



HAL
open science

Redécouverte des procédés d'opacification des verres à l'antimoine à travers l'Histoire. Etude des antimoniates de calcium.

Sophia Lahlil

► **To cite this version:**

Sophia Lahlil. Redécouverte des procédés d'opacification des verres à l'antimoine à travers l'Histoire. Etude des antimoniates de calcium.. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT: . tel-00543276

HAL Id: tel-00543276

<https://theses.hal.science/tel-00543276>

Submitted on 6 Dec 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX (ED 397)

Présentée par

Mlle Sophia LAHLIL

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

**Redécouverte des procédés d'opacification des verres à l'antimoine à
travers l'Histoire. Etude des antimoniates de calcium.**

soutenue le 16 Décembre 2008

devant le jury composé de :

Michel Menu, Directeur de Recherche
Marie - Hélène Chopinet, Ingénieur de Recherche
Marco Verità, Professeur
Jean-Pierre Jolivet, Professeur
Jacques Livage, Professeur
Nicolas Menguy, Professeur
Isabelle Biron, Ingénieur de Recherche

Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

CENTRE DE RECHERCHE ET DE RESTAURATION DES MUSEES DE FRANCE – UMR 171 CNRS

14, quai François Mitterrand, Porte des Lions, Palais du Louvre, 75001 Paris Cedex

Nuit

Je t'ai fixé un jour,
Pour nous rencontrer, Nuit
Et fidèle comme l'Amour
Tu es restée depuis.

Découverte du matin, sans mouvement, endormie,
J'effleure doucement ta main, « rendez-vous à midi »
Quand vient alors six heures, c'est ton tour de tomber,
Mais figée sur ce socle, sombres sont tes pensées

Isolée de tes sœurs qui reposent alanguies
Dans la chaleur froide des murs du Musée,
Tu te demandes parfois si l'on t'aurait punie
A faire partie des corps qui font ici le guet
Ton cœur n'est pas de pierre, tu le sais et entends
Tous ces murmures qui montent, et tous ces bruissements

Les arbres, dit-t-on, s'animent, quand partent les passants...

Ils se parlent, se regardent
Attendent le consentement
S'épient et se frôlent
Echangent feuilles d'argent
Se caressent, se branchent
Etreinte dans le vent
Et quand leurs troncs s'en mêlent
Survient l'abattement

Toi, pudique et nue, au milieu des amants,
Tu jalouses sans cesse et leurs mœurs et ce banc
Ton cœur est-t-il de bronze, j'en doute un instant,
Mes lèvres se sont ouvertes et murmurent un serment :

« Ma Nuit, ma douce, Maillol,
Je reviendrai demain
Caresser ta peau
de vers ou de gris,
Te donnerai ma main
Et ma parole aussi. »

Sophia Lahlil

Remerciements

J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à Messieurs Jean-Pierre Jolivet et Michel Menu qui m'ont permis d'obtenir une allocation de recherche pour réaliser ce travail. Je remercie Christiane Naffah et Philippe Walter de m'avoir permis de travailler au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France dans d'excellentes conditions. Je remercie Bernard Capelle, Georges Calas et Laurence Galois pour m'avoir permis de faire des expériences à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés.

Je remercie très chaleureusement Isabelle Biron et Yves Adda, qui, par leurs compétences et leur humanité, ont plus que largement contribué à faire de ce travail de thèse ce qu'il est aujourd'hui.

Je remercie Marie Hélène Chopinet et Marco Verità d'avoir accepté d'être rapporteur dans le jury et de nous avoir accueilli dans leur laboratoire respectif, à Saint-Gobain Recherche et à la Stazione Sperimentale del Vetro.

Une partie de ce travail n'aurait pu se faire sans l'aide précieuse et enthousiaste de Marine Cotte qui nous a permis de réaliser les mesures XANES au synchrotron de l'ESRF, et qui a porté un grand intérêt à cette étude.

Je souhaite remercier Patrice Lehuédé pour les réflexions fructueuses que nous avons échangées. Merci à l'ensemble des membres du C2RMF et de l'IMPMC pour avoir été ouverts à de nombreuses discussions et pour m'avoir aidé lors de différentes expériences. Je remercie particulièrement E. Laval et A. Duval pour la microscopie électronique à balayage, G. Morin, M. Dubus et P. Walter pour la diffraction des rayons X, L. Cormier pour une partie des synthèses de verre en laboratoire, N. Menguy et L. Boulanger pour la microscopie électronique à transmission, M. Fialin, F. Couffignal et S. Poissonnet pour la microsonde électronique, F. Legendre pour la thermogravimétrie, l'équipe AGLAE pour les analyses PIXE-PIGE, S. Pagès pour la spectroscopie Raman, C. Andraud, S. Berthier, J. Boulenguez pour les mesures optiques à l'INSP, D. Vigears pour les photographies, D. Levailant pour la documentation et A. Ouahrani pour l'informatique. Sans oublier les stagiaires qui m'ont beaucoup aidé lors de certaines expérimentations, C. Laneyrie, G. Othmane et C. Moura.

Je remercie les personnes qui nous ont confié les échantillons archéologiques : G. Pierrat Bonnefois, C. Moretti, J.L. Olivié, M. Wypyski, I.C. Freestone, P. Santopadre et M. Verità.

Milles merci à mes collègues et surtout amis avec qui j'ai partagé ces moments de vie : Emilien, Céline, Laurence, Clotilde, Hélène, David, Adrian, Johanna, Ruven, Denis, Agnès, les Elsa, Sigrid, Eléonore.

Enfin, je remercie mes parents et mes soeurs ainsi que les amis qui me sont chers pour tout et plus encore.

Résumé (Abstract)

L'objectif de ce travail de recherche est de retrouver les modes de fabrication des verres opacifiés aux antimoniates à travers l'Histoire depuis l'origine jusqu'à aujourd'hui par une approche conjointe de l'archéométrie et des sciences des matériaux.

Pour ce faire, nous avons réalisé des synthèses de verres opaques en laboratoire et étudié des productions de verres opacifiés aux antimoniates de calcium allant de l'Antiquité à nos jours. En comparant les caractéristiques physico-chimiques de verres de référence synthétiques ou contemporains, dont le mode de fabrication est connu, avec celles d'échantillons de verres opaques anciens ou modernes, dont le mode de fabrication est inconnu, nous avons pu déterminer des critères permettant d'identifier les procédés d'opacification des trois productions de verre étudiées :

- les verres décorés de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.),
- les tesselles de mosaïque romaines d'Aquilée et de Rome, datant du 1^{er} s. av. au 4^{ème} s. apr. J.C.,
- les verres filés dits « de Nevers » datant du 18^{ème} s. apr. J.C..

Mots clefs

Verre opaque, antimoniates de calcium, ajout de cristaux, cristallisation in situ, ajout de « corpo », XVIII^{ème} dynastie, tesselle de mosaïque romaine, verres filés de Nevers.

The aim of this Ph.D work is re-discover the technological processes used throughout History to opacify glass using calcium antimonates.

We have combined the archaeometry and the material sciences approaches, by doing syntheses in laboratory of opacified glass and studying antimonate opacified glass productions dating from the Antiquity till nowadays. By the comparison of physical and chemical characteristics of reference samples, for which the technological process is well known, with those of ancient or modern opaque glass, for which the technological process used is unknown, we could define criteria allowing us to identify the opacification technique of the three glass productions studied:

- Egyptian glass of the 18th dynasty (1570 - 1292 av. J.C.),
- Roman mosaic tesserae from Aquilea and Rome (1stc. B.C. - 4thc. A.D.)
- and Nevers lampworking glass (18th c. A.D.).

Key words

Opaque glass, calcium antimonates, crystals addition, in situ cristallisation, use of a « corpo », XVIII^{ème} dynasty, roman mosaic tesserae, Nevers lampworking glass.

Table des matières

NUIT	2
REMERCIEMENTS	2
RESUME (ABSTRACT)	4
TABLE DES MATIERES	5
INTRODUCTION	11
PARTIE I LES VERRES OPAQUES	15
Chapitre 1 Les verres opaques au cours de l'Histoire	17
I. L'Histoire des verres opaques.....	17
I.1 Le 2 ^{ème} millénaire av. J.C.	17
I.2 Le 1 ^{er} millénaire av. J.C. jusqu'à la période hellénistique	18
I.3 L'époque romaine (du 4 ^{ème} av. au 5 ^{ème} s. apr. J.C.)	19
I.4 Les verres opaques du Moyen-Age à la Renaissance	20
I.5 Les Temps Modernes	23
II. L'organisation des productions verrières.....	24
II.1 L'Egypte ancienne	24
II.2 L'Epoque romaine	25
II.3 Du Moyen Age aux Temps modernes.....	26
Chapitre 2 La fabrication des verres opaques	27
I. Les éléments constitutifs des verres opaques	27
II. La fusion des matières premières.....	29
Chapitre 3 Les opacifiants	31
I. L'emploi et la nature des opacifiants au cours de l'histoire.....	31
II. Les procédés d'opacification des verres	34
II.1 L'ajout de cristaux	35
II.2 La cristallisation in situ.....	35
II.3 Le mélange de « corpo » avec un verre translucide	38
Chapitre 4 Les productions de verre opaque étudiées	41
I. La production de référence : les verres contemporains de la compagnie Orsoni	42
II. Les verres Egyptiens de la XVIII ^{ème} dynastie (1570-1292 av. J.C)	43
III. Les tesselles de mosaïque romaines d'Aquilée et de Rome (1 ^{er} s. av- 6 ^{ème} s. apr. J.C.)	45
IV. Les verres filés dits « de Nevers » du 18 ^{ème} siècle	46
PARTIE II LES METHODES ANALYTIQUES EMPLOYEES	49
Chapitre 5 Les méthodes analytiques employées	51
I. L'étude de la composition chimique	51
I.1 La spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (EDX)	51
I.2 Les autres méthodes utilisées	53
II. L'étude de la microstructure	53
II.1 La microscopie optique.....	53
II.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) par électrons rétro-diffusés (BSE : backscattering electrons)	54

II.3 La microscopie électronique à transmission (MET)	55
III. L'étude des phases cristallines par diffraction des rayons-X (DRX) et d'autres méthodes.....	56
III.1 La diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld.....	56
III.2 Les autres méthodes utilisées.....	57
IV. L'étude du degré d'oxydation de l'antimoine par spectroscopie d'absorption X (XANES).....	57
IV.1 L'objectif de ces mesures	57
IV.2 Le choix de la méthode d'analyse pour la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine.....	58
IV.3 Les différents seuils.....	60
IV.4 Les conditions expérimentales	61
IV.5 Les échantillons étudiés.....	64

PARTIE III DETERMINATION DE CRITERES D'IDENTIFICATION DES PROCEDES D'OPACIFICATION..... 67

Chapitre 6 Les sources d'antimoine	69
I. Etat des connaissances	71
I.1 La stibine Sb_2S_3	71
I.2 Les oxydes d'antimoine	74
I.3 L'antimoniote de potassium	86
II. Notre étude expérimentale sur les sources d'antimoine.....	87
II.1 Le « grillage » de la stibine Sb_2S_3	89
II.2 Le chauffage du trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 et du tétrioxyde d'antimoine Sb_2O_4	91
II.3 Le chauffage du pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5	92
III. La synthèse du chapitre	93
Chapitre 7 Elaboration des cristaux d'antimoniates de calcium	95
I. Etat des connaissances sur les antimoniates de calcium	97
I.1 Les méthodes de préparation des cristaux $Ca_2Sb_2O_7$	100
I.2 Les méthodes de préparation des cristaux $CaSb_2O_6$	101
II. Notre étude expérimentale sur l'élaboration des antimoniates de calcium	103
II.1 Les propriétés des antimoniates de calcium obtenus.....	105
II.2 Les conditions d'élaboration des opacifiants $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$	110
II.3 Les réactions de formation des antimoniates de calcium	115
III. Synthèse du chapitre.....	121
Chapitre 8 Les verres synthétiques opacifiés par ajout de cristaux	123
I. Le protocole d'élaboration des verres opacifiés par ajout de cristaux	124
I.1 L'élaboration d'un verre de base de type romain (SGR).....	124
I.2 Le protocole d'opacification du verre : l'ajout de cristaux.....	125
II. Résultats et discussion	126
II.1 Les propriétés des antimoniates de calcium dans le verre.....	127
II.2 Les caractéristiques physico-chimiques des verres opacifiés par ajout de cristaux	129
III. Synthèse du chapitre.....	135
Chapitre 9 Les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ	137
I. Etat des connaissances	138
I.1 La reproduction de verres opaques égyptiens par Shortland (2002)	138
I.2 La reproduction de verres opaques romains par Foster et Jackson (2005).....	139
II. Le Protocole d'élaboration des verres	141
II.1 L'étape de fusion.....	141
II.2 L'étape de traitement thermique	144
III. Résultats et discussion concernant l'étape de fusion.....	146
III.1 Effet de la source d'antimoine utilisée	146
III.2 Effet de la concentration en antimoine, de la vitesse de refroidissement et de la température de fusion sur les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3	154
III.3 Effet de la concentration en antimoine, de la vitesse de refroidissement et de la température de fusion sur les verres synthétisés à partir de Sb_2O_5	159
IV. Résultats et discussion concernant les traitements thermiques	166
IV.1 Les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3	166

IV.2 Les verres synthétisés à partir de Sb_2O_5 ou Sb_2O_4	174
V. Synthèse du chapitre.....	182
Chapitre 10 Les verres opacifiés par ajout de « corpo » dans un verre translucide : les verres contemporains Orsoni.....	187
I. Etat des connaissances sur la fabrication d'un « corpo ».....	188
I.1 Les recettes écrites de « corpo » connues.....	188
I.2 Les synthèses de « corpo » en laboratoire réalisées à partir des recettes du 19 ^{ème} et 20 ^{ème} s.....	191
II. Notre étude des verres opaques de la fabrique orsoni.....	192
II.1 Le « corpo » de la fabrique Orsoni.....	193
II.2 Les tesselles de mosaïque de la fabrique Orsoni.....	197
III. Synthèse du chapitre.....	204
Synthèse de la partie III Les critères permettant d'identifier les procédés d'opacification des verres.....	206
PARTIE IV IDENTIFICATION DES PROCEDES D'OPACIFICATION UTILISES DANS LES VERRES ANCIENS ET MODERNES	209
Chapitre 11 Les verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie.....	211
I. Etat des connaissances sur les verres opaques égyptiens.....	212
II. Notre étude des verres opaques égyptiens de la xviii ^{ème} dynastie.....	216
II.1 La composition chimique.....	216
II.2 La microstructure et les phases cristallines.....	220
II.3 Le degré d'oxydation de l'antimoine.....	230
III. Synthèse du chapitre.....	231
Chapitre 12 Les tesselles de mosaïque romaines	233
I. Etat des connaissances.....	234
II. Notre étude des tesselles de mosaïques romaines.....	239
II.1 Les tesselles de mosaïque bleues et la tesselle rose.....	239
II.2 Les tesselles de mosaïque turquoise.....	251
III. Synthèse du chapitre.....	259
Chapitre 13 Les verres filés dits « de Nevers »	263
I. Etat des connaissances.....	264
II. Notre étude sur les verres filés dits « de Nevers ».....	265
II.1 La composition chimique.....	265
II.2 La microstructure.....	269
II.3 Les phases cristallines.....	271
II.4 Le degré d'oxydation de l'antimoine.....	275
III. synthese du chapitre.....	278
CONCLUSIONS	281
BIBLIOGRAPHIE ET TABLES DES ILLUSTRATIONS	287
BIBLIOGRAPHIE	289
TABLE DES FIGURES	299
TABLE DES TABLEAUX.....	307

