

# Les verres mosaïqués : la palette de couleurs du verrier égyptien

*Bernard Gratuze est chimiste, archéomètre, directeur de recherche au CNRS. Il travaille à l'Institut de Recherche sur les Archéomatériaux, UMR 5060, CNRS/Université d'Orléans<sup>1</sup>.*

Le verre est un matériau issu des arts du feu ; c'est l'un des premiers matériaux entièrement synthétiques fabriqués par l'homme.

## 1 Les premières phases vitreuses colorées artificiellement

Les premières phases vitreuses colorées artificiellement remontent au

3<sup>e</sup> millénaire avant notre ère et on les retrouve à la surface de perles en stéatite, une roche tendre proche du talc. La **Figure 1** représente des perles en stéatite dont la surface est vitrifiée<sup>2</sup> et parfois colorée par des oxydes métalliques, cuivre ou autres. Ces premières phases vitreuses étaient obtenues en chauffant un matériau

2. Vitrifié : substance ayant l'aspect ou les caractéristiques du verre.

1. [www.iramat.cnrs.fr](http://www.iramat.cnrs.fr)

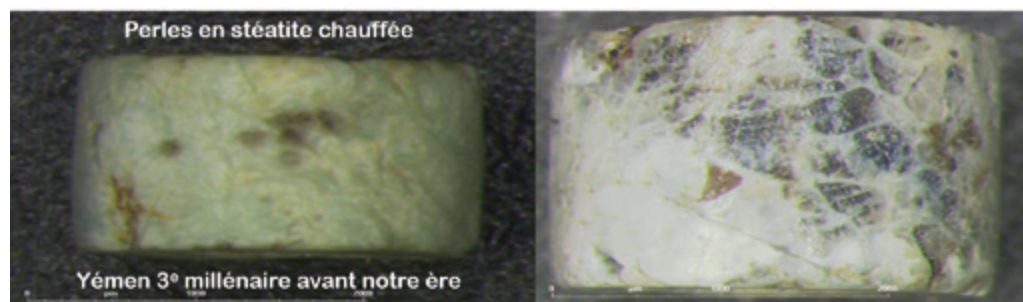


Figure 1

Les premières phases vitreuses sont retrouvées à la surface de perles en stéatite, elles peuvent être colorées ou non.

avec des fondants<sup>3</sup> et des sels métalliques. Avant le chauffage, la perle en stéatite peut être soit taillée directement à partir de la roche, soit moulée à partir de roche broyée et agglomérée, ce sont les pré-curseurs de la faïence<sup>4</sup>.

### 1.1. De la faïence au verre ?

La faïence proprement dite est constituée de grains de quartz liés par une phase vitreuse, obtenue grâce à l'utilisation de fondants (Figure 2A). La surface des grains de quartz est dissoute par des sels alcalins : soude ou potasse. Cela crée entre les grains de quartz une sorte de ciment. Ces faïences peuvent être colorées avec les oxydes de cuivre ou des déchets issus d'opérations métallurgiques. Elle peut être colorée en surface seulement (Figure 2A), ou dans la masse (Figure 2B). Lorsque la quantité de phase vitreuse devient de plus en

plus importante jusqu'à devenir prépondérante, et les infondus (les grains de quartz) devenir minoritaires, on passe progressivement à une faïence vitreuse (Figure 2C) puis au verre (Figure 2D).

La Figure 2 (en bas) présente différents matériaux, la plupart issus des ateliers d'Italie du Nord. Ce sont, de gauche à droite, des perles en faïence, colorées en surface ou colorées dans la masse. On passe d'un matériau opaque plein de grains de quartz (Figure 2A en bas) à un matériau transparent, qui est déjà du verre (Figure 2D en bas). Cette transition a probablement lieu au milieu du 3<sup>e</sup> millénaire, vers 2 500 avant notre ère. Il faudra toutefois attendre le milieu du 2<sup>e</sup> millénaire avant notre ère pour que se mettent en place les premières productions « quasi industrielles » de verre en Égypte et en Mésopotamie. On assiste alors à la fabrication d'objets en verre très variés : perles, pendants, éléments d'incrustation, vases sur noyau<sup>5</sup>.

À cette époque, on ne travaille pas le verre par soufflage

3. Fondant : oxyde alcalin entrant dans la composition du verre et permettant d'abaisser sa température de fusion.

4. Faïence : céramique recouverte d'un émail ou d'un vernis.

5. Vase sur noyau : vase en verre façonné sur un noyau d'argile.

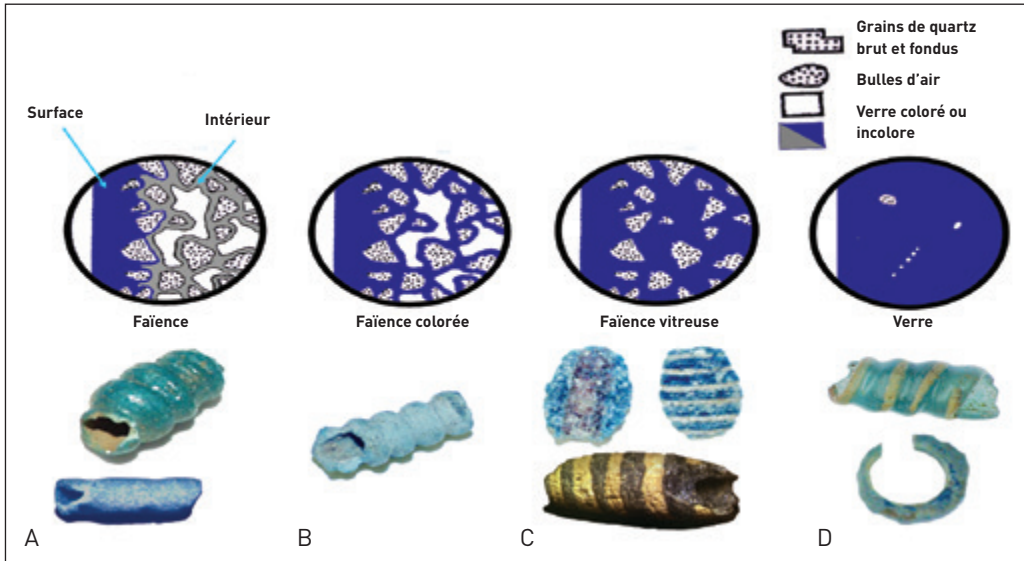


Figure 2

Structures comparées et exemples des différents types de faïence et du verre. De gauche à droite : structures comparées (haut) et exemples (bas) des différents types de faïence et du verre. La proportion de verre coloré et de grains de quartz infondus détermine la structure du matériau et son type de faïence ou verre.

mais comme un matériau pâteux, une sorte de pâte à modeler semi-fondue qu'on modèle autour de vases, et avec laquelle on fabrique des perles. L'importance et la variété des productions en verre vont aller crescendo jusqu'au 1<sup>er</sup> siècle avant notre ère. L'invention du soufflage du verre, au cours du 1<sup>er</sup> siècle avant notre ère, et l'évolution des modes de fabrication de verre brut, bouleversent la situation. On assiste alors à une intensification et une diversification de la production, tant au niveau des objets que des formes et des couleurs (Figure 3).

### 1.2. Le verre : recettes et modes de production

Pour fabriquer le verre, il faut fondre de la silice, qui provient

du quartz ou du sable. À cette silice on rajoute un fondant, qui permet d'abaisser la température de fusion du mélange. La silice fond en effet à plus de 1700 °C, température que l'on ne savait pas atteindre à l'Âge du Bronze. On rajoute également des colorants ou des opacifiants de façon à modifier l'aspect du produit final et fabriquer un matériau qui imite les pierres précieuses.

Si on compare les compositions des premiers verres, on peut être surpris par leur constance : environ 70 % de silice ( $\text{SiO}_2$ ), 16-20 % de soude (de l'oxyde de sodium  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 6-10 % de chaux ( $\text{CaO}$ ), ainsi que des impuretés provenant du sable, du fondant ou des colorants et opacifiants. Que ce soit les premiers verres aux plantes fabriqués en Égypte pharaonique ou les verres au

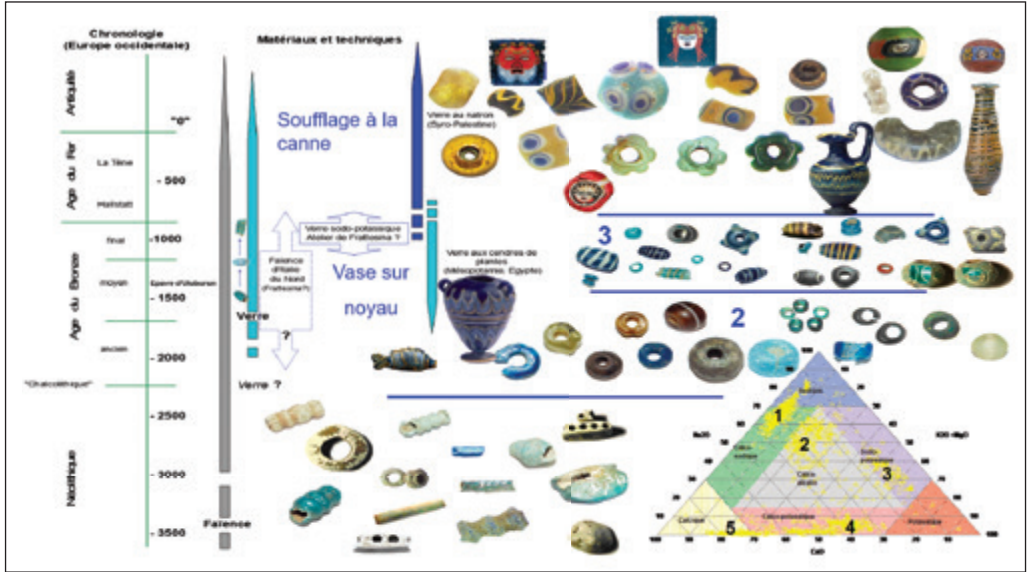


Figure 3

L'évolution de la faience (matériau opaque) au verre (matériau au choix, transparent ou opaque) s'est déroulée en deux millénaires au cours desquels on observe une diversification des objets (aspects, typologies) et des modes de productions (recettes, techniques de mise en œuvre).

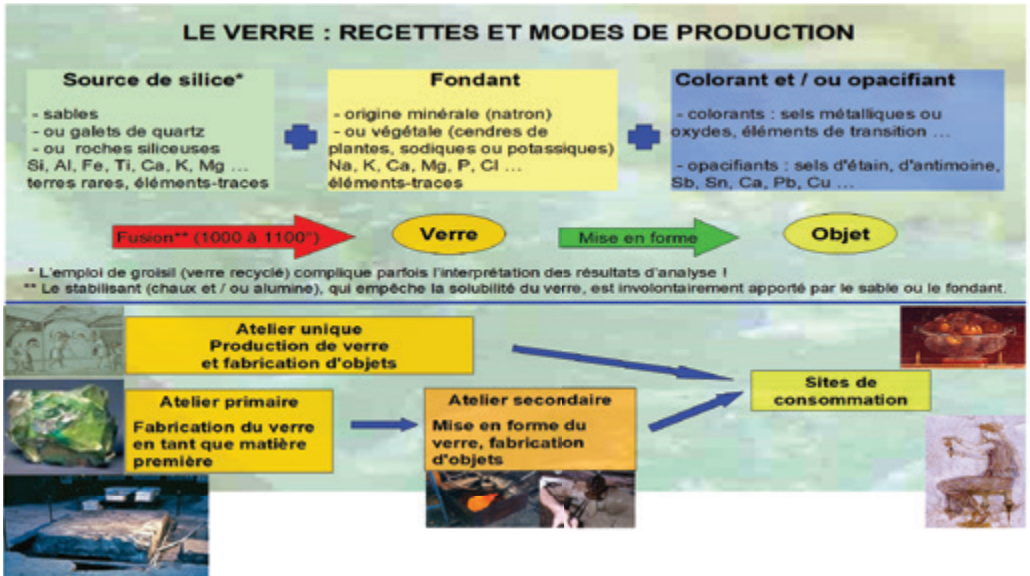


Figure 4

Principaux ingrédients utilisés pour fabriquer le verre (en haut) et modes de production (en bas). Comme pour la métallurgie, les verres peuvent être produits et mis en forme dans un atelier unique, ou comme cela est le plus courant, au sein d'un atelier primaire où l'on fabrique la matière première, puis d'un atelier secondaire où l'on fabrique les objets.

natron<sup>6</sup> qui vont leur succéder, tous les verres calco-sodiques ont ce type de composition. Elle correspond approximativement à celles de la « vallée eutectique » du système ternaire  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  qui ont un point de fusion aux environs de 1 000 °C, comme indiqué par le diagramme de phase ternaire de ce système. La composition 70/20/10 est donc liée à un équilibre chimique entre ces trois constituants.

