

Composition des verres et des plombs de la rose du transept sud de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans

Bernard GRATUZE et Adrien ARLES¹

mots-clés : Vitrail, analyse chimique, XVII-XVIIIe siècle, verre au plomb, Orléans, Bernard Perrot

Introduction.

Cette étude est le prolongement du travail réalisé sur les verres rouges du médaillon de la rose du transept sud de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans².

Deux sources historiques, partiellement contradictoires, nous renseignent sur l'origine des verres de cette rose :

La première est issue des archives³ publiées en 1921 par l'abbé Georges Chenesseau dans son ouvrage sur la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans⁴. Chenesseau y indique qu'une partie des vitraux de la cathédrale d'Orléans ont été commandés en 1687 à Guillaume le Vieil : *«publié en même temps que celui des maçonneries, le bail des « vistrages » n'est adjugé qu'un an plus tard, le 6 juin 1687 à Guillaume le Vieil, «maistre peintre et vitrier en la ville de Rouen», pour le prix de 17 900 livres»*. Cette commande concernait les deux roses du transept, douze vitres hautes de la croisée, huit de la nef, huit vitres basses de la croisée, six de la nef, deux vitres dans les murs de refend près des tours et deux vitres aux pignons des croisillons. L'ouvrage a été achevé cinq ans plus tard, en 1692. Toutefois, suite à de nombreuses réfections, l'abbé Georges Chenesseau signale que *«nous n'avons pas conservé la totalité des verrières exécutées par le Vieil sur les modèles de Perelle. Elles ont été remplacées, à l'étage inférieur, par des vitraux modernes, détestables dans la croisée, merveilleux dans la nef. Aux fenêtres hautes de la nef, elles ont presque partout laissé place à des verres tout blancs, lors de la dernière restauration des fenestragés, au XIX^e siècle. Mais elles subsistent à peu près entières aux fenêtres hautes de la croisée, et principalement aux deux roses»*.

Toujours d'après Chenesseau, l'ensemble des vitraux mis en place par Guillaume le Vieil est supposé provenir de la verrerie de La Nocle près de Nevers. Il était en effet stipulé dans le marché : *«On garnira de verre de la Nocle proche Nevers, tous les vitraux de la nef et de la croisée, ensemble ceux des collatéraux, grands que petits, au nombre de trente huit sans y comprendre les deux roses qui seront semblablement vitrées [...]»* et défense est faite *«d'employer aucun verre ny plomb qui ne soit conforme à l'échantillon qui*

sera mis au greffe et veu par le controleur».

La seconde est publiée en 1774 par Pierre le Vieil dans son Traité historique et pratique de la peinture sur verre⁵. Pierre le Vieil y apporte une précision sur l'origine de certains des verres employés par Guillaume le Vieil qui contredit, en partie, le document cité par Chenesseau. Pierre le Vieil y mentionne en effet un compte arrêté entre son aïeul Guillaume le Vieil et Bernard Perrot : il porte sur la fourniture de verre de couleur pour la fabrication des vitraux de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans : *«Du 3 septembre 1689, M. le Vieil, Entrepreneur des vitres de Sainte-Croix, doit au sieur Perrot de la Verrerie d'Orléans, pour les vitres de couleur qu'il lui a livrées cejour d'hui, savoir : «cent trente-sept pieds & demi de couleur bleue, à 25 sous le pied, valent 171 lt 15 s. Plus soixante & quinze pieds de verre audit prix93 lt 15 s. Plus soixante & quinze pieds de rouge, à 35 sous le pied, 131 lt 5 s.»*

Il apparaît donc, dans ce document, qu'une partie des verres utilisés par Guillaume le Vieil pour les vitraux de Sainte-Croix ne proviendrait pas de la verrerie de la Nocle. Les résultats obtenus lors de l'étude du médaillon confirment, en effet, la présence de verres d'origines différentes au sein de celui-ci et montrent que certains d'entre eux pourraient provenir de l'atelier de Bernard Perrot.

Concernant la nature des verres fournis par Bernard Perrot à son aïeul, Pierre le Vieil ajoute la remarque suivante : *«J'ai confervé deux tables de ce verre de couleur d'environ un pied de superficie chacune, l'une bleue, l'autre verte, que mon pere fit venir de Rouen après le décès du sien. Elles montrent affez par leur contexture d'un verre dur & épais, & leur surface onnée & raboteuse, combien l'Art de la Verrerie dans ce genre étoit déchu de l'état où il étoit dans le feizième fiecle.»*

A la suite des résultats obtenus sur le médaillon, il importait d'entreprendre une caractérisation plus systématique de la nature des verres de la rose du transept sud de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans, afin de vérifier s'il était possible de discriminer, au sein de cet ensemble, les verres mis en place par Guillaume le Vieil (rouges, bleus et verts principalement), de ceux issus des phases de

Notes

1. IRAMAT/Centre Ernest-Babelon, UMR 5060, CNRS/Université d'Orléans, 3D rue de la Férollerie, F-45071 Orléans cedex 2, gratuze@cnsr-orleans.fr

2. Aubenton et al. 2011

3. Ces archives sur la construction et les restaurations successives de la cathédrale ont été détruites en 1940.

4. Chenesseau 1921

5. *L'art de la peinture sur verre et de la vitrierie*, Le Vieil, réimpression 1973.

restauration successives et d'identifier, parmi les verres utilisés par Guillaume le Vieil, ceux qui pourraient provenir de l'atelier de Bernard Perrot.

1. Méthode d'analyse

Deux méthodes d'analyse ont été utilisées au cours de cette étude. La première, la spectrométrie de fluorescence X, a été mise en œuvre au sein des locaux de la société Vitrail France (Le Mans) sur une large sélection de panneaux de verre et de plomb⁶. La seconde, la spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS), effectuée à l'IRAMAT-CEB (Orléans), a permis d'étudier des petits prélèvements effectués sur des vitraux et des plombs sélectionnés lors de l'étude par fluorescence X⁷.

1.1. Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est utilisée en mode qualitatif. Le signal provenant des éléments suivants est mesuré : Al, Si, P, Cl, Ar, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Nb, Mo, Ag, Sn, Sb, Pb, Bi. Les mesures sont réalisées dans l'air : les éléments dont le numéro atomique est inférieur à celui du potassium sont donc difficilement détectés. De même, en présence de quantités importantes de plomb, le signal de l'arsenic et du bismuth ne peut pas être mesuré automatiquement. Le traitement des données est effectué à partir du signal net normalisé par rapport à la raie Ka du molybdène.

La source de rayons X est un tube à anticathode en molybdène. Le tube opère à 45 kV et 0,6 mA, il n'y a pas de filtre sur le trajet du faisceau incident, le diamètre du collimateur est de 1,5 mm, le domaine d'énergie mesuré est 0 – 50 keV, le temps de mesure est de 240 secondes.

1.2. Spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser

Cette méthode est particulièrement bien adaptée aux objets composites ou de petite taille. Lors de l'analyse, ces derniers sont placés à l'intérieur d'une cellule en quartz. Un micro-prélèvement, invisible à l'œil nu, est effectué par un rayon laser (diamètre 80 micromètres, profondeur 200 micromètres). La matière prélevée (quelques microgrammes) est transportée vers une torche à plasma par un flux gazeux d'argon. La haute température du plasma (8000°C) dissocie et ionise la matière, dont les différents constituants sont identifiés selon leur masse. Un détecteur électronique permet leur quantification. L'étude des objets est réalisée sans aucune préparation de l'échantillon⁸. Pour chaque analyse, deux à trois prélèvements sont effectués à un endroit sain de la surface de l'objet. Deux mesures sont réalisées dans un premier temps, afin de s'assurer de l'homogénéité de la matrice.

Une troisième mesure peut être effectuée si une incohérence est constatée entre les deux premières acquisitions. Cinquante et un éléments sont mesurés, parmi ceux-ci se trouvent les constituants majeurs du verre et différents éléments mineurs et traces que l'on a choisi d'analyser en fonction de la problématique étudiée. Un programme de calcul, réalisé en Visual Basic sous Excel, permet de traiter l'ensemble des données. Le calcul est effectué sur la moyenne des prélèvements. La méthode de calcul utilisée est basée sur le principe de l'étalon interne. L'étalonnage est effectué à l'aide des verres étalons développés par le NIST (SRM610) et la société Corning (verres A, B, C et D) et de verres archéologiques de composition connue. La justesse de la méthode est régulièrement vérifiée en analysant des verres étalons internationaux. Les limites de détection obtenues varient entre 0,1 et 0,01 % pour les éléments majeurs et entre 20 et 500 ppb pour les autres éléments. La précision des résultats est de l'ordre de 5 à 15% relatifs selon les éléments et les teneurs mesurés.

2. Corpus étudié

Corpus étudié par spectrométrie de fluorescence X : 177 points d'analyse, représentant 117 échantillons de verre (certains points ont été réalisés sur des éléments de décors ou sur les deux faces) et 10 points d'analyse sur les plombs (quatre panneaux étudiés : plombs et soudures) ont été effectués. A ceux-ci, il faut ajouter les analyses effectuées sur le médaillon E déposé suite au passage de la tempête Xynthia, ainsi que les analyses des échantillons provenant des collections du Musée d'Orléans.

Le nombre de verres différents étudiés par couleur se répartit ainsi (certaines analyses ont été réalisées sur les deux faces) :

59 verres bleus (provenant de 5 panneaux et 24 écoinçons, 74 analyses au total)

26 verres rouges, (provenant de 10 panneaux, 54 analyses au total)

13 verres verts (provenant de 8 panneaux, 19 analyses au total)

36 éléments de verre jaunes ou incolores dont des envers de décors (provenant de 8 panneaux et 3 écoinçons, 66 analyses au total)

7 éléments de décor bleu (provenant de 2 panneaux)

2 éléments de décor rouge (provenant de 2 panneaux)

3 éléments de grisaille (provenant de 2 panneaux)

10 analyses de plomb, dont 5 sur les soudures (provenant de 4 écoinçons et d'un panneau).

