH. Des compresses imbibées ont été déposées sur les zones à traiter et recouvertes d'un film en polyéthylène afin de ralentir l'évaporation des solutions. Trois applications successives d'une durée de 1 heure ont été réalisées. Entre chaque compresse, des rinçages ont été effectués à l'aide de cotons roulés sur bâtonnet et imbibés d'eau déminéralisée puis d'éthanol.

## Méthodes expérimentales

Les compositions chimiques des zones saines des échantillons ont été obtenues par microsonde électronique (CAMECA – SX100, Service CAMPARIS, Université Paris VI) avec un courant de sonde de 5 nA, une tension d'accélération de 30 kV et un temps de comptage de 5 s/élément. Pour chaque verre, dix mesures ont été effectuées afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Les sections des



▲ **Figure 1.** Microscopie optique en lumière réfléchie de la surface (à gauche) et de la section (à droite) de cinq échantillons représentatifs du corpus.

▼ **Tableau 1.** Concentrations et pH des solutions réductrices.

Iodure de potassium	Hydroquinone	Acide oxalique	BDG	Chlorhydrate d'hydroxylamine	Hydrogénosulfite de sodium
C = 100 g.L <sup>-1</sup>	C = 20 g.L <sup>-1</sup>	C = 50 g.L <sup>-1</sup>	C = 200 g.L <sup>-1</sup>	C = 200 g.L <sup>-1</sup>	C = 100 g.L <sup>-1</sup>
pH <sub>initial</sub> ≈ 6,1	pH <sub>initial</sub> ≈ 5,6	pH <sub>initial</sub> ≈ 0,7	pH <sub>initial</sub> ≈ 6,0	pH <sub>initial</sub> ≈ 2,1	pH <sub>initial</sub> ≈ 3,6
pH <sub>application</sub> ≈ 6,1	pH <sub>application</sub> ≈ 5,6	pH <sub>application</sub> ≈ 3,8	pH <sub>application</sub> ≈ 6,0	pH <sub>application</sub> ≈ 5,5	pH <sub>application</sub> ≈ 5,0

échantillons ont été observées et caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un microscope JEOL JSM-5600 LV à filament de tungstène équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie EDS Oxford 6587 et avec une tension d'accélération de 15 kV. Les images et les analyses ont été acquises en vide partiel (0,17 mbar) afin d'éviter la métallisation des échantillons et en mode électrons rétrodiffusés. Les mesures par spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K du manganèse ont été réalisées sur la ligne LUCIA [7] du synchrotron SOLEIL. Les données d'absorption des rayons X ont été acquises en mode fluorescence avec un monochromateur Si(311). Les spectres XANES ont été enregistrés avec un temps de comptage de 1s/point et avec un pas de 2 eV entre 6500 et 6530 eV, de 0,1 eV entre 6530 et 6550 eV, de 0,5 eV entre 6550 et 6580 eV, de 1 eV entre 6580 et 6630 eV et de 2 eV jusqu'à 6800 eV. Les spectres ont été normalisés en utilisant le logiciel ATHENA du package IFEFFIT [8].

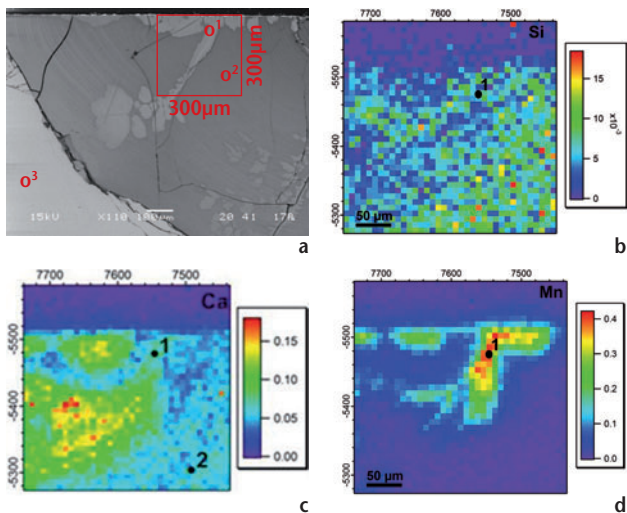
## Résultats et discussion

Les analyses chimiques des zones saines des verres sont données dans le tableau 2. Ces vitraux sont de nature calco-potassiques et contiennent entre 0,7 et 1,5 pds % de MnO excepté pour les verres colorés ( $\approx 2,6$  pds % MnO).