La production du verre se fait en deux temps (**Figure 4**) : d'abord dans un atelier primaire où l'on fabrique la matière première (verre brut), puis dans des ateliers secondaires où l'on met la matière première en forme. Ensuite les produits sont expédiés vers les sites de consommation. Cette organisation de la production s'est mise en place extrêmement tôt. Si les premiers fours ne produisaient que quelques dizaines de kilogrammes de verre par fusion, les moyens de production ont rapidement évolué pour atteindre plusieurs tonnes par opération comme le montrent la dalle d'environ 12 tonnes de verre de Beth She'arim (Israël, début de

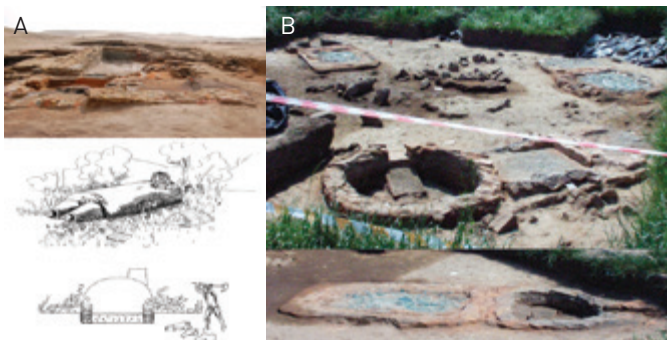
l'époque islamique, **Figure 4** en bas) ou les fours de verriers des I<sup>er</sup>-II<sup>e</sup> siècle de notre ère de Beni Salama (**Figure 5**, gauche).

La **Figure 5A** est issue des travaux de l'équipe de Marie-Dominique Nenna (voir le **Chapitre de M.-D. Nenna** dans cet ouvrage *Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité*, EDP Sciences, 2020) sur Wadi Natrum à Beni Salama, en Égypte. Elle montre un four primaire de verriers, aux I<sup>er</sup>-II<sup>e</sup> siècles avant notre ère. Dans ce four, de 8 mètres sur 4, on peut faire en une fusion huit à dix tonnes de verre. À Plaudren dans le Morbihan, on a une variété de fours (II<sup>e</sup>-III<sup>e</sup> siècles) sur la fonction desquels on a toujours quelques interrogations (**Figure 5B**). S'agit-il de fours secondaires ? De fours de recyclage ? Par rapport à ceux de Beni Salama, ces fours sont de relativement petites dimensions (1 mètre sur 0,7) ; on y travaille quelques centaines de kilos de verre et non plus une dizaine de tonnes.

### 1.3. La circulation du verre sous forme de produits bruts et finis

Si l'existence des fours primaires et secondaires a été révélée par les fouilles

6. Natron : minéral de carbonate de sodium décahydraté.



**Figure 5**

Les fours primaires de production de verre de Beni salama (A) ont des dimensions bien supérieures à celles des fours secondaires de Plaudren (B) dont la fonction exacte n'est pas encore tout à fait déterminée.

archéologiques des ateliers, les preuves de la commercialisation du verre, à la fois comme matière première et comme produit fini, nous viennent avant tout de l'étude des épaves. Celles trouvées en Méditerranée remontent au  $xiv^e$  siècle avant notre ère, tandis que les plus récentes sont datées du  $xviii^e$ . En voici deux emblématiques :

– la première est l'épave d'Uluburun, du  $xiv^e$  siècle avant notre ère, au large de la Turquie (Figure 6). Il s'agit probablement d'un bateau parti d'Égypte qui devait aller en Grèce, via Chypre et le Levant, et qui a terminé sa course au large d'Uluburun. Ce bateau est un navire marchand où l'on

trouve tout ce qui était fabriqué et commercialisé à l'époque : des lingots de cuivre en forme de peau de bœuf et des lingots d'étain, des céramiques, de l'ivoire, de l'ambre, de la faïence, des bijoux, de la vaisselle, etc. Parmi les objets mis à jour dans l'épave, on notera en particulier un lot d'environ 175 lingots cylindriques de verre brut de 2 kilogrammes qui, d'après les études les plus récentes, sont probablement issus des ateliers égyptiens. On trouve également dans cette épave de nombreux autres petits objets en verre ainsi qu'une jarre cananéenne<sup>7</sup>

7. Cananéen : du pays de Canaan (Palestine et Phénicie).

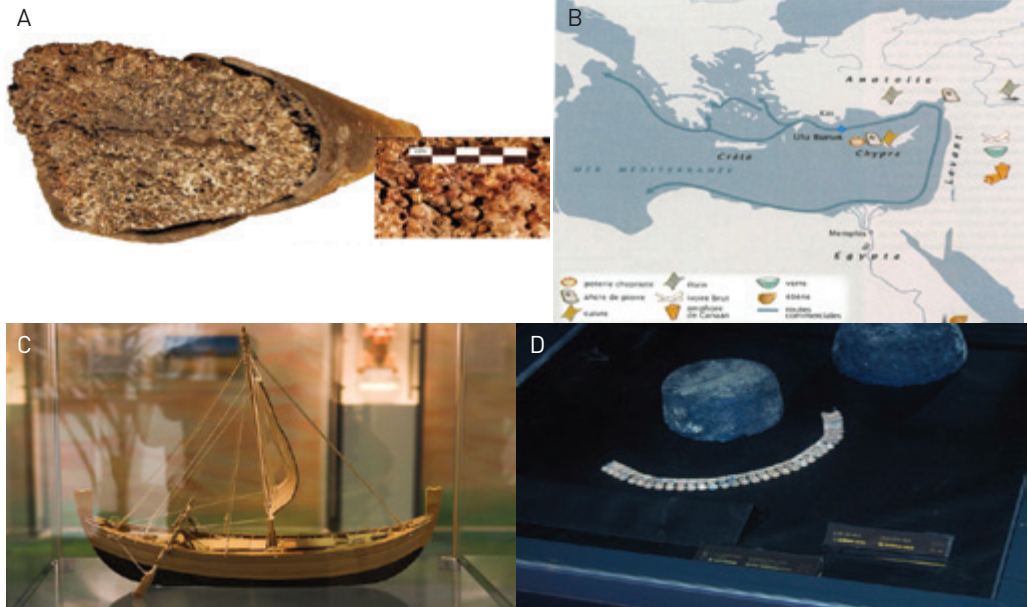


Figure 6

L'épave d'Uluburun transportait de l'Égypte à la Grèce, via le Levant, une diversité de marchandises comme des lingots de cuivre en forme de peaux de bœufs, mais aussi des lingots de verre bleu et des perles en verre. A) Perles en verre prises en masse dans une jarre cananéenne et vue de détail des perles ; B) restitution du chargement de l'épave et parcours du navire (d'après Carozza, Marcigny 2007) ; C) reconstitution de l'épave ; D) lingots de verre bleu retrouvés dans la cargaison.

avec plusieurs milliers de perles à l'intérieur. Donc déjà, au <sup>xiv</sup><sup>e</sup> siècle avant notre ère, le verre est produit en quantités quasi-industrielles au sein des ateliers primaires (Égyptiens et probablement aussi Mésopotamiens), et est exporté pour être transformé dans des ateliers secondaires éloignés : probablement des ateliers mycéniens. Les fouilles de sites contemporains de l'épave montrent que l'on retrouve des perles en verre de composition quasi identique à celle des lingots, de la Méditerranée (Corse par exemple) à la mer du Nord et la Baltique (Danemark et Pologne). Le verre illustre ainsi la mise en place précoce d'une mondialisation des échanges – d'abord à l'échelle du Bassin méditerranéen puis carrément à l'échelle du continent à l'époque d'Alexandrie (autour du début de notre ère)

puisque les objets voyagent entre la Chine et la Bretagne, apparemment sans aucun problème.

La seconde épave est celle des Embiez dans le Var (**Figure 7**), aux environs de Toulon, et date du <sup>ii</sup><sup>e</sup> siècle de notre ère. Cette épave contient plus de 12 tonnes de verre sous forme de blocs de verre brut, de vitres plates ou rondes qui devaient servir comme oculus<sup>8</sup> de thermes, et aussi de vaisselle. Il s'agit probablement de productions égyptiennes qui auraient dû approvisionner les marchés occidentaux, en vaisselle, en verre architectural, mais aussi en verre brut qui aurait été mis en forme dans des ateliers secondaires locaux.

8. Oculus : ouverture circulaire pratiquée au centre d'une voûte ou d'une coupole.

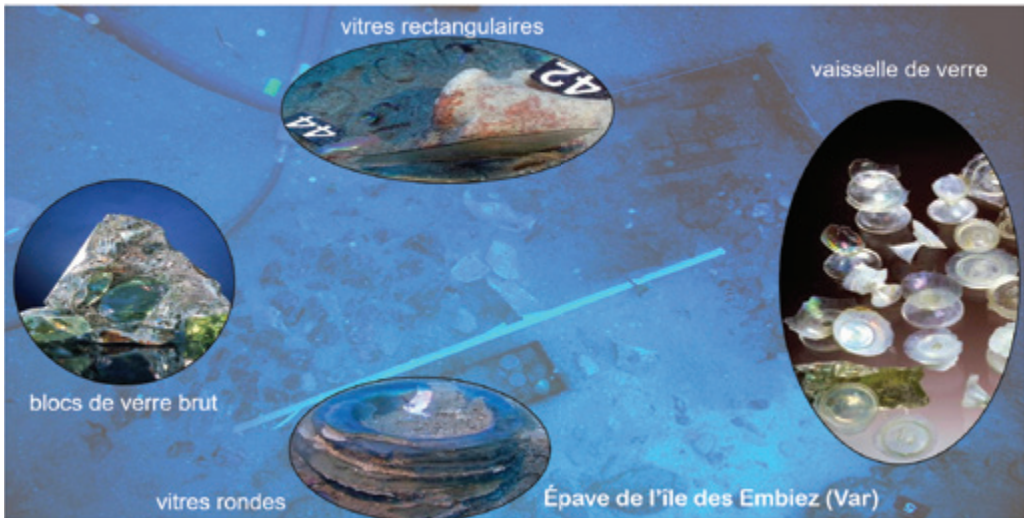


Figure 7

L'épave de l'île des Embiez spécialisée dans le verre transportait à la fois du verre brut sous forme de blocs, mais aussi du verre travaillé sous forme de vitres ou de vaisselle.

Source : d'après une présentation de M.-P. Jézégou et H. Bernard, DRASSM).

## 2 Comment étudier les verres anciens ?

Les verres antiques sont étudiés depuis longtemps par des chimistes : Klaproth, chimiste allemand des années 1880, a analysé des verres antiques romains et obtenu des compositions identiques à celles que l'on détermine aujourd'hui avec les méthodes modernes.

Parmi les traités de chimie des années 1800-1850, on peut aussi citer Berthier, Dumas ou Thénard qui ont effectué des études sur le verre et déterminé quantité de compositions. Avec les techniques de l'époque, ils ne voient pas les éléments mineurs et traces, mais les résultats qu'ils obtiennent en ce qui concerne les éléments majeurs de verres à bouteilles ou de différents flacons sont quasiment les mêmes que ceux que l'on obtient aujourd'hui.

La première chose à faire pour étudier un objet archéologique en verre est de l'observer puis de l'étudier avec les instruments les plus simples : loupe binoculaire, microscope. On cherchera à déterminer si l'on est en présence d'une matrice<sup>9</sup> simple, homogène, transparente comme c'est le cas d'un verre à vitres ou des bouteilles d'aujourd'hui. Ou s'agit-il d'une matrice plus complexe avec plusieurs phases ? Est-ce un objet uniforme ou composite<sup>10</sup> ? A-t-on affaire à une surface corrodée, saine ? Les réponses à ces questions vont

déterminer les méthodes qui devront être mises en œuvre par la suite.