ANNEXES	311
Annexe 1 : Le travail du verre	313
Annexe 2 : Les verres de la fabrique Orsoni étudiés.....	314
Annexe 3 : Les verres de la XVIII ^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.).....	315
Annexe 4 : Les tesselles de mosaïque romaines d'Aquilée et de Rome (1 ^{er} s. av.-4 ^{ème} s. apr. J.C.)	316
Annexe 5 : Le traitement et l'interprétation des données employés pour l'exploitation des spectres XANES obtenus pour la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine	317
(M. Cotte).....	317
Annexe 6: La nomenclature employée dans cette étude pour les verres anciens, modernes et contemporains	320
Annexe 7 : Procédés de synthèse de l'antimoniate de potassium à partir de stibine ou d'antimoine métallique.....	321
Annexe 8 : Caractéristiques du pentoxyde d'antimoine commercial	322
Annexe 9 : Diffractogrammes des produits obtenus lors du chauffage du trioxyde d'antimoine à 300°C, 600°C et 800°C pendant 1h	323
Annexe 10 : Analyse par thermogravimétrie du pentoxyde d'antimoine commercial.....	324
Annexe 11 : Nomenclature des produits de synthèse obtenus par réaction de carbonates de calcium avec une source d'antimoine.....	325
Annexe 12 : Composition et nature des matières premières du verre translucide de type romain synthétisé à Saint-Gobain Recherche (SGR).	327
Annexe 13 : Diffractogrammes des verres synthétisés par ajout de 10% pds de cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ ou CaSb ₂ O ₆	328
Annexe 14 : Composition des cristaux des verres synthétisés par ajout de 10% pds de cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ ou CaSb ₂ O ₆	329
Annexe 15 : Microstructure des verres synthétisés par ajout de 0,5 et 3% pds de cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ ou CaSb ₂ O ₆	330
Annexe 16 : Composition chimique globale et celle de la matrice vitreuse du verre synthétisé par ajout de 10% pds de cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (SG7) et ayant subi un traitement thermique à 900°C pendant 14h.....	331
Annexe 17 : Composition du verre translucide de type égyptien synthétisé par Shortland (2002).....	332
Annexe 18 : Protocoles de refroidissement lent et de fusion des verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ	333
Annexe 19 : Schéma des creusets en argile utilisés pour les traitements thermiques.....	334
Annexe 20 : Diffractogrammes des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb ₂ O ₄ ou Sb ₂ O ₅ , mettant en évidence la présence de CaSb ₂ O ₆ (μ-DRX).	335
Annexe 21 : Règle du gamma, pouvoir oxydant des différents éléments à valence mixte pouvant être présents dans un verre	336

Annexe 22 : Compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant été refroidis par trempe ou par refroidissement lent, et ceux ayant subi une deuxième fusion à 1200°C et 1250°C	337
Annexe 23 : Microstructure et compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant été refroidis par trempe ou par refroidissement lent	338
Annexe 24 : Evolution du taux de cristallisation dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant subi des fusions entre 1200 et 1250°C	339
Annexe 25 : Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant subi un traitement thermique de 1100 à 1300°C pendant 30 minutes.....	340
Annexe 26 : Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant subi un traitement thermique à 1100°C de 30 minutes à 13 jours.....	341
Annexe 27 : Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant subi un traitement thermique de 1100 à 1300°C pendant 30 minutes.....	342
Annexe 28 : Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 ayant subi un traitement thermique de 1100 à 1300°C pendant 30 minutes	343
Annexe 29: Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 ayant subi un traitement thermique à 1100°C de 30 minutes à 2 jours ...	345
Annexe 30: Les verres opaques contemporains de la fabrique Orsoni.....	347
Annexe 31: Etudes recensées dans la bibliographie sur les verres opaques d’Egypte ancienne	348
Annexe 32: Les verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie étudiés	349
Annexe 33: Etudes recensées dans la bibliographie sur les verres opaques romains.....	352
Annexe 34: Les tesselles de mosaïque romaines étudiées, de couleur bleu et rose	353
Annexe 35 : Les tesselles turquoise de mosaïque romaines d’Aquilée et de Rome.....	355
Annexe 36: Les verres filés dits « de Nevers »	357

Introduction

S'il est un matériau qui, aujourd'hui, évoque la transparence, c'est bien le verre ; or, dans les temps anciens, il a d'abord été opaque ou très légèrement translucide. Cette opacité était due à la présence de cristaux dispersés dans la matrice vitreuse et appelés opacifiants.

Depuis les premières productions de verre apparues au 16^{ème} s. av. J.C., et jusqu'à aujourd'hui, la fabrication d'objets en verre opaque n'a jamais cessé. Souvent utilisés à des fins ornementales dans l'élaboration de bijoux, de vaisselle, de mosaïque ou dans la décoration de verres translucides, les verres opaques ont également connu leurs heures de gloire avec la production d'objets d'une qualité remarquable. Ainsi, en Egypte ancienne sous la XVIII^{ème} dynastie (1570-1292 av. J.C.), ils étaient considérés comme des objets de luxe et restaient réservés à une élite. A l'époque romaine (1^{er} s. av.-5^{ème} s. apr. J.C.), les verres-camée, par la finesse exceptionnelle de leurs décors de verre opaque blanc, ont suscité toutes les convoitises. Un peu plus tard, le développement de l'art de la mosaïque a permis la réalisation de chefs-d'œuvre ornant les édifices religieux, comme à Ravenne, par exemple. Citons encore les émaux limousins, objets religieux tellement prisés des papes, princes et seigneurs qu'aux 12^{ème} et 13^{ème} s. apr. J.C. on les exportait dans toute l'Europe chrétienne.

Mais pour admirables que soient ces objets, leurs procédés de fabrication et notamment d'opacification restent encore inconnus. Turner et Rooksby (1959), sont les premiers à avoir réalisé une étude d'envergure sur une trentaine d'objets couvrant une période de 3400 ans, pour identifier les phases cristallines à l'origine de l'opacité des verres. Ils ont ainsi mis en évidence la prédominance - qui n'a encore jamais été démentie - des composés à l'antimoine pour les périodes anciennes. Parmi ces composés, les antimoniates de calcium CaSb_2O_7 et CaSb_2O_6 sont les premiers opacifiants à avoir été utilisés dans l'Antiquité pour la fabrication de verres blancs, bleus ou turquoise.

Ils ont été employés sans discontinuer, au moins du 16^{ème} s. av. J.C. au Proche-Orient et en Egypte, au 4^{ème} s. apr. J.C. dans tout l'Empire romain. Peu à peu remplacés et supplantés par l'oxyde d'étain à la fin de l'Empire romain autour du 5^{ème} s. apr. J.C., on a longtemps cru que ces antimoniates de calcium avaient disparu des traditions verrières. Cependant, grâce à notre connaissance toujours plus étendue des verres anciens, on réalise depuis une quinzaine d'années que l'emploi de ces antimoniates a perduré bien au-delà de cette époque, comme dans certains verres mérovingiens et carolingiens ou dans les émaux mosans et limousins du 12^{ème} et 13^{ème} s. apr. J.C., par exemple. Toutefois, depuis le Moyen Age, ils semblent avoir disparu pour ne réapparaître qu'au 17^{ème} s. siècle. Depuis lors, l'emploi des antimoniates a perduré dans l'industrie verrière, mais il est devenu, au fil des siècles, extrêmement rare en raison de la fabrication de nouveaux types d'opacifiants comme les arsénates de plomb ou les fluorures.

Les raisons de l'emploi généralisé des antimoniate de calcium aux périodes anciennes et les sources d'antimoine utilisées alors demeurent inconnues à l'heure actuelle. On ne sait également pas de manière sûre, comment étaient obtenus ces cristaux dans le verre. Etant donné que les antimoniate de calcium trouvés dans les verres anciens - CaSb_2O_7 et CaSb_2O_6 - n'existent pas dans la nature, nous pouvons émettre trois hypothèses quant aux modes de fabrication des verres opaques :

- l'ajout dans un verre translucide des antimoniate de calcium préalablement synthétisés,
- la cristallisation in situ des opacifiants dans des conditions thermiques appropriées, les antimoniate de calcium sont alors obtenus par diffusion et combinaison du calcium et de l'antimoine présents dans le mélange vitrifiable,
- enfin, une solution intermédiaire, à savoir l'ajout dans un verre translucide d'un verre très riche en antimoniate de calcium précipités in situ.

Parmi ces trois hypothèses, la seule proposée jusqu'à présent est l'utilisation d'un procédé d'opacification par cristallisation in situ, pour les verres de l'Égypte ancienne (Mass et al., 2001 et 2002 ; Shortland, 2002) et de l'époque romaine (par exemple Bimson et Freestone, 1983 ; Brun et al., 1989 ; Henderson, 1991; Mass et al., 1997 ; Fredrickx et al., 2004 ; Foster et Jackson, 2005). Toutefois, il semble étonnant qu'un même et unique procédé d'opacification ait été utilisé pendant près de deux mille ans dans les grandes productions de l'Égypte Antique à celles de l'Empire romain, qui, par ailleurs, diffèrent dans la nature et les proportions des matières premières employées (Turner, 1956). Et si tel était le cas, il serait surprenant que les verriers concernés aient utilisé des conditions thermiques semblables.

Il y a une quinzaine d'années encore, les rares échantillons analysés de verre opacifiés aux antimoniate datés au-delà de l'époque romaine, avaient rapidement été catalogués de ré-emploi (Freestone, 1992 et 1993). Cependant, dans le cas des émaux limousins du 12^{ème} et 13^{ème} s. apr. J.C., Biron et al., (1996), montrent qu'il n'est pas exclu que tout ou partie de ces verres ait été élaboré localement, les techniques de fabrication employées s'inscrivant ainsi dans une longue tradition verrière romaine et non dans un recyclage. S'inscrivant en faux contre certaines théories trop largement répandues, cette dernière étude ravive les interrogations persistant sur le mode d'opacification des verres anciens et rappelle que la situation est plus complexe et diversifiée qu'elle n'y paraît.

L'objectif de cette recherche est de retrouver les modes de fabrication de ces verres opacifiés aux antimoniate à travers l'Histoire depuis l'origine jusqu'à aujourd'hui par une approche conjointe de l'archéométrie et de la science des matériaux. Il s'agit de comprendre les mécanismes mis en jeu dans l'opacification des verres et ainsi d'identifier les différences technologiques d'une production à une autre.

Notre approche est originale à plus d'un titre, en effet :

- Si les études de sciences humaines sur les techniques de mise en forme des objets en verre sont nombreuses, très peu de travaux traitent, eux, des procédés d'élaboration du verre lui-même, car ils nécessitent des études approfondies en sciences des matériaux.

- Parmi les quelques études consacrées aux modes de fabrication des verres opacifiés aux antimoniates de calcium, la reproduction des techniques d'élaboration en laboratoire est encore très rare et souvent trop empirique, comme l'attestent les travaux amorcés par Shortland (2002), pour les verres égyptiens, et par Foster et Jackson (2005), pour les verres romains, où seul le procédé d'opacification par précipitation in situ a été reproduit. C'est pourquoi nous avons mené des expérimentations en laboratoire de synthèses de verres opaques, dans des conditions d'élaboration contrôlées, pour comprendre l'influence de différents facteurs sur le processus de cristallisation des antimoniates de calcium, comme la nature et la concentration de la source d'antimoine introduite, la température et la durée de traitement.

- De plus, jusqu'à présent l'intérêt porté sur les verres opacifiés aux antimoniates de calcium concerne principalement deux productions, l'Égypte ancienne et Rome. Nous proposons un regard « comparatif » beaucoup plus large avec l'étude de quatre productions de verre allant de l'Antiquité à nos jours, ceci afin de mieux appréhender, cerner et comprendre leurs différences: les verres décorés de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.), les tesselles de mosaïque romaines datant du 1^{er} s. av. au 4^{ème} s. apr. J.C., les verres filés dits « de Nevers » du 18^{ème} s. apr. J.C., et les tesselles de mosaïque contemporaines de la compagnie Orsoni.

- La très grande majorité des études réalisées sur les verres opaques anciens sont basées sur l'analyse chimique élémentaire globale des verres. Cette démarche tout à fait indispensable nous permet de distinguer les productions les unes des autres et ainsi de les authentifier, voire de les dater par leur différentes compositions. Mais très peu d'études prennent en compte le fait qu'un verre opaque est un matériau biphasé, comportant une phase amorphe, la matrice vitreuse, et une phase cristalline, les opacifiants. Or cette approche est indispensable pour tenter de définir un mode de fabrication. Ainsi, rares sont les études discriminant la composition chimique globale du verre (matrice + cristaux) de celle de la matrice vitreuse seule. De la même manière, si la distribution et la morphologie des cristaux d'antimoniates sont parfois décrites, la mesure précise de leur taille ainsi que l'identification et la détermination de la proportion des phases cristallines présentes sont souvent absentes. Nous proposons ici une étude systématique et complète des caractéristiques physico-chimiques des verres anciens et de verres opaques de référence (synthétisés en laboratoire ou contemporains), en utilisant des méthodes adaptées à l'investigation d'un matériau biphasé, à la fois amorphe et cristallin (MEB-EDX, MET, DRX, μ -XANES).

Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi de déterminer des critères analytiques permettant de distinguer chacun des procédés d'opacification proposés ci-dessus, soit l'ajout dans un verre de cristaux préalablement synthétisés, la cristallisation in situ des opacifiants et le mélange d'un verre blanc très opaque avec un verre translucide. Ce dernier mode appelé « corpo » est employé depuis le 19^{ème} siècle à Venise dans une entreprise familiale de fabrication de tesselles de mosaïque, la compagnie Orsoni. Des échantillons provenant de cette fabrique ont donc servi de référence dans notre étude pour ce procédé. Concernant les deux autres modes d'opacification, ne disposant pas de productions de référence, nous les avons produites en laboratoire. D'une part, des cristaux d'antimoniates de calcium ont été préparés à partir de carbonate de calcium et d'une source d'antimoine, puis ont été ajoutés dans un verre translucide. D'autre part, la cristallisation in situ des opacifiants dans la matrice vitreuse a été induite par l'ajout d'une source d'antimoine dans un verre translucide.

Après avoir présenté l'histoire des verres opaques (**Partie I**) et les méthodes analytiques employées (**Partie II**), nous nous intéresserons à la spécificité chimique de l'antimoine. En basant ce travail sur trois hypothèses de procédé d'opacification, l'ajout de cristaux, la cristallisation in situ et l'utilisation d'un « corpo », nous déterminerons des critères analytiques permettant de caractériser chacun des procédés (**Partie III**). Puis nous comparerons chacune des productions, anciennes et modernes, aux verres opaques synthétisés en laboratoire et à la production de verres contemporains de la fabrique Orsoni afin d'identifier le procédé d'opacification employé (**Partie IV**).

