

LA COMPOSITION CHIMIQUE DU VERRE À VITRE CAROLINGIEN DE BLOIS (IX^e-X^e SIÈCLES)

Bernard Gratuze

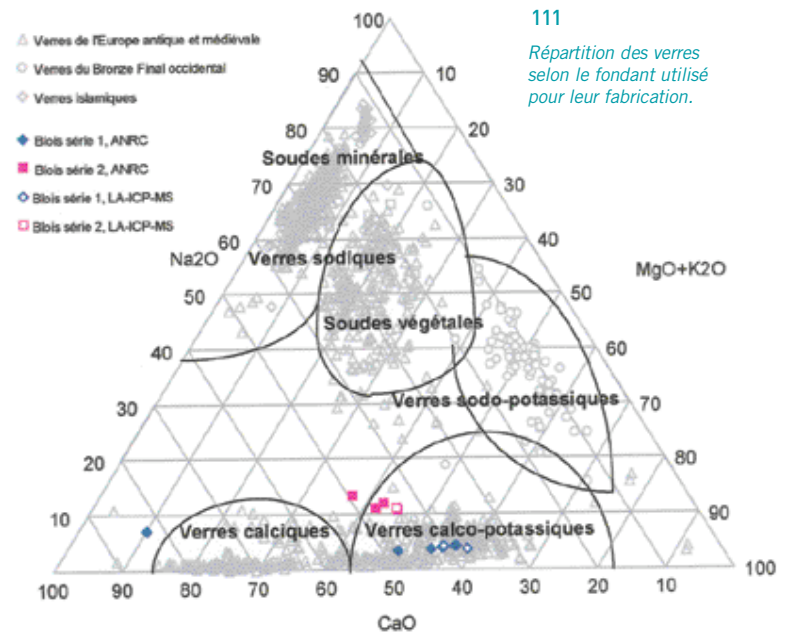
Dans le cadre de l'exposition *Blois en l'An Mil*, une étude des verres plats trouvés sur les sites du Château de Blois (Maison de la Magie) a été entreprise au Centre Ernest Babelon de l'Institut de Recherches sur les Archéomatériaux du CNRS d'Orléans. Deux méthodes d'analyse ont été employées pour l'étude de ces objets en verre¹ :

- l'activation avec les neutrons rapides de cyclotron (ANRC)
- et la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS).

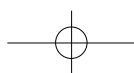
Les méthodes d'analyse

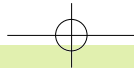
- L'analyse par activation avec les neutrons rapides de cyclotron (ANRC), non destructive, permet une analyse globale des objets. Le mode opératoire se déroule en deux étapes : on irradie d'abord l'objet dans un flux de neutrons rapides. Cette irradiation crée des radioisotopes à partir des noyaux stables des différents éléments chimiques présents au sein de celui-ci. Quelques jours plus tard, la mesure du rayonnement radioactif émis par l'objet permet d'identifier et de quantifier les radioisotopes créés, et par conséquent les éléments chimiques qui entrent dans sa composition.
- La spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif, avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS) est une méthode adaptée aux objets composites, car elle permet d'effectuer des analyses ponctuelles. Dans le cas d'objets fortement corrodés, l'ablation laser permet d'étudier les zones

saines de l'objet en effectuant un micro-décapage de la zone corrodée (diamètre inférieur à 0,2 mm) avant l'analyse. L'étude des objets peut ainsi être réalisée sans aucune préparation visible de l'échantillon. Un micro-prélèvement, invisible à l'œil nu, est effectué par un rayon laser. La matière prélevée (quelques microgrammes) est transportée vers la torche à plasma par un flux gazeux. 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.