Corpus étudié par spectrométrie de masse à plasma avec prélèvement par ablation laser :

11 verres bleus provenant de 7 écoinçons (14

Notes

6. Les panneaux de la rose du transept sud ont été restaurés par la société Vitrail France au Mans. Nous remercions à ce titre les responsables et les personnels de cette société pour nous avoir permis d'effectuer une partie de cette étude au sein de leurs locaux, ainsi que pour les nombreux échanges autour des vitraux et du travail du verre dont nous avons bénéficié.

7. Nous remercions, à ce titre, les services de la DRAC qui ont autorisé ces prélèvements, ainsi que les personnels de la société Vitrail France qui les ont réalisés.

8. Gratuze et al. 1997 et 2001.

Fig. 1 En haut, état de surface des verres verts. On observe sur les deux faces la présence de cratères dus à une cuisson des grisailles à une température trop élevée pour ce type de verre. En bas, état de surface des verres bleus. Présence de marques différentes sur chaque face : la face inférieure (à gauche) a conservé l'empreinte de la table de travail sur laquelle le manchon a été déroulé, la face supérieure (à droite) présente les traces de l'outil utilisé pour lisser le manchon. En médaillon (sur la photo en bas à droite), traces similaires observées sur un verre de vitrail moderne fabriqué selon cette technique.



analyses au total, car trois des verres ont des structures en feuilletés, l'un d'eux bleu/violet et les deux autres bleu/incolore)

5 verres rouges provenant de 4 panneaux (10 analyses au total, les verres sont à structure en feuilletés rouge/incolore)

6 verres verts provenant de 6 panneaux

5 éléments de verre incolores provenant d'un panneau et d'un écoinçon

9 éléments de plomb provenant de 6 écoinçons et de 3 panneaux (18 analyses au total dont 7 sur des soudures)

Les résultats des analyses, effectuées par LA-ICP-MS sur les prélèvements, sont donnés dans les tableaux 1 (verres au plomb verts et bleus), 2 (verres rouges), 3 (autres verres bleus et verres incolores) et 4 (plombs et soudures). Les résultats des analyses par spectrométrie de fluorescence X seront présentés sous forme de graphiques.

3. Observations préliminaires

Les observations visuelles sur l'état de certains des éléments des vitraux viennent confirmer les remarques établies par Pierre le Vieil sur les verres utilisés par son grand-père : la plupart des verres bleus et verts et, dans une moindre mesure, les verres rouges, ont en effet une surface ondulée et présentent, sur une face pour les verres bleus, et parfois sur les deux faces pour les verres verts, un aspect irrégulier (présence de cratères, verre 'bouilli', **fig. 1**).

Contrairement à une des hypothèses initiales, les verres bleus et verts ne sont pas des verres coulés. Ils présentent en effet toutes les caractéristiques (aspect, épaisseur, marques d'outils...) des verres soufflés en

manchons puis ouverts et lissés sur une table de travail. L'une des faces a conservé les traces du soufflage et de l'outil de lissage ou d'aplanissement utilisé lors de l'ouverture sur la table. Sur l'autre face, on observe l'empreinte de la table de travail sur laquelle s'est effectuée la mise à plat du manchon (**fig. 1**).

Par rapport aux verres bleus et rouges, les verres verts sont décorés d'une grisaille qui implique de les recuire. Ces verres ont donc, en plus des marques de travail au manchon, l'empreinte de la sole du four dans lequel Guillaume le Vieil cuisait ses grisailles. Certains verres sont marqués sur les deux faces car ils pouvaient être empilés lors de cette opération. Des accidents de cuisson sont décelables sur certains d'entre eux⁹.

On observe aussi que les verres jaunes, qui ont reçu à la fois une grisaille et une application de jaune d'argent (avec parfois en plus des éléments - émaillés ou peints - de décors bleus et rouges), ne présentent pas ces irrégularités de surface.

On notera enfin la présence de marques de montage sur la plupart des panneaux, sous la forme de chiffres tracés dans la grisaille¹⁰.

4. Résultats

Les résultats obtenus montrent que la quasi-totalité des verres rouges, bleus et verts étudiés sont des verres plombo-calco-potassiques. La majorité des verres incolores ou jaunes sont des verres calco-potassiques (de type HLLA - *high lime/low alkali*¹¹), et forment un groupe relativement homogène. (**fig. 2**)

On note toutefois la présence de quelques verres rouges, bleus, verts, incolores ou

Notes

9. Gratuze et de Valence sous presse.

10. Lecocq 2009, Gratuze et de Valence sous presse.

11. Schalm et al. 2007.

Fig. 2 Répartition des verres étudiés par fluorescence X : la majeure partie des verres bleus, verts et rouges sont plus riches en plomb que les verres incolores

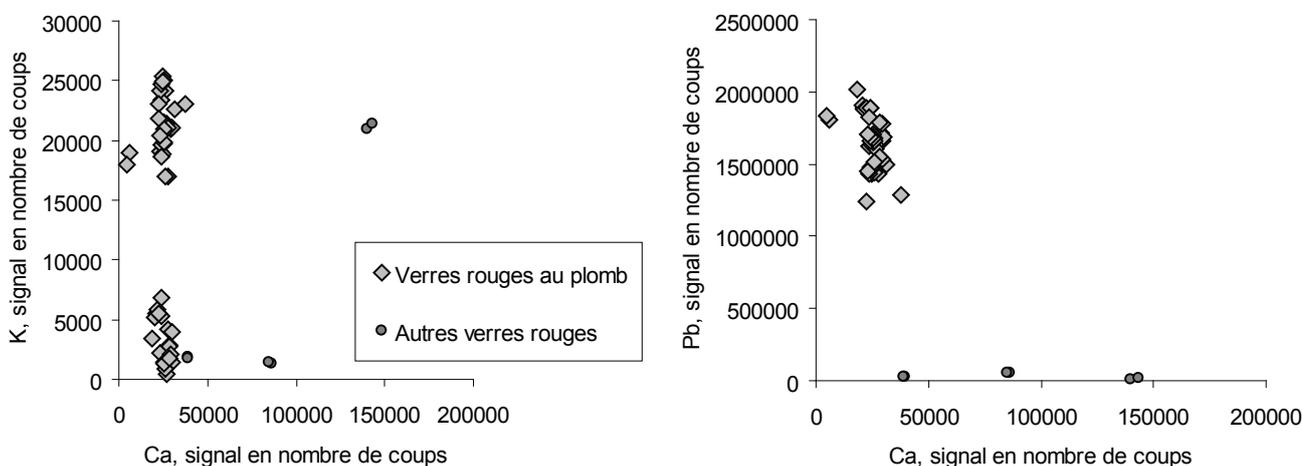
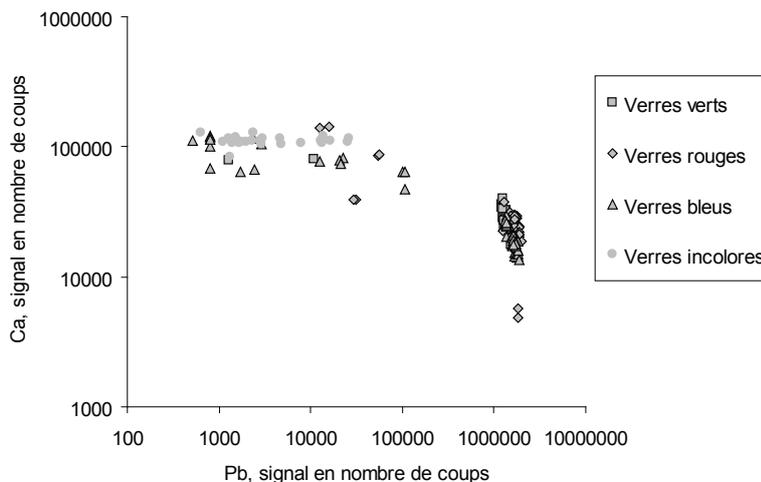


Fig. 3a et 3b Diagrammes Ca-K à gauche et Ca-Pb à droite pour les verres rouges. On observe deux groupes de verres rouges au plomb : un riche en potasse (qui contient essentiellement les feuillets rouges) et un plus pauvre en potasse (où se retrouvent la plupart des feuillets incolores). On observe aussi la présence de quelques verres rouges non plombifères

jaunes qui se distinguent des groupes principaux.

Les résultats seront présentés en fonction des couleurs respectives des verres analysés. Seuls les verres incolores et jaunes seront discutés ensemble.

Concernant l'aspect des verres décrit par Pierre Le Vieil, on peut faire l'hypothèse ici, que Guillaume le Vieil, habitué aux verres calciques de son époque, a appliqué le même protocole de cuisson aux verres incolores de la Nocle et aux verres verts de Bernard Perrot. Or, ces derniers sont à base de fondant plombifère, ils ont donc des caractéristiques thermiques différentes de celles des verres calciques incolores de la Nocle (températures de fusion, de ramollissement et de travail plus faibles). Il est ainsi fort probable que la cuisson de leur grisaille a été effectuée à une température trop élevée, ce qui a engendré leur déformation et leur aspect bouilli.