Partie I Les verres opaques

<u>Chapitre 1 Les verres opaques au cours de l'Histoire</u>	17
<u>I. L'Histoire des verres opaques</u>	17
<u>I.1 Le 2^{ème} millénaire av. J.C.</u>	17
<u>I.2 Le 1^{er} millénaire av. J.C. jusqu'à la période hellénistique</u>	18
<u>I.3 L'époque romaine (du 4^{ème} av. au 5^{ème} s. apr. J.C.)</u>	19
<u>I.4 Les verres opaques du Moyen-Age à la Renaissance</u>	20
<u>I.5 Les Temps Modernes</u>	23
<u>II. L'organisation des productions verrières</u>	24
<u>II.1 L'Egypte ancienne</u>	24
<u>II.2 L'Epoque romaine</u>	25
<u>II.3 Du Moyen Age aux Temps modernes</u>	26
<u>Chapitre 2 La fabrication des verres opaques</u>	27
<u>I. Les éléments constitutifs des verres opaques</u>	27
<u>II. La fusion des matières premières</u>	29
<u>Chapitre 3 Les opacifiants</u>	31
<u>I. L'emploi et la nature des opacifiants au cours de l'histoire</u>	31
<u>II. Les procédés d'opacification des verres</u>	34
<u>II.1 L'ajout de cristaux</u>	35
<u>II.2 La cristallisation in situ</u>	35
<u>II.3 Le mélange de « corpo » avec un verre translucide</u>	38
<u>Chapitre 4 Les productions de verre opaque étudiées</u>	41
<u>I. La production de référence : les verres contemporains de la compagnie Orsoni</u>	42
<u>II. Les verres Egyptiens de la XVIII^{ème} dynastie (1570-1292 av. J.C)</u>	43
<u>III. Les tesselles de mosaïque romaines d'Aquilée et de Rome (1^{er} s. av- 6^{ème} s. apr. J.C.)</u>	45
<u>IV. Les verres filés dits « de Nevers » du 18^{ème} siècle</u>	46

Chapitre 1 Les verres opaques au cours de l'Histoire

I. L'HISTOIRE DES VERRES OPAQUES¹

Les recherches archéologiques et scientifiques permettent de fixer les premiers jalons de l'histoire du verre. Son origine remonterait aux alentours du 3^{ème} millénaire av. J.C. et il serait apparu en Egypte et au Proche-Orient. Les premiers objets en verre sont opaques et sont des perles et de minuscules amulettes. Ces objets sont produits en très petite quantité à partir d'un « verre » plus ou moins abouti, résultant de la manufacture de la faïence ou de la métallurgie. Le verre ne deviendrait un produit délibéré et plus régulier qu'à partir de 1500 av. J.C.

I.1 Le 2^{ème} millénaire av. J.C.

Les premiers objets en verre seraient apparus entre le 16^{ème} et 15^{ème} s. av. J.C. en Syrie et en Mésopotamie du Nord. Ce sont essentiellement de petits vases bleus opaques souvent décorés de filets de verre colorés. Ils reproduisent, dans des dimensions réduites, les principales formes de la céramique mésopotamienne de la même époque et sont destinés à une classe de privilégiés.

A environ un siècle d'écart, des verres d'une qualité exceptionnelle par la variété des formes et des couleurs sont fabriqués en Egypte, et constituent la première véritable production verrière (chap.4-II).

Des objets en verre opaque sont également produits en Grèce dès le 15^{ème} s. av. J.C. sous le régime mycénien. Ce sont essentiellement des bijoux à l'aspect caractéristique, constitués de perles ou de plaquettes rectangulaires ornées d'une grande variété de motifs décoratifs colorés. Ils étaient exportés tout autour de la méditerranée occidentale sur les voies du trafic égéen.

¹ Informations tirées pour une grande partie de Slitine, 2005 et Ferrari, 2006.

I.2 Le 1^{er} millénaire av. J.C. jusqu'à la période hellénistique

Malgré quatre siècles d'absence, les anciennes traditions verrières ont survécu et le verre réapparaît progressivement au Proche-Orient au 9^{ème} s. av. J.C., parallèlement au renouveau de la puissance assyrienne.

Les verriers du Levant¹ continuent à fabriquer des verres opaques mais commencent à se spécialiser dans la fabrication de verres monochromes translucides. Ainsi, entre le 9^{ème} et 7^{ème} s. av. J.C., on assiste à la fabrication conjointe de verres monochromes quasiment transparents (coupes, cruches, amphores...) et à celle de petits récipients à parfums ou cosmétiques en verre opaque (Figure 1).

Au 7^{ème} s. av. J.C., grâce notamment à l'installation dans l'île de Rhodes d'artisans venant du Proche-Orient, cette production de verre opaque a connu un développement plus important, et ces objets, définis comme « mésopotamiens », sont exportés dans tout le bassin méditerranéen et jusqu'à la Mer Noire ou en Gaule. Cependant, le style et la qualité même du matériau sont moins bons que ceux des vases égyptiens du 2^{ème} millénaire av. J.C.

Du 5^{ème} au 4^{ème} s. av. J.C, de petits tubes à khôl² en verre opaque continuent à être fabriqués en Mésopotamie et dans l'Iran du Nord, ainsi que des perles et pendentifs en Phénicie et à Carthage, alors qu'en Perse les verriers produisent des coupes profondes en verre décoloré.



Figure 1 Alabastres bleu foncé ornés de filés jaunes et turquoise datant de fin 6^{ème}-4^{ème} s. av. J.C. Collection particulière (d'après Slitine, 2005).

¹ Levant : nom donné à l'ensemble des pays de la méditerranée orientale (Syro-Palestine)

² Khôl : poudre noire souvent à base de galène employée pour le maquillage des yeux.

I.3 L'époque romaine (du 4^{ème} av. au 5^{ème} s. apr. J.C.)

La conquête romaine des royaumes grecs entraîne l'hellénisation d'une partie du monde oriental. Ainsi Alexandrie, capitale intellectuelle et artistique de l'époque, constitue l'un des principaux centres verriers avec Rhodes et Sidon. Le développement des communications permet aux artisans de se déplacer plus facilement et leur art, sous l'influence de cultures variées, devient plus novateur encore.

Avec une parfaite maîtrise, les verriers de l'époque hellénistique (du 4^{ème} au 1^{er} s. av. J.C.) produisent de nouveaux modèles de vases à parfum ou en transforment d'autres, tout en poursuivant et diversifiant la production de verres translucides monochromes. Cependant, ces objets restent réservés à l'élite fortunée en raison de la complexité de la fabrication du verre.

Lors de l'unification de l'Empire romain, en 27 av. J.C., sous Auguste, les grands centres verriers situés à Alexandrie et sur la côte phénicienne voient l'émergence d'une nouvelle rivale : Rome. De nombreux verriers orientaux y émigrent et exercent alors leur savoir-faire. Le développement du réseau de routes romaines et des voies maritimes favorise les transports, entraînant ainsi l'ouverture d'ateliers en Campagne, à Rome et à Aquilée, près de Venise. A la mort d'Auguste, Tibère ordonne aux verriers égyptiens de venir exercer leur métier en Italie. Très rapidement, les ateliers de verriers orientaux naissent en Espagne, en Gaule méridionale (Vienne, Lyon) puis septentrionale (Bourgogne, Normandie, Picardie), en Belgique, en Angleterre (Colchester) et en Rhénanie (Trèves, Cologne).

Mais bien que répandue géographiquement, la production d'objets en verre reste encore réservée à une élite. Ce n'est qu'avec l'invention du verre soufflé au 1^{er} s. av. J.C., que le verre devient un matériau accessible au plus grand nombre. En effet, les verriers peuvent ainsi augmenter jusqu'à vingt fois le volume de verre produit.

Cependant, malgré la prépondérance du verre soufflé dans la production romaine, celui-ci n'a pas supplanté le verre moulé¹. En particulier jusqu'à la première moitié du 1^{er} s. apr. J.C., la plupart des verres romains étaient fabriqués par la technique de moulage notamment pour les premières vaisselles dont les formes et les décorations étaient d'inspiration hellénistique.

Les verres opaques, utilisés en petite quantité à des fins ornementales, sont beaucoup plus rares que les verres translucides bleus ou verts des récipients. Ils sont plus compliqués à fabriquer car ils nécessitent l'utilisation d'ingrédients plus variés, parfois difficiles à obtenir, et la mise en place d'un procédé spécifique : celui de l'opacification du verre. Cependant, les tesselles de mosaïque (Figure 2), les verres mosaïqués, les perles et bracelets existent en assez grand nombre, et font des verres opaques romains l'ensemble le plus important de verres opaques anciens, en terme de productivité.

¹ Verre moulé : voir annexe 1 pour le descriptif de la technique de travail de verre employée.



Figure 2 Mosaïques romaines de Pompéi.

I.4 Les verres opaques du Moyen-Age à la Renaissance¹

Malgré le succès considérable que connaît le verre à l'époque romaine, le 4^{ème} s. apr. J.C. est le siècle de la décadence de l'art verrier (appauvrissement des formes, baisse de la qualité du matériau et du travail des objets...).

Après la chute de l'Empire romain (5^{ème} s. apr. J.C.) et sa division en un empire d'Orient et un empire d'Occident, le verre connaît des développements inégaux entre ces deux puissances. C'est surtout en Orient que les techniques verrières, héritées du passé, se poursuivent et perpétuent la fabrication d'objets en verre de qualité. L'art de la mosaïque, notamment, connaît dès le 6^{ème} s. apr. J.C. un essor remarquable, qui perdura en Italie jusqu'au 13^{ème} s. apr. J.C. C'est à cette époque que sont créés de véritables chefs-d'œuvre à Constantinople, Salonique, Antioche, Rome, Milan et surtout Ravenne. La mosaïque, alors au service de l'Eglise, est élevée au rang de la « grande peinture ».

En Occident, entre le 5^{ème} et le 8^{ème} s. apr. J.C., ceux qui ont été retrouvés montrent que les objets en verre sont principalement d'origine funéraire. Ce verre dit mérovingien, est essentiellement transparent mais peut être décoré de petits filets colorés de verre opaque (Figure 3). Au nord de la Loire, la tradition d'enterrer les défunts avec leur vaisselle personnelle se perpétue pendant plusieurs siècles, mais l'influence de l'Eglise entraînant un changement des rites d'inhumation, fait que l'on ne trouve plus d'objets en verre dans les tombes dès le 8^{ème} s. apr. J.C.

¹ Informations tirées pour une grande partie de Du Pasquier, 2005



Figure 3 Gobelet mérovingien décoré de filés de verre blanc, mis au jour dans l’Aisne, deuxième quart du 6^{ème} s. apr. J.C. (Du Pasquier, 2005).

Le couronnement de Pépin le Bref sacré roi de France par les évêques francs en 751 apr. J.C., fait de l’Eglise un acteur majeur et tout-puissant de la vie politique à l’Epoque carolingienne. Elle jouera un rôle décisif dans le développement de la verrerie en Occident. Comme dans l’empire d’Orient, la mosaïque devient un élément décoratif au service de l’iconographie religieuse et du roi. Avec l’aval du pape, Charlemagne va jusqu’à faire enlever des mosaïques de Ravenne pour décorer ses églises et palais d’Aix-la-Chapelle.

L’église a poussé également au développement de la fabrication du vitrail et des vitres, devenue une spécialité française, mais interdit à plusieurs reprises l’utilisation d’objets en verre consacrés au culte, car jugés trop fragiles.

Jusqu’au 16^{ème} s. apr. J.C., l’industrie verrière ne cesse de se développer et d’innover. Entre le 12^{ème} et 13^{ème} s. apr. J.C., l’art du vitrail connaît son heure de gloire, grâce à de grandes réalisations comme les cathédrales de Chartres et Saint-Denis, et plus tard, avec la Sainte-Chapelle. La peinture sur verre devient un art à lui tout seul.

Les objets en verre produits pendant le Moyen-âge sont donc essentiellement translucides. Vaisselle, encriers, lampes, lunettes, miroirs, vases, vitres, etc, entrent petit à petit dans la vie quotidienne des gens de l’époque. Cependant, si en proportion sa représentativité a diminué, la production de verres opaques n’en reste pas moins très importante et prospère, avec notamment la fabrication de verrines, c’est-à-dire des imitations de pierres précieuses. Limoges, devenu un des principaux centres d’émaillerie¹ en France, connaît un essor remarquable à la fin du 12^{ème} s. et au cours du 13^{ème} s. apr. J.C., produisant des objets d’une grande qualité qui seront exportés bien au-delà des frontières du royaume (Figure 4).

¹ Emaillerie : fabrication d’un objet à partir de poudre de verre déposé sur un support métallique.



Figure 4 Plat de reliure (gauche) et détail de figure de Sainte (droite). Emaux de Limoges (Musée du Louvre, © C2RMF).

Le 13^{ème} s. apr. J.C. voit également l'émergence d'un grand centre verrier qui dominera toute la production occidentale jusqu'aux Temps modernes : Venise. Au carrefour de l'Orient et de l'Occident et située à proximité d'Aquilée, l'un des grands centres verriers de l'Empire romain, la République de Venise est à la fois l'héritière naturelle de la grande tradition verrière romaine et le lieu d'un florissant commerce maritime avec le Levant.

Avec le 15^{ème} s. apr. J.C, on assiste à l'éclosion d'une exceptionnelle production marquée notamment par l'invention du cristal qui assurera pendant deux siècles, la suprématie vénitienne sur tous les autres centres verriers européens.

Durant la Renaissance, les talentueux verriers vénitiens, isolés sur l'île de Murano, produisent la plupart de la verrerie de luxe et exportent leurs chefs-d'œuvre dans toute l'Europe et dans les pays musulmans de l'Est. Après avoir imité le cristal de roche, ils s'attaquent à la fabrication de verres opaques mimant la calcédoine, l'opale, et la porcelaine de Chine.

I.5 Les Temps Modernes¹

Au 17^{ème} s. apr. J.C., le changement des goûts et l'évolution des techniques transforment l'industrie verrière du Nord de l'Europe. La découverte de procédés permettant la fabrication de verre plus incolore encore que jamais révolutionne le dernier quart du 17^{ème} s. Les anglais ajoutent de l'oxyde de plomb dans le verre tandis que les verriers de Bohême y mettent de la craie. Ils améliorent également les techniques de fabrication du verre opaque blanc imitant la porcelaine (Figure 5), et mettent au point un procédé pour élaborer un verre très rouge dit « verre rubis» à base de chlorure d'or.

Avec la montée de l'industrialisation et des classes moyennes, on assiste à une recrudescence de la demande pour la consommation d'objets élégants et raffinés. Les verriers doivent couvrir tout type de commandes et les métiers de décorateurs de verre (graveurs, peintres, sculpteurs) deviennent aussi importants que celui de souffleur de verre.