¹ Gratuze et al. 1997





Les résultats

A) Description des objets étudiés

Tableau 1

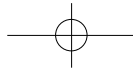
Provenance	Référence	État	Description
Blois, Maison de la Magie	3178-5	fragmentaire	Vitre. Ve re de 2 mm d'épaisseur opaque noirâtre-verdâtre
Blois, Maison de la Magie	3447-3	fragmentaire	Vitre. Ve re légèrement ondé de 2 mm d'épaisseur en grande partie trans lucide, voire transparent verdâtre très clair. Deux bords perpendiculaires sont grugés.
Blois, Maison de la Magie	3447-8	fragmentaire	Vitre. Ve re de 3 mm d'épaisseur presque entièrement opaque noirâtre-verdâtre. Un bord est grugé.
Blois, Maison de la Magie	3447-9	fragmentaire	Vitre. Ve re de 2,25 mm d'épaisseur presque entièrement opaque noirâtre-verdâtre. Deux bords perpendiculaires sont grugés.
Blois, Maison de la Magie	3447-10	fragmentaire	Vitre. Ve re de 3 mm d'épaisseur presque entièrement opaque noirâtre-verdâtre. Deux bords perpendiculaires à l'angle arrondi sont grugés.
Blois, Maison de la Magie	3447-11	fragmentaire	Vitre. Ve re de 3 mm d'épaisseur presque entièrement opaque noirâtre-verdâtre. Deux bords perpendiculaires sont grugés.
Blois, Maison de la Magie	3447-12	fragmentaire	Vitre. Ve re de 2,5 mm d'épaisseur presque entièrement opaque noirâtre-verdâtre. Le bord conservé est grugé.
Blois, Maison de la Magie	3447-13	fragmentaire	Vitre. Ve re très légèrement courbe de 4mm d'épaisseur presque entièrement opaque noirâtre-verdâtre. Deux petites surfaces de 2 mm ² sont translucides et verdâtres, très clairs.
Blois, Maison de la Magie	5256-2	fragmentaire	Vitre
Blois, Maison de la Magie	3447-19	fragmentaire	Vitre. Fragment légèrement courbe de 1,5 mm d'épaisseur. Surface vert clair transparente
Blois, Maison de la Magie	3447-20	fragmentaire	Vitre. Fragment très altéré opaque verdâtre. Ses bords sont légèrement courbes. Il semble avoir été exposé à la chaleur et porte peut-être des traces d'outils.
Blois, Maison de la Magie	3447-21	fragmentaire	Vitre. Fragment relativement plat de 2 mm d'épaisseur. Ve re transparent vert clair, mais une partie est plus opaque et de couleur vert-noirâtre.

B) Composition des objets étudiés

Avant de commenter les résultats obtenus, il est important de noter que les verres étudiés sont tous très fortement corrodés. En ce qui concerne l'analyse par activation, qui est une méthode globale, ceci se traduit par un sous-dosage des éléments facilement lixiviables (tels les alcalins - Na et K -et alcalino-terreux-Mg et Ca -), par rapport aux constituants plus stables que sont la silice, l'alumine, et parfois le manganèse et le fer. Pour prendre en compte cette donnée du problème, nous

nous intéresserons plus aux rapports de concentrations entre les différents éléments ayant un comportement chimique proche pendant la corrosion, qu'aux teneurs réelles de ces éléments dans le verre. Quatre fragments de verre plat ont été analysés par ANRC et LA-ICP-MS. Les analyses par LA-ICP-MS ont été effectuées sur les zones les plus saines possibles, et l'on peut supposer que les résultats obtenus reflètent le plus fidèlement possible la composition initiale du verre.