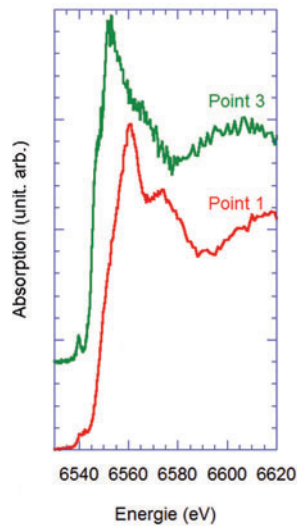
Les observations par microscopie optique des échantillons révèlent une altération constituée de taches brunes isolées (figure 1a) ou d'une couche brune continue (figure 1c). Ce réseau affecte aussi bien la face interne (figures 1a, c, g, i) que la face externe (figure 1e) du vitrail. Les taches sont parfois translucides et lisses (figures 1g, i) ou présentent un aspect plus mat et granuleux (figures 1a, c, e). Deux types de faciès (type I : figures 1a-h et type II : figures 1i-j) ont pu être définis sur la base de caractéristiques communes. Pour les échantillons du type I, les taches brunes peuvent souvent être décrites comme des anneaux constitués de cernes espacés de manière variable (figures 1a, e et g) et de teintes différentes. Majoritairement, les cernes les plus clairs se trouvent en périphérie. Le type II se caractérise par la présence de dendrites visibles en surface (figure 1i) et en coupe (figure 1j) et situées au sein de lamines concentriques dans la zone altérée du verre et le long de microfractures. Ce type d'altération est communément observé sur les verres archéologiques [2, 9] mais quelques exemples ont été recensés sur des verrières *in situ* [6]. Les zones brunes sont localisées en surface ou en subsurface de zones altérées du verre et ont des épaisseurs de l'ordre de 50 à 600  $\mu\text{m}$  pour le type I et d'environ 1,2  $\mu\text{m}$  pour le type II. Ces observations corroborent les hypothèses formu-

▼ **Tableau 2.** Analyses chimiques réalisées par microsonde électronique (pds % d'oxydes) des zones non altérées des pièces de verre.