Les pièces les plus novatrices et élaborées sont régulièrement exposées et soumises à des récompenses internationales, comme à la Grande Exposition de Londres de 1851 au Crystal Palace qui accueille plus de six millions de visiteurs.

Au milieu du 19^{ème} s. apr. J.C., un renouveau artistique basé sur les techniques et styles anciens, se met en place en Europe. Les designers de verre s'inspirent également inspirés de la nature, du symbolisme et de l'art oriental.



Figure 5 Flacon de verre « laiteux », probablement de Saxe (Allemagne) Dresde, daté de 1710–1720 (© The Corning Museum of Glass).

¹ Informations tirées pour une grande partie de Whitehouse, 2001.

II. L'ORGANISATION DES PRODUCTIONS VERRIÈRES

Dès la fabrication des premiers objets en verre, l'organisation des productions verrières s'est articulée autour de deux types de sites de production: les ateliers primaires et les ateliers secondaires, comme c'est encore le cas aujourd'hui.

Les sites de production primaires, ou ateliers primaires, sont les lieux où le verre (dit « verre brut ») était fabriqué à partir de la fusion des matières premières.

Les sites de production secondaires, ou ateliers secondaires, sont les lieux où le verre brut en lingots, la frite de verre ou les déchets de verre à recycler, étaient refondus pour produire un matériau malléable apte à être travaillé sur place.

Une des questions non résolues à l'heure actuelle est de savoir à quel niveau se situait l'opacification des verres selon les périodes et les régions. Produisait-on du verre opaque brut qui était ensuite acheminé jusqu'aux artisans verriers qui fabriquaient le produit fini ? ou chaque atelier secondaire se fournissait-il en source d'antimoine ou opacifiant pour fabriquer des verres opaques colorés selon la demande ?

II.1 L'Égypte ancienne

On a découvert, au large des côtes turques, sur des épaves datant du 15^{ème} au 14^{ème} s. av. J.C. (épaves de Cap Gelidonya (vers 1450 av. J.C.) et d'Ulu Burun (vers 1300 av. J.C.)), des cargaisons importantes de verre brut sous forme de lingots moulés, galette ou plaque grossièrement façonnées (Foy, 2007). Il semblerait que dans l'Antiquité, celui-ci était fabriqué dans certains centres spécialisés et était ensuite vendu à des ateliers secondaires qui le transformaient en objets finis. Durant la haute Antiquité, les ateliers primaires devaient disposer de structures de four importantes, tandis que les ateliers secondaires possédaient, eux, une installation réduite au strict minimum.

Nous savons, grâce à la correspondance diplomatique d'Akhénaton, qu'à l'époque du Nouvel Empire, les Égyptiens importaient du verre brut. Mais les fouilles effectuées à Tell el-Amarna ont mis en évidence des fours verriers de la 18^{ème} dynastie qui auraient également servis à la fabrication de verre brut et même en quantité supérieure aux besoins du marché local (Nicholson et Jackson, 1998). Cependant, à l'heure actuelle, la plupart des fouilles archéologiques ne nous renseignent que très rarement sur les lieux de fabrication du verre dans la haute Antiquité.

En revanche, le plus ancien atelier de transformation du verre en produits finis a été retrouvé dans la vallée du Nil, à Malkata près de Thèbes, où Aménophis III (1391-1353 av. J.C.) possédait un palais. La présence de calcin, de baguettes de verre inutilisées ou de creuset a permis d'identifier d'autres ateliers du Nouvel Empire à Tell el-Amarna, Lisht, Gourob, El-Mancha et Tell-el-Yahoudiyeh. Les plus récents datent de Ramsès III (1187-1156 av. J.C.).

II.2 L'Epoque romaine

Contrairement aux verres transparents à l'Epoque romaine, l'organisation de la production de verres opaques reste très peu connue car il existe très peu de preuves industrielles (fours, verre brut...) et que les objets trouvés sont beaucoup plus rares.

L'homogénéité de la composition des verres translucides dans tout l'Empire romain jusqu'au 8^{ème} s. apr. J.C. amène la plupart des chercheurs à penser que presque tout le verre travaillé dans les très nombreux ateliers secondaires occidentaux était d'origine syro-palestinienne. Ce verre brut translucide produit et importé des pays du Levant était un silicate sodo-calcique au natron. La découverte d'épaves chargées de fritte ou de verre translucide sous la forme de lingots ou de masses de verre irrégulières, comme par exemple celle d'un bateau du 3^{ème} s. av. J.C. sur la côté orientale Corse, vont dans le sens de cette hypothèse (Foy, 2007). Cependant, aucun site d'atelier primaire antérieur aux 6^{ème} et 7^{ème} s. apr. J.C n'a encore été trouvé en Syro-Palestine. Des galettes de verre opaque coloré datant de la fin de l'Antiquité ont été trouvées en Gaule, en Allemagne, en Italie et au Proche-Orient, sur des sites de villas, dans des entrepôts ou ateliers de mosaïstes et dans les officines de verriers (Foy, 2007). Ce matériau aurait été importé de la Méditerranée Orientale, d'Afrique du Nord ou de Rome par exemple, et travaillé dans les ateliers secondaires qui recyclaient également les déchets engendrés lors que la fabrication de tesselles ou autres objets (Foy, 2007).

Le fait que de très grandes similitudes existent également entre tous les verres opaques romains, et ce, indépendamment de l'époque, du type d'objet ou de la couleur du verre, a permis d'émettre plusieurs hypothèses sur l'organisation de cette production (Henderson, 1991):

- 1) il existait un petit nombre d'ateliers diffusant largement la production de verres opaques.
- 2) la même recette était très bien établie dans tout l'Empire Romain, et employée dans de nombreux centres verriers qui couvraient de grandes régions de l'Empire.

La première hypothèse est défendue par Brun et al. (1989) - notamment pour la production de tesselles de mosaïque - qui mettent en avant la spécificité de fabrication des verres opaques (ingrédients, conditions d'oxydo-réduction particulières). La seconde est défendue par Foster et Jackson (2005), qui, au contraire, soulignent la simplicité d'obtention de verres opaques blancs, et mettent en avant les changements de mode et de goût chez les consommateurs d'objets en verre. A partir du 2^{ème} s. apr. J.C., la demande de verre opaque blanc aurait considérablement diminuée, ce qui expliquerait la relative rareté de tels objets.

La présence de centres de verriers spécialisés dans la production de verre opaque malléable utilisé pour les décor des verres-camée, ou de verre mosaïqué¹, ou encore dans les émaux, est également émise par Fleming et Swan (1999).

¹ Verres-camée et verre mosaïqué : voir annexe 1 pour le descriptif de la technique de travail de verre employée.

II.3 Du Moyen Age aux Temps modernes

Le choix des lieux d'implantation des ateliers verriers du Moyen Age est lié à plusieurs facteurs, comme par exemple la préexistence d'ateliers antiques sur certains sites les sites où des ateliers antiques étaient préexistants (L'Argonne, la Provence, le Languedoc...). Mais la situation géographique de nombreuses officines nouvelles est également déterminée par la disponibilité de matières premières (aux abords des forêts ou sur la côte) (Foy et Sennequier, 1989).

Il est difficile d'apprécier la proportion de sites de production primaires et secondaires à cette époque. En effet, les vestiges trouvés mettent en évidence la présence d'ateliers modestes se réduisant à un four unique, ou de centres verriers très complexes constitués d'un ensemble de bâtiments, servant à la fois à la fabrication et au travail du verre mais également au stockage des matières premières et au logement des artisans (Foy et Sennequier, 1989).

Le rassemblement en communautés de verriers est très fréquente et va de paire avec l'augmentation de la diversité des tâches et la multiplication des postes de travail autour des fours qui contiennent de plus en plus de creusets.

Aux Temps modernes, l'augmentation des moyens de production, de la diversité des demandes et des nouveaux matériaux, a amplifié une tendance déjà préexistante dans l'industrie verrière : le développement de grandes structures, parallèlement à l'augmentation du nombre de petits ateliers artisanaux isolés. Ces grandes structures sont souvent familiales et se transmettent de génération en génération, assurant ainsi la transmission et la continuité d'un savoir-faire particulier (Figure 6).

Le verre opaque sous forme de blocs irréguliers (glass cake) sert aux verriers, orfèvres et mosaïstes, jusqu'au 14^{ème} s. apr.J.C. et sont bien connus au 18^{ème} s. (Foy, 2007).

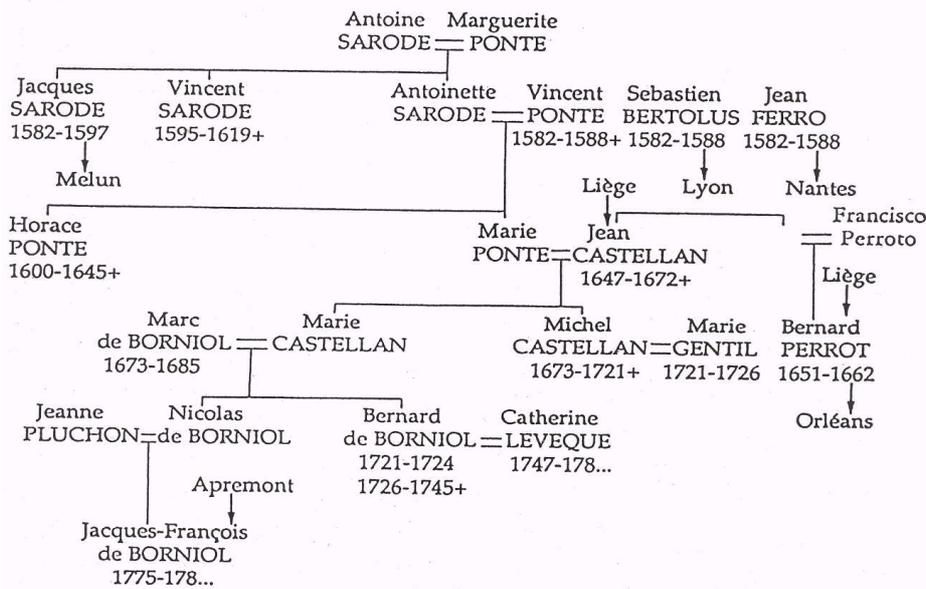


Figure 6 Généalogie simplifiée des verriers de Nevers, 18^{ème} s. apr. J.C. (d'après Roumegoux, 1991)

Chapitre 2 La fabrication des verres opaques

I. LES ELEMENTS CONSTITUTIFS DES VERRES OPAQUES

Les verres opaques, depuis les périodes anciennes et jusqu'aux Temps Modernes, sont essentiellement des silicates sodo-calciques ou alcalins mixtes. Nous ne présenterons donc ici que ces types de verres, en mettant de côté les verres industriels actuels, comme les borosilicates par exemple.

Plusieurs matières premières sont nécessaires à l'obtention d'un verre. La silice, que l'on trouve sous la forme de sable plus ou moins pur ou de quartz, est l'élément vitrifiant du mélange. Son point de fusion, relativement haut (1710°C), est abaissé par l'ajout de fondants alcalins, soude ou potasse, qui permettent également de prolonger le temps durant lequel le produit reste malléable. La chaux ou la magnésie, qui sont employé comme stabilisant, permet de rendre le verre plus résistant. Les oxydes métalliques ajoutés délibérément ou non permettent de colorer le verre. Le fer, présent sous forme d'impuretés dans le sable, donne une couleur vert bleuté aux verres translucides. Le manganèse est utilisé comme décolorant ou sert à donner une teinte pourpre aux objets. Le cobalt, employé depuis les premières productions de verre, est un puissant colorant bleu. Le cuivre, ajouté sous la forme métallique ou minérale, se dissout dans le verre et permet de fabriquer des verres de couleur bleue à turquoise (Freestone, 1991). Sous la forme de cuprite Cu_2O ou de particules de cuivre métallique, il donne une coloration rouge (Turner et Rooksby, 1959).

Aux périodes les plus éloignées, les verriers n'ajoutaient pas délibérément tous ces éléments. Ils savaient de façon empirique où trouver du sable d'une certaine qualité, susceptible d'être transformé en verre. Les coquilles fossiles contenues dans le sable servaient de source de calcium. Cependant, l'ajout de « chaux » semble correspondre à un choix délibéré car Pline mentionne que les artisans introduisaient dans le mélange des coquillages et des sables fossiles. Les verres antiques contenaient une plus grande proportion de fondants alcalins qu'aujourd'hui car les fours d'alors n'atteignaient pas les températures des fours modernes.

La composition chimique des verres varie en fonction des régions mais aussi des époques car les éléments de base utilisés (sables, alcalins et colorants) étaient différents d'une période à l'autre. On distingue deux types de verres produits dans l'Antiquité : les verres sodo-calciques à fondant sodique végétal et ceux à fondant minéral.

En Mésopotamie et en Egypte, le sodium a d'abord été fourni par des cendres végétales de plantes du désert, du littoral, des rives de lacs salés, ou encore d'algues marines. Cette source alcaline est à l'origine d'une composition chimique caractérisée par des teneurs non négligeables en MgO et K_2O apportés par les plantes.

A partir du 8^{ème} s. av. J.C., en Syro-Palestine puis en Egypte, le natron, source minérale de carbonate de sodium qui se présente sous la forme de cristaux salins, était extrait en grande partie des lacs du Ouadi Natroun, à l'ouest du delta du Nil. Cette source alcaline est à l'origine d'une composition chimique caractérisée par des teneurs très faibles en MgO et K₂O (<1%pds).

Cette source sodique minérale a été employée durant toute l'époque romaine. En effet, il est aujourd'hui reconnu que la remarquable homogénéité de composition des verres romains était liée à un commerce important de verre au natron, fabriqué en Syro-Palestine ou en Egypte et exporté vers l'ensemble des contrées de l'Empire où il était fondu et travaillé.

Au milieu du 9^{ème} s. apr. J.C., il semblerait que l'utilisation de natron ait cessé dans tout le monde méditerranéen y compris en Egypte. Les bouleversements qui ont touché le commerce du verre et de ses matières premières ont alors entraîné l'adoption de nouvelles formulations. L'appauvrissement des ressources et les difficultés d'approvisionnement ont poussé les verriers à utiliser les ressources locales comme sources de silice (galets de quartz ou sables) et de fondants alcalins (cendres de plantes).

Deux types de compositions se retrouvent alors en Occident : une composition méditerranéenne à base de fondants sodiques extraits des cendres de plantes maritimes, et une composition continentale à base de fondants potassiques issus des cendres de végétaux forestiers riches en carbonates de potassium, comme la fougère ou le hêtre par exemple.

Il semblerait qu'en Italie (Venise et ses environs, Rome), l'utilisation de verre au natron ait tout de même perduré jusqu'au 12^{ème} s. apr. J.C., par un recours intensif au recyclage de verres romains (Verità et al., 2002 ; Uboldi et Verità, 2003). Dans ces régions, une transition progressive entre le 8^{ème} et le 12^{ème} s. apr. J.C., se serait opérée entre l'utilisation de verre au natron recyclé et l'élaboration de verre à partir de cendres des littoraux en partie importées du Levant (Uboldi et Verità, 2003).

A partir du 16^{ème} s. apr. J.C., en raison, entre autre, du succès obtenu par les verres vénitiens, l'utilisation de cendres de plantes marines comme source de fondant a commencé à se généraliser dans le reste de l'Europe.

