

---

---

**APPORT DE LA SPECTROMÉTRIE  
ICP-MS COUPLÉE À L'ABLATION  
LASER À L'ÉTUDE DE L'ORIGINE DES  
COLORANTS UTILISÉS PAR LES  
VERRIERS DE L'ÂGE DU FER AU  
XIIÈME SIÈCLE**

SOULIER I., GRATUZE B.,  
BARRANDON J.N. (1)

---

---

L'étude des colorants bleus utilisés par les verriers depuis l'Age du Fer jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle nécessite l'analyse de très nombreux échantillons, parfois rares ou précieux. C'est pourquoi il est nécessaire d'utiliser des méthodes d'analyses non destructives. Les analyses réalisées par activation neutronique avec des neutrons rapides de cyclotron ont permis de mettre en évidence l'utilisation de trois minerais de cobalt différents entre le XIII<sup>e</sup> et le XVIII<sup>e</sup> siècle, mais ne nous a pas permis d'obtenir des résultats pour les verres datés de l'Age du Fer au XII<sup>e</sup> siècle.

Parmi les nouvelles méthodes d'analyses, la méthode par ICP-MS couplée à l'ablation laser semble pouvoir apporter une aide précieuse à la caractérisation des archéomatériaux. Afin de tenter de résoudre le problème soulevé par l'étude des colorants bleus pour les verres les plus anciens, des essais ont été réalisés sur une trentaine d'échantillons de ce groupe. Les analyses ont révélé la présence d'un métal, le cuivre, corrélé au cobalt, avec des teneurs équivalentes ou supérieures à celles du cobalt. Cet élément est difficilement dosable par activation neutronique en présence de cobalt, mais il est dosé sans problème par LA-ICP-MS.

Ces premiers résultats nous permettent de proposer une nouvelle hypothèse sur le type de colorant employé par les verriers à cette époque. Contrairement à notre idée de départ,

il apparaît que le minerai utilisé ici est un minerai de cuivre, associé dans le gisement exploité à un minerai de cobalt, et non pas un minerai de cobalt seul comme pour les verres postérieurs. Cette association peut expliquer la couleur bleue identique des verres fabriqués entre l'Age du Fer et le XIII<sup>e</sup> siècle et ceux postérieurs, colorés avec un minerai de cobalt.

Cependant le petit nombre d'échantillons analysés par cette méthode ne permet pas ici de développer les résultats obtenus ; néanmoins grâce à la méthode d'analyse par LA-ICP-MS, nous avons pu accéder à des informations auxquelles nous ne pouvions avoir accès par les autres méthodes et ouvrir ainsi de nouveaux axes de recherches pour la caractérisation des colorants bleus utilisés entre l'Age du Fer et le XIII<sup>e</sup> siècle ; elle apparaît donc complémentaire d'une étude utilisant les méthodes d'analyse par activation nucléaire.

#### Bibliographie

- GRATUZE B., GIOVAGNOLI A., BARRANDON J.N., TELOUK P., IMBERT J.L., 1993 - Apport de la méthode ICP-MS couplée à l'ablation laser pour la caractérisation des archéomatériaux - *Archéométrie*, 17.

- GRAY A.L., 1985 - Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma mass spectrometry - *Analyst*, 110, 551.

- JARVIS K.E., GRAY A.L., HOUK R.S., 1992 - *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* - Edition Blackie Glasgow.

- SOULIER J., GRATUZE B., BARRANDON J.N., 1994 - The origin of cobalt blue pigments in french glass from the Bronze Age to the eighteenth century - *Proceedings of the international symposium on archaeometry, Ankara* (à paraître).

- GRATUZE B., BARRANDON J.N., DULIN L., AL ISA K., 1992 - Ancient glassy materials analyses : a new bulk non destructive method based on fast neutron activation analysis with a cyclotron - *Nucl. Instr. and Meth.* B71, 70-80.

(1) Centre E. Babelon, CNRS, 3D rue de la Férellerie, F-45071 ORLEANS Cédex 2

---

---

#### EXPOSITIONS

---

---

2 mars -28 mai 1995, "**Frühes Glas der alten Welt**", **Sammlung Ernesto Wolf**, Kestner Museum Hannover, Trammplatz 3, D-30159 Hannover.

9 juin-10 septembre 1995, "**Frühes Glas... Sammlung Wolf**", Kunstmuseum Düsseldorf, Ehrenhof 5, D-40479 Düsseldorf.

2 mars-6 juin 1995, "**Becher im gläsernen Netz**", Kestner Museum Hannover, puis:

15 juin 1995 au 1er septembre 1995, Museum G. M. Kam, Nijmegen.

10 septembre-31 octobre 1995, Glasmuseum Wertheim.

Décembre 1995-juin 1996, Glasmuseum Frauenau.

15 novembre 1995- 16 mars 1996 "**Verreries gallo-romaines, trésors du quotidien**", Château de Blois, 41000 Blois.

14 juin-20 août 1995 "**Carte blanche**" à **Bernard Dejonghe Céramique et verre**, niveau 5 du pavillon de Marsan, Union Centrale des Arts Décoratifs, 107 rue de Rivoli, 75001 Paris.