4.1. Les verres rouges

Comme nous l'avons signalé lors de l'étude du médaillon¹², les verres rouges des roses du transept sud de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans sont des verres rouges au cuivre à structure classique à deux feuillets : un

feuille de verre rouge d'environ 100 à 200 micromètres d'épaisseur, plaqué sur un verre incolore de 1,5 millimètre d'épaisseur. Les résultats des analyses sur les verres supports incolores et les feuillets rouges seront traités ensemble.

Si l'on prend en compte l'étude du médaillon, ce sont vingt-six pièces de verre rouge qui ont été analysées. Parmi celles-ci, vingt-trois sont en verre au plomb et trois sont en verre calco-potassique.

Ces trois verres appartiennent à deux groupes différents (**fig. 3 a et b**) : deux d'entre eux sont probablement des verres calco-sodiques si l'on considère le faible signal mesuré pour le calcium et le potassium (les feuillets rouges apparaissent légèrement plus calciques que les verres supports). Le troisième est un verre calco-potassique, le verre support et le feuille rouge ont des compositions très proches.

Si l'on reporte les signaux mesurés pour le plomb, le calcium et le potassium pour les vingt-trois verres rouges au plomb, ceux-ci se répartissent en trois groupes principaux (**fig. 3 a et b**). Les verres supports apparaissent quasi systématiquement plus riches en potassium que les verres rouges.

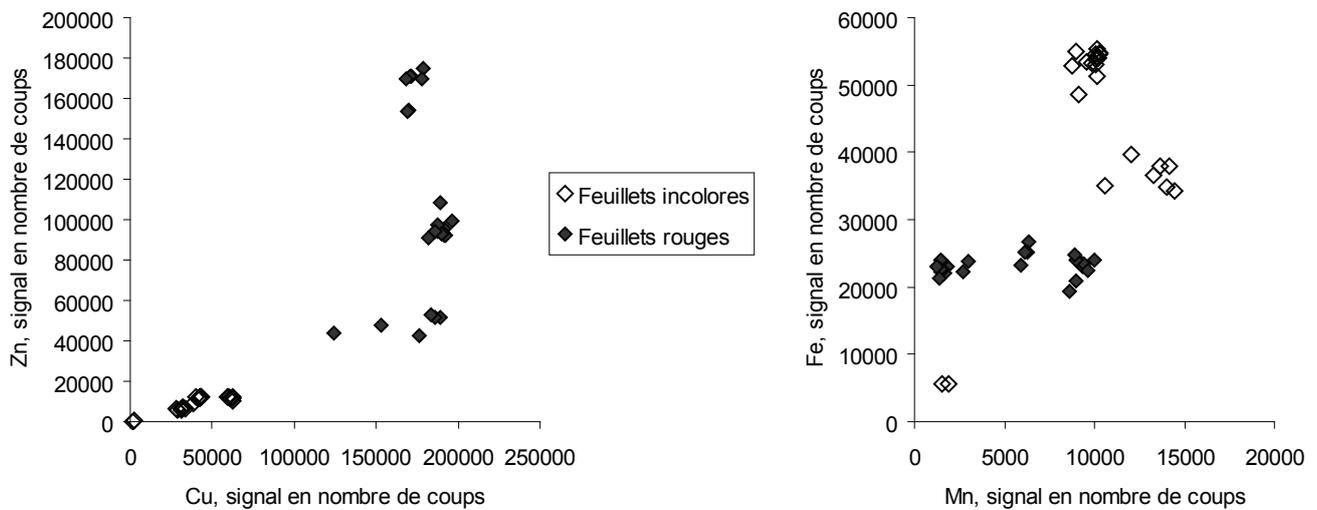


Fig. 4a et 4b Diagramme Zn-Cu à gauche et Mn-Fe à droite pour les verres rouges au plomb. On note la présence de différents groupes de verres qui se distinguent essentiellement par leurs teneurs en zinc et manganèse. La présence de fortes quantités de zinc est probablement due à l'utilisation de cuivre sous forme de laiton en tant qu'agent colorant.

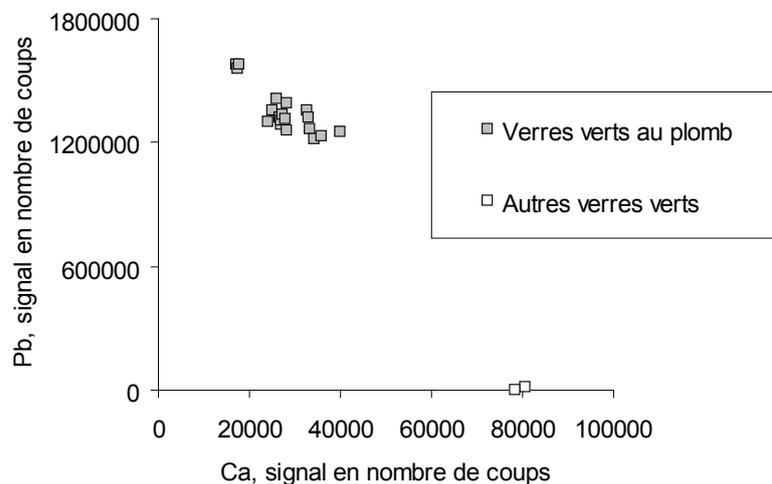


Fig. 5 Diagramme Ca-Pb pour les verres verts.

Seuls quatre verres rouges présentent des teneurs élevées en potassium. Deux des verres supports ont des teneurs très faibles en calcium. Les verres supports sont aussi moins riches en plomb que les feuillets rouges, seul un feuillet rouge a des teneurs plus faibles en plomb.

Si l'on considère maintenant les éléments mineurs, on distingue, là encore, différents sous-groupes. Le manganèse, le fer et le zinc apparaissent les plus discriminants. On peut ainsi identifier quatre sous-groupes de feuillets rouges et trois sous-groupes de verres supports incolores (**fig. 4 a et b**).

Cette grande variété de compositions confirme l'étude réalisée sur les pièces attribuées à Bernard Perrot, qui concluait que ses productions présentent des compositions très diverses¹³. Elle traduit le fait que Bernard Perrot fabriquait ses verres à partir de matières premières changeantes en fonction des approvisionnements de l'atelier (déchets de cuivre ou de laitons pour les verres rouges par exemple). Il utilise aussi certainement du groisil, qui peut influencer fortement sur la variabilité des compositions : des différences importantes peuvent donc être observées

d'une fusion à l'autre.

4.2. Les verres verts

Parmi les treize verres verts étudiés, douze sont au plomb et un est en verre calco-potassique (**fig. 2**). On notera que ce verre n'est pas coloré dans la masse, mais qu'il s'agit d'un verre plaqué. On remarquera aussi qu'il n'est pas décoré de grisaille comme il se devrait, et qu'il présente des états de surface sans défaut par rapport aux autres verres verts. Ce verre provient probablement d'une restauration récente ou d'une réparation effectuée dans l'urgence.

Les verres verts au plomb forment un groupe relativement plus homogène que les verres rouges même si on peut, là encore, distinguer différents sous-groupes pour les teneurs en calcium (**fig. 5**).

4.3. Les verres bleus

Les verres bleus forment le corpus le plus important. Sur les cinquante-neuf verres analysés, quarante-neuf sont en verre au plomb. Les dix autres verres peuvent être répartis en quatre groupes principaux (**fig. 6 a et b**).

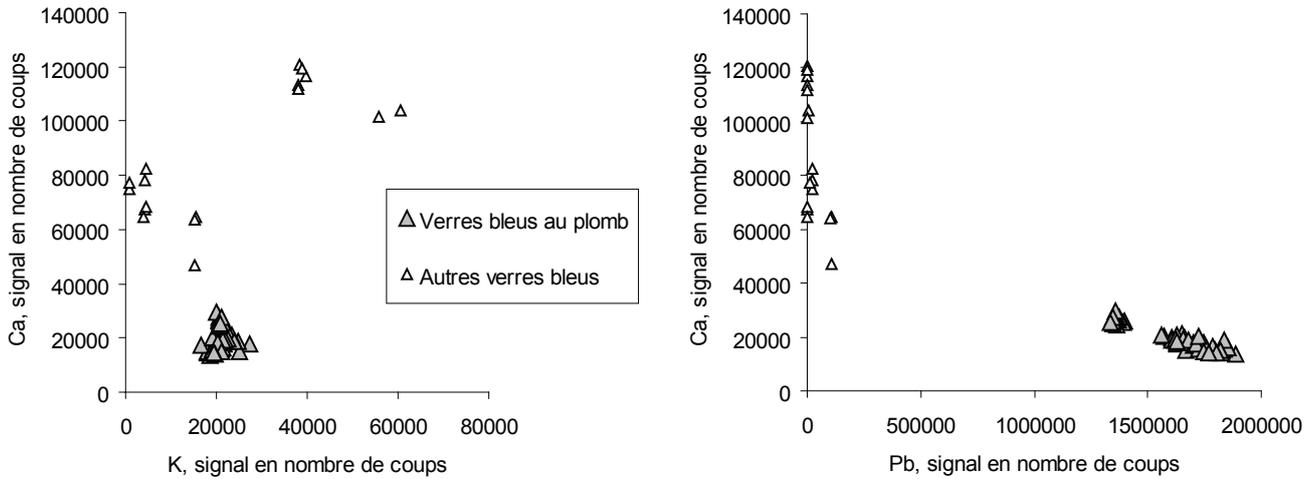


Fig. 6a et 6b Diagrammes Ca-K à gauche et Ca-Pb à droite et pour les verres bleus. Comme pour les verres rouges et les verres verts, on observe la présence de différents groupes de composition pour les verres bleus au plomb. On note, là encore, la présence de quelques verres sans plomb de compositions très différentes.