Au 17^{ème} s. apr. J.C., l'avènement des sciences, de la chimie en particulier, et, plus tard, l'ère industrielle, ont permis la rationalisation des formulations de verre et le développement de nouveaux procédés et matériaux.

II. LA FUSION DES MATIERES PREMIERES

Les procédés d'élaboration du verre dans l'Antiquité sont encore très peu connus. Cependant, les compositions des verres anciens ne nécessitant pas de fusion à haute température, les chercheurs s'accordent à dire que les températures de fusion utilisées se situaient aux alentours de 1100-1200°C.

Selon la théorie la plus répandue, les verriers procédaient en deux étapes. Les matières premières étaient concassées et mises à chauffer longuement dans des récipients placés au four à une température assez basse, autour de 800°C, afin de constituer ce que l'on appelle la fritte¹. Les couches supérieures et inférieures dans lesquelles s'étaient accumulées des impuretés étaient éliminées par les verriers qui refondaient l'élément central finement broyé. La deuxième étape consistait en la transformation de la fritte en verre. Elle s'effectuait à environ 1100°C dans des creusets en argile portés au four.

Cependant, des expériences récentes menées à partir de la réplique d'un four de verrier découvert à Tell el-Amarna ont montré que l'étape de frittage n'était pas forcément nécessaire. Le verre pouvait être obtenu dans des fours capables d'atteindre 1150°C en une seule opération dès le 14^{ème} s. av. J.C. (Nicholson et Jackson, 1998).

Un four servant à la fusion des matières premières et datant du 6^{ème} -7^{ème} s. apr. J.C. a été découvert à Bet Eli'ezer en Israël. Les matières premières étaient mises dans une chambre de fusion rectangulaire que l'on recouvrait d'une voûte surmontée d'une cheminée. Deux petites chambres de chauffe étaient situées aux extrémités de la chambre de fusion. La circulation d'air chaud à 1100°C entre les chambres permettait de transformer les matières premières en verre. On estime que huit à neuf tonnes de verre pouvaient ainsi être produites pour la durée de vie d'un four. La structure était alors démolie et la dalle de verre concassée en blocs. C'est probablement ainsi qu'était fabriqué le verre dans les pays du Levant avant d'être exporté dans tout l'Empire romain et jusqu'aux 8^{ème}-9^{ème} s. apr. J.C. Notons cependant qu'à partir du 1^{er} s. apr. J.C., une partie du verre était recyclé.

D'après les traités médiévaux et ceux de la Renaissance, la verrerie de ces époques était fabriquée dans des fours compartimentés ou des fours multiples.

Le traité du moine Théophile, datant du 12^{ème} s. apr. J.C., décrit la fabrication des objets en verre dans trois fours principaux (Théophilus, 1979). Le premier four servait à la fabrication de la fritte par la fusion des matières premières. Le deuxième four permettait de transformer cette fritte broyée et mise dans des creusets en un verre apte à être travaillé par l'artisan. Le troisième four était utilisé pour le refroidissement lent des produits finis car le verre ne résiste pas au passage brusque d'une température élevée à la température ambiante (Foy et Sennequier, 1989).

¹ Fritte : mélange vitrifiable.

Bien que les découvertes de fours de verriers médiévaux soient rares et souvent modestes, les fouilles archéologiques ont permis de nuancer et compléter les écrits de Théophile en mettant au jour des variantes de fours. On a par exemple dégagé, sur l'île de Torcello en Italie, un système de quatre fours autonomes et spécialisés datant du 7^{ème} au 8^{ème} s. apr. J.C. a été dégagé (Foy et Sennequier, 1989).

Outre ces vestiges archéologiques, les différents dispositifs de fours sont illustrés dans les traités de médecine du Moyen Age et de la Renaissance et sont des sources importantes de compréhension de l'organisation des sites de production verrière de l'époque (Figure 7). Les argiles locaux servaient à la fabrication des fours, des creusets et des moules, tandis que le bois servait de combustible. Les outils de travail du verre (canne à souffler, ciseaux etc...) étaient en métal et en bois.

A partir du 18^{ème} s. apr. J.C., le charbon, utilisé comme nouveau combustible, apporte d'importantes modifications dans la conception des fours. On assiste alors à l'implantation de constructions de taille plus importantes, constituant des ensembles structurés où le travail est organisé et hiérarchisé (Foy et Vallauri, 1991).

Au 19^{ème} s. apr. J.C., l'ère industrielle sera à l'origine de nombreux bouleversements dans l'industrie verrière, dont le détail n'est pas le sujet de ce travail.

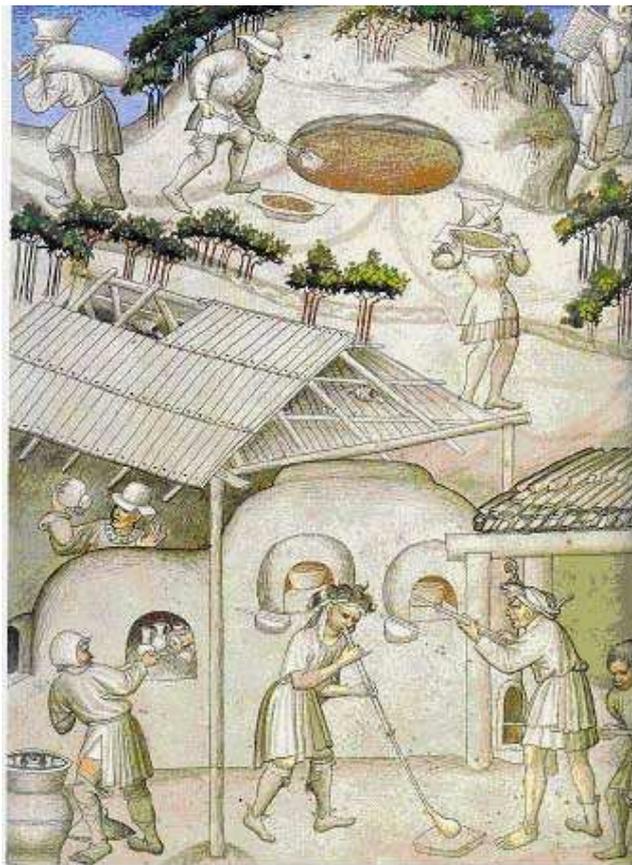


Figure 7 Enluminure illustrant le travail des verriers du 15^{ème} s. apr. J.C., d'après le manuscrit de Sir John Mandeville's Travels, 1420 (Du Pasquier, 2005).

Chapitre 3 Les opacifiants

I. L'EMPLOI ET LA NATURE DES OPACIFIANTS AU COURS DE L'HISTOIRE

Les composés à l'antimoine sont les premiers opacifiants utilisés dans l'Antiquité pour la fabrication de verres blancs, bleus, turquoise, jaunes ou verts¹. On distingue généralement deux types d'opacifiants à base d'antimoine : les antimoniates de calcium ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6), de couleur blanche, et les antimoniates de plomb ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) de couleur jaune. La couleur de ces cristaux modifie plus ou moins la teinte ou la coloration du verre qu'ils opacifient. Par exemple, la combinaison de cristaux d'antimoniates 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'antimoniates de plomb avec cette même matrice donnent un verre opaque vert.

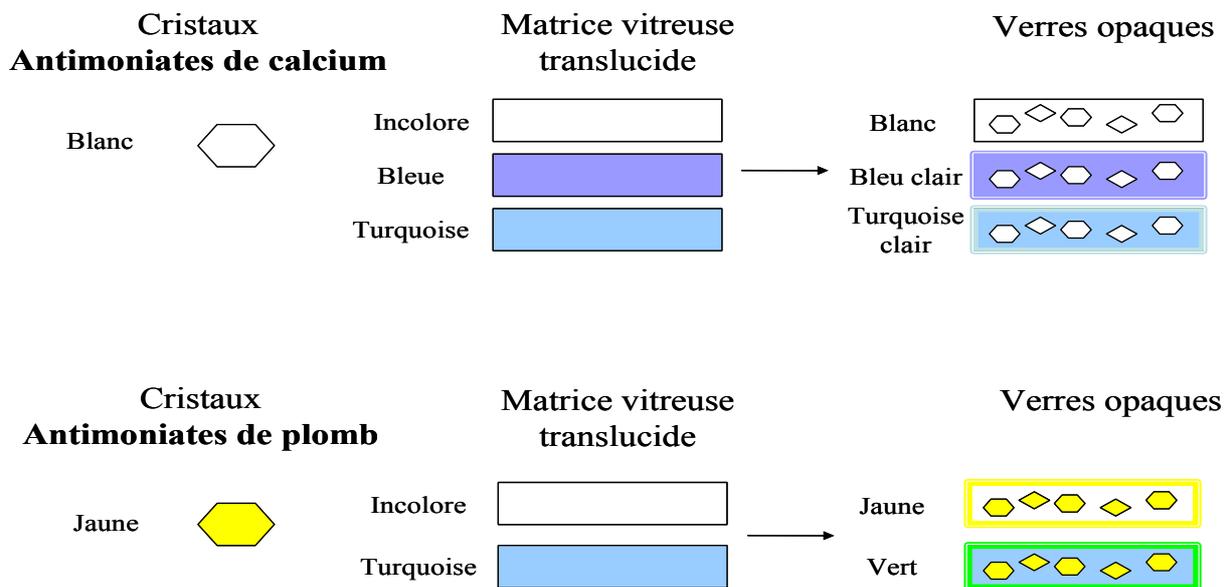


Figure 8 Schéma simplifié du principe l'opacification des verres par les antimoniates de calcium de couleur blanche, et les antimoniates de plomb, de couleur jaune.

¹ Les verres rouges étaient opacifiés par de l'oxyde de cuivre.

L'emploi de ces composés prédomine dans toutes les productions de verres opaques, du 15^{ème} s. av. J.C. au Proche-Orient et en Egypte ancienne jusqu'au 4^{ème} s. apr. J.C. dans tout l'Empire romain.

Cependant, durant une courte période, du 2^{ème} au 1^{er} s. av. J.C., des opacifiants à base d'étain sont utilisés, conjointement aux antimoniates, dans la production de perles de verre trouvées en Grande-Bretagne et en France (Werner et Bimson, 1967 ; Henderson et Warren, 1983). A cette période, les antimoniates continuent d'être employés dans le monde romain, et remplacent complètement les opacifiants à l'étain dans les régions mentionnées ci-dessus. La seule exception connue à ce jour est l'utilisation continue de composés à base d'étain en Ecosse, du 1^{er} au 2^{ème} s. apr. J.C. (Henderson et Warren, 1983).

Les raisons de l'utilisation généralisée des antimoniates et les sources d'antimoine utilisées restent inconnues à l'heure actuelle. Notons qu'à ces mêmes époques, l'antimoine est également utilisé comme agent décolorant dans les verres translucides, lorsqu'il est présent à des niveaux généralement inférieurs à 0,5 %pds, ce qui témoigne de l'emploi répandu et contrôlé de cet élément.

Turner et Rooksby (1959) sont les premiers à avoir mis en évidence la prédominance des composés à l'antimoine dans les périodes anciennes, grâce à la réalisation d'une étude d'envergure sur l'évolution de la nature des opacifiants au cours de l'Histoire. Ils suggèrent qu'à partir d'une certaine date, peut-être dès le 2^{ème} s. apr. J.C., l'oxyde d'étain (SnO_2) aurait commencé à remplacer les antimoniates de calcium et serait devenu l'opacifiant principal, utilisé dans tout l'Empire Romain, à partir du 4^{ème} s. apr. J.C. Cependant, bien qu'il n'y ait pas eu d'étude systématique de la chronologie des opacifiants dans les verres opaques romains, une revue des études scientifiques faites sur du matériel daté semble aujourd'hui montrer que les antimoniates de calcium ont été utilisés dans les verres opaques de manière quasi exclusive jusqu'au 4^{ème} s. apr. J.C (Foster et Jackson, 2005).

Les opacifiants à base d'étain ont commencé à supplanter ceux à base d'antimoine dans les verres produits à l'est de la Méditerranée et dans le Nord de l'Europe (Turner et Rooksby, 1959). Puis, au 5^{ème} s. apr. J.C., les composés à l'étain ont été utilisés dans la fabrication de tesselles de mosaïque en Espagne romaine (Rooksby, 1952), et dans l'empire Byzantin en Israël et en Grèce (Werner et Bimson, 1963, Freestone et al., 1990 ; Brill et Rising 1999). Ces opacifiants se retrouvent également en Italie à partir du 5^{ème} s. apr. J.C.

Les raisons possibles d'un changement dans les choix des opacifiants et l'utilisation d'oxydes d'étain plutôt que d'antimoniates, peuvent être liées à l'arrêt d'approvisionnement en antimoine ou au développement du commerce entre l'Empire romain et l'Inde (Tite et al. 2008). Cette dernière hypothèse a la faveur des auteurs, qui soulignent que des verres blancs et jaunes contenant des opacifiants à base d'étain étaient produits en Inde depuis le 1^{er} s. apr. J.C. et que des échanges importants ont été attestés entre l'Empire romain et l'Inde. Ces échanges pouvaient notamment se faire via les comptoirs indiens d'Alexandrie ou sur la côte de la Mer Rouge.

Les opacifiants à base d'étain sont les composés les plus utilisés au cours des siècles qui suivent la chute de l'Empire romain et jusqu'au 18^{ème} s. apr. J.C. L'utilisation d'oxyde d'étain blanc est documentée dans un grand nombre de recettes car il servait à faire le verre « latimo »¹, très apprécié en Europe et fabriqué par les verriers Vénitiens de la Renaissance.

Cependant, dans les productions d'émaux mosans et limousins, datant du 12^{ème} s. et du début du 13^{ème} s. apr. J.C., on retrouve des opacifiants d'antimoniates de calcium et d'antimoniates de plomb soit seuls soit conjointement à l'utilisation d'opacifiants à base d'étain (Freestone, 1993 ; Biron et al., 1996 ; Biron et Beauchoux, 2003).

A la même époque en Italie, on retrouve également les traces de l'utilisation des antimoniates de calcium dans des tesselles de mosaïque à Venise et dans ses environs, où, jusqu'au 12^{ème} s. apr. J.C., l'on pouvait aussi bien recycler les verres romains qu'employer de nouveaux opacifiants comme l'oxyde d'étain ou des morceaux de quartz infondus (Verità et al., 2002 ; Uboldi et Verità, 2003).

Au 14^{ème} s. apr. J.C., on rencontre, dans les verres islamiques, un autre type d'opacifiant. La cendre d'os était introduite dans le mélange vitrifiable pour la fabrication de verres blancs. L'opacité est due à la cristallisation de l'apatite, un fluoro-phosphate de calcium $3\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$.

A la fin du 17^{ème} s. et durant le 18^{ème} s. apr. J.C., l'opacifiant blanc le plus utilisé est l'arséniate de plomb $3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{PbO}$. Sa présence est attestée dans les verres anglais et vénitiens. La plus ancienne recette mentionnant son utilisation date de 1693 (Moretti et Hreglich, 2005). Les oxydes de plomb et d'arsenic étaient introduits simultanément. Selon le rapport As/Pb, on obtenait un verre opaque ou un verre opalescent appelé « girasole ». Cette technique a été utilisée dans les siècles suivants pour obtenir une nouvelle version du verre laiteux ou encore dans les émaux.