### 2.1. La microscopie optique

La **Figure 8** montre des images réalisées à différents grossissements, de 6 à 100 fois sur des verres antiques, médiévaux ou modernes. On observe à certains endroits des petits cristaux d'antimoniate de calcium (blanc) et d'antimoniate de plomb (jaune)<sup>11</sup>, un verre avec une feuille d'or à l'intérieur, un verre rouge feuilleté, des cristaux de cuivre métallique, ou encore d'oxyde de chrome dans des verres aventurine. La **Figure 8B** représente deux verres polychromes dont la structure se dévoile progressivement par l'observation à différents grossissements. Cette première approche renseigne sur ce qu'il y a dans le verre, et qui fait qu'il est coloré ou qu'il est opaque.

### 2.2. La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDX

La deuxième approche est la microscopie électronique à balayage. Elle nécessite de prélever une partie de l'objet, de polir sa surface et de la métalliser<sup>12</sup> pour rendre l'analyse plus facile avec les faisceaux d'électrons. Il est donc indispensable pour ce type d'étude de sacrifier une partie de l'objet. On l'utilise

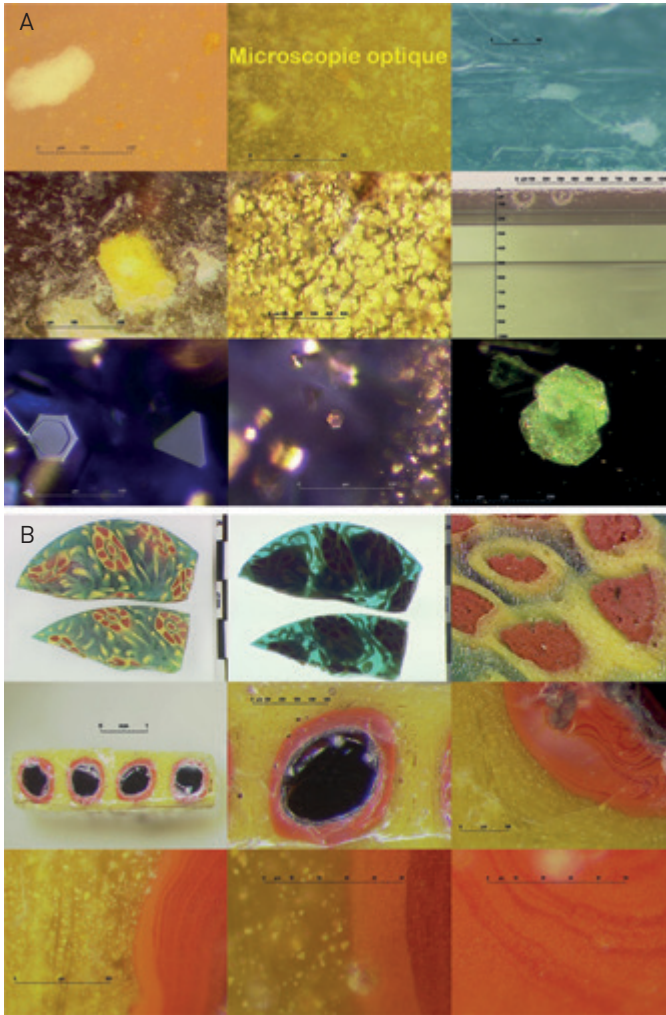
9. Matrice : constituant principal d'un mélange dans lequel sont enrobés les autres constituants.

10. Objet composite : objet formé d'un assemblage de plusieurs matériaux.

11. Antimoniate de calcium : opacifiant blanc constitué de calcium et d'antimoine ( $\text{CaSb}_2\text{O}_6$  ou  $\text{CaSb}_2\text{O}_7$ ). Antimoniate de plomb : opacifiant jaune composé constitué de plomb et d'antimoine ( $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ).

12. Métalliser : couvrir d'une couche de métal.





**Figure 8**

*Verres observés à différents grossissements par microscopie optique. Il s'agit d'une méthode optique permettant, à l'aide de deux lentilles convergentes, d'observer des objets invisibles à l'œil nu. A) Différents verres avec des cristaux d'opacifiants blancs et jaunes, une feuille d'or, un verre feuilleté rouge/incolore et des verres aventurines au cuivre ou à l'oxyde de chrome ; B) deux verres observés sous différents éclairages et/ou grossissements. L'observation du premier permet de révéler sa structure, tandis que pour le second, elle met en évidence la présence de petits cristaux jaunes d'antimoniate de plomb et de minuscules cristaux de cuivre métallique qui par réflexion produisent une couleur rouge.*

avec l'une ou l'autre de ces deux techniques d'observation et d'analyse :

- dans la première, on bombarde la surface par un faisceau d'électrons et on crée une image en analysant l'énergie des électrons réfléchis par celle-ci. Plus les éléments présents à la surface sont lourds (numéro atomique Z élevé), plus ils renvoient les électrons avec efficacité. On obtient donc une image de contraste chimique. Plus l'élément est lourd, plus

on a une image brillante, plus le Z moyen de la phase est faible, plus l'image est dans les gris ou dans les noirs car on a moins de rebonds d'électrons ou des électrons possédant moins d'énergie. Ce mode d'analyse (électrons rétrodiffusés) nous renseigne donc sur la densité électronique des atomes bombardés (donc leur numéro atomique Z moyen) et par conséquent sur la densité du matériau ;

- dans la deuxième, on excite les électrons les plus proches

du noyau de l'atome : les électrons des couches K, L, M. Cela provoque une émission de rayons X car l'électron éjecté est remplacé par un électron qui provient d'une couche proche, remplacement qui est accompagné par l'émission d'une raie X caractéristique de l'élément. On peut alors créer différentes images à partir des rayons X émis par la surface de l'objet, en sélectionnant à chaque fois une zone d'énergie qui correspond à un élément chimique particulier. Cette technique donne une série d'« images chimiques » de la surface, et l'on peut ainsi obtenir des informations sur la localisation des différents éléments chimiques qui la composent, c'est-à-dire la composition chimique des cristaux détectés par la première technique.

La première technique met en évidence l'existence de phases cristallines (**Figure 9**). La deuxième montre, suivant les réglages, l'image de la distribution spatiale du plomb, de l'antimoine ou du calcium, indiquant la présence d'antimoniate de plomb, un colorant opacifiant jaune en certains endroits, d'antimoniate de calcium, un opacifiant

colorant blanc, en d'autres endroits.

Avec la microscopie à balayage, on voit aussi les cristaux néoformés<sup>13</sup>. Ceux qui ont de belles formes géométriques sont ceux qui se sont formés dans le matériau. On voit aussi des substances qui n'ont pas complètement réagi dans le bain et ne sont que partiellement dissoutes (par exemple des grains de quartz parfaitement transparents et donc invisibles en microscopie optique).

La microscopie électronique apporte une quantité d'informations sur les matières premières employées, sur la nature des opacifiants et sur leur mode d'incorporation par le verrier, sur l'ensemble des phases présentes, et peut ainsi permettre de retracer ce qui s'est passé dans le verre lors de sa fusion.

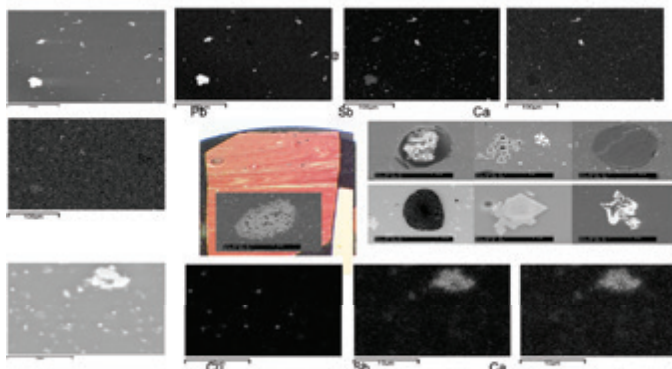
### 2.3. Spectrométrie de masse à plasma : LA-ICP-MS

La technique la plus utilisée par notre laboratoire pour l'étude des verres est la

13. Néoformé : constitué à partir d'éléments en solution.

**Figure 9**

La microscopie électronique à balayage est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle permet d'obtenir un renseignement sur la composition chimique du verre et sur la nature et la forme des cristaux présents en son sein.



spectrométrie de masse<sup>14</sup> à plasma avec prélèvement par ablation laser.

En spectrométrie de masse classique, en mode liquide, on prend un échantillon, on le met en solution avec des acides puis on analyse. Cette technique permet d'obtenir une très grande sensibilité. En microscopie électronique, on analyse les constituants majeurs, jusqu'à 0,1 ou 0,05 % voire 0,0005 % dans le meilleur des cas avec une microsonde<sup>15</sup> ; ici, on peut atteindre le niveau de la partie par milliard (le milligramme par tonne, ppb), voire

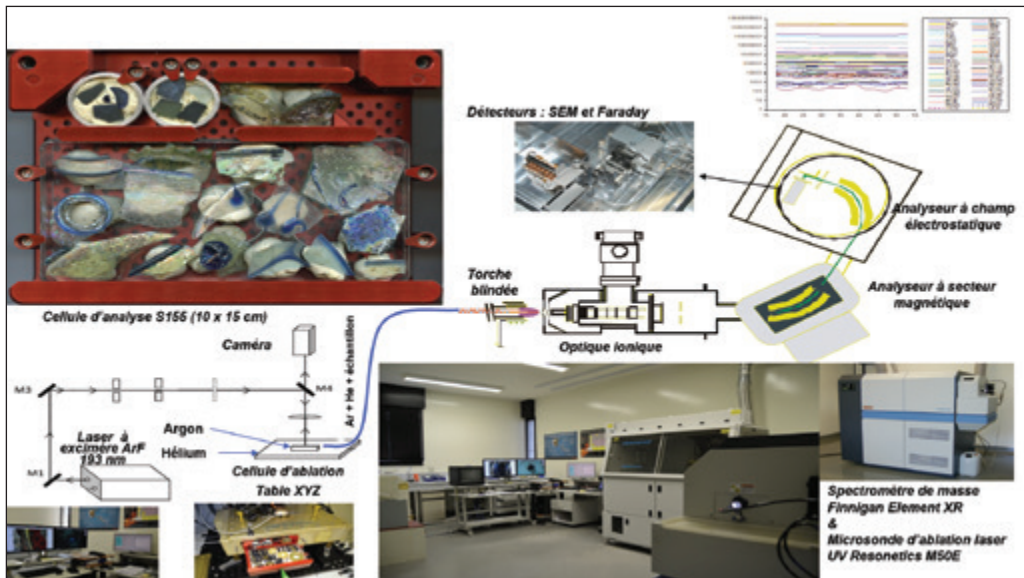
en dessous (microgramme par tonne ou ppt). Le couplage de cette technique avec un mode de prélèvement par l'ablation laser a été développé dans les années 1980-1990 ; elle permet d'effectuer une analyse ponctuelle, directement sur l'objet avec une grande résolution spatiale. On peut donc étudier sans aucune préparation de l'échantillon les zones de différentes couleurs qui le constituent et/ou certaines phases cristallines présentes à l'intérieur de celui-ci.

On est ainsi capable d'identifier et de quantifier les ingrédients que le verrier a volontairement mis dans le verre, les matières premières, mais aussi, sans le vouloir, les impuretés qui y sont contenues et qui constituent en quelque sorte leurs empreintes chimiques. Ce sont ces dernières qui permettent de soutenir des hypothèses sur « l'origine des matières premières » et de retracer la circulation des objets. La **Figure 10** présente le principe

**Figure 10**

*Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse associé à une sonde de prélèvement par ablation laser. La sonde laser effectue un micro-prélèvement de matière sur l'objet vers le spectromètre de masse. Ce dernier permet d'identifier et de quantifier les éléments constituant l'échantillon en fonction de leur masse. Cette méthode est utilisée ici afin de déterminer la composition des verres, depuis les matières premières que le verrier a volontairement utilisées pour faire le verre, jusqu'aux impuretés apportées par celles-ci.*

14. Spectrométrie de masse : technique d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constituant un échantillon en fonction de leur masse. Cette méthode d'analyse permet de détecter les éléments chimiques du verre avec une sensibilité de l'ordre de quelques centièmes de partie par million.
15. Microsonde : sonde permettant le dosage et l'analyse de très faibles quantités de matière.



de fonctionnement d'un spectromètre de masse associé à une sonde de prélèvement par ablation laser. Le laser fait un trou de moins de 100 microns de diamètre dans le matériau. La matière prélevée est ensuite transportée par un flux gazeux (mélange d'argon et d'hélium) dans une torche à plasma<sup>16</sup> qui va la dissocier et l'ioniser.