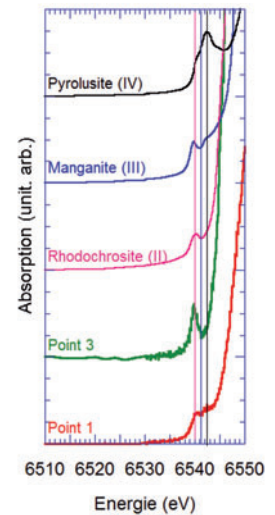
Échantillons	Na <sub>2</sub> O	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO	Cl	SO <sub>2</sub>	F	Total
FDAT1 Fond d'atelier	4.5 ± 0.1	8.8 ± 0.1	53.6 ± 0.7	0.79 ± 0.07	2.9 ± 0.1	12.7 ± 0.1	12.3 ± 0.1	0.06 ± 0.06	0.03 ± 0.03	1.5 ± 0.1	0.31 ± 0.05	0.54 ± 0.04	0.07 ± 0.05	0.06 ± 0.05	98.1 ± 0.9
FDAT3 Fond d'atelier	3.7 ± 0.2	7.6 ± 0.1	55.6 ± 0.4	1.52 ± 0.05	3.7 ± 0.1	10.5 ± 0.2	14.5 ± 0.2	0.12 ± 0.06	0.03 ± 0.04	0.8 ± 0.1	0.52 ± 0.03	0.51 ± 0.04	0.15 ± 0.05	0.02 ± 0.03	99.4 ± 0.5
FDAT4 Fond d'atelier	3.6 ± 0.2	7.4 ± 0.1	55.1 ± 0.4	1.47 ± 0.03	3.8 ± 0.1	10.3 ± 0.1	14.9 ± 0.2	0.15 ± 0.05	0.01 ± 0.02	0.8 ± 0.1	0.55 ± 0.07	0.57 ± 0.06	0.13 ± 0.05	0.04 ± 0.03	98.8 ± 0.5
FDAT5 Fond d'atelier	4.7 ± 0.1	8.2 ± 0.1	53.5 ± 0.5	1.35 ± 0.04	4.3 ± 0.1	10.8 ± 0.1	13.7 ± 0.1	0.15 ± 0.09	0.02 ± 0.03	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.56 ± 0.03	0.16 ± 0.04	0.08 ± 0.06	98.8 ± 0.8
GUEN Guengat	3.3 ± 0.1	7.1 ± 0.1	53.5 ± 0.4	1.09 ± 0.08	3.7 ± 0.1	14.6 ± 0.2	12.9 ± 0.2	0.12 ± 0.07	0.01 ± 0.02	1.1 ± 0.1	0.60 ± 0.06	0.47 ± 0.04	0.12 ± 0.06	0.13 ± 0.06	98.9 ± 0.7
INCO1 Inconnu	3.9 ± 0.1	4.1 ± 0.1	55.3 ± 0.6	3.02 ± 0.06	3.2 ± 0.1	5.0 ± 0.1	20.6 ± 0.3	0.23 ± 0.08	0.04 ± 0.06	0.9 ± 0.1	0.92 ± 0.09	0.60 ± 0.06	0.17 ± 0.04	0.08 ± 0.09	98.0 ± 0.9
KERN1 Kernascléden	6.4 ± 0.1	9.6 ± 0.2	53.0 ± 0.5	1.36 ± 0.04	2.4 ± 0.1	11.5 ± 0.1	12.0 ± 0.2	0.11 ± 0.06	0.02 ± 0.06	1.2 ± 0.1	0.46 ± 0.09	0.44 ± 0.03	0.07 ± 0.03	0.09 ± 0.06	98.7 ± 0.6
KERN2 Kernascléden	4.8 ± 0.1	8.2 ± 0.1	52.9 ± 0.3	1.3 ± 0.1	2.8 ± 0.1	14.4 ± 0.2	12.5 ± 0.2	0.12 ± 0.08	0.02 ± 0.03	1.3 ± 0.1	0.41 ± 0.06	0.41 ± 0.06	0.07 ± 0.03	0.08 ± 0.06	99.4 ± 0.3
KERN3 Kernascléden	6.7 ± 0.1	9.6 ± 0.2	48.8 ± 1.1	1.16 ± 0.07	2.3 ± 0.1	11.4 ± 0.2	11.8 ± 0.2	0.13 ± 0.09	0.01 ± 0.01	1.1 ± 0.1	0.37 ± 0.07	0.39 ± 0.05	0.09 ± 0.04	0.10 ± 0.07	94.1 ± 1.5
KERN4 Kernascléden	6.8 ± 0.1	9.4 ± 0.1	53.4 ± 0.4	1.21 ± 0.06	2.7 ± 0.1	11.5 ± 0.2	12.3 ± 0.1	0.08 ± 0.08	0.02 ± 0.02	1.1 ± 0.1	0.35 ± 0.06	0.36 ± 0.04	0.13 ± 0.04	0.09 ± 0.05	99.6 ± 0.6
LANN Lannélec	3.8 ± 0.1	7.4 ± 0.1	52.7 ± 0.3	1.09 ± 0.06	4.0 ± 0.1	14.7 ± 0.1	13.0 ± 0.2	0.14 ± 0.06	0.03 ± 0.05	1.1 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.51 ± 0.06	0.13 ± 0.05	0.1 ± 0.1	99.2 ± 0.4
LINC Lincoln	6.6 ± 0.2	9.6 ± 0.1	49.8 ± 0.3	1.07 ± 0.05	4.9 ± 0.1	10.7 ± 0.3	14.2 ± 0.2	0.05 ± 0.05	0.02 ± 0.02	1.4 ± 0.1	0.41 ± 0.05	0.50 ± 0.02	0.10 ± 0.06	0.02 ± 0.02	99.5 ± 0.6
PENI Pénity	2.4 ± 0.1	7.1 ± 0.1	55.1 ± 0.5	0.75 ± 0.04	2.6 ± 0.1	14.6 ± 0.1	12.1 ± 0.2	0.09 ± 0.05	0.04 ± 0.03	1.3 ± 0.1	0.35 ± 0.06	0.53 ± 0.04	0.09 ± 0.04	0.10 ± 0.04	97.3 ± 0.6
PERG1 Perguet	1.5 ± 0.1	4.3 ± 0.1	56.9 ± 0.5	3.1 ± 0.1	2.9 ± 0.1	7.3 ± 0.1	20.0 ± 0.2	0.25 ± 0.09	0.03 ± 0.04	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.24 ± 0.04	0.13 ± 0.06	0.10 ± 0.08	98.7 ± 0.6
PLOG Plogonnec	3.2 ± 0.1	7.5 ± 0.1	55.6 ± 0.5	1.27 ± 0.07	3.8 ± 0.1	10.6 ± 0.3	15.9 ± 0.2	0.11 ± 0.09	0.01 ± 0.03	0.8 ± 0.1	0.50 ± 0.09	0.47 ± 0.02	0.11 ± 0.04	0.03 ± 0.03	99.8 ± 0.4
ROSC Roscodon	3.8 ± 0.2	7.6 ± 0.3	52.5 ± 1.0	1.18 ± 0.05	4.1 ± 0.1	12.4 ± 0.5	13.8 ± 0.4	0.11 ± 0.08	0.03 ± 0.04	2.6 ± 1.6	0.6 ± 0.2	0.48 ± 0.08	0.09 ± 0.03	0.03 ± 0.04	99.3 ± 0.8
TOUR Touch	0.32 ± 0.04	3.7 ± 0.1	56.5 ± 0.5	3.14 ± 0.06	1.3 ± 0.1	10.0 ± 0.2	18.8 ± 0.4	0.20 ± 0.07	0.02 ± 0.02	2.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.02 ± 0.01	0.20 ± 0.05	0.11 ± 0.09	96.9 ± 1.0