Cependant, il semblerait que les traditions d'opacification des verres à partir de composés à base d'antimoine ne se soient pas perdues, car l'on retrouve dans la production importante de verres filés dits de Nevers du 18^{ème} s. apr. J.C. des antimoniates de calcium et de plomb.

Au 19^{ème} s. apr. J.C., les fluorures sont introduits comme opacifiants et ont été largement utilisés au 20^{ème} s. apr. J.C. La fluorine (CaF_2) cristallise dans les verres où ont été ajouté du fluor, de la criolite (AlF_3 , NaF) ou un fluosilicate de sodium (Na_2SiF_6). Elle est l'élément de base du verre laiteux utilisé et produit au 20^{ème} s. apr. J.C.

La Figure 9 donne un schéma simplifié des grandes périodes d'utilisation des différents opacifiants au cours de l'Histoire.

¹ Verre « Latimo » : verre laiteux de couleur blanche

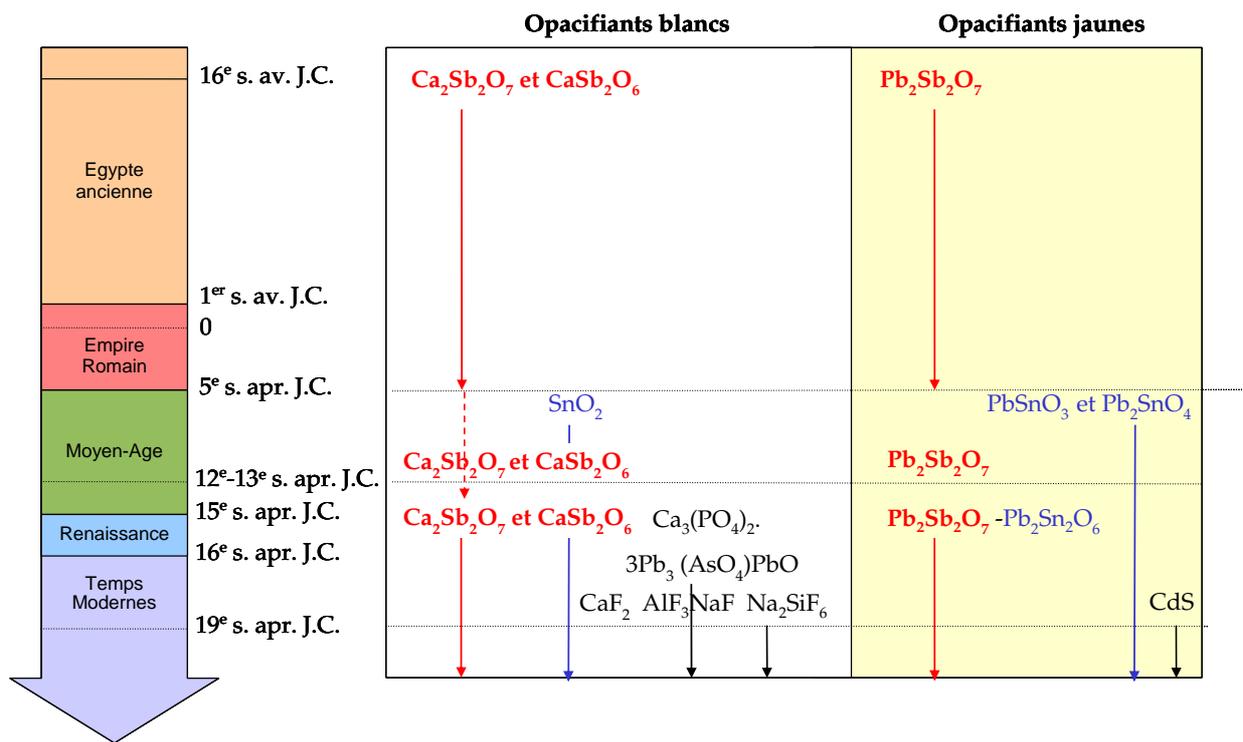


Figure 9 Chronologie simplifiée des différents opacifiants utilisés au cours de l'Histoire.

II. LES PROCÉDES D'OPACIFICATION DES VERRES

Si les procédés d'élaboration des verres translucides restent peu connus, les procédés d'opacification le sont encore moins. Nous savons que les verres opaques contiennent des cristaux, appelés opacifiants, dispersés dans la matrice vitreuse. Ces particules ont la propriété de diffuser la lumière visible, diminuant la transmission de la lumière, ce qui confère au verre son aspect opaque caractéristique. En revanche, nous ne savons pas de manière sûre, comment étaient obtenus ces cristaux dans le verre dans les périodes anciennes.

Afin de retrouver les modes d'opacification utilisés au cours de l'Histoire, nous avons émis l'hypothèse que trois principaux procédés connus aujourd'hui, peuvent avoir été employés :

- l'ajout dans un verre ou dans le mélange de matières premières de cristaux préalablement synthétisés,
- la cristallisation in situ,
- ou le mélange d'un verre très riche en cristaux, appelé « corpo », avec un verre translucide. Ce procédé est utilisé actuellement pour opacifier les verres contemporains de la fabrique Orsoni à Venise (chap.4-I).

II.1 L'ajout de cristaux

Le procédé d'opacification par ajout de cristaux consiste à introduire les antimoniates de calcium dans le verre de manière à ce qu'ils conservent leur pouvoir opacifiant. Cependant, les deux formes CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ n'existant pas dans la nature, l'utilisation d'un tel procédé implique la synthèse préalable de ces opacifiants, et par-là, la détention d'un savoir-faire dépassant le domaine du verre. Pour les obtenir, il est nécessaire de disposer de sources de calcium et d'antimoine et de les chauffer ensemble dans une certaine gamme de température. Une fois synthétisés, ces cristaux peuvent être introduits dans les matières premières, dans le verre en fusion, ou dans un verre translucide qui sera refondu (Figure 10).

Dans chacun des cas, il faut veiller à ce que les cristaux ne se dissolvent pas totalement dans le verre à la température utilisée, ou à ce qu'ils ne réagissent pas trop fortement avec les autres composés du mélange de matières premières, afin de conserver leur propriété d'opacification.

Ce procédé n'ayant jamais été reproduit en laboratoire, nous l'avons utilisé pour synthétiser des verres opacifiés aux antimoniates de calcium (partie III, chap.8).

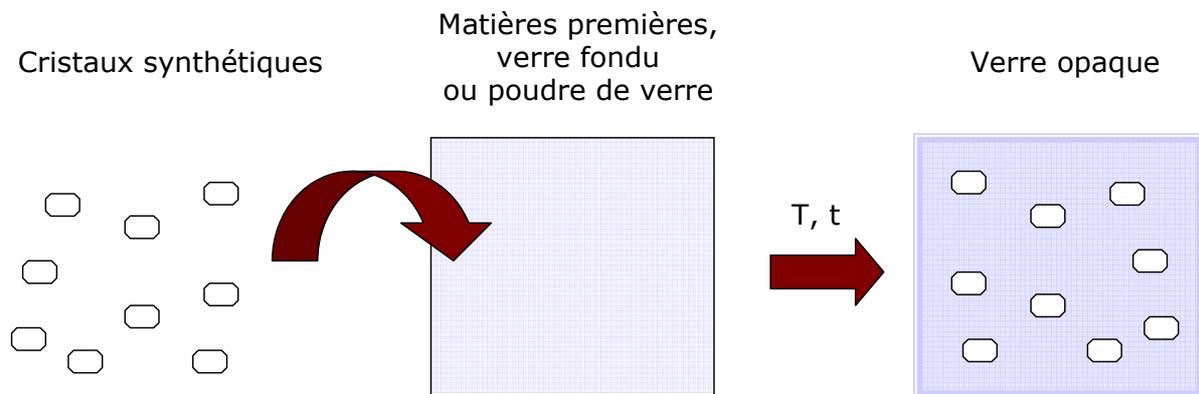


Figure 10 Schématisation d'un procédé d'opacification d'un verre par ajout de cristaux.

II.2 La cristallisation in situ

La cristallisation in situ est le procédé d'opacification qui est le plus souvent retenu comme hypothèse pour la fabrication des verres anciens et il est encore très utilisé à l'heure actuelle.

Dans ce procédé, la formation des cristaux dans le verre est induite au cours du refroidissement ou d'un traitement thermique. Les cristaux se forment dans le verre par la diffusion et la combinaison des éléments qui les composent. Ces éléments doivent donc être présents dans le mélange initial de matières premières ou être ajoutés dans un verre qui sera alors refondu.

Dans le cas de verres opacifiés par des antimoniate de calcium, ce sont l'antimoine et le calcium qui réagissent ensemble et forment les cristaux blancs opacifiant. Les verres anciens étant des silicates sodo-calciques, seule la source d'antimoine pouvait être introduite, l'antimoniate de calcium se formant alors par réaction entre le calcium déjà présent dans le verre et l'antimoine dissout. Une fois les éléments introduits, des conditions spécifiques d'élaboration (température, atmosphère, vitesse de refroidissement, durée de traitement ...), sont nécessaires pour que la cristallisation ait lieu. Notons qu'aucune donnée sur les conditions de cristallisation des antimoniate de calcium dans les silicates sodo-calciques n'a été trouvée dans la bibliographie. C'est pourquoi nous avons synthétisés des verres opacifiés par cristallisation in situ en laboratoire (partie III, chap. 9).

La cristallisation dans un verre n'est pas une transformation qui se produit d'emblée dans tout le volume. Elle commence et s'étend progressivement à partir de sites préférentiels disséminés dans la masse (Zarzycki, 1982 ; Barton et Guillemet, 2005). On distingue généralement deux étapes : la germination (ou nucléation) et la croissance (Figure 11).

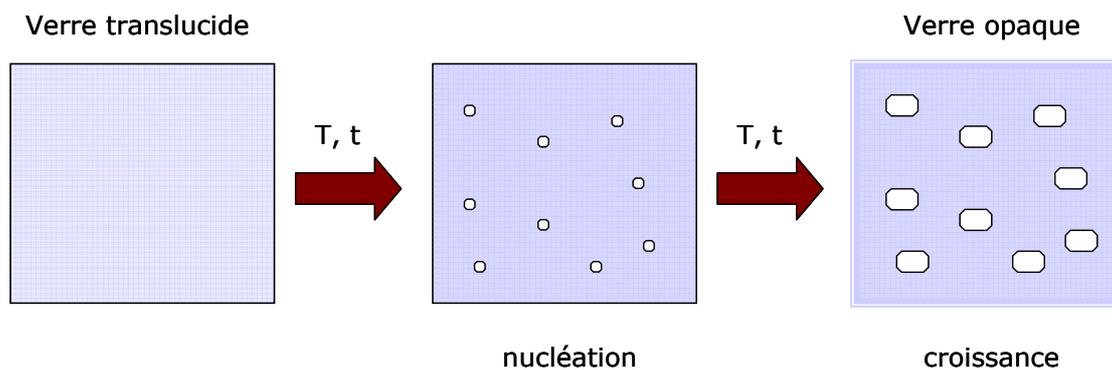


Figure 11 Schématisation du principe du procédé d'opacification d'un verre par cristallisation in situ.

Dans cette première étape, des amas embryonnaires se font et se défont selon les fluctuations structurales produites par l'agitation thermique. Leur taille varie constamment et c'est lorsqu'elle atteint une dimension donnée appelée taille critique, que l'on parle de *germes* ou *nucleus*. Ces germes vont servir de point de départ au développement des cristaux.

Lorsque la germination se produit de manière complètement aléatoire, on emploie le terme de *germination homogène*. Les cristaux naissants sont donc disséminés au hasard dans la matrice vitreuse. Pour ce faire, chaque volume de verre doit être structurellement, chimiquement et énergétiquement identique à tout autre élément de volume, ce qui dans la pratique, est difficilement réalisable.

En effet, les interfaces (verre-air ou verre-creuset par exemple), ou les impuretés sont autant d'imperfections où l'énergie de formation des germes est abaissée et par-là favorisée. Les cristaux qui se développeront seront donc distribués autour de sites de germination préférentiels. La *germination* est dite *hétérogène*.

Dans cette seconde étape, les germes grandissent par addition successive d'atomes provenant de la phase vitreuse, conduisant ainsi à la formation de cristaux (Figure 12). La vitesse de croissance de ces cristaux dépend à la fois de la vitesse de diffusion des atomes adéquats vers la surface du cristal, et de la manière dont ils vont s'arranger au niveau de l'interface matrice-cristal. Lorsque la cristallisation s'accompagne de changements importants de composition, comme c'est le cas pour les antimoniates de calcium dans les verres étudiés, la croissance est contrôlée par la diffusion des espèces.

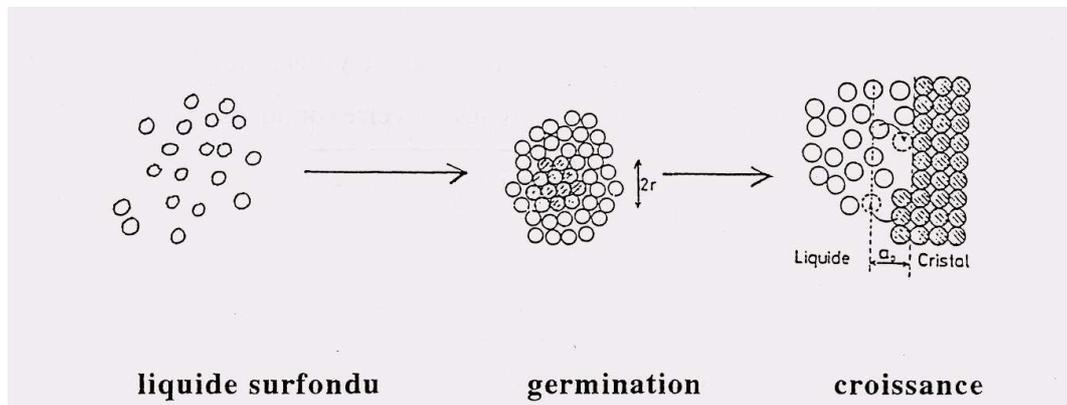


Figure 12 Schématisation des principes de germination et de croissance des cristaux à partir du verre à l'état de liquide surfondu (cours de D. Caurant, ENSCP).

La possibilité de former des cristaux lors du refroidissement dépend de la vitesse de germination¹ (I) et de la vitesse de croissance des cristaux (u). Les valeurs de ces vitesses dépendent chacune d'un facteur thermodynamique et d'un facteur cinétique:

- Les facteurs thermodynamiques augmentent quand la température diminue. Ils imposent les vitesses de germination et de croissance à haute température.
- Les facteurs cinétiques diminuent quand la température diminue. Ils imposent les vitesses de germination et de croissance à basse température.

Ainsi, quand la température diminue, la germination augmente mais est limitée par la viscosité du verre, qui elle aussi augmente rapidement. Un maximum de nucléation est donc atteint à une température spécifique (Scholze, 1991) (Figure 13).