Les ions émis sont ensuite transférés à l'intérieur du spectromètre *via* une interface constituée de deux cônes où règne un vide différentiel. Puis ils traversent une optique ionique qui les focalise vers l'entrée d'un analyseur à secteur magnétique<sup>17</sup> où ils sont triés en fonction de leur rapport masse/charge. Un deuxième analyseur à champ

électrostatique corrige ensuite les faisceaux d'ions qui sont envoyés dans un détecteur, afin d'être comptabilisés au fur et à mesure qu'ils arrivent. Pour chaque rapport masse/charge qui correspond à un isotope donné, donc à un élément, on obtient un signal électrique proportionnel à la quantité d'ions qui sont arrivés.

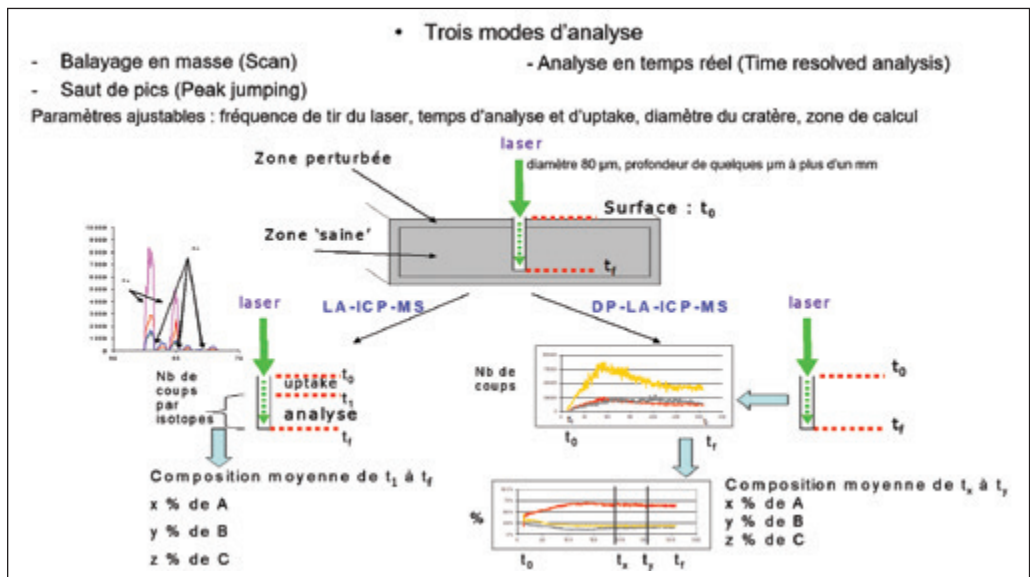
On peut calculer les teneurs des différents éléments de deux façons différentes (**Figure 11**) : 1) soit on réalise un prélèvement dans l'échantillon et on calcule la composition moyenne de la matière collectée. C'est une méthode qui donne de bons résultats pour une phase homogène ; 2) soit on calcule la composition de la matière prélevée au fur et à mesure que le laser pénètre dans le matériau. On peut ainsi mesurer les profils de concentration des différents constituants entre la surface et l'intérieur du matériau. Cette

**Figure 11**

Il existe deux principales méthodes de calcul des compositions en spectrométrie de masse avec prélèvement par ablation laser : on peut calculer une composition moyenne du matériau correspondant à la zone prélevée, ou la calculer au fur et à mesure que le laser pénètre dans le matériau.

16. Torche plasma : source plasma pouvant générer un gaz ionisé.

17. Secteur magnétique : type d'analyseur magnétique séparant les ions selon leur rapport masse/charge.

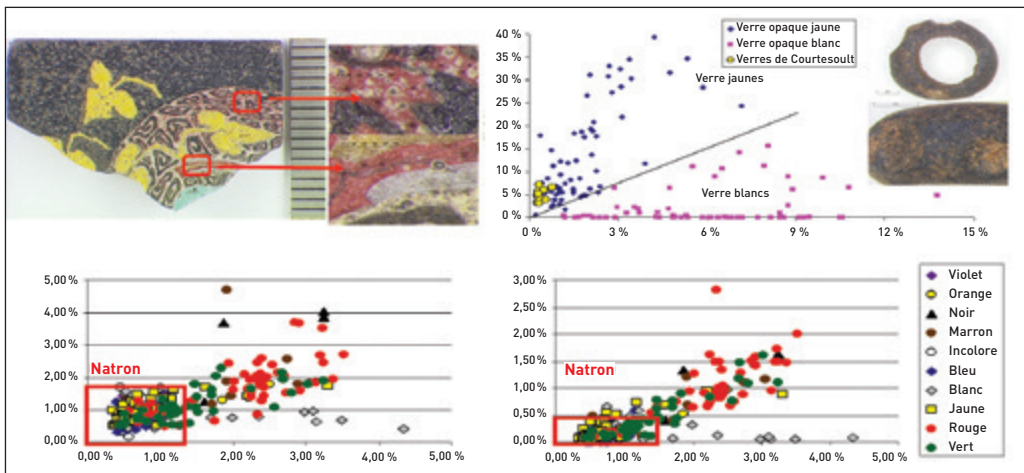


façon de procéder est plus adaptée aux matériaux hétérogènes ou qui sont constitués de plusieurs couches.

Les résultats obtenus par la première méthode de calcul (la plus couramment utilisée pour le verre) apportent des renseignements sur les ingrédients utilisés par le verrier : quel type de matériau a-t-il utilisé, un sable ou du quartz ? ; quelle est la nature du fondant utilisé : des cendres de plantes ou un fondant d'origine minérale comme le natron, qu'on trouve en Égypte ? La nature du fondant peut être identifiée grâce aux teneurs de certains éléments comme le phosphore, le magnésium, le potassium, celle de la source de silice grâce aux teneurs en alumine, en chaux, et en oxydes de fer, de titane et de certains éléments traces (Figure 12). Ils permettent aussi d'établir des corrélations entre la couleur des zones étudiées et leur composition chimique. Les

résultats obtenus par cette technique d'analyse ne permettent pas toutefois d'identifier la structure des phases présentes ni les états d'oxydation des éléments. Ces paramètres peuvent être mesurés par d'autres méthodes comme la microscopie électronique, la spectrométrie Raman ou la colorimétrie. Par contre, en comparant les compositions mesurées avec les données de la littérature, on peut établir des hypothèses sur la présence ou l'absence de certains composants. Par exemple, si l'on a de l'antimoine seul et un verre blanc opaque, l'opacification sera probablement due à la présence d'antimoniote de calcium, de même si l'on a de l'antimoine et du plomb dans un verre jaune opaque, les cristaux jaunes seront probablement de l'antimoniote de plomb.

La seconde méthode de calcul apporte des précisions sur les phases traversées lors de



**Figure 12**

La composition chimique des verres est directement liée aux ingrédients utilisés par le verrier. On peut ainsi identifier la nature des sables et fondants utilisés ou émettre des hypothèses sur les colorants et opacifiants ajoutés.

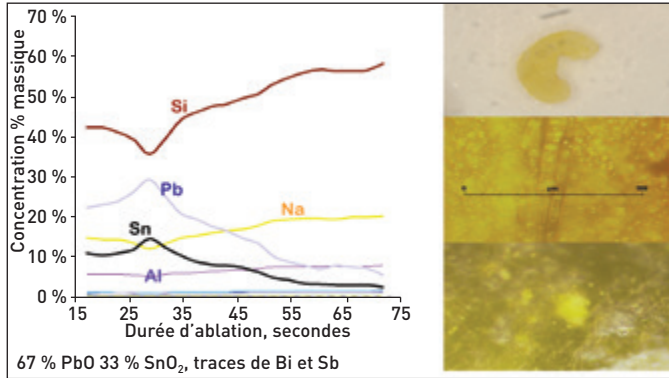


Figure 13

Analyse d'un verre jaune : détection des différentes phases présentes dans le verre, et notamment les cristaux constitutifs des colorants/opacifiants utilisés, comme des cristaux de stannate de plomb ici.

l'analyse. La **Figure 13** correspond à l'analyse d'un verre jaune. Les concentrations ont été calculées afin de rendre compte de l'évolution de la composition au cours de la pénétration du laser. On obtient des profils de concentrations sur lesquels on observe une diminution des teneurs en silice et en soude, corrélée à une augmentation de celles des oxydes de plomb et d'étain. Au cours de son trajet, le laser a rencontré un cristal de stannate de plomb<sup>18</sup>. On peut alors calculer la composition de ce dernier et identifier les impuretés qu'il

18. Stannate de plomb : PbSnO<sub>3</sub>, substance jaune utilisée par les verriers pour colorer et opacifier les verres.

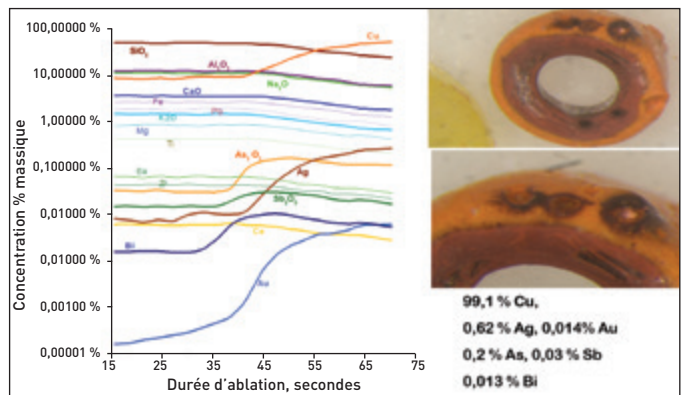
contient, bismuth et antimoine dans ce cas.

Un autre exemple concerne la présence d'une bille de cuivre à l'intérieur d'une perle en verre. L'analyse permet d'identifier les impuretés liées à ce métal, qui reflètent l'origine des matières premières employées par le verrier (**Figure 14**). Dans ce cas, il s'agit d'un matériau très pur (99 % de cuivre) qui contient des traces d'argent et d'or, ainsi qu'un peu d'arsenic, d'antimoine et de bismuth.

Un autre exemple de l'intérêt des mesures en mode profil de concentration concerne l'analyse des verres avec incrustation de feuilles métalliques d'or ou d'argent. L'ablation est effectuée de façon à traverser

Figure 14

Mise en évidence d'une bille de cuivre à l'intérieur du verre. C'est probablement un morceau de métal non dissout utilisé par le verrier pour colorer le verre. Sa composition nous renseigne sur la nature des matières colorantes utilisées par les verriers et peut permettre, dans certains cas, de remonter à leurs origines.



et donc analyser les deux couches de verre situées de part et d'autre de la feuille de métal. Sur la **Figure 15** (en haut), on a une perle d'aspect doré, l'analyse montre qu'elle est constituée d'une couche de verre riche en fer (de teinte ambrée), d'une feuille d'argent (qui contient des traces d'or) puis d'une couche de verre à faible teneur en fer (d'aspect incolore), l'aspect doré est donc dû au verre. Dans l'exemple du bas, on a deux couches de verre de même composition à faible teneur en fer (aspect incolore) avec une feuille d'or intermédiaire (qui contient des traces d'argent). L'aspect doré est dans ce cas dû à la feuille d'or ; c'est un verre riche en fer en surface avec une belle

feuille d'argent à l'intérieur et très peu d'or. Dans le premier cas, il s'agit d'une coloration artificielle : l'artisan utilise de l'argent qui est blanc-gris mais fait apparaître la perle dorée grâce à un verre ambré en surface. Dans le second cas on a une vraie perle à feuille d'or. L'analyse en mode profil permet de distinguer ces deux types d'objets sans effectuer de coupe ou de prélèvements préjudiciables à l'objet.