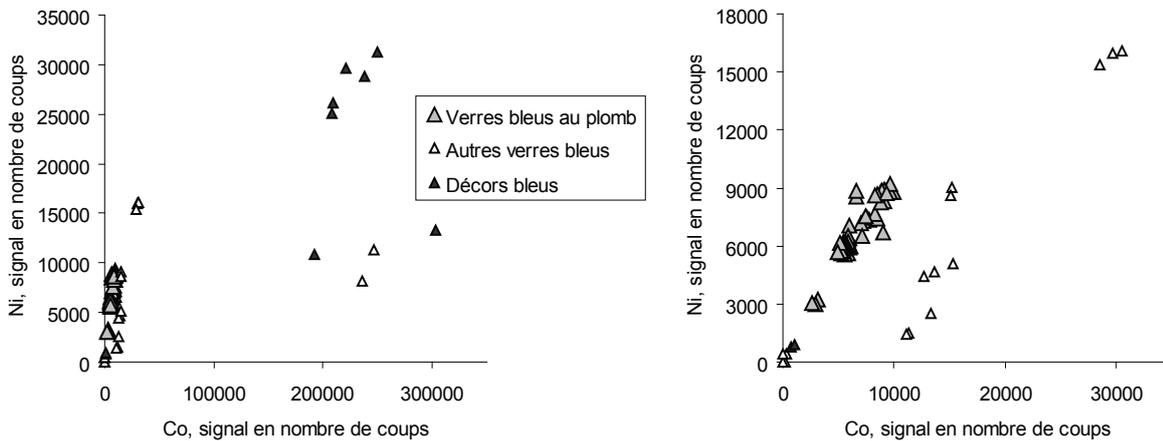


Fig. 7a et 7b Diagramme Co-Ni pour les verres et décors bleus. On observe la présence de deux types principaux de verres : pour la totalité des verres bleus au plomb ainsi que pour certains verres sans plomb et une partie des décors, le cobalt est accompagné de fortes quantités de nickel. Deux des décors étudiés (élément restauré de la couronne, figure 11) ainsi que certains verres bleus sans plomb présentent des teneurs en nickel beaucoup plus faibles que les autres verres. Si l'on se base sur les études antérieures réalisées sur les verres bleu cobalt, cela implique que ces verres sont postérieurs au XVIII^e siècle.

Sept éléments de décors bleus ont aussi été étudiés, ils seront discutés ultérieurement.

Parmi les verres bleus sans plomb, on distingue :

- deux verres calco-potassiques riches en cuivre : cet élément est présent à des concentrations très supérieures à celles du cobalt (environ 40 fois plus). Ces verres contiennent aussi un peu de plomb, mais pas d'arsenic ni de nickel. Les caractéristiques chimiques de ces deux verres laissent supposer qu'ils sont plutôt postérieurs à la deuxième moitié du XIX^e siècle.

- deux verres plaqués dont les caractéristiques spectrales laissent supposer qu'ils sont sodiques. La couche riche en cobalt contient beaucoup de manganèse, un peu de nickel et pas d'arsenic, ce qui correspond plutôt à des verres postérieurs à la deuxième moitié du XIX^e siècle.

- deux autres verres sodiques (Tab.3, E2 B et E21 B) sont, eux, teintés dans la masse. Contrairement aux deux verres précédents, le cobalt est accompagné ici par de fortes quantités de nickel, d'arsenic et de bismuth. Ces caractéristiques chimiques laissent supposer que ces deux verres sont plutôt

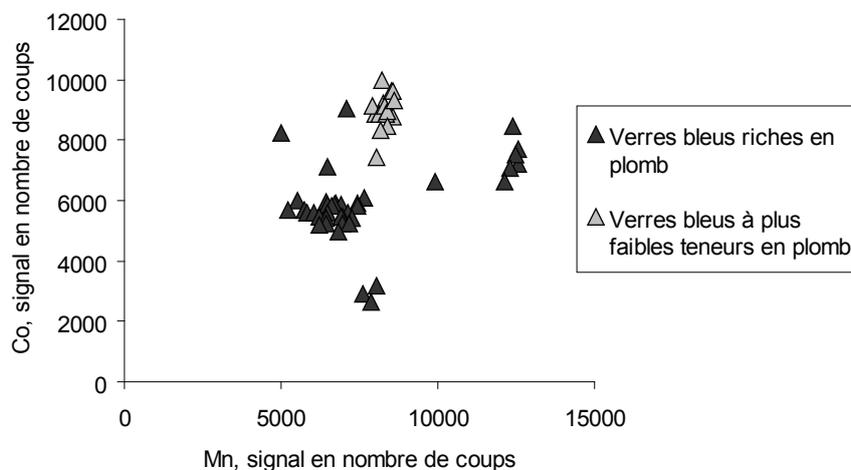
antérieurs à la deuxième moitié du XIX^e siècle. Ils pourraient donc provenir d'une restauration du XVIII^e ou du début du XIX^e siècle, ou d'un autre lot de verres bleus utilisés par Guillaume le Vieil.

- on a enfin quatre verres qui sont plutôt calciques. Ils ont des caractéristiques chimiques proches de celles des verres dits HLLA (*high lime - low alkali*). Au sein de ce groupe, trois sont des verres plaqués (verres à structure en feuillets, bleu sur violet pour E10 B1 et bleu sur incolore pour E12 B3 et B4), tandis que le dernier (Tab. 3, E10 B2) est un verre coloré dans la masse¹⁴. Deux de ces verres (Tab. 3, E12 B3 et B4) présentent les mêmes caractéristiques chimiques que celles des verres incolores, ils pourraient donc provenir des mêmes ateliers, qui pourraient être ceux de la Nucle (fig. 10). Les deux autres verres (Tab. 3, E10 B1 et B2) forment un groupe homogène mais apparaissent légèrement différents des deux verres précédents. Ils ne sont probablement pas issus du même atelier, ou du moins de la même phase de production. Ces quatre verres contiennent du manganèse et on est, là encore, en présence de verres qui

Note

14. Gratuze et de Valence sous presse.

Fig. 8 Diagramme Co-Mn pour les verres bleus au plomb. On note, comme pour les verres rouges, la présence de différents groupes de verres qui se distinguent essentiellement par leurs teneurs en manganèse. Ceci traduit probablement l'utilisation par Bernard Perrot de verres de récupération (groisil) de compositions très variées pour fabriquer les vitraux.



contiennent du nickel, de l'arsenic et du bismuth (**fig. 7 a et b**). On note toutefois que les deux verres que l'on pourrait associer aux productions de la Nucle contiennent plus de nickel et d'arsenic mais moins de bismuth que les deux autres verres et que les verres sodiques colorés dans la masse. Comme ces derniers, ces quatre verres calciques pourraient provenir soit d'une restauration du XVIII^e ou du début du XIX^e siècle, ou d'un autre lot de verres bleus utilisés par Guillaume le Vieil.

Le fait que deux des verres soient similaires à ceux de l'atelier de la Nucle laisse présumer que ces verres ont été mis en place par Guillaume le Vieil. Ces résultats montrent aussi que les verres bleus produits à la fin du XVII^e ou au début du XVIII^e siècle sont indifféremment teintés dans la masse ou plaqués sur un feuillet incolore comme les verres rouges. Les verres calciques qui apparaissent différents de ceux que l'on pourrait attribuer aux productions de la Nucle, attestent que les deux types de verres, teints dans la masse ou plaqués, peuvent être fabriqués au sein d'un même atelier. On notera aussi que des verres plaqués sont probablement issus des ateliers de la Nucle.

Si l'on compare les teneurs en cobalt, nickel et arsenic des verres bleus au plomb avec celles des verres calciques et sodiques qui présentent des teneurs similaires, on observe que les verres bleus au plomb se distinguent par des rapports Co/Ni, Co/As et Co/Bi légèrement différents (**fig. 7 a et b**). Tous ces verres contiennent toutefois du nickel, de l'arsenic, et du bismuth. Comme l'ont montré nos travaux précédents sur le cobalt¹⁵, on est donc en présence d'une association typique du cobalt utilisé entre le début du XVI^e et la fin du XVIII^e, voire le début du XIX^e siècle.

La facture de Guillaume le Vieil, éditée par Pierre le Vieil, nous renseigne sur l'achat de verres bleus auprès de Perrot, mais il n'est pas impossible que Guillaume le Vieil ait commandé ce type de verre à la fois à Perrot et à l'atelier de la Nucle. Guillaume le Vieil

a très bien pu aussi utiliser un ancien stock de verres bleus provenant de son atelier. Les signatures chimiques du cobalt des verres bleus plombifères, des verres bleus de type HLLA et de ceux de type calco-sodiques étant différentes, l'hypothèse de la fourniture de ces verres par Perrot (connu pour ses compositions chimiques très variées) est cependant moins probable. On ne peut pas non plus exclure que certains de ces verres bleus proviennent de restaurations effectuées sur la rose au cours du XVIII^e ou au début du XIX^e siècle.

Si l'on s'intéresse maintenant aux seuls verres bleus au plomb, on observe que ceux-ci forment deux groupes principaux en fonction de leurs teneurs en potassium, calcium, cuivre et plomb. Les teneurs respectives en manganèse et cobalt permettent d'individualiser d'autres sous-groupes (**fig. 8**).

On observe donc pour les verres bleus au plomb une très grande variabilité de composition comme cela a été observé pour les verres rouges, et dans une moindre mesure pour les verres verts.

Les éléments de décors peints ou émaillés bleus et rouges

Deux éléments de décors peints rouges et sept éléments de décors émaillés bleus ont été analysés.

Les analyses ont été effectuées à la fois sur les décors et à l'endroit ou à l'envers du verre support.