¹ Vitesse de germination : nombre de germes formés par unité de volume et de temps

Les expressions des deux vitesses sont données comme suit :

$$I = n\nu \exp(-\Delta G_{\text{germ}}/kT) * \exp(-\Delta G'/kT)$$

$$u = A\nu \exp(-\Delta G''/kT) * (1 - \exp(\Delta G_v/kT))$$

n : le nombre d'atomes par cm^3 dans le liquide surfondu

ν : la fréquence caractéristique de vibration à l'interface

ΔG_{germ} : enthalpie libre de formation d'un amas cristallin

$\Delta G'$: énergie d'activation associée aux processus de diffusion sur de petites distances au voisinage de l'interface

$\exp(-\Delta G'/kT)$: vitesse caractéristique de diffusion des atomes venant former le germe

$\Delta G''$: énergie d'activation de diffusion relative aux déplacements atomiques à grande distance nécessaires à la croissance des cristaux macroscopiques.

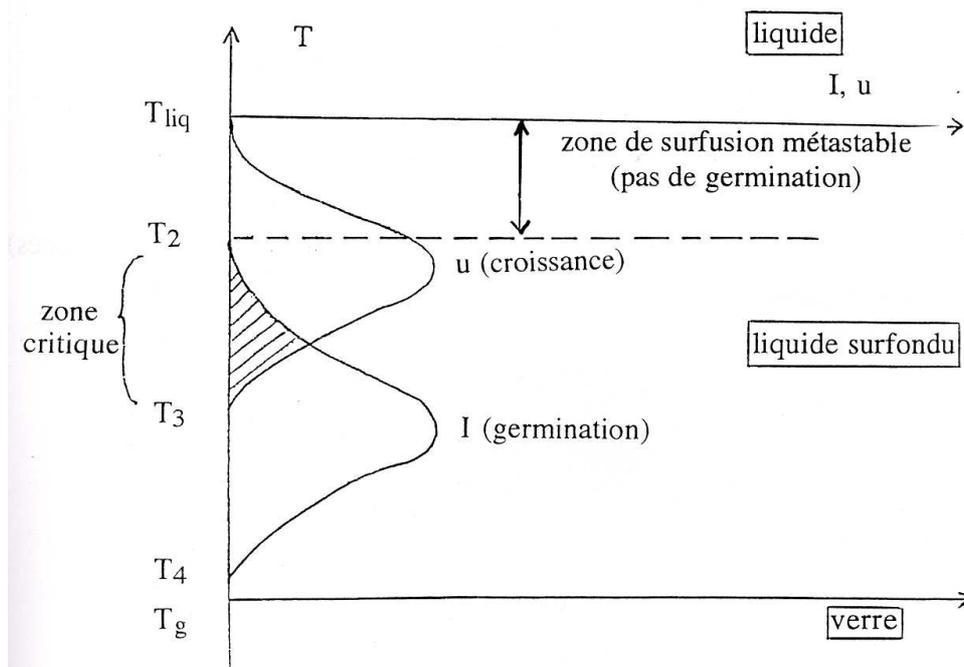


Figure 13 Schématisation de l'évolution des vitesses de germination et de croissance des cristaux en fonction de la température (cours de D. Caurant, ENSCP).

II.3 Le mélange de « corpo » avec un verre translucide

Le procédé de fabrication utilisé pour opacifier les verres de la compagnie Orsoni, est celui dit du « corpo ». Cette production sert de référence à notre étude (partie III, chap.10), au même titre que les verres synthétisés en laboratoire par ajout de cristaux ou cristallisation in situ.

Le terme « in corpo », signifiant « dans le corps », était couramment utilisé dans le jargon des verriers vénitiens pour indiquer un verre opaque. Par conséquent, le terme « corpo » signifiait le matériau de base utilisé pour opacifier (au pluriel : des « corpi »).

D'une manière générale, ce procédé d'opacification se déroule en trois étapes principales (Figure 14):

- 1) La préparation d'un « corpo » : verre très concentré en cristaux d'antimoniates de calcium ayant précipités *in situ*.
- 2) La préparation d'un verre translucide à opacifier
- 3) L'opacification du verre par ajout de « corpo » dans le verre translucide

Ce procédé de fabrication est donc intermédiaire entre les deux procédés vus précédemment car, comme dans le procédé d'ajout de cristaux, les antimoniates de calcium proviennent d'une source extérieure au verre obtenu, en revanche, ils sont synthétisés par cristallisation *in situ* dans le « corpo ».

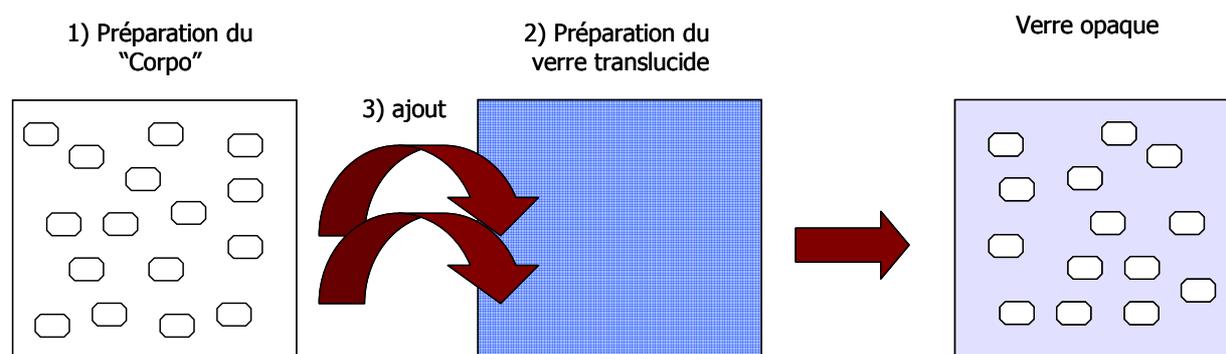


Figure 14 Schématisation du procédé d'opacification d'un verre translucide par ajout de « corpo ».

Le protocole opératoire utilisé dans la compagnie Orsoni nous a été détaillé oralement par les verriers travaillant sur le site. Les méthodes utilisées, héritées du 19^{ème} s., restent empiriques, et sont en partie gardées secrètes .Cependant, des informations ont été recueillies sur les températures et les différentes étapes de la synthèse.

Le « corpo » est préparé dans un four à une température supérieure à 1000°C, par fusion d'un mélange vitrifiable contenant de l'oxyde d'antimoine, de la soude, des carbonates de calcium, de la silice et de l'oxyde de plomb. A la fin de la fusion, la température est montée à 1250°C (température maximale), et est maintenue pendant un temps limité (~ 30 minutes), pour homogénéiser la fusion.

Dans un deuxième creuset, dans le même four, on place le verre qui doit être opacifié (silicate sodique au plomb) et qui a été préalablement synthétisé dans un four indépendant.

Le « corpo » et le verre translucide sont tenus à la même température (~ 930°C), puis le « corpo » est ajouté au verre translucide, mélangé, et les plaques de verre sont travaillées.

Ainsi, plus la quantité de « corpo » ajoutée est grande, plus le verre est opaque et plus la teinte obtenue est claire (Figure 15a). Selon la quantité de verre translucide disposée dans le creuset, de une à trois tonalités (de plus en plus claires) sont obtenues dans la journée. Un contrôle visuel de la teinte de verre opaque obtenue est effectué au cours des opacifications progressives (Figure 15b).

Ce procédé d'opacification est très efficace car il permet une grande productivité et l'obtention d'un très grand nombre de teintes de verre opaque en un temps relativement court.



Figure 15 (a) Tesselles de mosaïque de différentes teintes obtenues par opacification à l'aide d'un « corpo ». Plus la quantité de « corpo » ajoutée est grande, plus la teinte obtenue est claire ; (b) contrôle visuel de la teinte de verre opaque obtenue par le verrier. (© Orsoni).

Chapitre 4 Les productions de verre opaque étudiées

Afin d'apporter un regard nouveau sur l'histoire des techniques d'élaboration des verres opacifiés aux antimoniates de calcium, nous proposons une approche transversale, comparant les caractéristiques de cinq productions d'époques différentes :

- les verres contemporains de la compagnie Orsoni, dont le procédé d'opacification est connu (chap.3-III), servent de référence à cette étude (chapitre 10).
- les verres décorés de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.), qui constituent la première vraie « production » de verre (chapitre 11),
- les tesselles de mosaïque romaines datant du 1^{er} s. av. au 6^{ème} s. apr. J.C., qui représentent la production de verres opaques la plus grande et la plus répandue (chapitre 12),
- la production moderne des verres filés dits « de Nevers » datant du 18^{ème} s. apr. J.C et attestant du ré-emploi des opacifiants à l'antimoine à des périodes où les composés à l'étain sont les plus employés (chapitre 13).

De huit à neuf échantillons ont été prélevés au sein des quatre productions de verres opaques : 8 verres de la fabrique Orsoni, 9 verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie, 9 tesselles romaines et 8 verres de Nevers. Dans chaque production, plusieurs couleurs essentiellement blanche, bleue et turquoise, ont été analysées. Le nombre total d'échantillons étudiés s'élève donc à 34 (Tableau 1). Les microprélèvements de dimension moyenne 0,2x0,5cm² ont été faits sur chaque objets et ont été enrobés dans la résine et polis jusqu'au ¼ de micron.

Tableau 1 Nombre d'échantillons étudiés par production de verre et par couleur.

Verres opaques	Orsoni	Egyptiens	Romains	« De Nevers »	Total
Blancs	3	2	0	8	13
Bleus	3	5	6	0	14
Turquoise	1	2	2	0	5
Autre	1 « corpo »	0	1 rose	0	2
Total	8	9	9	8	34

I. LA PRODUCTION DE REFERENCE : LES VERRES CONTEMPORAINS DE LA COMPAGNIE ORSONI

La production de référence étudiée est celle des tesselles de mosaïque contemporaines de couleur blanche, bleue et turquoise, fabriquées par l'usine Orsoni basée à Venise. Cette entreprise familiale est une des rares compagnies à encore utiliser de l'antimoine pour opacifier une partie de ses verres. C'est pourquoi elle a servi de référence à notre étude.

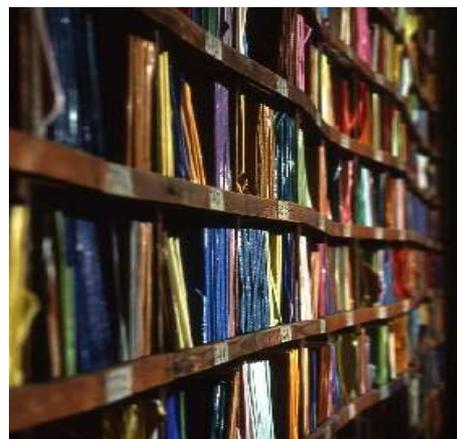
Elle utilise un procédé ingénieux d'opacification des verres, hérité des recettes de verriers de Murano du 19^{ème} et 20^{ème} s., basé sur l'ajout d'un verre blanc très riche en cristaux, appelé « corpo », dans un verre translucide coloré ou non (chap.3-II.3).

La compagnie Orsoni fut fondée à Venise au 19^{ème} s., sous l'impulsion d'Angelo Orsoni. Né dans une famille de l'île de Murano, Angelo Orsoni passa ses jeunes années à travailler dans les fabriques de verre. Il fut remarqué par le mosaïste Giandomenico Facchina qui, après avoir reçu une importante commission de France, ouvrit une fabrique de tesselles de mosaïque à Venise, et offrit à Orsoni d'y produire des verres opaques. Quand Facchina déménagea pour la France, le jeune Angelo pris en main l'atelier de Venise. En 1889, il présenta son travail de tableau mosaïqué à la Grande Exposition de Paris, et eut un grand succès. Cette oeuvre lui conféra alors un statut d'artiste reconnu (Figure 16a).

Au début du 20^{ème} s., Angelo Orsoni transféra son entreprise à la Fondamenta di Cannaregio, où elle est toujours actuellement située. Le nom d'Orsoni devint rapidement connu et lié à des projets d'envergure dans le monde entier. L'entreprise familiale a perduré de générations en générations et elle produit aujourd'hui plus de 2000 teintes de verre différentes (Figure 16b). Les mosaïques de la fabrique Orsoni peuvent être admirées aux quatre coins du globe, de l'abbaye de Westminster à Londres, aux bouddhas de Bangkok, en passant par la Sagrada Familia de Barcelone.



a



b

Figure 16 (a) Tableau mosaïqué exposé par Angelo Orsoni à la Grande Exposition de Paris en 1889 ; (b) actuelle « verrothèque » de la compagnie Orsoni à Venise, réunissant plus de 2000 teintes de verre. (© Orsoni).

Un «corpo» et sept tesselles de mosaïque (3 tesselles blanches, 3 tesselles bleues et 1 tesselle turquoise) ont été choisis de manière à couvrir le maximum de teintes de verre opaque. (Annexe 2).

II. LES VERRES EGYPTIENS DE LA XVIII^{ÈME} DYNASTIE (1570-1292 AV. J.C)

Les objets en verre opaque de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C), comptent parmi les plus belles pièces anciennes, et constituent la toute première « production » de verre de l'Antiquité (chap.1-I.1).

Les premiers verres, ou verriers, auraient été introduits en Egypte après une campagne de Thoutmosis III (1479-1425 av. J.C.) en Syrie-Palestine (Nicholson, 1995). Les conditions précises de l'émergence de cette production de verre sont inconnues, mais, au milieu du 14^{ème} s. av. J.C., il semblerait que des objets en verre aient commencé à être produits dans de nombreux sites en Egypte et au Proche-Orient, dont les plus connus sont Malkata, près de Thèbes, et Amarna en moyenne Egypte.

La XVIII^{ème} dynastie (1570-1292 av. J.C) marque une période d'apogée dans tous les domaines de l'art et celui du verre ne fait pas exception. Les objets en verre sont réservés à la famille royale et aux hauts dignitaires, auxquels ils sont distribués par le souverain pour les honorer ou les récompenser. On a retrouvé ce précieux matériau dans des tombes royales ou princières, ou dans celles de nobles ou de personnes importantes.

Les objets de l'époque peuvent avoir de nombreuses formes et fonctions mais sont toujours des objets de très grande qualité (Figure 17). Perles, amulettes, sculptures et vaisselle en verre ont les mêmes fonctions que les objets en pierre et céramique. Ils sont utilisés comme bijoux, récipients à parfums ou cosmétiques, et peuvent également servir pour exécuter des portraits royaux comme sous le règne d'Amenhotep II (1427-1401 av. J.C.). Certains types et couleurs de pierres étaient plus utilisées dans certains contextes ou rites, et le verre opaque de même couleur semble avoir été crédité des mêmes rôles et effets.

