

Table des matières

Préface d'Isabelle Pallot-Frossard	1
Isabelle PALLOT-FROSSARD	
Préface de Daniel R. Neuville	3
Daniel R. NEUVILLE	
Introduction	5
Patrice LEHUÉDÉ et Anne BOUQUILLON	
Partie 1. Généralités et techniques spécifiques d'analyse des verres et glaçures plombifères	7
Chapitre 1. Généralités	9
Patrice LEHUÉDÉ	
1.1. Les avantages apportés par le plomb	9
1.1.1. Le rôle de fondant de l'oxyde de plomb.	10
1.1.2. Influence de l'oxyde de plomb sur la viscosité.	10
1.1.3. Influence de l'oxyde de plomb sur le coefficient de dilatation	11
1.1.4. Influence de l'oxyde de plomb sur l'énergie de surface	12
1.1.5. Influence de l'oxyde de plomb sur la couleur	12
1.1.6. Influence de l'oxyde de plomb sur la dévitrification	13
1.1.7. Influence de l'oxyde de plomb sur le rédox du verre	14
1.1.8. Influence de l'oxyde de plomb sur la durabilité du verre.	14
1.1.9. Influence de l'oxyde de plomb sur la densité du verre	15
1.1.10. Influence de l'oxyde de plomb sur les propriétés optiques	16
1.1.11. Influence de l'oxyde de plomb sur les propriétés mécaniques	18

1.1.12. Influence de la teneur en plomb sur l'absorption des rayonnements ionisants	18
1.1.13. Divers	19
1.2. Difficultés liées à l'utilisation de l'oxyde de plomb	20
1.2.1. Difficultés d'élaboration	20
1.2.2. Problèmes de santé publique	20
1.3. Conclusion	21
1.4. Bibliographie	21

Chapitre 2. Les isotopes du plomb pour l'étude des verres anciens 25

Alicia VAN HAM-MEERT et Patrick DEGRYSE

2.1. Chimie des isotopes du plomb	25
2.2. L'utilisation des isotopes du plomb en archéologie	25
2.3. Analyse isotopique du plomb dans le verre	28
2.3.1. Introduction de l'échantillon	29
2.3.2. Détection des ions par MC-ICP-MS	29
2.3.3. Réduction des données et correction du biais de masse.	30
2.3.4. Interprétation des résultats.	32
2.4. Les isotopes O, Sr, Nd et B pour l'étude du verre archéologique	34
2.4.1. Sources des différents éléments dans le verre	34
2.4.2. Les isotopes du Sr dans le verre	34
2.4.3. Les isotopes du Nd dans le verre	36
2.4.4. Les isotopes du B dans le verre	36
2.4.5. Les isotopes de O dans le verre	37
2.5. Conclusion et perspectives futures	37
2.6. Remerciements	38
2.7. Bibliographie	38

Partie 2. Structure des verres au plomb : influence sur les propriétés dont la couleur 43

Chapitre 3. Structure et propriétés des verres de silicates de plomb 45

Daniel CAURANT, Gilles WALLEZ, Odile MAJÉRUS, Gauthier ROISINE
et Thibault CHARPENTIER

3.1. Introduction.	45
3.2. L'élément plomb et les oxydes de plomb	48
3.2.1. Le plomb élémentaire et ses propriétés particulières	48

3.2.2. Stéréochimie du plomb dans les oxydes.	50
3.3. Les phases cristallines et les verres du système $\text{SiO}_2\text{-PbO}$	54
3.3.1. Le système binaire $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ à l'équilibre	55
3.3.2. Les phases cristallines du système binaire $\text{SiO}_2\text{-PbO}$	56
3.3.3. Les verres du système binaire $\text{SiO}_2\text{-PbO}$	60
3.4. Les verres du système $\text{SiO}_2\text{-PbO-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}$).	80
3.4.1. Généralités sur les verres ternaires $\text{SiO}_2\text{-PbO-R}_2\text{O}$	80
3.4.2. Structure des verres ternaires $\text{SiO}_2\text{-PbO-R}_2\text{O}$	80
3.5. Les verres du système $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$	84
3.5.1. Généralités sur les verres ternaires $\text{SiO}_2\text{-PbO-Al}_2\text{O}_3$	84
3.5.2. Structure des verres ternaires $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$	86
3.6. Conclusion	91
3.7. Bibliographie.	92

Chapitre 4. Propriétés optiques et coloration des verres de silicates de plomb

101

Odile MAJÉRUS, Adèle MUNOZ-BONGRAND et Daniel CAURANT

4.1. Fondements physiques des propriétés optiques et origines de la couleur des verres	102
4.1.1. Indice de réfraction complexe et principales propriétés optiques	102
4.1.2. Espèces colorantes dans les verres	105
4.2. Propriétés optiques et couleur des verres transparents $\text{SiO}_2\text{-PbO-M}_2\text{O}$	107
4.2.1. Structure électronique et couleur des oxydes de plomb PbO	107
4.2.2. Structure électronique, propriétés optiques et couleur des verres $\text{SiO}_2\text{-PbO(-M}_2\text{O)}$	109
4.3. Verres $\text{SiO}_2\text{-PbO-M}_2\text{O}$ colorés par des ions de transition.	110
4.3.1. Spectroscopie d'absorption optique et origine des changements de couleur	113
4.3.2. Variation de l'environnement local des ions Cu^{2+} en fonction du type de verre.	118
4.4. Bibliographie.	119

Partie 3. Histoire et évolution des verres au plomb.

