

PROCÉDÉS TECHNOLOGIQUES UTILISÉS AU COURS DE L'HISTOIRE POUR OPACIFIER LES VERRES À L'ANTIMOINE

Sophia LAHLIL (1), Isabelle BIRON (1), Laurence GALOISY (2) et Guillaume MORIN (2)

L'objectif de cette étude est de retrouver les techniques d'opacification encore très peu connues des verres anciens, et d'établir des critères précis permettant de distinguer une production d'une autre, notamment dans le cas de réemploi de verres opaques. Un verre opaque est opacifié à l'aide de cristaux dispersés dans une matrice vitreuse translucide. Jusqu'à présent, les études faites sur les verres anciens ont porté principalement sur des analyses chimiques globales, c'est pourquoi nous voulons développer une approche encore très peu explorée centrée sur l'étude fine des cristaux opacifiants. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux opacifiants à l'antimoine car ils ont été utilisés depuis l'Égypte ancienne jusqu'à aujourd'hui et ce, avec de grandes périodes d'interruption.

Deux types d'opacifiants à l'antimoine peuvent être distingués : les antimoniatés de calcium de couleur blanche, et les antimoniatés de plomb de couleur jaune. La couleur de ces cristaux va modifier plus ou moins la teinte ou la coloration du verre qu'ils opacifient. Par exemple, la combinaison de cristaux d'antimoniatés de calcium et d'une matrice vitreuse translucide turquoise donne un verre opaque turquoise de teinte plus claire, alors que la combinaison de cristaux d'antimoniatés de plomb avec cette même matrice donnent un verre opaque vert.

Dans un premier temps, des analyses de caractérisation fine des cristaux et des matrices vitreuses sont effectuées sur des verres opaques contemporains utilisés comme référence dans cette étude, car leur procédé de fabrication est connu, et sur différentes productions de verres opaques anciens dont les technologies sont inconnues. Dans un deuxième temps, des synthèses de verres opaques seront réalisées en laboratoire afin de tester les différentes hypothèses de techniques d'opacification utilisées : précipitation *in situ* des cristaux, ajout de « corpo » (verre contenant une forte concentration en cristaux opacifiants), addition de cristaux préalablement synthétisés. Dans cet article, nous présenterons quelques résultats obtenus sur des productions de tesselles de mosaïque contemporaines et romaines opacifiées aux antimoniatés de calcium.

Matériaux et Méthodes

La production de référence étudiée est celle des tesselles opaques de mosaïque contemporaines de couleur blanche, bleue et turquoise, fabriquées par l'usine Orsoni basée à Venise. Le procédé de fabrication utilisé est celui dit

du « corpo », se déroulant en trois étapes : 1) un verre blanc dit « corpo » est préparé dans un four à une température de 900-1000°C par l'introduction d'oxyde d'antimoine dans un verre de silicate sodocalcique au plomb. Le « corpo » est donc un verre très concentré en cristaux d'antimoniatés de calcium ayant précipités *in situ*. 2) Indépendamment, on prépare un verre silicate sodocalcique au plomb translucide fortement coloré. 3) Ce verre translucide est opacifié par l'ajout progressif du « corpo » à une température de 850-900°C. La quantité de « corpo » ajoutée est ajustée selon la teinte plus ou moins claire de verre opaque que l'on désire obtenir.

La production de verres opaques anciens étudiée est celle des tesselles de mosaïque romaines de couleur rose pâle et bleue, provenant d'Aquilée et de Rome (Italie), datant du I^{er} av. J.C- IV^e ap.J.C.

Des analyses chimiques globales et ponctuelles des matrices vitreuses et des cristaux opacifiants ont été effectuées à l'aide de la microanalyse-X par dispersion d'énergie (EDSX) et de la microsonde électronique (EPMA). La microstructure des verres opaques a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'identification des phases cristallines et l'analyse fine de leur structure cristallographique, c'est-à-dire de l'agencement spatial de leurs atomes, ont été mesurées par diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld.

Résultats et Discussion

Tesselles de mosaïques contemporaines Orsoni. Production de référence

Les verres opaques Orsoni sont des silicates sodocalciques riches en plomb (Tableau 1). La microstructure du « corpo » et des tesselles de verre opaque qui en dérivent est caractérisée par une répartition homogène de cristaux isolés ayant des formes géométriques polygonales bien définies, de taille variant entre 3 et 5 μm (Figure 1). Il semble donc que l'addition de cristaux provenant d'un « corpo », dans un verre translucide, ne modifie ni leur morphologie ni leur répartition. À la densité près de cristaux, la microstructure est relativement identique d'une tesselle de mosaïque à l'autre.