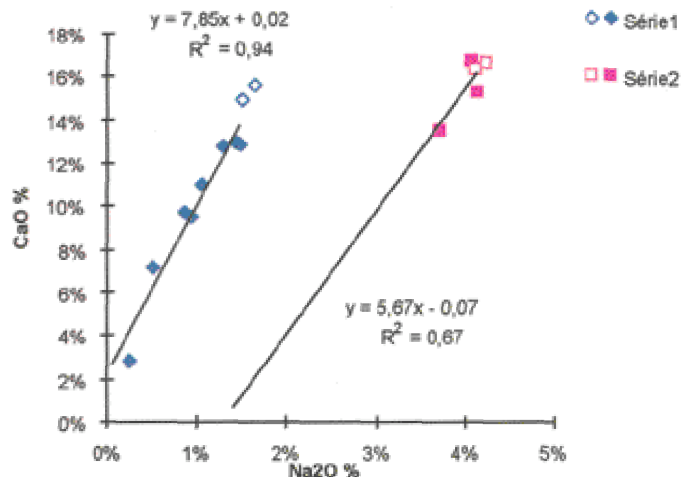




Les échantillons étudiés appartiennent tous à la famille des verres calco-potassiques (111). Cependant, de par leur composition, (tableau 2a et 2b), ils se répartissent en deux groupes : on a d'une part les neuf verres parfaitement plats (3178-5, 3447-3 et 3447-8 à 13 et 5256-2) et d'autre part les trois autres verres (3447-19 à 21). La principale différence observée entre ces deux ensembles est liée à la nature du fondant utilisé (112, 113, 114 et 115). En effet, les verres 3447-19 à 21 sont relativement plus riches en soude (Na2O) et en chaux (CaO) que les autres verres, qui contiennent beaucoup plus de potasse (K2O).

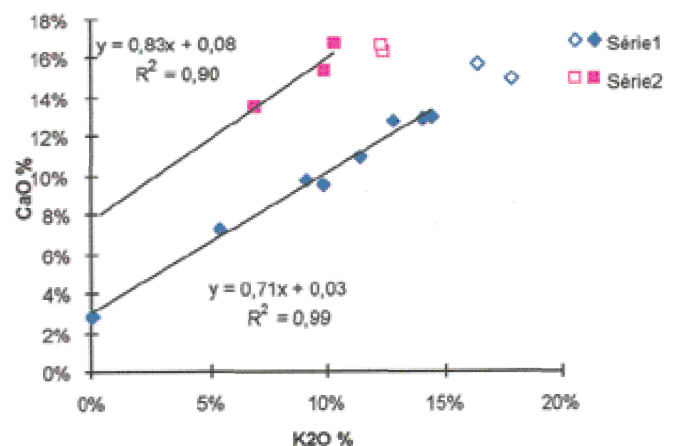
Si les principales différences observées se situent au niveau de ces éléments qui caractérisent le fondant mis en oeuvre, de légères différences sont aussi mises en évidence en ce qui concerne d'autres éléments comme l'aluminium. Cet élément est présent la fois dans les cendres et le sable utilisés. L'interprétation des analyses est ici plus délicate, et il est difficile de dire si c'est le sable ou le fondant employés pour réaliser la deuxième série de verres qui est plus alumineux que celui de la première série (116).

Dans le tableau 2b, nous donnons à titre comparatif les résultats obtenus par LA-ICP-MS et par activation neutronique pour les verres 10 et 13 de la série 1, et 20 et 21 de la série 2. On observe que sur les différents graphiques, les résultats des analyses LA-ICP-MS s'alignent sur les mêmes droites que celles définies par les résultats des analyses par activation neutronique. Ces droites traduisent en fait le degré de corrosion de l'objet, les éléments alcalins et alcalino-terreux étant éliminés de la structure du verre par lixiviation. Sur la figure 6, les droites traduisent l'enrichissement relatif en silice et en alumine des verres. Cette augmentation relative des teneurs traduit en fait le départ des éléments alcalins et alcalino-terreux.



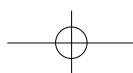
112

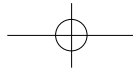
Diagramme Na2O-CaO pour les verres carolingiens de Blois.