▲ **Figure 2.** (a) Image MEB d'une zone altérée (PLOG). Le carré rouge représente la zone cartographiée. Cartographie de distribution élémentaire du silicium (b), du calcium (c) et du manganèse (d).

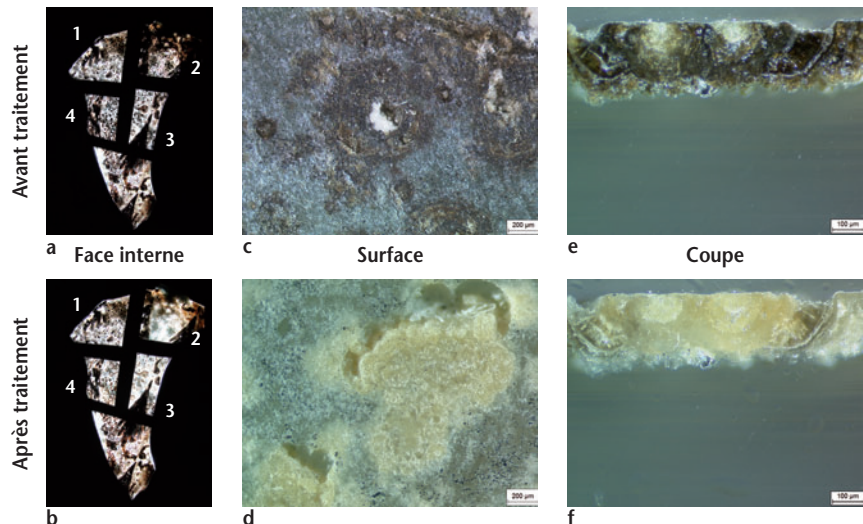


▲ **Figure 3.** Spectres d'absorption des rayons X de la zone brune (point 1) et du verre sain (point 3).