4.4. Les décors peints rouges

Ces décors sont réalisés à l'oxyde de fer et sont appliqués au pinceau, comme le montrent les traces observées à la périphérie de ces décors.

4.5. Les décors émaillés bleus

De la même façon, l'analyse des décors émaillés bleus a été effectuée à la fois sur le décor et sur le verre support. Par rapport aux verres supports, les décors émaillés bleus montrent un net enrichissement en fer, en

Note

15. Gratuze et al. 1995 et 1996 ; Soulier et al. 2002.

Fig. 9 Diagramme Zn-Pb pour les verres et décors bleus. On observe que les décors de l'élément restauré de la couronne (figure 11) se distinguent par des teneurs en zinc très supérieures à celles des autres décors et verres bleus.

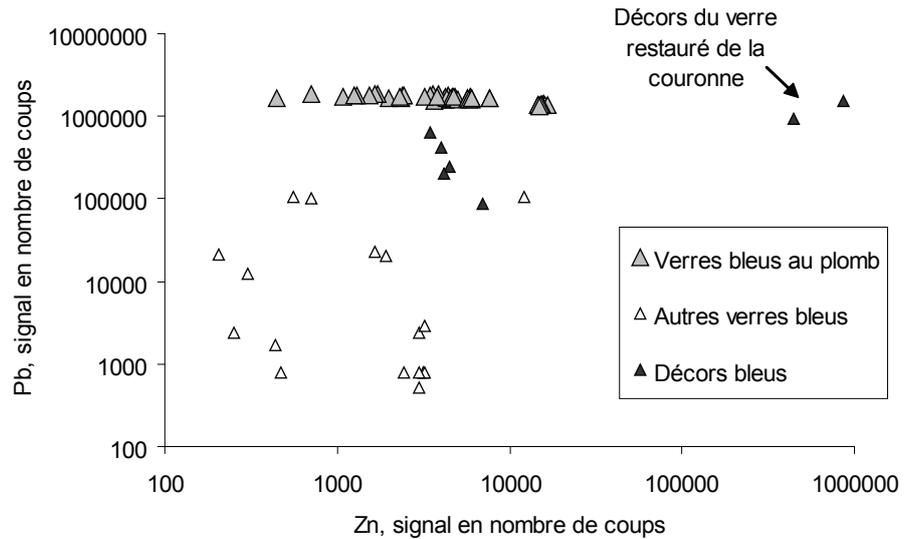
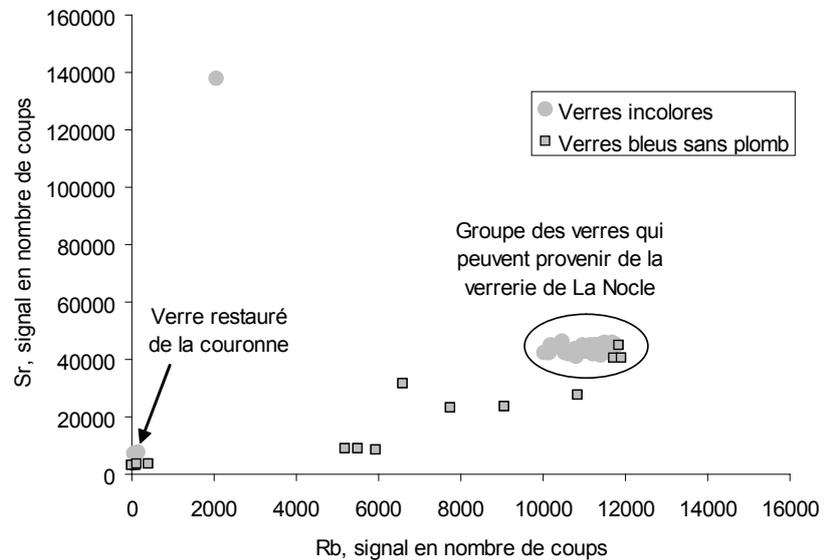


Fig. 10 Diagramme Sr-Rb pour les verres incolores et jaunes. La quasi-totalité des verres incolores étudiés sur les panneaux de la rose présentent des intensités de signaux similaires pour les éléments majeurs et mineurs analysés en fluorescence X. On peut supposer, d'après les textes, que ces verres sont issus de la verrerie de la Nucle. On constate la présence de verres bleus de compositions similaires (voir aussi tab. 3) qui pourraient aussi provenir de cet atelier. On observe que l'élément restauré de la couronne (fig. 11) a une composition totalement différente.



cobalt, en nickel, en arsenic, en cuivre et en plomb.

Ces décors se séparent en deux groupes. Le premier groupe réunit cinq décors bleus. Ces cinq éléments présentent toutes les caractéristiques du cobalt, relevées au sein des verres bleus au plomb et de type HLLA : on a en effet de fortes teneurs de nickel, d'arsenic et de bismuth. Ces décors ont donc probablement été réalisés par Guillaume le Vieil.

Les deux éléments de décors présents au sein du deuxième groupe contiennent peu d'arsenic, de nickel et de bismuth, et apparaissent beaucoup plus riches en plomb. On y note aussi la présence de fortes quantités de zinc (**fig. 7a, 7b et 9**).

Il est donc fort probable que ces deux derniers éléments soient postérieurs aux autres. Ils pourraient avoir été élaborés dans le courant du XIX^e siècle, lors d'une restauration. On verra dans la partie sur les verres incolores et jaunes que le verre support de ces décors n'a pas les mêmes caractéristiques que les

verres supposés de la Nucle qui ont été mis en place par Guillaume le Vieil.

4.6. Les verres incolores et jaunes

Les verres jaunes étant des verres incolores peints au jaune d'argent sur une face, les résultats obtenus sur ces pièces seront présentés ensemble.

La majorité de ces verres, 33 sur 36, appartient à un groupe homogène en ce qui concerne les teneurs en chaux, potasse, manganèse, fer, strontium et rubidium (**fig. 2 et 10**). On est donc probablement en présence d'une production de masse, qui, contrairement aux verres au plomb de Bernard Perrot, se traduit par une plus grande homogénéité de composition. Parmi ces verres, on retrouve des pièces provenant de la rose du transept sud, mais aussi des fragments de verres peints, originaires de la cathédrale Sainte-Croix, et conservés au Musée d'Orléans. Si l'on se réfère aux documents reproduits par Georges Chenesseau, on peut faire l'hypothèse que

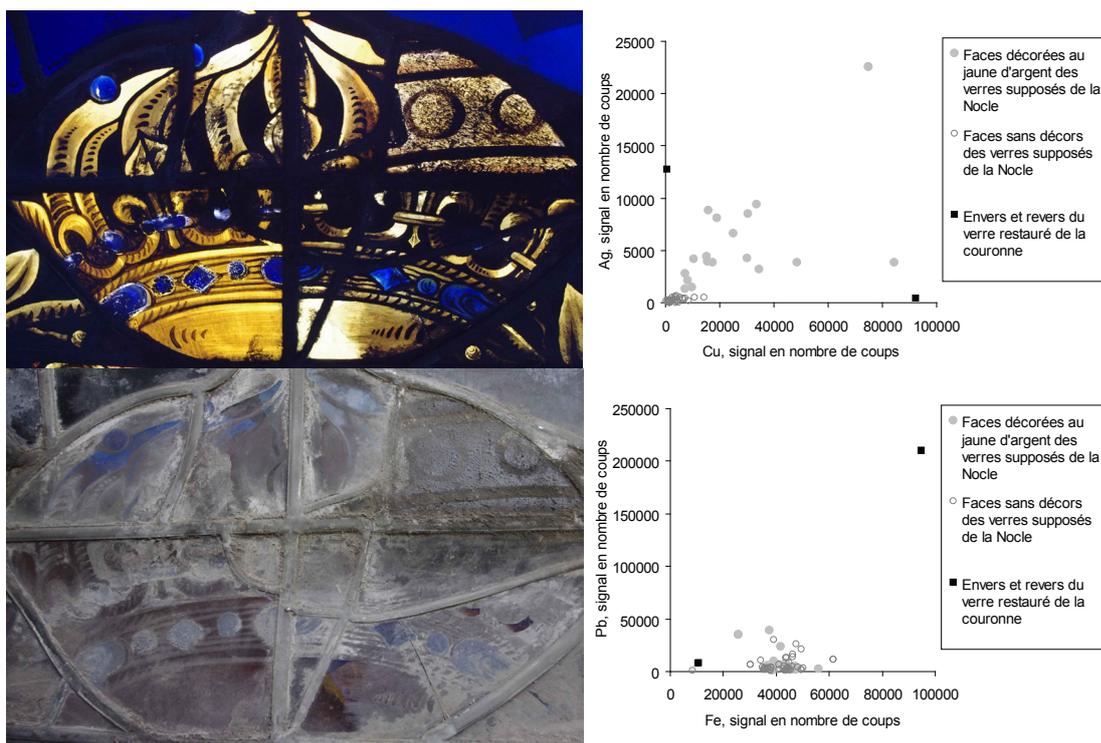


Fig. 11 Identification d'une pièce de verre restaurée. La partie de la couronne située en bas à gauche de la photo du haut apparaît plus jaune que les autres. L'ensemble des éléments de cette pièce (verre fig.10, décors émaillés bleus figs. 7a et 9 et jaune d'argent) présente des caractéristiques chimiques différentes de ceux des autres morceaux de la couronne. Les diagrammes Ag-Cu (en haut à droite) et Fe-Pb (en bas à droite) mettent en évidence la nature différente des traitements de surface de ce verre (jaune d'argent sur une face et grisaille Pb-Fe-Cu sur l'autre) par rapport à ceux employés par Guillaume le Vieil. On notera aussi, en haut à droite de la couronne, la présence d'un élément de réemploi dont la différence semble avoir été volontairement masquée par une opacification partielle. On est donc probablement ici en présence de deux phases de restauration différentes.

ces objets correspondent aux verres produits par l'atelier de la Nocle : « on garnira de verre de la Nocle proche Nevers, tous les vitraux de la Nef et de la croisée... »

Les trois verres restants sont : un fragment de verre retrouvé dans le plomb externe d'un écoinçon (Tab. 3, N15), un fragment de bordure d'un autre écoinçon, et le verre support des deux éléments de décors bleus qui se distinguent par l'absence de nickel et d'arsenic.

