

# Table des matières

<b>Préface d'Isabelle Pallot-Frossard</b> . . . . .	1
Isabelle PALLOT-FROSSARD	
<b>Préface de Daniel R. Neuville</b> . . . . .	3
Daniel R. NEUVILLE	
<b>Introduction</b> . . . . .	5
Patrice LEHUÉDÉ et Anne BOUQUILLON	
<b>Partie 1. Généralités et techniques spécifiques d'analyse des verres et glaçures plombifères</b> . . . . .	7
<b>Chapitre 1. Généralités</b> . . . . .	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 $\text{PbO}$ . . . . .	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 $\text{Cu}^{2+}$ 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 <sup>e</sup> et 1 <sup>er</sup> 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 <sup>er</sup> 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 <sup>e</sup> siècle-premier tiers du VIII <sup>e</sup> siècle) . . . . .	147
6.4.2. De l'époque carolingienne (milieu du VIII <sup>e</sup> siècle au X <sup>e</sup> 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 <sup>e</sup> -IX <sup>e</sup> 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
<b>Chapitre 11. Interaction pâte-glaçure . . . . .</b>	<b>253</b>
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 ( $\text{CaSiO}_3$ ), 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 <sub>2</sub> . . . . .	272
11.7.3. Protocole de cuisson . . . . .	273
11.7.4. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 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
<b>Chapitre 12. Altérations de glaçures plombifères anciennes . . . . .</b>	<b>283</b>
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
<b>Liste des auteurs. . . . .</b>	<b>343</b>
<b>Index . . . . .</b>	<b>345</b>