113

Diagramme K2O-CaO pour les verres carolingiens de Blois

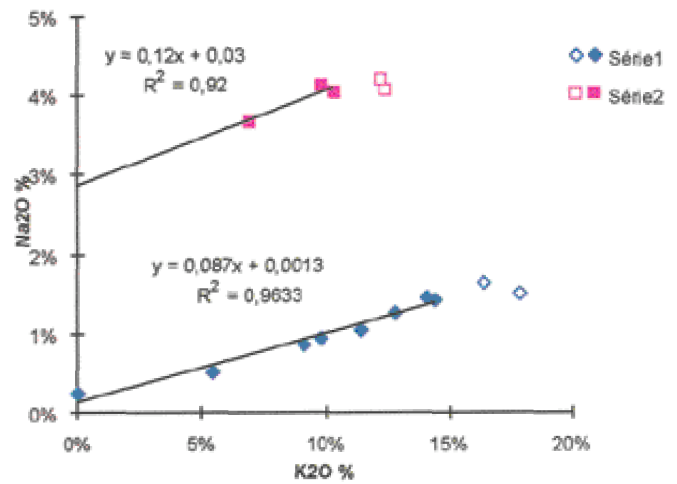




Les résultats, (symboles creux) obtenus par LA-ICP-MS sur les parties les plus saines des verres étudiés et qui représentent la composition initiale du verre avant corrosion, confirment bien l'existence de deux familles chimiques de verre. Pour les trois verres 19, 20 et 21, on a utilisé un fondant et un sable dont les caractéristiques chimiques sont différentes de celles des matériaux utilisés pour la première série. On constate par ailleurs que si les verres de la première série sont tous plats, ceux de la deuxième série sont plus épais et appartiennent peut-être à des objets en verre non-plat (verrerie commune ?).

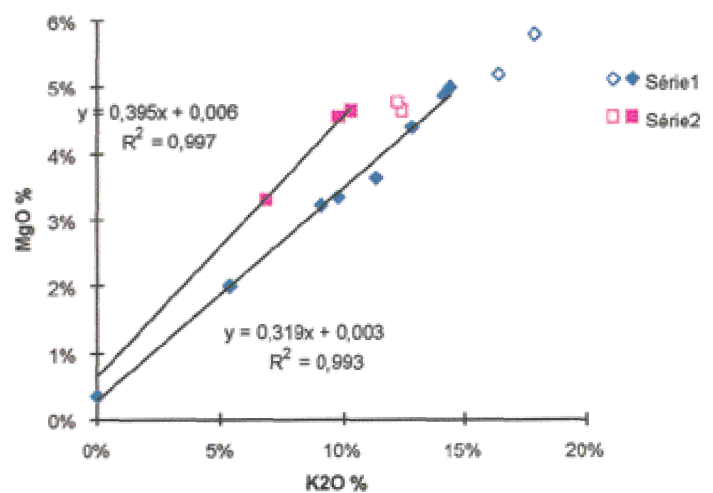
La position des verres de la série 2 sur le diagramme ternaire de la figure 1 pourrait éventuellement indiquer que ces verres ont été fabriqués en incorporant au mélange vitrifiant du groisil, constitué de verres sodiques. Il faut en effet ne pas oublier que, jusqu'à la fin de l'époque mérovingienne, les verres utilisés en Europe sont essentiellement des verres sodiques de composition identique à celle des verres utilisés dans l'Antiquité, et dont la provenance est probablement elle aussi identique. C'est seulement à la fin du premier millénaire que les verres à fondant potassique apparaissent en Europe. L'utilisation par les verriers d'un groisil constitué en partie de verres sodiques pour fabriquer les verres de la série 2 n'est donc pas impossible.

Le tableau 2b nous montre aussi que les proportions sable/fondant sont identiques pour les deux recettes. Si l'on fait l'hypothèse que la silice, et elle seule, est amenée par le sable et que la soude, la potasse, la chaux, la magnésie et les phosphates mais aussi le fer, l'aluminium et le manganèse sont essentiellement amenés par le fondant, les rapports sable/fondant pour les deux familles de verre sont égaux à 1,28. La meilleure résistance à la corrosion observée pour les verres de la série 2 peut s'expliquer par les rapports de concentration



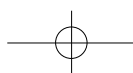
114

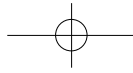
Diagramme K2O-Na2O pour les verres carolingiens de Blois.



115

Diagramme K2O-MgO pour les verres carolingiens de Blois.