▲ **Figure 4.** Précips du verre sain, du verre altéré et de trois références cristallines contenant du manganèse dans différents états d'oxydation.

► **Figure 5.** Microscopie en lumière transmise avant (a) et après (b) traitement de l'échantillon PENI par l'acide oxalique (1), le chlorhydrate d'hydroxylamine (2), l'hydrogénosulfite de sodium (3) et le BDG 86 Azzurro® (4). Microscopie optique en lumière réfléchie de la surface (c et d) et de la section (e et f) d'une zone brune avant (c et e) et après (d et f) traitement au chlorhydrate d'hydroxylamine.



lées dans la littérature [2, 3] suggérant que la formation d'inclusions de manganèse serait postérieure au processus d'altération du verre par lixiviation.

En parallèle de l'étude des faciès d'altération, des informations sur la nature de la phase porteuse du manganèse ont été obtenues par spectroscopie d'absorption des rayons X. Un exemple représentatif est illustré sur la figure 2. Une zone altérée a été repérée sur les images obtenues par MEB (figure 2a). Du fait de la petite taille des zones brunes (maximum  $10 \mu\text{m}^2$ ), des cartographies de distribution élémentaires (figures 2b à d) de la zone d'intérêt ont été enregistrées afin de localiser le point riche en manganèse (point 1) et d'obtenir son spectre XANES. Celui-ci est présenté sur la figure 3 et comparé au spectre XANES du verre sain (point 3). Les différences observées (forme du pré-pic, position du seuil et structures des spectres) traduisent une variation du degré d'oxydation du manganèse et de son environnement au cours de l'altération. La compa-

raison des précips du verre sain et de la zone brune avec ceux de références cristallines contenant du  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et du  $\text{Mn}^{4+}$  (figure 4) montre que le manganèse est sous forme divalente dans le verre sain et sous une forme plus oxydée dans la zone d'altération. Si la quantification précise du degré d'oxydation du manganèse n'est pas directe, il apparaît néanmoins que le manganèse situé dans les zones altérées des vitraux historiques a un degré d'oxydation plus bas que celui mesuré pour des verres archéologiques altérés [10]. Cette différence pourrait être le signe de processus d'altération résultant de mécanismes non identiques.

Les traitements à base d'acide oxalique, de chlorhydrate d'hydroxylamine, d'hydrogénosulfite de sodium et de BDG 86 Azzurro® ont été les plus efficaces parmi les six testés (tableau 1) et seront les seuls présentés dans la suite de cet article. Les traitements ont été appliqués à la surface d'échantillons de type I. Un exemple représentatif des résultats obtenus est donné sur la figure 5 pour l'échantillon

PENI. Quel que soit le traitement choisi, les zones brunes de la pièce de verre s'éclaircissent (figure 5b). L'acide oxalique (figure 5b, 1) est moins efficace que le chlorhydrate d'hydroxylamine (figure 5b, 2) et l'hydrogénosulfite de sodium (figure 5b, 3). Le BDG 86 Azzurro® a eu un effet décevant par rapport à ce qui était escompté [6, 7]. Des essais complémentaires ont été réalisés avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'hydrogénosulfite de sodium en faisant varier les valeurs de pH (pH = 5 et pH = 7) ainsi que la concentration (C = 50 gL<sup>-1</sup> et C = 100 gL<sup>-1</sup>). Ces deux paramètres n'augmentent pas significativement l'efficacité du traitement. Un traitement sur coupe a également été réalisé (figures 5c à f) afin de vérifier l'impact sur le verre des solutions de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'hydrogénosulfite de sodium. Bien que les zones traitées se soient éclaircies, les analyses chimiques après traitement ne mettent en évidence aucun changement important de composition du verre sain ou de la zone altérée. Les zones analysées contiennent encore du manganèse et les alcalins et alcalino-terreux ne semblent pas avoir été lixiviés. Néanmoins, ces

résultats sont difficiles à interpréter étant donnée l'hétérogénéité de la couche de gel brunie ; ils doivent donc être considérés avec prudence.