121

Chapitre 5. Le plomb dans les recettes du Moyen Âge et de la Renaissance

123

Marco VERITÀ et Isabelle BIRON

5.1. Les premières sources écrites mentionnant l'usage de plomb	123
---	-----

5.2. Les recettes de verres translucides et opaques au plomb du Moyen Âge et de la Renaissance	124
5.2.1. Le Moyen Âge.	125
5.2.2. La Renaissance italienne.	128
5.3. Conclusion	133
5.4. Bibliographie.	134

Chapitre 6. Les premiers verres au plomb. 139

Bernard GRATUZE

6.1. Introduction.	139
6.2. Les verres de Méditerranée orientale des 2 ^e et 1 ^{er} millénaires avant notre ère.	141
6.2.1. Les verres jaunes et verts	142
6.2.2. Les verres rouges	142
6.2.3. Les verres hellénistiques contenant de l'antimoine	144
6.2.4. Les verres opacifiés à l'oxyde d'étain	144
6.3. Les verres au plomb en Asie à partir de la deuxième moitié du 1 ^{er} millénaire avant notre ère	145
6.3.1. Les verres plomb-baryum (Pb-Ba)	145
6.3.2. Les verres au plomb <i>stricto sensu</i> (Pb-Si).	146
6.3.3. Les verres plumbo-potassiques (Pb-K)	146
6.4. Les verres au plomb médiévaux en Europe occidentale.	147
6.4.1. L'époque mérovingienne (fin du v ^e siècle-premier tiers du VIII ^e siècle)	147
6.4.2. De l'époque carolingienne (milieu du VIII ^e siècle au X ^e siècle) aux débuts de la période moderne	149
6.5. Les verres au plomb européens, du début de la période moderne jusqu'à l'invention du cristal	151
6.6. Conclusion	153
6.7. Bibliographie.	154

Chapitre 7. Le plomb dans les verres : époque récente. 161

Patrice LEHUÉDÉ

7.1. L'aventure du cristal au plomb	161
7.1.1. L'acte de naissance du cristal	161
7.1.2. Le développement du cristal au plomb	162
7.2. Les nouveaux colorants du verre au plomb	163

7.2.1. Le chrome	163
7.2.2. Le nickel	163
7.2.3. L'uranium	163
7.2.4. Le sélénium	164
7.2.5. Les terres rares	165
7.2.6. Coloration par des particules colloïdales	165
7.3. Les nouveaux opacifiants.	166
7.4. Les nouveaux procédés de décoration du cristal	167
7.4.1. La gravure	167
7.4.2. L'iridescence.	168
7.5. Nouvelles techniques verrières	170
7.5.1. Le strass	170
7.5.2. Le verre doublé, triplé	170
7.5.3. Le verre millefiori.	171
7.5.4. La pâte de verre	172
7.5.5. Le verre filé, les fibres de verre.	172
7.6. Conclusion	174
7.7. Bibliographie.	174

Chapitre 8. Verres au plomb islamiques 179

Nadine SCHIBILLE

8.1. Introduction.	179
8.2. Verre au plomb islamique du Proche-Orient (<i>mīnā</i>).	181
8.2.1. Chronologie et distribution du verre au plomb.	183
8.2.2. Les sources de plomb.	184
8.2.3. L'ambiguïté du terme <i>mīnā</i>	188
8.3. Le verre au plomb de Šaqunda (Cordoue) issu des scories	190
8.4. Verre plombo-sodique d'al-Andalus	192
8.5. Conclusion	196
8.6. Bibliographie.	197

Chapitre 9. Le plomb dans les émaux du Moyen Âge et de la Renaissance 203

Isabelle BIRON et Marco VERITÀ

9.1. Les émaux limousins champlévés sur cuivre du Moyen Âge.	203
9.1.1. Les techniques de fabrication	205
9.1.2. La composition des émaux et les teneurs en plomb	206
9.1.3. Le type de recettes employées pour les émaux de type 2.	208

9.2. Les cuivres émaillés « dits vénitiens » de la Renaissance italienne . . .	208
9.2.1. Les techniques de fabrication	210
9.2.2. La composition chimique des verres de base employés pour ces émaux	210
9.2.3. Les verres au plomb	211
9.2.4. Origine du plomb : la fabrication d'une poudre de calcine de plomb et d'étain	213
9.3. Bibliographie	215