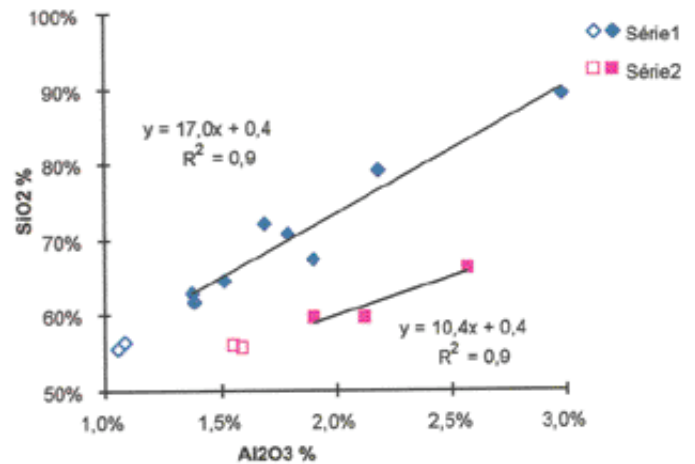
des différents constituants du fondant : le fondant utilisé pour la série 2 est plus riche en soude et en chaux. Ces éléments, avec l'aluminium apporté par le sable, confèrent au verre une plus grande résistance à la corrosion.

Conclusion

Si l'on fait abstraction de leur forte corrosion, et si l'on considère seulement les verres strictement plats, les neuf verres à vitre de Blois forment un groupe chimique homogène. Les trois autres verres étudiés ne sont pas parfaitement plats et pourraient de par leur aspect (légère courbure) être des vestiges de verrerie commune plutôt que de verrerie architecturale. Les ingrédients mis en œuvre pour fabriquer ces deux groupes de verre sont manifestement différents, et l'on peut conclure à l'utilisation en quantité relativement importante de groisil contenant du verre sodique, pour fabriquer les verres identifiables à de la verrerie commune.

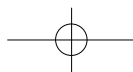
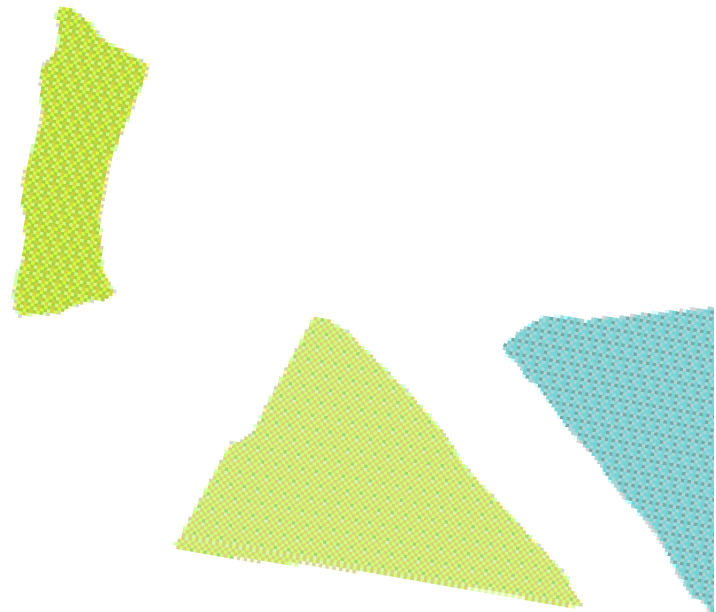
Cette différence de composition pourrait traduire :

- soit une provenance d'ateliers différents pour la verrerie commune et la verrerie architecturale, et mettre ainsi en évidence une spécialisation des productions des ateliers,
- soit l'utilisation de compositions différentes pour produire la verrerie architecturale et la verrerie commune. La plus faible teneur en fer des verres à vitre met peut-être en évidence un plus grand soin apporté à la confection de la verrerie architecturale : les neufs premiers verres contiennent en effet moins de fer que les autres, ce qui peut leur conférer une coloration moins intense.



116

Diagramme Al₂O₃-SiO₂ pour les verres carolingiens de Blois.