## Conclusion

La présence de taches brunes ne suffit pas à signer la présence de la pathologie du brunissement. Celle-ci apparaît sur des vitraux calco-potassiques et un diagnostic assuré nécessite des analyses chimiques afin de mettre en évidence la présence de manganèse. La phase d'altération n'a pas été clairement identifiée, mais elle se caractérise par un degré d'oxydation du manganèse proche de III. Deux traitements du phénomène de brunissement (chlorhydrate d'hydroxylamine et hydrogénosulfite de sodium) ont été testés sur différentes pièces de verre et dans différentes conditions de pH et de concentration. Un éclaircissement a été observé mais l'innocuité sur les échantillons et en particulier sur le gel d'altération est incertaine. D'autre part, la durabilité des traitements doit être évaluée en suivant notamment l'apparition d'un éventuel rebrunissement. ▼

## Bibliographie

1. **Bettembourg J.-M., Pivet F.**, 1991, Noës-près-Troyes (Les) (Aube, 10). Église : étude préalable des vitraux avant restauration, XVI<sup>e</sup>, Rapport LRMH n° 861A, Champs-sur-Marne, LRMH, novembre 1991.
2. **Cagno S., Nuyts G., Bugani S., De Vis K., Caen J., Van Mol W., Bongaers E., Pauwels B., Janssens K.**, 2011, The browning of stained glass windows: characterization of Mn-corrosion bodies and evaluation of cleaning methods, *Archeomatica*, p. 99-106.
3. **Cagno S., Nuyts G., Bugani S., De Vis K., Schalm O., Caen J., Helfen L., Cotte M., Reischig P., Janssens K.**, 2011, Evaluation of manganese-bodies removal in historical stained glass windows via SR- $\mu$ -XANES/XRF and SR- $\mu$ -CT, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, pp 2442-2451.
4. **Müller W., Torge M.**, 2002, *Verbräunte Mittelalterliche Glasmalereien, Verfahren zur Aufhellung*, Edition Leipzig, Berlin, Brandenburgische Akademie der Wissenschaften, Postdam & Leipzig.
5. **Pinto A.**, 1991, Le problème du manganèse oxydé dans les verres anciens : recherche et expérimentation, *VITREA - Vitrail, verre, architecture*, 7, 1, La restauration des vitraux, p. 27-33.
6. **Vincent-Petit F.**, 2003, Etude de quatre produits algicides pour le traitement des vitraux colonisés, Rapport de maîtrise, Université Paris 1.
7. **Flank A.-M., Cauchon G., Lagarde P., Bac S., Janousch M., Wetter R., Dubuisson J.-M., Idir M., Langlois F., Moreno T., Vantelon D.**, 2006, LUCIA, a microfocus soft XAS beamline, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 246, p. 269-274.
8. **Ravel B., Newville M.**, 2005, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation*, 12, p. 537-541.
9. **Sterpenich J.**, 1998, Altération des vitraux médiévaux : contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement, Thèse de doctorat en Sciences appliquées, Géosciences, Université Henri-Poincaré Nancy 1, CNRS, Centre de recherches pétrographiques et géochimiques, Nancy.
10. **Schalm O., Proost K., De Vis K., Cagno S., Janssens K., Mees F., Jacobs P., Caen J.**, 2010, Manganese staining of archaeological glass: the characterization of Mn-rich inclusions in leached layers and hypothesis of its formation, *Archeometry*, 53, p. 103-122.

## Remerciements

Ce travail a été financé par le ministère de la Culture et de la Communication, dans le cadre du Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine 2011. Les auteurs tiennent à remercier Michel Fialin et Frédéric Couffignal pour leur aide lors des

analyses quantitatives à la microsonde électronique (service CAMPARIS, Université Paris VI). Merci aussi à Manfred Torge (BAM, Berlin) pour ses discussions très instructives.