**Partie 4. Histoire, mise en œuvre et évolution
des glaçures plombifères 217**

**Chapitre 10. Histoire du plomb dans les matériaux céramiques
anciens 219**

Anne BOUQUILLON

10.1. Introduction	219
10.2. Propriétés et mises en œuvre des glaçures plombifères	220
10.3. Les premières glaçures plombifères.	222
10.3.1. En Chine	222
10.3.2. En Asie Mineure et dans le monde romain	224
10.3.3. Les raisons d'une émergence	227
10.4. Diffusion et devenir de la technique des glaçures plombifères dans la Haute Antiquité	228
10.4.1. Dans le monde proche-oriental et occidental	228
10.4.2. En Chine	231
10.5. L'hybridation des glaçures au plomb avec d'autres traditions céramiques	233
10.6. L'importance des matériaux vitreux riches en plomb dans la course à la porcelaine	235
10.7. Les innovations chez les potiers islamiques du VIII ^e -IX ^e siècle : la place des matières vitreuses plombifères.	235
10.7.1. L'ajout de verre plombifère broyé dans la pâte ou dans l'engobe	236
10.7.2. Les glaçures alcalino-plombifères opacifiées à l'étain : émergence des faïences	238
10.8. Les porcelaines à pâte tendre : une glaçure plombifère sur une pâte translucide	243
10.9. Peintures vitrifiées riches en plomb	244

10.10. Conclusion	245
10.11. Bibliographie	246

Chapitre 11. Interaction pâte-glaçure 253

Laurent CORMIER et Marie GODET

11.1. Quelques rappels	253
11.2. Interface pâte-glaçure	255
11.3. Facteurs affectant l'interface pâte-glaçure	256
11.3.1. La composition du corps (type d'argile calcique ou non calcique) et son état (cru ou cuit)	256
11.3.2. La composition du mélange glaçurant	256
11.3.3. La viscosité et la solubilité des composants du corps et de la glaçure	257
11.3.4. L'histoire thermique du composé corps céramique-glaçure	258
11.4. Diffusion croisée des éléments chimiques	260
11.5. Morphologie de l'interface	263
11.6. Identification des phases cristallines à l'interface.	264
11.6.1. Feldspath de plomb	265
11.6.2. Wollastonite (CaSiO_3), anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), pyroxènes Ca-Mg.	268
11.6.3. Phases riches en Na	269
11.6.4. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$).	269
11.6.5. Phases riches en élément colorant ou opacifiant	270
11.7. L'interface comme indicateur des procédés d'élaboration	271
11.7.1. Simple ou double cuisson, support cru ou support cuit	271
11.7.2. Application de PbO seul ou d'un mélange PbO+SiO ₂	272
11.7.3. Protocole de cuisson	273
11.7.4. Al ₂ O ₃ : provenance du mélange glaçurant ou de la pâte ?	273
11.8. Influence de l'interface sur les propriétés	274
11.8.1. Expansion thermique	274
11.8.2. Défauts d'adhérence	275
11.8.3. Résistance mécanique.	276
11.8.4. Couleur	277
11.9. Conclusion	278
11.10. Bibliographie	278

Chapitre 12. Altérations de glaçures plombifères anciennes 283

Anne BOUQUILLON

12.1. Les glaçures peu altérées	284
12.2. Irisations faibles et piqûres	286

12.3. Stade avancé de l'altération en contexte d'enfouissement.	289
12.4. La protection de ces objets altérés par des méthodes sol-gel	292
12.5. Conclusion	294
12.6. Bibliographie	295

Partie 5. Altération des verres au plomb et normes 299

Chapitre 13. Lixiviation du plomb dans les verres industriels en cristal : rôle de la composition chimique, de la structure et des traitements de surface 301
 Frédéric ANGELI, Léa BRUNSWIC, Thibault CHARPENTIER et Stéphane GIN

13.1. Influence de la teneur en plomb sur la structure du verre de cristal . .	304
13.2. Mécanismes de lixiviation des verres au plomb.	309
13.2.1. Expériences à faible progrès de réaction.	310
13.2.2. Expériences à fort progrès de réaction	318
13.2.3. Structure de la pellicule d'altération	321
13.3. Traitements de surface industriels limitant le relâchement de plomb par le cristal	324
13.3.1. Polissage acide.	324
13.3.2. Incorporation d'un verre de surface lors du formage	325
13.3.3. Dépôt d'une couche vitreuse par voie sol-gel.	325
13.3.4. Traitements de désalcalinisation	325
13.3.5. Traitements par acide et chaleur	326
13.3.6. Traitements à base de sels métalliques.	326
13.4. Conclusion	327
13.5. Bibliographie	327

Chapitre 14. Le plomb dans les verres : normes et réglementations. 333
 Denis LALART et Xavier CAPILLA

14.1. Les usages du plomb en verrerie.	333
14.1.1. Les verres cristal.	333
14.1.2. Autres domaines.	334
14.2. Réglementation relative au plomb.	335
14.2.1. Toxicité du plomb selon l'OMS.	335
14.2.2. États-Unis.	335
14.2.3. Europe.	336

14.3. Contact alimentaire	338
14.3.1. États-Unis.	338
14.3.2. Europe.	339
14.4. Conclusion	340
14.5. Bibliographie	341
Liste des auteurs.	343
Index	345