Cette dernière pièce présente un autre intérêt : non seulement ses caractéristiques chimiques sont différentes de celles de l'ensemble des verres supposés de la Nocle, et comme on l'a noté précédemment, ses décors bleus sont probablement plus récents, mais on observe aussi que le jaune d'argent utilisé n'a pas les mêmes caractéristiques que celui des autres verres jaunes attribuables aux ateliers de la Nocle.

On note en effet, pour les verres supposés de la Nocle, une corrélation entre les intensités des raies X mesurées pour l'argent et le cuivre au sein du jaune d'argent (fig. 11). Cette corrélation entre l'argent et le cuivre pour l'ensemble de ces décors jaunes nous renseigne sur le mélange utilisé par Guillaume le Vieil pour son jaune d'argent.

Or le jaune d'argent appliqué sur la face externe de cette pièce ne présente pas cette corrélation. Par contre, un enduit de cuivre, de fer et de plomb recouvre la face interne de ce verre. On peut supposer qu'il s'agit d'une application d'une très fine couche de couleur rouge sur l'ensemble de la pièce pour donner un aspect plus orangé au verre, afin de se rapprocher de l'aspect des verres de Guillaume le vieil. On peut donc supposer

que le verre, comme les décors, date d'une restauration effectuée à partir de la seconde moitié du XIX^e siècle.

Pour les verres décorés au jaune d'argent, on observera aussi que la plupart des verres étudiés sont colorés sur leur face externe et décorés d'une grisaille sur leur face interne. Seuls quelques panneaux sont montés à l'envers et présentent une grisaille sur la face externe. Le jaune d'argent est parfois présent sur les deux faces et peut servir d'élément de décor dans des entrelacs.

4.7. Les grisailles

Trois mesures ont été effectuées sur les grisailles : seuls le plomb, le fer et le cuivre y ont été détectés.

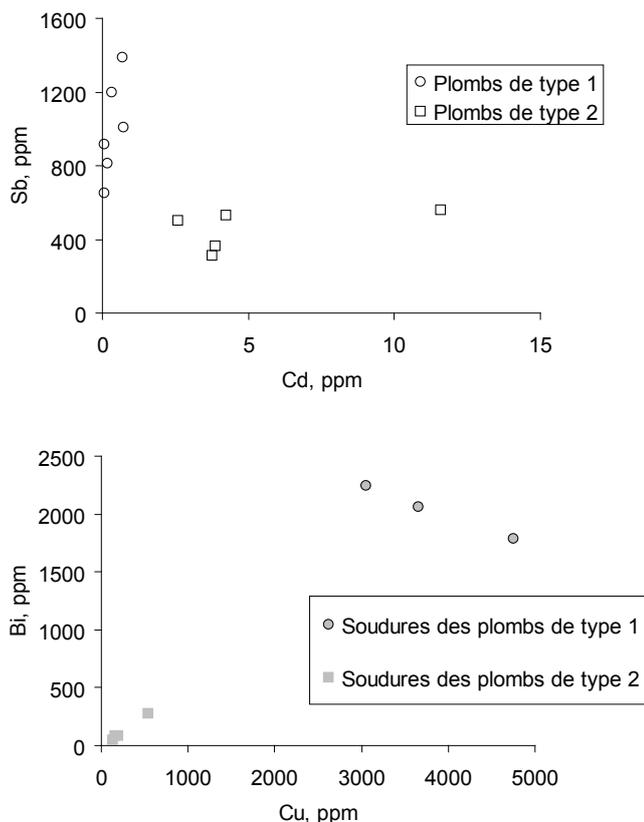
4.8. Les plombs de vitraux

Une analyse des plombs de vitraux a également été réalisée. Cinq éléments ont été étudiés : dans chaque cas, l'analyse a été effectuée sur le plomb et sur la soudure (Tab. 4). Le corpus retenu est constitué de deux types de plomb (fig. 12 à gauche) :

- Le premier type est rencontré uniquement sur certains écoinçons.
- Le second type est rencontré sur l'ensemble des autres panneaux de la rose et sur quelques écoinçons.

La différence la plus notable observée concerne les soudures. Celles présentes sur les plombs de type 1 sont systématiquement plus riches en cuivre et en bismuth que celles présentes sur les plombs de type 2 (fig. 12 en bas). On notera aussi que les plombs de type 1 sont légèrement plus riches en antimoine que les plombs de type 2, qui contiennent plus de cadmium (fig. 12 en haut).

Fig. 12 Morphologies et compositions des deux types de plombs rencontrés : type 1 en haut à gauche, type 2 en bas à gauche. Ces deux types se distinguent essentiellement par la morphologie des stries. Celles-ci sont présentes en faible nombre et uniquement dans la gorge pour le 1^{er} type et en nombre important à la fois dans la gorge et à l'intérieur des ailes pour le 2^{ème} type. Les compositions des deux types de plombs et de leurs soudures sont aussi différentes, comme le montrent les diagrammes Sb-Cd pour les plombs et Bi-Cu pour les soudures. Si le premier type est antérieur au second (qui correspond plutôt à des plombs de la fin du XIX^e siècle), il n'est pas possible de dire s'il est d'origine ou s'il provient d'une remise en plombs postérieure à la pose de Guillaume le Vieil. On notera toutefois que le premier type de plombs ne se rencontre que sur les écoinçons.



La question se pose alors de savoir si les plombs de type 1 sont ceux mis en place par Guillaume le Vieil ? Aucun élément ne permet toutefois de savoir si ces plombs sont d'origine, ou s'ils ont été mis en place lors d'une remise en plombs effectuée au cours du XVIII^e siècle.

D'après leur typologie, les plombs de type 2 correspondent plutôt à des plombs de la fin du XIX^e siècle, et datent probablement d'une restauration importante des roses avec remise en plombs quasi complète de l'ensemble des éléments, à l'exception de la plupart des écoinçons.

Conclusion

Cette étude, effectuée sur des éléments de verre et des plombs de la rose du transept sud de la cathédrale Saint-Croix d'Orléans, confirme les premières hypothèses émises lors de l'étude réalisée sur le médaillon :

- la majorité des verres de couleur rouge, bleue et verte de la rose ont une composition particulière. Ces verres sont des verres plombifères qui renferment entre 15 et 25 % d'oxyde de plomb.

- ces verres présentent un état de surface particulier, qui est en parfait accord avec la description qu'en fait Pierre le Vieil en 1774.

- Les verres incolores et jaunes, ainsi que certains verres bleus, ont une composition homogène qui pourrait se rapporter à celle des verres des ateliers de la Nocle.

Les verres au plomb sont-ils issus des ateliers

de Bernard Perrot ?

Lors de l'étude réalisée en 2010 pour l'exposition du Musée des Beaux Arts d'Orléans¹⁶, quatre portraits en verre, fabriqués de façon certaine par Bernard Perrot, ont été étudiés par fluorescence X : trois de Louis XIV et un du duc d'Orléans. De même, différents objets, attribués à Perrot, ont aussi été analysés. Parmi ceux-ci, une petite statuette de femme voilée avec un élément de décor bleu en verre au plomb.

Si l'on compare les compositions de cet ensemble d'objets avec celles des vitraux, on peut effectuer les constatations suivantes :

- Deux des verres support rouge à faibles teneurs en calcium, manganèse et fer ont des caractéristiques très proches de celles du verre des portraits.

- Le cobalt du verre bleu de la statuette a des caractéristiques identiques à celles du groupe des vitraux bleus au plomb.

Si l'on se base sur les sources textuelles et sur ces résultats d'analyse, il apparaît donc fort probable que les verres rouges, bleus et verts au plomb de la rose du transept sud de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans proviennent de l'atelier de Bernard Perrot.

Les résultats d'analyse obtenus sur cet ensemble de verres au plomb montrent toutefois une grande variabilité, qui confirme les remarques effectuées dans la conclusion de l'étude sur les productions attribuées à Bernard Perrot¹⁷ : «De prime abord, les analyses effectuées sur ces verres attribués

Note

16. Biron et al. 2010, Biron et al. 2011

17. Biron et al. 2010

à Perrot laissent perplexes. On se retrouve en effet devant une multitude de compositions chimiques qui donne l'impression d'être en présence de différentes productions, ou bien d'une seule production en constante évolution... il apparaît donc impossible de définir des caractères propres aux verres de Perrot pouvant permettre de les différencier de ceux de ses contemporains. Il se révèle de même impossible de dessiner une possible évolution chronologique des compositions, étant donnée l'absence de datation précise des pièces étudiées.

Les mesures effectuées mettent aussi en évidence la présence de verres et de plombs issus de différentes phases de restauration et de réparation.

Bibliographie

DINARD M., 2009 - *Les bracelets en verre de la Péninsule Armoricaire*, Université Rennes 1, 2009, Mémoire de Master 2 Archéologie et Archéométrie, 81 p.

Aubenton F., De Valence C., Gorget C., Gratuze B., Loisel C., Texier A., Tremillon P., 2011 - Un médaillon en verre de la rose du transept sud de la cathédrale d'Orléans, Orléans (France), *Bulletin de l'AFAV 2011*, 15-18.