Les teneurs en oxyde de calcium sont corrélées positivement aux teneurs en oxyde d'antimoine dans les matrices vitreuses translucides (Figure 2), et l'on remarque que ces teneurs sont d'autant plus grandes que le taux de cristallisation est important (on définit le taux de cristallisation par le rapport du pourcentage surfacique de cristaux sur celui de phase amorphe). Ceci s'explique par le fait que, pour rétablir l'équilibre thermodynamique, une partie des cristaux et de la matrice du « corpo » se dissout dans la matrice vitreuse du verre translucide dans lequel ils sont introduits. Par conséquent, plus la quantité de cristaux ajoutée est

1.- C2RMF Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France UMR171 Porte des Lions, Palais du Louvre, 14 quai François Mitterrand 75001 Paris

2.- IMPMC Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés UMR 7590 CNRS, Universités Paris 6&7, 140 rue de Lourmel 75015 Paris

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	Sb ₂ O ₃	PbO
Corpo	15,5	Nd	Nd	47,33	0,54	0,23	5,46	Nd	Nd	0	10,63	20,35
Blancs	16,26	0,13	Nd	52,18	Nd	0	2,52	Nd	Nd	0	5,22	23,83
Bleus	16,77	0,27	0,42	51,94	0,62	0,73	1,61	Nd	Nd	1,28	3,01	24,05

Tab. 1.- Compositions chimiques globales du « corpo » et des tesselles de mosaïque contemporaines opaques blanches et bleues obtenues par analyse EDSX (en % poids d'oxydes). Nd= non détecté.

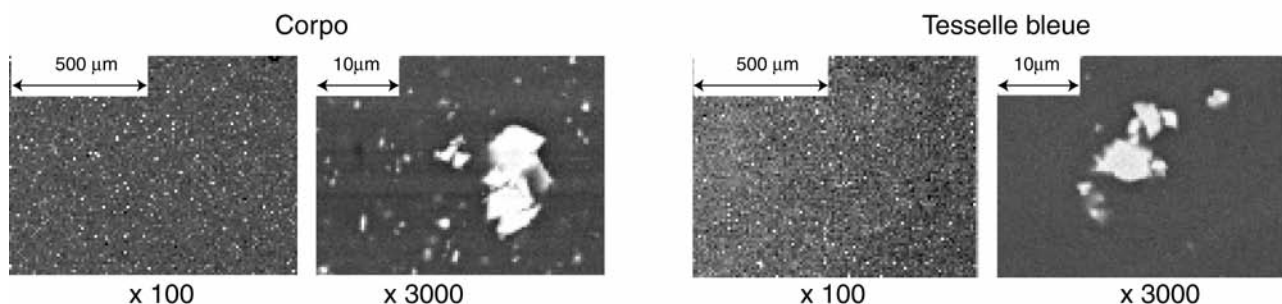


Fig. 1.- Images des microstructures des verres opaques contemporains Orsoni en contraste chimique (électrons rétro-diffusés) obtenues par microscopie électronique à balayage. a) Images du « corpo » b) Images d'une tesselle opaque de couleur bleue obtenue par addition de « corpo » dans un verre translucide bleu.

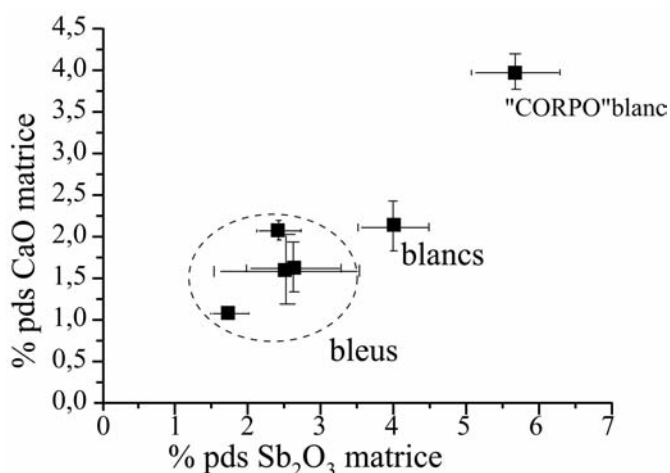


Fig. 2.- Corrélation positive existant entre les teneurs en oxyde de calcium et en oxyde d'antimoine des matrices vitreuses du « corpo » et des tesselles de mosaïque contemporaines Orsoni (résultats obtenus par analyse EDSX et exprimés en % poids d'oxydes).

importante, plus la quantité de cristaux dissouts dans la matrice est élevée et les teneurs en oxyde de calcium et en oxyde d'antimoine de la matrice augmentent. Ainsi, la corrélation positive entre les teneurs en oxyde de calcium et d'antimoine des matrices vitreuses, et leur évolution avec le taux de cristallisation, permettraient d'identifier le procédé de fabrication utilisant un « corpo ».