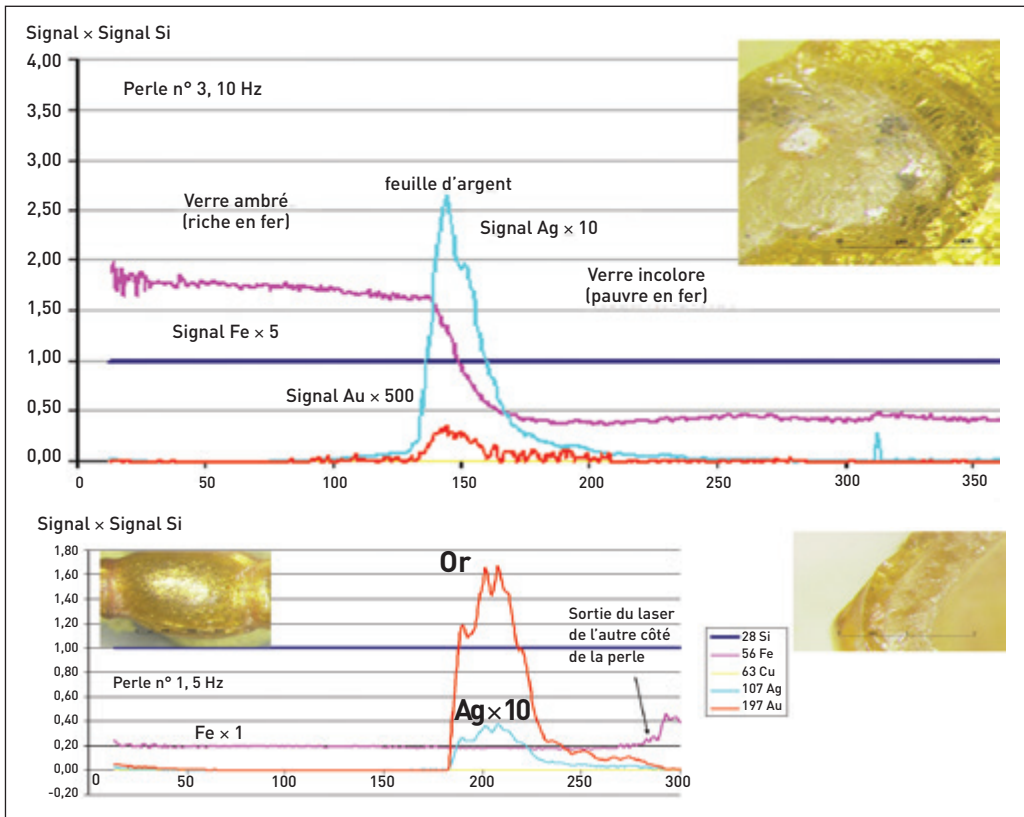
#### 2.4. La spectrométrie Raman

Comme cela a été mentionné, la méthode LA-ICP-MS<sup>19</sup> ne

19. ICP-MS : spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif avec prélèvement par ablation laser.

**Figure 15**

Les analyses par spectrométrie de masse à plasma permettent de distinguer deux types de production d'aspect identique : les perles dorées à feuille d'argent et les perles dorées à feuille d'or. L'analyse des différentes parties de la perle – couches de verre externe et interne et feuille de métal – peut être réalisée tout en respectant l'intégrité de l'objet.



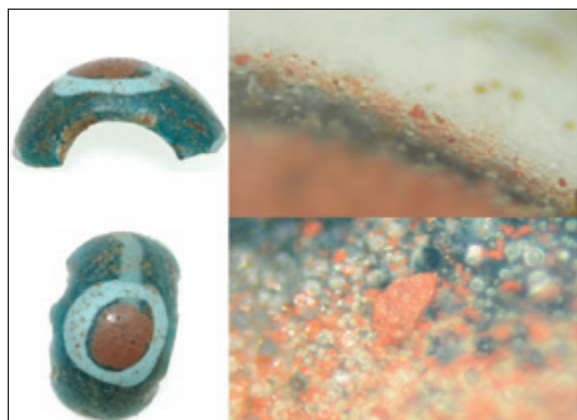
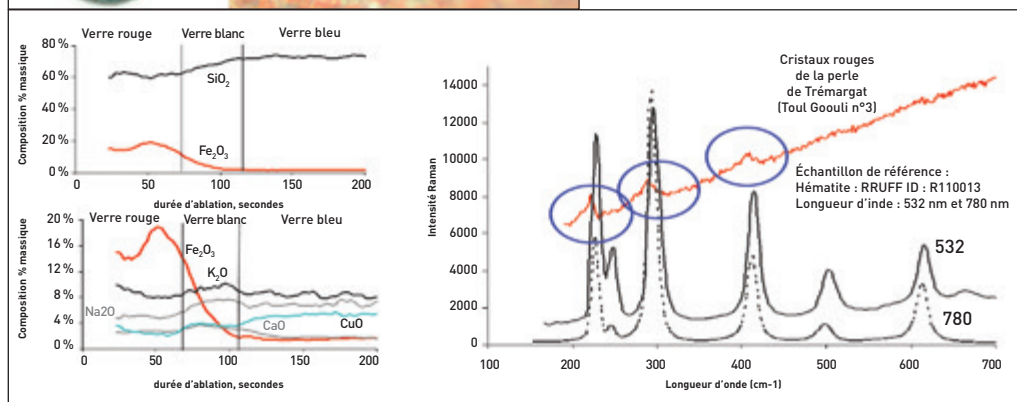


Figure 16

La spectrométrie Raman est une méthode spectroscopique permettant de déterminer la structure cristalline d'un composé. Par comparaison à des spectres Raman connus de minéraux, on peut identifier certains minéraux présents dans les verres analysés. L'analyse effectuée sur les cristaux présents au sein du verre rouge de la perle montre qu'il s'agit de cristaux d'hématite.



permet pas d'identifier la nature et la structure d'une phase cristalline. Lors de l'analyse du décor rouge de la perle polychrome<sup>20</sup> représentée sur la **Figure 16A**, on observe la présence d'un pic de concentration en fer sur le profil. On peut supposer que cet élément est probablement à l'origine de la coloration (**Figure 16B**). L'identification de la nature des cristaux et donc de l'agent colorant n'est cependant pas possible avec ce seul résultat.

Une analyse complémentaire de ce verre a été effectuée

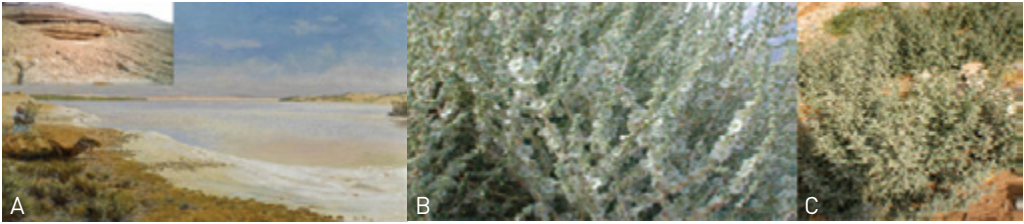
par spectroscopie RAMAN<sup>21</sup>. La comparaison du signal mesuré sur la perle avec ceux mesurés pour des minéraux connus et enregistrés dans des bases de données montre que le signal de ces cristaux correspond à ceux enregistrés pour l'hématite<sup>22</sup>. En combinant différentes méthodes, on peut ainsi obtenir à la fois la composition

21. Spectroscopie RAMAN : méthode spectroscopique qui fournit des informations sur la structure cristalline et les vibrations moléculaires des composés. L'échantillon est éclairé à la lumière d'un laser et diffuse la lumière de manière infinitésimale, ce qui est détecté par une caméra.

22. Hématite : minéral constitué d'oxyde de fer (III)  $Fe_2O_3$  induisant une couleur rouge dans le verre.

20. Polychrome : qui est décoré ou fait de matériaux de plusieurs couleurs.





**Figure 17**

Les fondants peuvent être d'origine minérale ou végétale. Dépôt de carbonates de sodium du Wadi el Natrun à gauche et plantes halophytes : *Salsola jordanicola* au milieu et *Chenopodium murale* à droite.

et la nature des différentes phases présentes au sein de l'échantillon.

### 2.5. Les grandes familles chimiques de fondants

Les fondants utilisés pour la fabrication du verre peuvent être des sodes d'origine minérale, issues de dépôt salins (Figure 17A), ou d'origine végétale, extraites de cendres de salicornes<sup>23</sup> ou d'autres plantes halophytes<sup>24</sup> qui poussent en bordure de côte ou dans le désert (Figure 17B). Ce peut être aussi des cendres de plantes forestières (fougères, chêne, hêtre) contenant de la potasse, de la chaux, de la magnésie et du phosphore. Des cendres d'algues ont aussi été utilisées. Pour les époques plus récentes, on trouve d'autres fondants à base d'oxydes de plomb et de bore. Le diagramme de la Figure 18 synthétise les compositions des principaux fondants calco-alcalins.

23. Salicorne : plante halophyte poussant essentiellement en bord de mer ou dans les prés salés alentour.

24. Halophyte : plante adaptée aux milieux salés.

### 2.6. Les grandes familles chimiques de verres

L'analyse effectuée sur le verre permet d'identifier les fondants utilisés pour sa fabrication et de le classer au sein des différentes familles chimiques de verres (Figure 19). Parmi les verres calco-alcalins, on distingue différentes familles en fonction des proportions relatives des oxydes de sodium, calcium, potassium et magnésium. On parlera ainsi des verres sodiques<sup>25</sup> ou calco-sodiques à

25. Sodique : relatif au sodium.

**Figure 18**

Diagramme ternaire permettant de visualiser la composition chimique des principaux fondants calco-alcalins (dont les constituants principaux sont les oxydes de sodium, potassium et calcium). Les constituants secondaires sont principalement les oxydes de magnésium et de phosphore ainsi que le chlore et le soufre.

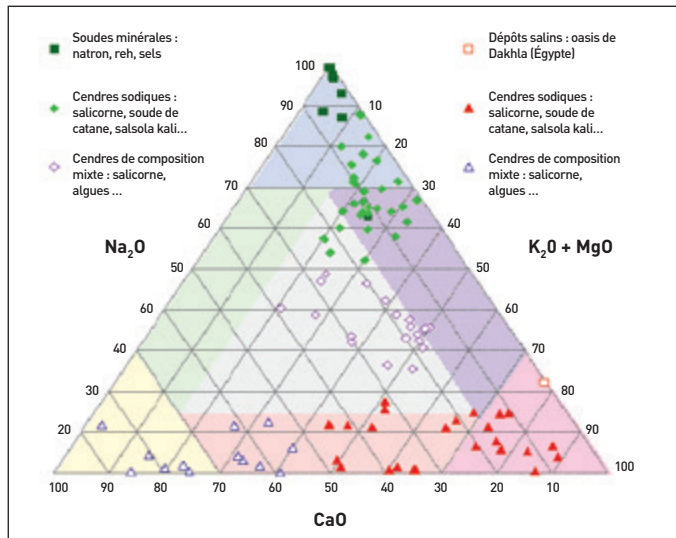
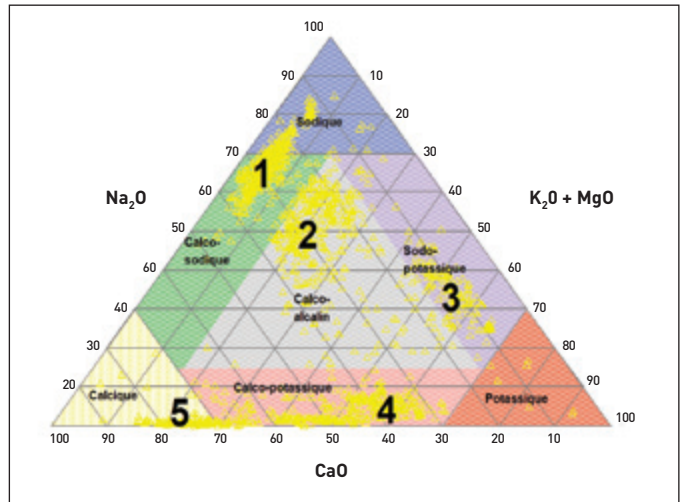


Figure 19

Appliqué aux verres calco-alcalins, le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{K}_2\text{O}+\text{MgO}$  permet de classer les verres en fonction de la nature des fondants utilisés par les verriers. Les verres provenant d'Alexandrie dans l'Antiquité appartiennent principalement aux domaines 1 et 2. Le domaine 3 concerne surtout des productions verrières de l'Italie du Nord à l'Âge du Bronze. Les domaines 4 et 5 concernent les verres fabriqués en Europe continentale au Moyen Âge et à l'époque moderne. Les verres de type 2 sont aussi fabriqués dans le Bassin Méditerranéen au Moyen Âge et à l'époque moderne, époque à laquelle ils se généralisent dans une grande partie de l'Europe. Les verres de type 1 correspondent aussi aux verres calco-sodiques de notre époque, ils se distinguent cependant des verres antiques par leur très grande pureté (très faibles teneurs en éléments mineurs et traces).



soude minérale (1), des verres calco-alcalins au sens large<sup>26</sup>, dont les fondants proviennent de plantes halophytes de bord de mer ou de désert (2), des verres sodo-potassiques ou mixtes (3), puis des verres calco-potassiques (4) ou calciques (5). Les domaines 4 et 5 sont caractéristiques des zones continentales européennes à partir du VIII<sup>e</sup> siècle de notre ère (il s'agit du Moyen Âge et ne concerne donc pas Alexandrie). Le domaine 3 est un domaine très particulier qui concerne l'Italie du Nord à l'Âge du Bronze. À Alexandrie, on va essentiellement avoir des verres à soude minérale de type 1 et plus rarement des verres, verts et rouges, de type 2 qui ont des teneurs un peu plus élevées en magnésium et en potasse.