Biron I., Gratuze B., Lehuède P., Pistre S., 2011 - Etude en laboratoire d'objets attribués à Bernard Perrot, 25èmes rencontres de l'AFAV, Orléans (FRANCE), *Bulletin de l'AFAV 2011*, 19-25.

Biron I., Gratuze B., Pistre S., 2010 - Etude en laboratoire d'objets en verre attribués à Bernard Perrot, in Bernard Perrot, dans *Secrets et Chefs-d'œuvre des verreries royales d'Orléans*, Musée des Beaux-Arts d'Orléans, Somogy, Paris, p. 87-93.

Chenesseau G., 1921 - *Sainte-Croix d'Orléans, histoire d'une cathédrale gothique réédifiée par les Bourbons (1599-1829)*. Ed. Champion, Paris, t.1, p. 154-155.

Gratuze B., Valence (de) C., sous presse - L'origine des verres de la rose du transept sud de la cathédrale Sainte-Croix d'Orléans : complémentarité entre textes et analyses, *Actes du colloque sur la Cathédrale Sainte Croix d'Orléans*, Orléans, 7 octobre 2011.

Gratuze B., Soulier I., Barrandon, J.-N., Foy, D., 1995 - The origin of cobalt blue pigments in French glass from the thirteenth to the eighteenth century, In : Trade and Discovery : *British Museum Occasional Paper 109*, The Scientific Study of Artefacts from Post-Medieval Europe and Beyond, Ed D.R. Hook et D.R.M. Gaimster, British Museum Press, Londres, 1995, 123-133.

Gratuze B., Soulier I., Blet M., Vallauri, L., 1996 - De l'origine du cobalt : du verre à la céramique, *Revue d'Archéométrie*, 20, 1996, p. 77-94.

Le Vieil P., 1774 - Traité historique et pratique de la Peinture sur verre, Seconde partie p. 104, in *L'Art de la peinture sur verre et de la vitrerie, par feu M. Le Vieil* - impr. de L.-F. Delatour ((Paris,)) - 1774 Réimpression de l'édition de Paris, 1774. 1 volume in-folio de 264 pages et 13 planches – en 1 volume in-4 – relié, Éditions Minkoff, Genève, 1973.

Lecocq I., 2009 - Le verre plat dans le vitrail monumental des anciens Pays-Bas au XVIe siècle, in *Verre et Fenêtre de l'Antiquité au XVIIIe siècle, Actes du colloque international Verre et Histoire*, Paris, p. 147-157.

Schalm O., Janssens K., Wouters H. Caluwé D., 2007 - Composition of 12–18th century window glass in Belgium: Non-figurative windows in secular buildings and stained-glass windows in religious buildings, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62/6-7, July, p. 663-668.

Soulier I., Blet M., Gratuze B., 2002 - Verres et céramiques glaçurées archéologiques : complémentarité entre les textes et les résultats d'analyses, In : Materials : Research, Development and Applications, *Proceedings of the XXth International Congress of History of Science* (Liège, 20-26 July 1997), De Diversis Artibus, Brepols Ed., Vol XV, 2002, p.210-228.

Tab. 1 Compositions, en % massique d'oxydes, mesurées par LA-ICP-MS sur les prélèvements de verres verts et bleus au plomb.

	Verres verts au plomb						Verres bleus au plomb				
	L S5 V	L Y4 V	L Y3 V	L S6 V	L P3 V	L Y5 V	E4 B	E9 B	E12 B1	E12 B2	E16 B2
B ₂ O ₃	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,11	0,12	0,14	0,14	0,091
Na ₂ O	4,7	4,4	4,3	4,7	4,7	4,5	2,3	2,2	1,8	1,9	4,0
MgO	1,4	1,3	1,4	1,5	1,4	1,4	0,93	0,87	0,70	0,68	1,5
Al ₂ O ₃	0,93	0,99	0,95	0,97	0,91	0,87	1,1	1,1	1,0	1,0	0,97
SiO ₂	59	59	59	60	59	58	58	57	58	58	60
P ₂ O ₅	0,23	0,23	0,26	0,24	0,22	0,22	0,24	0,24	0,20	0,20	0,20
Cl	0,44	0,45	0,46	0,41	0,47	0,47	0,22	0,22	0,21	0,21	0,38
K ₂ O	8,9	8,7	8,4	8,5	8,5	8,4	9,6	10,1	10,7	10,7	7,8
CaO	6,4	6,3	6,4	6,9	6,3	5,9	4,9	4,9	4,1	4,2	6,1
TiO ₂	0,082	0,087	0,083	0,088	0,079	0,079	0,083	0,082	0,078	0,075	0,077
MnO	0,12	0,12	0,12	0,13	0,12	0,12	0,21	0,21	0,23	0,22	0,21
Fe ₂ O ₃	1,5	1,5	1,6	1,6	1,5	1,5	1,0	0,94	0,54	0,52	2,1
CoO	0,004	0,005	0,004	0,005	0,004	0,005	0,12	0,11	0,066	0,065	0,17
NiO	0,008	0,009	0,008	0,008	0,008	0,009	0,079	0,076	0,046	0,044	0,10
CuO	1,3	1,4	1,4	1,3	1,3	1,5	0,28	0,22	0,048	0,047	0,71
ZnO	0,19	0,20	0,21	0,22	0,24	0,24	0,057	0,047	0,014	0,014	0,14
As ₂ O ₃	0,25	0,26	0,26	0,24	0,25	0,28	0,62	0,64	0,61	0,60	0,45
Rb ₂ O	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,015	0,015	0,014	0,014	0,017
SrO	0,037	0,035	0,036	0,039	0,035	0,033	0,022	0,020	0,016	0,017	0,033
SnO ₂	0,060	0,065	0,066	0,060	0,057	0,067	0,018	0,016	0,005	0,005	0,050
Sb ₂ O ₃	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12	0,14	0,21	0,21	0,17	0,16	0,15
BaO	0,021	0,021	0,025	0,024	0,019	0,019	0,027	0,027	0,021	0,022	0,021
PbO	14	15	15	13	14	16	20	21	21	21	14
Bi	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,043	0,041	0,022	0,021	0,084

	Verres rouges au plomb, feuillets rouges					Verres rouges au plomb, feuillets incolores					Portraits Duc d'Or. / L XIV	Verres rouges HLLA : Lorraine (17 ^e) et Mehun sur Yèvre (14 ^e)					
	M ER1 r	M ER4 r	L S6R r	L S1R1 r	L S3R1 r	M ER1 i	M ER4 i	L S6R i	L S1R1 i	L S3R1 i		LOR r	MY 2009 r	MY P64 r	LOR i	MY 2009 i	MY P64 i
B ₂ O ₃	0,030	0,025	0,03	0,02	0,02	0,065	0,081	0,11	0,10	0,10		0,055	0,037	0,048	0,071	0,053	0,060
Na ₂ O	4,7	4,3	4,2	4,0	4,5	4,4	4,6	3,9	0,93	0,95	2,07 / 0,48	2,2	0,8	1,8	2,8	1,1	1,9
MgO	1,9	1,8	1,6	1,8	1,7	1,7	1,1	1,1	0,17	0,16	0,34 / 0,28	4,0	4,6	3,1	4,2	5,3	3,3
Al ₂ O ₃	0,94	1,1	0,74	0,81	0,74	1,1	1,1	0,84	0,26	0,21	0,27 / 0,20	3,5	2,6	4,0	2,9	2,5	3,2
SiO ₂	54	54	55	54	53	60	60	58	59	55	44,7 / 50,3	56	49	60	57	48	59
P ₂ O ₅	0,20	0,18	0,20	0,21	0,20	0,22	0,24	0,25	0,059	0,051		3,0	2,4	2,4	3,4	3,5	3,1
Cl	0,20	0,17	0,36	0,34	0,35	0,24	0,25	0,28	0,40	0,39	0,98 / 0,54	0,36	0,13	0,32	0,61	0,12	0,48
K ₂ O	4,6	4,1	4,6	4,2	2,9	7,6	7,8	11	12	13	11,8 / 12,5	6,5	18	4,6	5,7	14	5,8
CaO	6,6	6,5	6,7	7,3	7,0	6,7	6,8	5,4	1,4	1,2	1,4 / 0,8	21	19	21	21	22	22
TiO ₂	0,076	0,083	0,070	0,076	0,071	0,086	0,085	0,072	0,040	0,037	0,05 / 0,03	0,12	0,12	0,16	0,11	0,13	0,14
MnO	0,26	0,26	0,094	0,090	0,081	0,25	0,32	0,26	0,055	0,053	0,05 / 0,03	0,68	1,3	0,71	0,51	1,3	0,82
Fe ₂ O ₃	0,51	0,50	0,64	0,49	0,48	1,1	0,79	1,1	0,12	0,12	0,14 / 0,10	0,54	0,49	0,51	0,46	0,47	0,58
CoO	0,0014	0,0010	0,004	0,001	0,001	0,0054	0,0050	0,015	0,0002	0,0002		0,0013	0,0028	0,0020	0,0008	0,0054	0,0022
NiO	0,0093	0,0037	0,007	0,006	0,006	0,0062	0,0052	0,012	0,0014	0,0015		0,0045	0,0053	0,0076	0,0031	0,0041	0,0058
CuO	1,3	1,4	1,2	1,4	1,5	0,44	0,23	0,35	0,012	0,020	0,028 / 0,023	1,4	0,95	1,0	0,0068	0,057	0,033
ZnO	0,45	1,6	0,72	0,83	0,89	0,10	0,060	0,11	0,0054	0,0093	0,0050 / 0,0048	0,032	0,023	0,026	0,040	0,033	0,032
As ₂ O ₃	0,033	0,025	0,083	0,010	0,010	0,23	0,29	0,41	0,030	0,034	0,021 / 0,30	0,0023	0,0024	0,0082	0,0003	0,0005	0,0023
Rb ₂ O	0,0036	0,0034	0,004	0,003	0,003	0,0059	0,0063	0,0092	0,0064	0,0070	0,0029 / 0,0051	0,0086	0,022	0,0058	0,0071	0,019	0,0064
SrO	0,044	0,044	0,035	0,041	0,039	0,044	0,041	0,027	0,0038	0,0035	0,0077 / 0,0017	0,10	0,092	0,065	0,12	0,099	0,074
SnO ₂	0,183	0,034	0,069	0,084	0,087	0,038	0,022	0,012	0,0061	0,0036	0 / 0,044	0,0035	0,013	0,0016	0,0012	0,071	0,0017
Sb ₂ O ₃	0,050	0,057	0,057	0,045	0,046	0,10	0,12	0,19	0,034	0,039	0,069 / 0,039	0,0063	0,0018	0,0003	0,0000	0,0006	0,0001
BaO	0,019	0,019	0,017	0,016	0,015	0,022	0,025	0,024	0,009	0,009		0,14	0,41	0,14	0,12	0,32	0,19
PbO	24	24	23	24	26	16	15	17	25	29	37,9 / 34,0	0,0000	0,056	0,0000	0,0000	0,30	0,0008
Bi	0,0003	0,0003	0,001	0,0003	0,0003	0,0021	0,0019	0,0055	0,0002	0,0003		0,0001	0,0000	0,0035	0,0000	0,0000	0,0017