Il existe une phase unique d'antimoniates de calcium correspondant à Ca₂Sb₂O₇ de structure orthorhombique dans laquelle une partie du calcium est substituée par du plomb. Les matrices vitreuses contiennent du plomb en quantité non négligeable (22 % pds PbO) et les teneurs en plomb dans les cristaux varient de 8 à 10% pds. Il y a donc tout lieu de penser que le plomb contenu dans les cristaux de Ca₂Sb₂O₇ provient des matrices vitreuses. La composition de ces matrices aurait

donc une influence importante sur la composition des cristaux.

Tesselles de mosaïques romaines

Les verres romains sont des silicates sodo-calciques (Tableau 2). Quelque soit la couleur des tesselles, la microstructure est caractérisée par des cristaux isolés géométriques dont la taille moyenne varie entre 1 et 3 µm, et par la présence d'agrégats dispersés de manière aléatoire dans la matrice vitreuse et ayant des formes et tailles variables (de 7 à 70 µm) (Figure 3). Ces agrégats sont constitués de cristaux géométriques bien définis souvent hexagonaux ou parallélépipédiques. Par la présence de ces agrégats, la microstructure des verres opaques romains se différencie donc de celle des verres contemporains opacifiés à l'aide d'un « corpo » vus précédemment. Cependant, l'observation seule de la microstructure ne suffit pas à remonter aux procédés de fabrication des tesselles romaines.

Les teneurs en oxyde de calcium et en oxyde d'antimoine ne sont pas corrélées (Figure 4). Ceci indiquerait que les matières premières sources d'antimoine seraient ajoutées indépendamment du calcium. Plusieurs études suggèrent que la stibine (Sb₂S₃), un minéral naturel gris-noir, était ajoutée dans le verre (Mass *et al*, 1997; Bimson *et al*, 1983; Henderson, 1991. De plus, on remarque que le taux de cristallisation augmente lorsque les teneurs en oxyde de calcium diminuent. Ceci va dans le sens d'une consommation du calcium contenu dans les matrices vitreuses pour former des cristaux d'antimoniates de calcium, et par conséquent, le procédé d'obtention de ces cristaux serait une précipitation *in situ*.

Deux phases d'antimoniates de calcium sont présentes dans les tesselles de mosaïque romaines étudiées. Elles diffèrent par l'agencement spatial des atomes qui les constituent, c'est-à-dire par leur structure cristallographique.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	Sb ₂ O ₃
Rose	16,8	1,36	1,74	67,35	0,38	0,61	6,24	Nd	0,79	Nd	Nd	3,83
Bleus	15,31	0,54	2,2	67,93	0,37	0,61	8,16	0,61	0,91	0,14	0,17	2,93

Tab. 2. - Compositions chimiques globales des tesselles de mosaïque romaines opaques rose et bleues obtenues par analyse EDSX (en % poids d'oxydes).

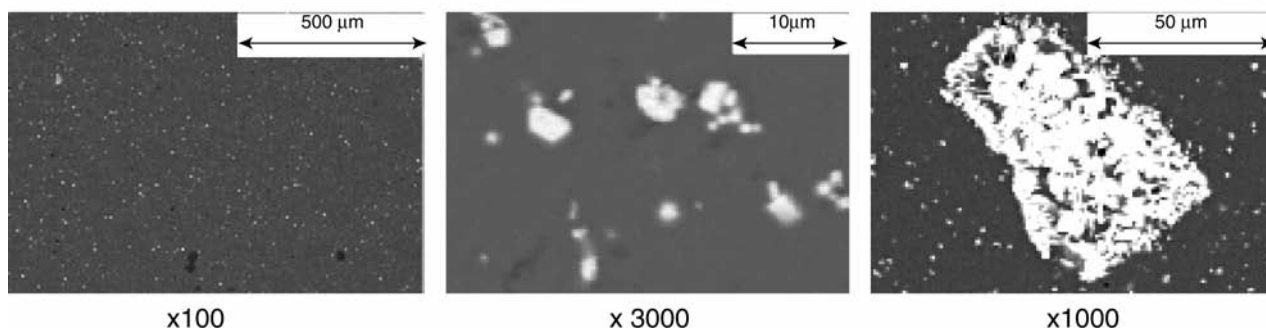


Fig. 3. - Images des microstructures d'une tesselle romaine opaque bleue en contraste chimique (électrons rétro-diffusés) obtenues par microscopie électronique à balayage.