Au début de notre ère, à Alexandrie, on retrouve le verre sous une multitude de formes correspondant à des

utilisations très différentes : objets de parure, vaisselle, éléments architecturaux, éléments de mobilier. En Égypte ou à Carthage, les verriers produisent aussi des perles (Figure 20) ou des verres mosaïqués avec des motifs très compliqués et de petite taille (parfois moins d'un centimètre) sont en fait fabriqués à partir de motifs constitués de baguettes de verre assemblées afin de réaliser un modèle de plusieurs centimètres de côté ou de diamètre. L'objet ainsi réalisé est ensuite chauffé et étiré afin de réduire sa taille jusqu'à moins d'un centimètre de diamètre, c'est une sorte de réduction homothétique. Le verre est aussi utilisé pour faire des incrustations : on voit sur la Figure 20 une surface avec du verre rouge et des verres de différentes couleurs, bleu, blanc, jaune. Pour les éléments de parure, le verre peut se substituer aux matières précieuses comme la turquoise ou d'autres pierres, difficiles à travailler.

26. Calco-alcalin : relatif à un mélange de calcium et de produits alcalins.



Figure 20

De nombreux objets provenant d'Égypte et de Carthage possèdent des parties en verre, sous la forme de perles, d'éléments en verre mosaïqué, d'incrustation, et peuvent se substituer alors aux pierres précieuses, plus onéreuses et difficiles à travailler.



**Figure 21**

*D'autres exemples de perles et de vases en verre de différentes époques démontrant la variété de couleurs et de formes qui peuvent être obtenues avec le verre (2<sup>e</sup> et 1<sup>er</sup> millénaires avant notre ère).*

La **Figure 20** montre aussi des vases moulés sur noyau, ici un poisson, ainsi qu'une imitation de lapis-lazuli grâce à des verres bleu cobalt.

La **Figure 21** illustre la variété de couleurs et de formes des objets en verre de l'Antiquité ; jaune, blanc, différents tons de bleu, parfois un peu de rouge, du vert ; cela correspond à la palette chromatique dont disposent les verriers de l'Antiquité. Sur la figure, les

objets de différentes époques sont mélangés : en haut, il y a des vases sur noyau de l'Âge du Fer, issus probablement des ateliers rhodiens des IV<sup>e</sup>-V<sup>e</sup> siècles avant notre ère, ainsi que des perles en verre de l'Âge du Fer et de l'Antiquité. En bas, sont représentées des perles plus anciennes qui correspondent aux productions du milieu du 2<sup>e</sup> millénaire avant notre ère, ainsi que des vases sur noyau de la même période. Les perles et les motifs mosaïqués qui représentent des visages sont plutôt des premiers siècles avant et après notre ère et pourraient provenir des ateliers d'Alexandrie.



**Figure 22**

*Les verres mosaïqués antiques offrent une large palette de couleurs et de motifs obtenus à partir de baguettes associées en motifs répétitifs.*

### 3 Les verres mosaïqués antiques

Les objets en verre mosaïqué sont probablement le type de productions issues des ateliers de verriers de l'Antiquité qui illustrent le mieux le savoir-faire de ces artisans et dont le degré de



Figure 23

Le verre est un matériau permettant aussi de créer une grande variété de motifs sur de la vaisselle. Exemple de vases retrouvés à Délos (Grèce), site de consommation et de production, fin II<sup>e</sup>-début I<sup>er</sup> siècle av. notre ère.

sophistication est resté longtemps inégalé. Les verres mosaïqués antiques existent dans une variété de couleurs et de motifs quasi infinie. Ils sont produits par différentes techniques, certains imitent les pierres (agate, calcédoine, albâtre...), d'autres mélangent incrustations métalliques (or ou argent) et motifs colorés. Ces derniers sont la plupart du temps obtenus à partir de baguettes préformées dont les motifs, déformés ou non, sont associés de manière répétitive (Figure 22).

La Figure 23 donne des exemples de vaisselle en verre mosaïqué antique. Ceux-là viennent de l'île de Délos en Grèce, site de consommation et de production, daté entre la fin du II<sup>e</sup> et le début du I<sup>er</sup> siècle

avant notre ère. On remarque la diversité des motifs, juxtaposés de façon aléatoire ou associés en bandes.

D'autres exemples sont donnés par la collection Gorga à Rome (Figure 24). La plupart de ces objets proviennent d'un site de consommation d'époque augustéenne<sup>27</sup>, donc du début de notre ère. Les objets présentent une très grande gamme de couleurs ; parfois des bandes ayant l'aspect de métal doré sont présentes dans ces vaisselles, elles sont obtenues en insérant une feuille d'or entre deux couches de verre incolore ou non.

27. Époque augustéenne : relatif au règne de l'empereur Auguste à Rome, de 63 avant notre ère à 14 après notre ère.



Figure 24

On observe une grande polychromie dans les motifs des verres de la collection Gorga à Rome, site de consommation/atelier, époque augustéenne.

Figure 25

Des baguettes monochromes servent aux verriers pour créer des motifs polychromes. Heis (Somalie), site de consommation et de transit, première moitié du 1<sup>er</sup> siècle après notre ère.



Le site d'Heis en Somalie (**Figure 25**), site de consommation et de transit de la première moitié du 1<sup>er</sup> siècle après notre ère, présente d'autres types de vaisselle, monochrome avec une bordure polychrome, ou avec des motifs floraux ou géométriques. On y trouve aussi des baguettes de verre monochromes, qui ont pu servir au verrier pour fabriquer ces objets.

#### 4 Une très large palette de couleurs

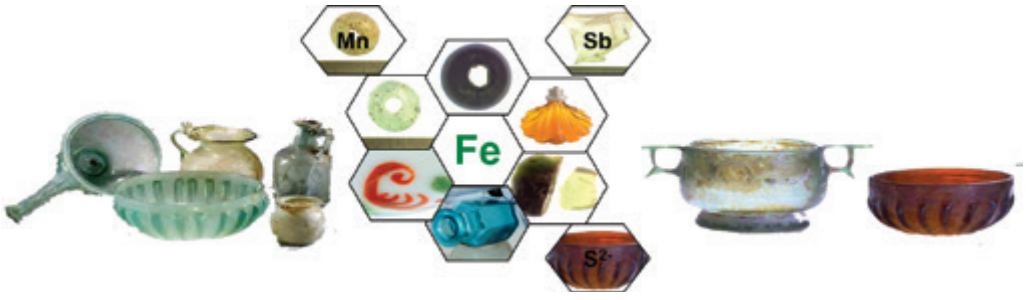
Si la palette de couleurs mise en œuvre par les verriers est très large, le nombre de colorants qu'ils utilisent est en fait beaucoup plus réduit. Cela traduit la mise en œuvre par les verriers d'une multiplicité de recettes à partir de seulement quelques ingrédients ; c'est là tout l'art empirique des verriers. En termes modernes, on dirait qu'ils maîtrisent les réactions d'oxydo-réduction des métaux de transitions (fer, cuivre manganèse) et expriment toutes les couleurs réalisables à partir de leurs différents états d'oxydation. C'est ainsi que si les verres peuvent être incolores, ils peuvent aussi être transparents ou opaques et adopter toutes les couleurs de l'arc

en ciel, du rouge au violet en passant par toutes les nuances d'orange, jaune, vert et bleu. La saturation de certaines colorations donne un aspect noir.

#### 4.1. Verres incolores et violets et évolution des couleurs au fil du temps

Un verre fabriqué à partir de matières premières naturelles (non purifiées) n'est pas incolore. Les teintes dites « naturelles » de ce type de verre varient du jaune pâle au bleu pâle en passant par une teinte vert d'eau. Elles sont dues aux oxydes de fer présents en tant qu'impuretés dans les matières premières (sables, fondants, mais aussi argiles des creusets). Les verriers vont très tôt essayer de neutraliser ces teintes pour produire un verre transparent et incolore, imitant le cristal de roche. Cela va pouvoir se faire soit en jouant subtilement sur les états d'oxydation des éléments, soit en utilisant des matériaux d'une grande pureté (cette dernière solution concerne plutôt les verres actuels).

Le fer à l'état II+ confère au verre une teinte bleue ou verte, à l'état III+, la teinte sera plutôt



**Figure 26**

*Les verres qui contiennent naturellement du fer, présentent comme impureté, sont originellement bleus, verts ou jaunes, voire marrons ou ambrés en présence de soufre. On peut, par ajout de manganèse ou d'antimoine, modifier ses états d'oxydation et obtenir un verre quasiment incolore.*

jaune ou marron (**Figure 26**). Lorsqu'il est combiné avec le soufre pour former le complexe Fe-Sx, le fer donne aussi une teinte ambrée (c'est ce mode de coloration qui est utilisé pour colorer les bouteilles de bière) (**Figure 26**). C'est un colorant extrêmement puissant ; quelques dizaines de ppm de soufre suffisent pour obtenir une teinte ambrée nettement marquée.

Le rapport de concentrations  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  dépend des états d'oxydation initiaux du fer dans les impuretés et de l'atmosphère oxydante ou réductrice du four de fusion. On peut modifier ce rapport en rajoutant un élément qui va réagir avec le fer et modifier son état d'oxydation. Deux éléments ont été principalement utilisés par les verriers de l'Antiquité : le manganèse et l'antimoine.

Le manganèse est un élément qui a plusieurs états d'oxydation : II+, III+ IV+, et jusqu'à VI+ ou VII+. Dans un verre, il se présente essentiellement sous ses deux premiers états d'oxydation : le manganèse II+ qui est incolore, et le manganèse

III+ qui donne une teinte violette. Le couple  $Fe^{2+}/Mn^{3+}$  est en équilibre avec le couple  $Fe^{3+}/Mn^{2+}$  ( $Fe^{2+} + Mn^{3+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Mn^{2+}$ ). Le premier donnera une teinte dominante dans les bleu-vert-violet, alors que le second confèrera une teinte jaune-incolore. En modifiant les états d'oxydation, et en utilisant le fait que la couleur violette peut neutraliser la teinte jaune, on peut produire un verre d'apparence incolore (**Figure 26**).

On déplace l'équilibre en modifiant l'atmosphère oxydo-réductrice du four, et en ajustant les quantités de fer et de manganèse, de façon à faire varier la teinte. On comprend pourquoi l'oxyde de manganèse est aussi appelé savon des verriers.