Tab. 2 Compositions, en % massique d'oxydes, mesurées par LA-ICP-MS sur les prélèvements de verres rouges au plomb et sur des verres rouges calco-potassiques de Mehun-sur-Yèvre (XIV^e) et de Lorraine (XVII^e). Pour chaque verre, on donne la composition du feuillet rouge (r) et la composition du feuillet incolore (i). Si la plupart des feuillets incolores étudiés sont légèrement teintés par le fer présent en tant qu'impureté, les verres L S1R1 et L S3R1 sont totalement incolores et se distinguent pas des teneurs très faibles en plomb et manganèse similaires à celles mesurées pour les portraits en verre de Louis XIV et du duc d'Orléans (analyses par PIXE, Biron et al. 2011).

	Autres verres bleus de la rose										Verres incolores supposés de la Nocle						
	E10 B1		E10 B2	E12 B3 (Nocle ?)		E12 B4 (Nocle ?)		E2 B	E21 B	M E11	M E12	M E13	M E14	P Or 1	P Or 2	P Or 3	N12
	Feuil. bleu	Feuil. violet		Feuil. bleu	Feuil. incolore	Feuil. bleu	Feuil. incolore										
B ₂ O ₃	0,076	0,075	0,071	0,057	0,060	0,054	0,059	0,006	0,006	0,062	0,059	0,063	0,065	0,070	0,063	0,055	0,013
Na ₂ O	0,26	0,38	0,18	0,59	0,85	0,61	0,84	9,9	10	0,95	0,85	0,93	0,94	0,71	1,0	0,91	14,1
MgO	3,6	3,8	3,0	2,5	2,6	2,5	2,7	0,15	0,16	2,8	2,6	2,7	2,9	2,7	2,8	2,8	0,13
Al ₂ O ₃	4,0	4,2	4,6	6,9	7,2	7,0	6,9	0,94	1,0	5,9	6,5	6,1	5,7	6,8	6,1	6,4	0,20
SiO ₂	53	51	57	55	55	56	56	75	74	56	57	56	54	56	55	55	73
P ₂ O ₅	1,7	1,7	2,1	1,5	1,5	1,4	1,5	0,09	0,10	2,0	2,0	2,0	2,0	1,8	2,3	1,8	0,018
Cl	0,068	0,085	0,060	0,070	0,064	0,060	0,084	0,20	0,21	0,16	0,13	0,17	0,18	0,01	0,19	0,19	0,070
K ₂ O	13	14	8	7,9	9,0	7,7	8,6	1,3	1,1	9,1	8,5	9,1	9,1	9,0	8,8	7,9	0,22
CaO	19	20	21	21	21	21	21	10	11	19	20	19	20	22	19	22	11
TiO ₂	0,16	0,16	0,22	0,17	0,17	0,17	0,17	0,053	0,055	0,18	0,19	0,19	0,17	0,21	0,22	0,22	0,026
MnO	1,5	2,4	1,4	0,95	1,0	0,92	0,97	0,059	0,060	1,2	1,1	1,2	1,1	1,3	1,2	1,1	0,004
Fe ₂ O ₃	0,71	0,57	0,91	1,0	0,70	1,0	0,69	1,4	1,4	0,91	0,93	0,86	0,93	0,70	0,89	0,87	0,14
CoO	0,24	0,0035	0,20	0,24	0,013	0,25	0,013	0,35	0,34	0,012	0,011	0,012	0,013	0,0046	0,012	0,011	0,0002
NiO	0,060	0,0072	0,050	0,097	0,0070	0,096	0,0067	0,12	0,13	0,014	0,011	0,013	0,014	0,0060	0,011	0,010	0,0003
CuO	0,027	0,019	0,029	0,021	0,013	0,021	0,013	0,021	0,021	0,0087	0,0086	0,0088	0,010	0,044	0,039	0,009	0,030
ZnO	0,024	0,025	0,026	0,028	0,025	0,028	0,027	0,0035	0,0039	0,044	0,043	0,045	0,045	0,038	0,047	0,038	0,018
As ₂ O ₃	0,32	0,0082	0,41	0,52	0,040	0,49	0,039	0,40	0,39	0,070	0,060	0,075	0,075	0,019	0,060	0,051	0,061
Rb ₂ O	0,019	0,022	0,014	0,029	0,035	0,028	0,033	0,0018	0,0018	0,034	0,031	0,034	0,034	0,033	0,034	0,031	0,0001
SrO	0,088	0,10	0,075	0,12	0,13	0,12	0,12	0,021	0,022	0,12	0,13	0,12	0,12	0,13	0,14	0,14	0,0070
SnO ₂	0,0015	0,0017	0,0022	0,0045	0,0049	0,0034	0,0035	0,0015	0,022	0,0036	0,0039	0,0048	0,0039	0,0029	0,0032	0,0036	0,036
Sb ₂ O ₃	0,0003	0,0001	0,0003	0,0004	0,0001	0,0003	0,0001	0,0011	0,0009	0,0001	0,0002	0,0001	0,0007	0,0001	0,0001	0,0000	0,0003
BaO	0,43	0,48	0,48	0,52	0,51	0,50	0,50	0,073	0,075	0,42	0,43	0,44	0,46	0,50	0,52	0,53	0,018
PbO	0,0065	0,0064	0,012	0,051	0,013	0,0022	0,0078	0,015	0,077	0,029	0,023	0,11	0,016	0,0048	0,0081	0,025	0,0026
Bi	0,34	0,0031	0,30	0,061	0,0021	0,056	0,0019	0,29	0,28	0,0034	0,0026	0,0035	0,0038	0,0029	0,0038	0,0032	0,0000

Tab. 3 Compositions, en % massique d'oxydes, mesurées par LA-ICP-MS sur les prélèvements de verres bleus sans plomb et sur des verres incolores provenant du médaillon (Aubenton et al. 2011) et des collections du Musée Historique et Archéologique de l'Orléanais (verres provenant des vitraux attribués à Guillaume le Vieil). On observe que les verres incolores du médaillon et ceux des collections du musée ont une composition identique qui pourrait correspondre à celles des verres produits par la verrerie de la Nocle. Les verres bleus sans plomb étudiés forment trois groupes, les verres E10 B1 et B2 ainsi que E12 B3 et B4 sont des verres calco-potassiques tandis que les verres E2 B et E21 B sont calco-sodiques. Les verres bleus E12 B3 et B4 ont des compositions très proches de celles des verres incolores et pourraient provenir du même atelier (La Nocle ?).

Type		Pb	Sn	Cu	Cd	Sb	Ag	Bi	As	Zn	Co	Ni
1	Ecoïçon 01	98,8%	1,1%	428	0,72	1004	83	80	25	3,9	2,4	5,3
1	Ecoïçon 07	98,6%	1,2%	456	0,32	1195	133	93	34	54,2	1,0	9,9
1	Ecoïçon 10	97,3%	2,3%	1693	0,70	1389	111	568	45	46,7	13,1	12,6
1	Ecoïçon 11	98,9%	1,0%	310	0,19	810	61	133	19	0,6	0,3	3,4
1	Ecoïçon 11	99,0%	1,2%	392	0,08	650	70	753	32	3,5	0,9	6,0
1	Ecoïçon 15	98,9%	1,0%	361	0,08	914	65	129	21	0,5	0,4	4,1
2	Ecoïçon 12	99,7%	0,2%	181	3,88	363	27	202	8	4,1	0,5	2,2
2	Lobe S3	98,8%	1,1%	311	11,6	558	39	78	17	48,3	0,7	5,5
2	Lobe S3	98,0%	1,9%	186	3,79	313	38	110	13	2,3	0,6	3,9
2	Medaillon J	96,2%	3,7%	310	2,58	501	64	182	25	3,5	1,2	6,7
2	Panneau P6	99,0%	0,9%	310	4,26	530	41	72	16	11,0	0,5	4,8
1	Soudure Ecoïçon 07	45,6%	53,5%	4753	0,15	1666	76	1786	331	1,1	26	