**Tableau 2a** : composition pondérale des verres plats carolingiens de Blois en % d'oxydes.

	3447-11	3447-9	3447-8	3447-12	3178-5	3447-3	3447-19	5256-2
Cl	0,17	0,26	0,56	0,24	0,00	0,52	0,49	0,43
Al2O3	2,2	1,8	1,4	1,7	3,0	1,4	1,9	2,5
SiO2	79,3	70,9	61,7	72,3	89,4	62,9	59,7	68,0
K2O	5,4	9,8	14,4	9,1	0,0	14,1	10,3	9,8
MgO	2,0	3,3	5,0	3,2	0,3	4,9	4,7	3,7
NiO	0,0014	0,0014	0,0012	0,0011	0,0043	<ldd	0,0019	0,0088
ZnO	0,044	0,065	0,059	0,050	0,050	0,034	0,036	0,072
Sb2O3	<ldd	<ldd	<ldd	0,0001	0,0006	0,0006	0,0003	0,0012
PbO	<ldd	<ldd	0,0032	0,0024	0,0155	<ldd	0,0087	0,0096
BaO	0,10	0,14	0,15	0,12	0,077	0,11	0,11	0,19
CeO2	0,018	0,017	0,014	0,015	0,027	0,010	0,0045	0,012
As2O3	0,0028	<ldd	0,0011	0,0021	0,0062	<ldd	0,0005	0,0005
Fe3O4	1,1	1,1	0,8	0,9	1,6	0,6	0,9	1,4
Cs2O	<ldd	<ldd	0,0002	<ldd	0,0002	<ldd	0,0008	0,0003
Rb2O	0,013	0,022	0,029	0,021	0,009	0,022	0,033	0,024
Y2O3	<ldd	0,0090	<ldd	0,0015	<ldd	<ldd	<ldd	<ldd
ZrO2	0,03	0,03	0,02	0,02	0,05	0,02	0,01	0,029
TiO2	0,31	0,33	0,22	0,27	0,48	0,23	0,20	0,34
Na2O	0,5	0,9	1,4	0,9	0,2	1,5	4,0	1,0
CaO	7,2	9,6	13,0	9,7	2,8	12,9	16,8	11,2
MnO2	1,63	1,7	1,2	1,5	1,8	0,88	0,80	1,32

Tableau 2b : composition pondérale des verres plats carolingiens de Blois en % d'oxydes. Comparaison entre les valeurs obtenues par ANRC et celles obtenues par LA-ICP-MS

	3447-10 ANRC	3447-10 ICP-MS	3447-13 ANRC	3447-13 ICP-MS	3447-20 ANRC	3447-20 ICP-MS	3447-21 ANRC	3447-21 ICP-MS
Cl	0,66		0,33		0,69		0,36	
Al2O3	1,9	1,06	1,5	1,09	2,1	1,55	2,6	1,58
SiO2	67,5	55,6	64,6	56,5	59,9	56,3	66,3	55,9
K2O	11,4	17,9	12,8	16,4	9,8	12,4	6,8	12,2
MgO	3,6	5,82	4,4	5,19	4,6	4,67	3,3	4,80
NiO	0,0014		0,0008		0,0032		0,0015	
ZnO	0,082	0,025	0,030	0,028	0,077	0,028	0,046	0,024
Sb2O3	0,0005		0,0003		0,0005		<ldd	
PbO	<ldd		0,0040		0,0085		0,0107	
BaO	0,12	0,089	0,11	0,120	0,17	0,119	0,13	0,097
CeO2	0,016	0,0062	0,012	0,0090	0,0071	0,0038	0,0076	0,0028
As2O3	0,0007		0,0009		0,0012		<ldd	
Fe3O4	1,2	0,36	0,7	0,39	1,9	0,66	1,7	0,55
Cs2O	0,0002	0,000	0,0002	0,0001	0,0009	0,0005	0,0006	0,0004
Rb2O	0,021	0,022	0,023	0,027	0,036	0,035	0,031	0,031
Y2O3	<ldd	0,000	<ldd	0,000	<ldd	0,000	<ldd	0,000
ZrO2	0,03	0,013	0,02	0,019	0,02	0,011	0,02	0,009
TiO2	0,31	0,18	0,27	0,20	0,27	0,20	0,28	0,18
Na2O	1,0	1,50	1,3	1,63	4,1	4,09	3,7	4,21
CaO	11,0	14,9	12,7	15,7	15,4	16,4	13,5	16,7
MnO2	1,1	0,64	1,1	0,71	0,89	0,64	1,2	0,61
P2O5		2,07		2,23		3,12		3,26
SrO		0,024		0,031		0,036		0,032
La2O3		0,0065		0,0094		0,0025		0,0018