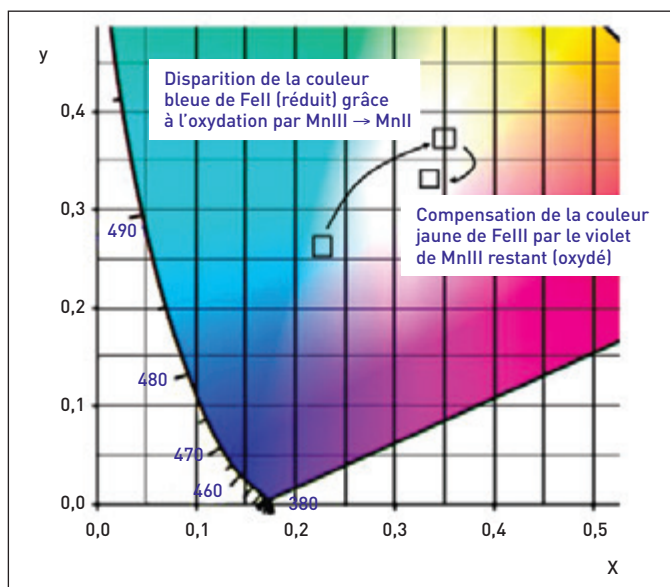
Les effets chromatiques de ce processus chimique sont résumés sur la **Figure 27**. Les verriers antiques réalisaient ces équilibres de façon purement empirique, sans connaître la chimie, ni bien sûr les diagrammes de chromaticité.

En jouant sur la concentration en manganèse et sur l'état d'oxydation du verre, on peut

Figure 27

Les diagrammes de chromaticité permettent d'illustrer les compensations de couleur qui permettent d'aboutir à un verre incolore. Les axes  $x$  et  $y$  représentent les coordonnées trichromatiques  $x$  et  $y$  dans le système CIE XYZ, la longueur d'onde des couleurs est donnée en bleu sur le diagramme.

Source : d'après Marie-Hélène Chopinet, <https://www.ustverre.fr/site/ustv/Nancy2010/Presentations/Chopinet.pdf>.



aussi obtenir des teintes qui vont d'un violet très pâle à un violet foncé, voire au noir lorsque la teinte est à saturation grâce à l'ajout d'une forte concentration de manganèse (Figure 28 à gauche).

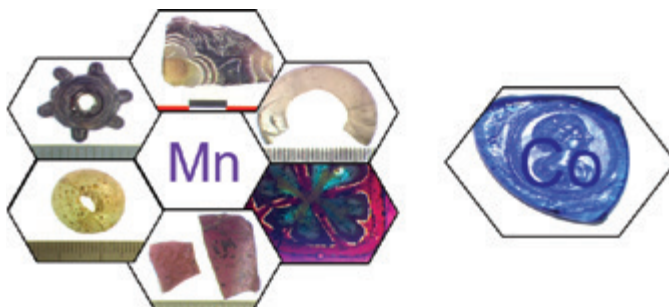
Pour une composition donnée, la teinte finale d'un verre peut donc varier en fonction des états d'oxydation des éléments présents. Si l'équilibre initial qui prévaut lors du refroidissement du verre est rompu, sa couleur est alors susceptible d'évoluer. On a ainsi parfois dans de vieilles collections des verres de teintes grisâtres ou

violine qui devaient probablement être totalement incolores au départ.

En effet, en fonction des conditions dans lesquelles il est conservé, le verre, transparent ou translucide, peut être un matériau capricieux : il est sensible à la lumière du jour, et plus particulièrement aux rayons ultraviolets (UV). Ces derniers sont suffisamment énergétiques (rayonnements ionisants) pour modifier l'équilibre initial ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+}$ ) / ( $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ ) et le déplacer dans l'autre sens (oxydation du manganèse). Un verre

Figure 28

Les variations de concentrations et d'états d'oxydation du manganèse dans le verre permettent d'obtenir des verres de teintes allant de l'incolore au violet foncé, voire au noir en passant par les teintes jaunâtres (à gauche). L'oxyde de cobalt permet quant à lui d'obtenir une couleur bleue caractéristique (à droite).





incolore peut ainsi, au fil du temps, prendre une teinte grisâtre ou violacée. C'est ce que l'on peut observer sur certains verres de collections, sur des verres de fenêtre, ou encore sur des lampadaires de Venise. Ce phénomène est connu sous le nom de solarisation.

On peut aussi décolorer le verre avec l'antimoine, qui a deux états d'oxydation : III+ et V+. Dans un verre, les deux ions sont incolores, mais sont en équilibre avec les ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) et ferriques (Fe<sup>3+</sup>) :  $2 \text{Fe}^{2+} + \text{Sb}^{5+} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Sb}^{3+}$  ; d'après cette réaction, on observe qu'il faut moins d'antimoine que de manganèse pour décolorer les verres. Le verrier va devoir par contre jouer avec le rapport bleu vert/jaune de façon à tendre vers l'incolore.

#### 4.2. Verres bleu foncé

Une teinte relativement facile à obtenir est le bleu foncé ou bleu cobalt (**Figure 28** à droite), couleur traditionnellement associée à celle de la bouteille d'éther. Parce qu'il a un pouvoir de coloration intense, il suffit de très peu d'oxyde de cobalt pour colorer le verre : dès 100-150 ppm, le verre est déjà bleu, bleu pâle d'abord puis foncé dès qu'on atteint 300-400 ppm. Même si le cobalt en tant qu'élément chimique ne va être découvert et identifié qu'au <sup>XVII</sup><sup>e</sup>-<sup>XVIII</sup><sup>e</sup> siècle, il est utilisé à partir du troisième millénaire avant notre ère pour colorer la céramique, la faïence puis le verre. Des verres bleus colorés par le cobalt sont produits dès le début de la fabrication du verre. On en trouve dans l'épave d'Uluburun sous forme

de lingots et d'objets finis. En Égypte, le cobalt a été exploité à partir de dépôts minéraux présents dans certains oasis (Dakhla et Kharga), ailleurs il a pu être ajouté au verre à partir des résidus de traitement de différents minerais de cuivre ou d'argent, dans lesquels il est présent en tant qu'impureté. Les verriers avaient dû observer que certaines scories<sup>28</sup> métallurgiques étaient d'un bleu foncé et essayer de les utiliser comme colorants. Suivant les époques, des minerais de cobalt ont aussi été exploités en Iran, en Allemagne et plus récemment en Suède. Les observations et les expérimentations des premiers verriers et métallurgistes ont ainsi permis l'isolation et l'utilisation de certains éléments chimiques comme colorants bien avant leur découverte officielle.

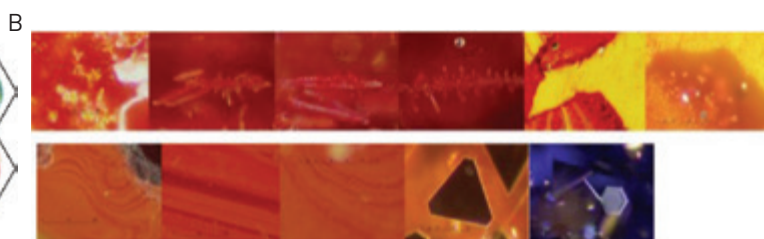
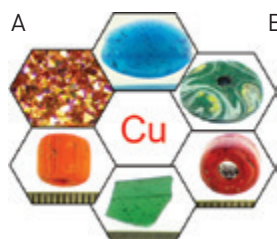
#### 4.3. Le cuivre : un colorant et opacifiant universel

Dans les recettes de coloration et d'opacification du verre, le cuivre, sous ses différents états d'oxydation, est probablement l'élément qui permet d'obtenir la plus grande palette de teintes. Il peut à juste titre être considéré comme un colorant universel (**Figure 29** et **Encart : « Le cuivre est un colorant universel »**). À l'état II+ (CuO, atmosphère oxydante), il donne une teinte bleue ou verte en fonction du milieu (environnement chimique) où il se trouve et de sa concentration. Les verres obtenus sont généralement transparents ou

28. Scorie : résidu provenant de la fusion de minerais métalliques.

Figure 29

Selon son état d'oxydation et/ou la taille des cristaux de ses composés, le cuivre permet d'obtenir des couleurs variées : bleu, vert, rouge, jaune, orangé et aussi noir (à gauche). Des variations de teintes peuvent être obtenues par l'ajout de réducteurs ou de composés facilitant la nucléation des cristaux de cuivre métallique ou de la cuprite. À droite, photos de la ligne du haut : verres rouges, orange ou jaune à base de cuprite, la couleur dépend de la taille des cristaux ; photos de la ligne du bas : variation de teintes de rouge dans les verres à base de cuivre métallique, les deux dernières images de la ligne du bas représentent une aventurine rouge (cristaux de cuivre au sein d'un verre incolore à jaunâtre) et une aventurine bleue (cristaux de cuivre au sein d'un verre bleu au cobalt).



translucides, sauf si on rajoute un opacifiant (antimoniote de calcium ou de plomb, oxyde d'étain ou stannate de plomb, voire des bulles d'air ou des fractions de matériaux infondus), ce qui permet d'obtenir toutes les nuances allant du vert au bleu opaque (imitation de la turquoise et d'autres minéraux bleu/vert). Lorsqu'il est entièrement dissout dans le verre, le cuivre à l'état I+ ( $\text{Cu}_2\text{O}$ , atmosphère réductrice) est incolore, voire légèrement jaunâtre, mais il est rarement utilisé tel quel. En général, on l'emploie à fortes concentrations ( $7-8 > \text{Cu}_2\text{O} \% > 15$ ), ce qui permet de précipiter cet oxyde sous la forme de cristaux de cuprite<sup>29</sup> à l'intérieur du verre. En fonction de la taille des cristaux (refroidissement plus ou moins rapide et présence d'éléments favorisant la cristallisation) on obtient des verres jaunes, orange ou rouges (Figure 29). Les cristaux de cuprite ont en effet la propriété d'absorber différemment les longueurs d'onde en fonction de leur taille : les petits cristaux ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ) apparaissent jaunes, tandis que les plus gros ( $> 1 \mu\text{m}$ ) apparaissent rouges. On peut ainsi obtenir toute une gamme de teintes entre le rouge et le jaune, en passant par l'orange.

29. Cuprite : minéral composé d'oxyde de cuivre (II)  $\text{Cu}_2\text{O}$

En conditions encore plus réductrices<sup>30</sup>, on précipite le cuivre métallique, et on obtient des verres opaques dans des teintes allant du rouge vif au rouge sang de bœuf, voire au brun/noir en fonction de la taille et de la densité des cristaux et des autres espèces chimiques présentes. Lorsque les cristaux de cuivre sont visibles à l'œil nu, le verre est appelé aventurine ou « goldstone ». On peut aussi obtenir un verre rouge translucide (rouge rubis) si le cuivre est présent à l'état colloïdal.

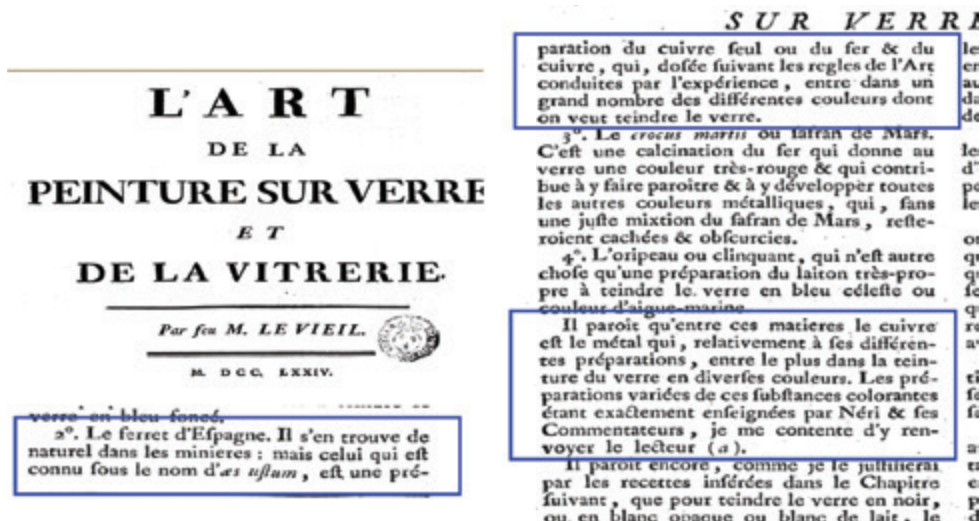
Lorsque les verres rouges (au cuivre métallique) sont recuits ou réemployés dans une atmosphère moins contrôlée (oxydation partielle) ils ont tendance à perdre leur belle teinte rouge et deviennent plutôt marrons-bruns (présence de  $\text{Cu}^{2+}$  et modification de la taille des cristaux). Si l'oxydation est complète, on peut repasser à un verre vert ou bleu.