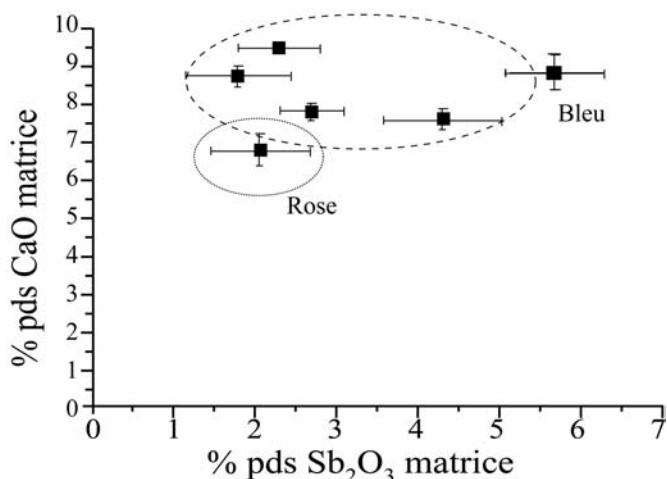


Fig. 4. - Non-corrélation des teneurs en oxyde de calcium et en oxyde d'antimoine des matrices vitreuses des tesselles de mosaïque romaines opaques roses et bleues (résultats obtenus par analyse EDSX et exprimés en % poids d'oxydes).

La phase majoritaire correspond à CaSb_2O_6 de structure hexagonale. La phase minoritaire correspond à $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique. La phase orthorhombique se formant à plus basse température que la phase hexagonale (Butler, 1950), le rapport des quantités des deux phases pourrait servir d'indicateur de température de cuisson des verres opacifiés aux antimoniate de calcium.

Conclusions et perspectives

Les analyses chimiques ponctuelles des matrices vitreuses translucides couplées aux études de structure des cristaux, s'avèrent utiles pour caractériser des procédés d'opacification différents. La corrélation entre les teneurs en oxyde de calcium et en oxyde d'antimoine dans les matrices vitreuses et leur évolution avec le taux de cristallisation des

verres permettent de différencier un procédé d'opacification utilisant un « corpo » d'un procédé de précipitation *in situ*.

Les analyses chimiques ponctuelles des cristaux, ainsi que l'étude des phases cristallines présentes, montrent que le rapport des quantités des phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique et CaSb_2O_6 hexagonale pourrait servir d'indicateur de température de cuisson des verres opacifiés aux antimoniate de calcium. Ces analyses permettent également d'attester de la présence d'éléments substitués au calcium dans les cristaux d'antimoniate de calcium (ex: selon les productions étudiées, plomb, sodium et potassium sont détectés). Ces éléments peuvent provenir de la matrice vitreuse environnante et pourraient servir d'indicateur des conditions d'élaborations du verre opaque. Ils pourraient également modifier les propriétés optiques des cristaux opacifiants.

- Bimson, M., Freestone, I.C., *The Journal of Glass studies*, 25, 55-65, 1983.
 Butler K. H. , Bergin M. J. , Hannaford V. M. B., *Calcium antimonates, Journal of Electrochemical Society*, 117-122, 1950.
 Henderson, J., *Chemical characterization of roman glass vessels, enamels and tesserae, Mat. Res. Soc. Proc.*, 185, 601-607, 1991.
 Mass, J.L. , Stone, R.E. , Wypyski, M.T. , *An investigation of the antimony-containing minerals to prepare opaque colored glasses, Mat. Res. Symp. Proc.*, 462, 193-204, 1997.

Pompey et Richardménil sont situés à une quinzaine de kilomètres, respectivement au nord et au sud de Nancy. Ces

L'ouvrage de

Dominique Simon-Hiernard et Frédérique Dubreuil

Verres d'Epoque romaine

Collection des musées de Poitiers

est toujours disponible

Contactez Mme Simon-Hiernard

Musée de la ville de Poitiers

1, place de la Cathédrale