De même, on peut aussi, à partir d'un verre bleu ou vert, produire un verre rouge en le cuisant en atmosphère réductrice : on déplace alors l'équilibre de  $\text{Cu}^{2+}$  à  $\text{Cu}^+$ , puis à  $\text{Cu}$  par ajouts de réducteurs qui

30. Conditions réductrices : condition opératoire avec mise en présence d'un réducteur, un donneur d'électrons.

## LE CUIVRE EST UN COLORANT UNIVERSEL !

En 1774, un traité de l'art de la peinture sur verre (**Figure 30**) décrit le cuivre comme étant le colorant à partir duquel on peut pratiquement faire toutes les couleurs.



**Figure 30**

Le traité sur l'art de la peinture sur verre et de la vitrerie de M. Le Vieil (1774) donnant des recettes de verres restées inchangées pendant près de deux millénaires, décrit le cuivre comme un colorant universel.

peuvent être du fer, de l'étain, de l'antimoine ou encore des matières organiques, de la paille ou divers végétaux. Cela se produit aussi accidentellement dans les bûchers de crémation : la surface des perles bleues devient rouge au contact du corps en combustion.

On voit ainsi que la couleur finale du verre dépend dans une large mesure de l'état de cristallisation du colorant. Différentes recettes empiriques, qui se traduisent par l'ajout de substances réductrices ou qui facilitent la nucléation<sup>31</sup> des cristaux

de cuivre (fer, zinc, étain, plomb), ont ainsi été développées par les verriers en fonction des époques et des régions.

La **Figure 31** illustre cette situation. Elle montre un verre contenant des cristaux de cuprite, qui sont jaunes, orange ou rouges ; jaune pour les très petites tailles, orange pour les tailles un peu plus grosses, rouge pour les tailles très grosses. La **Figure 29** montre aussi des verres contenant des cristaux de cuivre métallique (très fins – quelques nanomètres – en bas à gauche) qui donnent une couleur rouge intense, ou plus gros comme dans l'aventurine (en bas à droite).

31. Nucléation : phénomène d'apparition des premiers germes cristallins d'un composé.

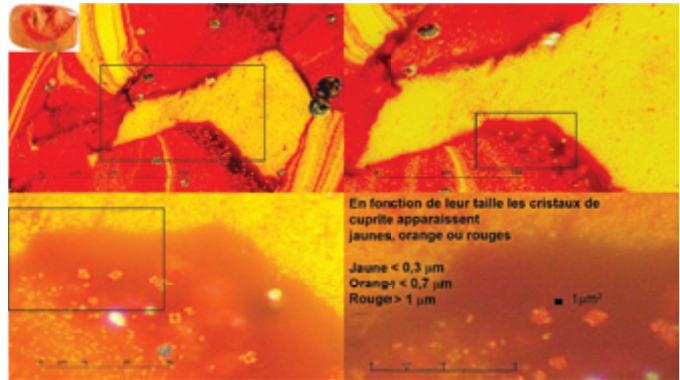


Figure 31

La couleur des cristaux de cuprite dépend de leur taille, les verres oranges à la cuprite ne sont pas colorés uniformément mais apparaissent comme étant constitués de micro-agrégats de verre jaunes et rouges (larges au maximum de quelques centaines de micromètres).

#### 4.4. Verres blancs et jaunes

Les colorants opacifiants jaunes les plus couramment employés dans l'Antiquité sont l'antimoniate et le stannate de plomb pour les jaunes, et l'antimoniate de calcium ou le dioxyde d'étain pour les blancs (Figure 32). Ces opacifiants sont aussi souvent combinés aux autres couleurs pour créer toute une palette de nuances de teintes.

L'opacification blanche peut aussi être obtenue par la présence de matériaux infondus (cristaux de quartz ou de feldspath, ou tout simplement de bulles d'air). La cendre d'os (phosphate de calcium, présent sous la forme de cristaux d'apatite) ou l'oxyde d'arsenic (à partir du XVIII<sup>e</sup> siècle) sont aussi utilisés pour opacifier le verre en blanc ou le rendre opalescent (verre opaline).

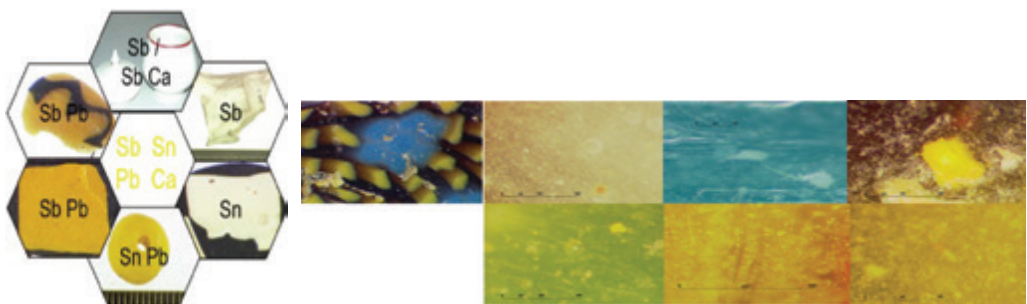


Figure 32

Durant l'Antiquité, les verres opaques jaunes et blancs sont fabriqués par ajout de composés à base d'antimoine et d'étain : antimoniate et stannate de plomb pour les jaunes et antimoniate de calcium et oxyde d'étain pour les blancs. En fonction des époques, du plomb est souvent rajouté en excès pour faciliter l'introduction des cristaux opacifiants.

## Les recettes de coloration du verre : innovation, empirisme et hasard

Le dynamisme et l'inventivité des verriers de l'Antiquité pourraient être illustrés et résumés par la « Coupe de Lycurgue » (**Figure 33**). Cette célèbre coupe en verre, datée du IV<sup>e</sup> siècle de notre ère, est un chef d'œuvre à la fois technique et artistique. Elle conjugue en effet deux prouesses techniques : celles des verres diatrète (verre épais moulé puis taillé et gravé pour créer une résille de motifs géométriques ou épigraphiques) et celle d'une recette unique qui ne sera redécouverte que plus de 14 siècles plus tard : celle des verres dichroïques<sup>32</sup> colorés par des nanoparticules d'argent et d'or présentes en suspension colloïdale<sup>33</sup>. Éclairée de l'intérieur (transmission) le verre apparaît rouge, tandis qu'il prend une teinte gris-vert en lumière réfléchie. Les recherches menées sur ce type de verre ont permis d'expliquer les mécanismes mis en jeu pour produire cet effet dichroïque. Toutefois, l'ensemble des études effectuées montre que ces verres présentent une grande diversité de compositions (teneurs

32. Dichroïque : qui présente des colorations diverses selon les circonstances d'observation.

33. Suspension colloïdale : suspension d'une ou plusieurs substance(s), dispersée(s) dans une autre substance sous forme de particules.



**Figure 33**

*La coupe de Lycurgue présente un comportement dichroïque en fonction de l'éclairage auquel elle est soumise. Il est provoqué par des nanoparticules d'argent et d'or présentes dans le verre.*

Source : British Museum.

et proportions en argent, or et cuivre). Il n'y pas une recette unique, mais plutôt une multitude d'approches et d'essais de répliation, preuve que le procédé de coloration n'est pas totalement maîtrisé. La quantité de métal qui provoque cet effet est très faible : la somme des teneurs en argent, or et cuivre présentes dans le verre varie entre 0,05 et 0,2 % en poids. Si les mécanismes de coloration sont compris, il est fort probable que l'on ne pourra jamais savoir pourquoi ni comment des verriers du IV<sup>e</sup> siècle ont inventé et fabriqué ce type de verre.

Enfin pour conclure, il pour bien garder à l'esprit que, malgré leur expérience et leur savoir-faire indiscutables, les verriers de l'Antiquité n'avaient qu'une connaissance empirique des mécanismes réactionnels en jeu et qu'ils ne disposaient pas de la technologie actuelle pour contrôler les conditions de cuisson (température, atmosphère...). Il y a donc une grande part de chance dans la mise en œuvre et la réussite de certaines recettes. Ce côté aléatoire (de nombreux paramètres étaient en effet difficiles à maîtriser et à reproduire) est bien illustré par les remarques conclusives de certaines recettes vénitiennes du XVIII<sup>e</sup> siècle (**Figure 34**). Ces recettes sont celles de la fabrication de l'aventurine, un verre particulièrement difficile à élaborer. La croissance des cristaux de cuivre est tributaire de nombreux paramètres, l'un des plus importants nécessitait, entre autre, une parfaite maîtrise des conditions de refroidissement du four. L'examen de ces recettes montre en effet que la fabrication de l'aventurine est une opération longue et complexe, qui demandait plus d'une semaine de travail : un recueil de recettes de 1847 précise que 54 heures avaient été nécessaires pour la fusion et l'ajout des différents réactifs, et 5 jours pour le refroidissement, soit un total de 7 jours. Le résultat de la fusion est parfois décrit avec enthous-

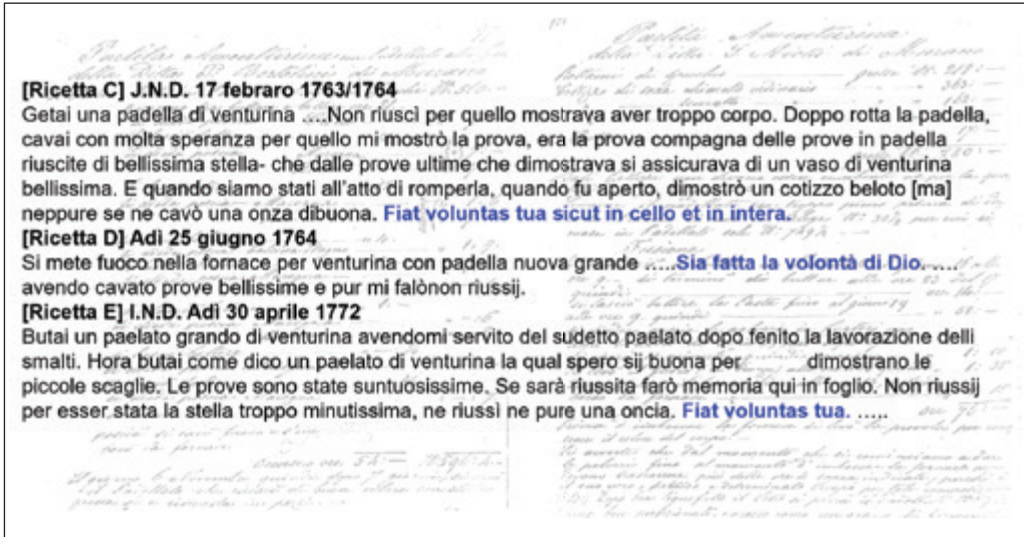


Figure 34

Les recettes vénitiennes de verre du XVIII<sup>e</sup> siècle soulignent la part d'incertitude qui existait dans la formulation des verres. À cette époque, la chimie était encore balbutiante et les verriers ne disposaient pas des techniques actuelles permettant de contrôler et reproduire les conditions de fusion de leurs verres.

siasme : « *Que Dieu en soit toujours loué et remercié, très belle réussite tant pour les étoiles que pour la couleur* », l'opération finit souvent par un échec inexplicable et amer, comme le prouve ce passage d'un autre manuscrit : « *pas une once n'a été réussie car les étoiles étaient trop minuscules. Que Ta volonté soit faite* ». La plupart des recettes se termine en effet par des expressions équivalentes, telles que « *Que la volonté de Dieu soit faite sur la terre comme elle l'est au ciel !* », ou « *À la grâce de Dieu !* ». Le verrier fait de son mieux mais, finalement, il s'en remet à la nature (et donc aux lois de la chimie) pour obtenir la couleur qu'il souhaite.

Les recettes de coloration du verre sont basées sur l'accumulation de connaissances empiriques et de savoir-faire transmis au fil des générations au sein des familles d'artisans verriers. Les recueils de recettes qui nous sont parvenus illustrent le soin que ces verriers apportaient aux essais expérimentaux, et leur

capacité à les recommencer avec une patience infinie si nécessaire. Il faudra attendre la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle et le début du XIX<sup>e</sup> pour que les chimistes se penchent sur ce matériau et explicitent les recettes et les techniques de coloration mises au point et transmises par ces générations d'artisans, mettant ainsi fin, par la démonstration scientifique, à l'aspect un peu « magique » de ce matériau.