A partir de la mort de Toutankhamon (1326 av. J.C.), le verre est surtout utilisé comme élément d'incrustation. Malgré un regain de production sous Ramsès II, son déclin s'amorce à la fin de la XIX^{ème} dynastie, vers 1200 av. J.C. dans une Egypte ravagée par les attaques des peuples voisins. Les ultimes récipients en verre de l'époque pharaonique datent du 10^{ème} s. av. J.C., et sont les gobelets ayant appartenu à Nésikhon, la femme du grand prêtre Pinedjem II qui serait décédée en 974 av. J.C. (Schlick-Nolte et Werthmann, 2003). Le verre disparaît alors presque totalement jusqu'à la XX^{ème} et dernière dynastie (première moitié du 4^{ème} s. av. J.C.) en même temps que le pouvoir central et que la fonction royale se disloquent.



Figure 17 Flacon en forme de poisson, fond bleu décoré de chevrons opaques blancs et jaunes, provenant de Tell-Amarna (Egypte), XVIII^{ème} dynastie. Londres British Museum, (d'après Slitine, 2005).

Ces objets étaient mis en forme par la technique de l'enduction sur noyau qui a connu très tôt un grand succès principalement pour la fabrication de récipients creux à petite ouverture : un noyau de terre réfractaire (du sable souvent mêlé à de l'argile et à des fibres végétales) était d'abord façonné par le verrier qui lui donnait approximativement la forme qu'il désirait obtenir. D'après Stern et Schlick-Nolte (1994), ce noyau était recouvert de poudre de verre, puis était chauffé afin que celle-ci puisse y adhérer. Une fois que le verre enduisait le noyau, on le portait sur le feu pour qu'il fonde. Cette panse ainsi constituée, elle était décorée par application de filets de verre de différentes couleurs ramollis par la chaleur. Avec un outil pointu, le verrier les étirait, dessinant un décor de zigzags ou de « festons ». Des milliers de tiges monochromes ont été trouvées dans des ateliers verriers du Nouvel Empire. Pour lui donner sa forme définitive, le vase était roulé sur une plaque, ou bien modelé avec un outil. Après refroidissement, on retirait le noyau friable en le grattant (Figure 18).

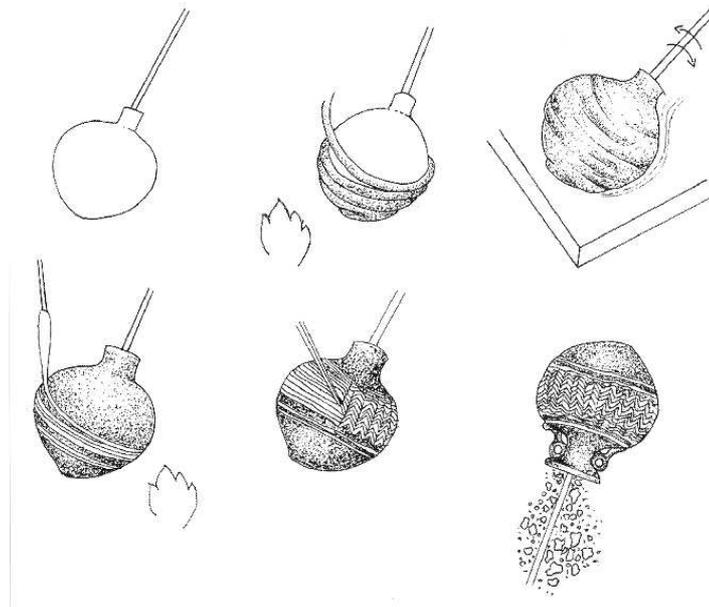


Figure 18 Technique de l'enduction sur noyau (dessin M.A. Grau d'après Carreras Rossell, 2006).

Les tessons de verre opaque coloré du Nouvel-Empire (XVIII^{ème} dynastie Egyptienne, 1570-1292 av.J.C.), ont été prêtés par le Département des Antiquités Egyptiennes du Musée du Louvre (G. Pierrat-Bonnefois). Le site exact de provenance et le contexte des fouilles ne sont pas connus. Ces tessons sont des fragments de flacons ou de vases de petites dimensions (de 5 à 10cm de haut) (Annexe 3).

Les micro-prélèvements ont été effectués sur les tessons de verre opaque de manière à couvrir le maximum de couleur (Tableau 1). Six micro-prélèvements de verres translucides et semi-opaques bleus d'objets datant également de la XVIII^{ème} dynastie Egyptienne (1570-1292 av.J.C.), ont été prêtés par le laboratoire d'analyse du British Museum par l'intermédiaire de I.C. Freestone.

III. LES TESSELLES DE MOSAÏQUE ROMAINES D'AQUILEE ET DE ROME (1^{ER} S. AV- 6^{EME} S. APR. J.C.)

La technique de la mosaïque consiste en l'application sur une couche de ciment frais, de petits cubes de verre ou de pierre appelés « tesselles »¹(Figure 19). L'art de la mosaïque a joué un rôle important dans la décoration des maisons, des églises et des places publiques dans l'Antiquité gréco-romaine et au Moyen Age. Les Grecs sont les premiers à avoir utilisé cette technique et ont produit de nombreuses mosaïques de pierre. Les Romains ont, eux, utilisé des tesselles de marbre et de verre pour orner leurs parterres, colonnes, niches et fontaines, comme on peut le voir à Pompéi par exemple.



Figure 19 Tesselles de verre opaque datant du 2^{ème} s. apr. J.C. Saint-Germain-en-Gal (Vienne) (d'après Slitine, 2005).

¹ Tesselle : terme venant du grec « tesseraĝonos » signifiant carré.

Six tesselles de verre opaque coloré (5 bleues, 1 turquoise) trouvées dans les champs de fouilles autour à d'Aquilée (Italie) dans un contexte Romain datant de 181 av.J.C. à 452 apr.J.C. ont été prêtées par le chercheur italien Cesare Moretti. Le lieu exact de provenance et le contexte des fouilles ne sont pas connus. Deux autres tesselles de mosaïque (1 bleu, 1 turquoise) provenant de Rome et datant de 390 apr. J.C., ont été prêtées par l'Instituto Centrale del Restauro de Roma (Paola Santopadre). Une tesselle de mosaïque de couleur rose, venant de San Lorenzo Fuori le Mura à Rome, datée du 6^{ème} s. apr. J.C., a été prêtée par Marco Verità (Annexe 4).

IV. LES VERRES FILES DITS « DE NEVERS » DU 18^{EME} SIECLE

Les objets fabriqués en verre filé sont des petites figurines n'excédant pas 15 cm de haut (Figure 20), pouvant être seules ou regroupées avec d'autres personnages, dans des boîtes en carton ou vitrées, formant ainsi des ensembles racontant des histoires.

Les premiers objets en verre filé servent également de cadeaux offerts par l'échevinage aux visiteurs de marque de la ville de Nevers, et notamment aux princes. Ces figurines sont essentiellement des sujets profanes (« poisson émaillé, un chien et un panier pour donner à Madame, sœur du Roi ») (Volka, 1995). Cependant, les sujets religieux représentant des « paradis », des crèches et des épisodes des Livres Saints sont fréquents et prisés des ecclésiastiques qui en ornent les églises et les chapelles. Mais à partir du 18^{ème} s., les sujets évoluent vers un art populaire et les scènes de la vie quotidienne sont de plus en plus représentées, témoignant alors des mœurs de l'époque.



Figure 20 Figurines en verre filé dit « de Nevers » du 18^{ème} s. apr. J.C. Musée des Arts décoratifs de la ville de Paris (D. Bagault © C2RMF).

Le nivernais est, depuis le Moyen Age, une région verrière où ont été produits du verre plat et du verre de gobeletterie. Mais ce n'est qu'à la fin du 16^{ème} s., grâce au mariage de d'Henriette de Clèves, fille du Duc de Nevers, avec Louis de Gonzague, seigneur du Montferrat, où se situe la ville d'Altare, que Nevers devient un centre principal de l'industrie verrière, en se spécialisant dans la fabrication de petites figurines en verre filé, par la technique de travail à la lampe.

En effet, en 1565, le Duc de Gonzague, résidant alors en France, fait venir d'Altare en Italie, ses verriers et faïenciers reconnus dans leur pays pour la finesse de leur travail et concurrençant leurs rivaux de Venise. Les altaristes immigrés d'Italie apportent avec eux un savoir-faire d'exception dans la technique verrière de l'époque. Depuis 1495, ils forment une corporation où ne sont admis que les fils de Maîtres. Ils se transmettent leurs procédés, se marient et s'associent entre eux. Installés à Nevers, peu à peu reconnus et naturalisés, ils accueillent et forment des assistants verriers français à qui ils livrent petit à petit leurs secrets (Mallirini, 1991).

En 1597, Henri IV, séduit par les « ouvrages de verre, de cristal et d'émail de très grande qualité » (Bellanger, 1988) des altaristes, donne à certains verriers des titres de noblesses et la naturalisation, et plus encore, il leur octroie de vastes monopoles dont celui de la Loire, pour une durée théorique de dix à trente ans mais dont la plupart ont duré plus d'un siècle (Bellanger, 2004).

Au départ, le monopole de la Loire autorisent les verriers de Nevers à produire et vendre à vingt lieues autour de la ville, mais s'est vite étendu à toutes les villes situées sur la Loire et ses affluents, de Nevers à Poitiers. Certains verriers deviennent alors les instigateurs de la création de nouveaux centres de production. On nomme alors Sarolde et Horatio Ponti, puis Castellan et son neveu Bernardo Perrotto, devenu Bernard Perrot (Bellanger, 2004 ; Archives de la ville de Nevers...). Par la suite, un grand nombre d'ateliers voit le jour, et l'on compte près de cinquante-deux familles de verriers à Nevers, sans compter certains paysans locaux, non spécialistes, qui travaillent également le verre pendant la saison d'hiver. Si bien qu'au milieu du 17^{ème} s., le quartier de l'Hôtel de la Verrerie de Nevers est nommé « petit Murano de Venise » en référence à l'île des verriers de Murano. Au 19^{ème} s., apparaît l'expression « verre filé de Nevers », mais bientôt la manufacture ferme ses portes et la production de figurines s'éteint progressivement.

Les figurines étudiées sont toutes datées du 18^{ème} siècle mais ne sont pas rattachées à un atelier particulier de fabrication. Elles sont élaborées par la technique de travail à la lampe : des baguettes de verre opaques de différentes couleurs étaient fabriquées et fournies aux artisans verriers, puis étaient travaillées sous une lampe à huile dont la flamme était entretenue par un soufflet activé par l'artisan à l'aide d'une pédale. Le verre, ramolli sous l'effet de la température qui faisait au maximum 600°C, était étiré, soufflé ou modelé sur un noyau, selon le type d'objet désiré (personnages, fleurs, perles, etc...).

Le musée municipal de Nevers actuellement en travaux, possède aujourd'hui une centaine de pièces acquises dès son origine et a vu sa collection enrichie de 250 pièces de la collection de Jean Lyonel d'Estrie par dépôt consenti du Département des Objets d'Art du Louvre. Une nouvelle salle, consacrée aux figurines de verres filés, va bientôt ouvrir ses portes au public, représentant la deuxième collection majeure du musée, dans sa diversité et sa spécificité. On peut également admirer ces figurines au Musée des Beaux-Arts d'Orléans, au Musée des Arts décoratifs de la ville de Paris, au Metropolitan Museum of Art à New York, à l'Art Institute de Chicago et au Corning Glass Museum à Corning (Volka, 1995).

Sept micro-prélèvements de dimension maximale $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$, avaient été effectués sur des statuettes de verre filé dit « de Nevers » pour une étude antérieure à la demande de J. L. Olivié conservateur au Musée des Arts Décoratifs de la ville de Paris.

Partie II Les méthodes analytiques employées

Chapitre 5 Les méthodes analytiques employées	51
I. L'étude de la composition chimique	51
I.1 La spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (EDX)	51
I.2 Les autres méthodes utilisées	53
II. L'étude de la microstructure	53
II.1 La microscopie optique	53
II.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) par électrons rétro-diffusés (BSE : backscattering electrons)	54
II.3 La microscopie électronique à transmission (MET)	55
III. L'étude des phases cristallines par diffraction des rayons-X (DRX) et d'autres méthodes	56
III.1 La diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld	56
III.2 Les autres méthodes utilisées	57
IV. L'étude du degré d'oxydation de l'antimoine par spectroscopie d'absorption X (XANES)	57
IV.1 L'objectif de ces mesures	57
IV.2 Le choix de la méthode d'analyse pour la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine	58
IV.3 Les différents seuils	60
IV.4 Les conditions expérimentales	61
IV.5 Les échantillons étudiés	64

Chapitre 5 Les méthodes analytiques employées

Les analyses faites sur les verres anciens sont essentiellement des mesures de la composition chimique car celle-ci permet de différencier les verres fabriqués à différentes époques. Ainsi, la plupart des études sur les verres opaques utilisent essentiellement les méthodes classiques d'analyse des verres translucides, sans prendre en compte le fait qu'un verre opaque est un matériau biphasé, comportant une phase amorphe, la matrice vitreuse, et une phase cristalline, les opacifiants. En effet, rares sont les études discriminant la composition chimique globale du verre (matrice + cristaux) de celle de la matrice vitreuse seule. De la même manière, si la distribution et la morphologie des cristaux sont parfois décrites, la mesure précise de la taille des cristaux, l'identification et la détermination précise de la proportion des phases d'antimoniates de calcium présentes, sont souvent absentes.

Dans ce travail de thèse, nous avons choisi d'utiliser des méthodes complémentaires d'analyses afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des verres opaques de façon précise : l'étude de la composition chimique des verres a été faite essentiellement par analyse EDX, celle de la microstructure par MEB et parfois MET lorsque le cas s'y prêtait, celle des phases cristallines principalement par DRX et la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine par XANES au synchrotron de l'ESRF sur ID21.

I. L'ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

I.1 La spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (EDX)

Cette méthode d'analyse présente de nombreux **avantages** dans l'étude des verres opaques. En effet, le spectromètre de rayons X dispersif en énergie (EDX) est couplé au microscope électronique à balayage du laboratoire du C2RMF, ce qui permet une localisation immédiate et précise des zones d'analyses. On peut ainsi mesurer la composition chimique globale de l'échantillon de verre opaque en choisissant des zones larges d'analyse, ou obtenir celles des matrices vitreuses ou des cristaux en faisant des analyses ponctuelles à plus fort grossissement (Figure 21). Etant donné le recouvrement des raies CaK et SbL, une erreur sur la mesure en CaO et Sb₂O₃ est introduite, surtout lorsque la teneur de l'une des deux espèces est largement plus forte que l'autre. Lorsque les cristaux d'antimoniates de calcium sont de taille suffisante ($> 5\mu\text{m}$), l'analyse chimique EDX est très utile pour distinguer les différentes phases Ca₂Sb₂O₇ et CaSb₂O₆ car le rapport CaO/Sb₂O₃ n'est pas le même dans les deux composés. Dans les cristaux Ca₂Sb₂O₇, le rapport massique CaO/Sb₂O₃ = 0,35 tandis que dans CaSb₂O₆, CaO/Sb₂O₃ = 0,18. Lorsque les cristaux sont de taille inférieure, une partie de la matrice vitreuse est analysée. Celle-ci contenant beaucoup de calcium, les rapports CaO/Sb₂O₃ sont supérieurs à ce qu'ils devraient être variant généralement entre 0,25 et 0,40.

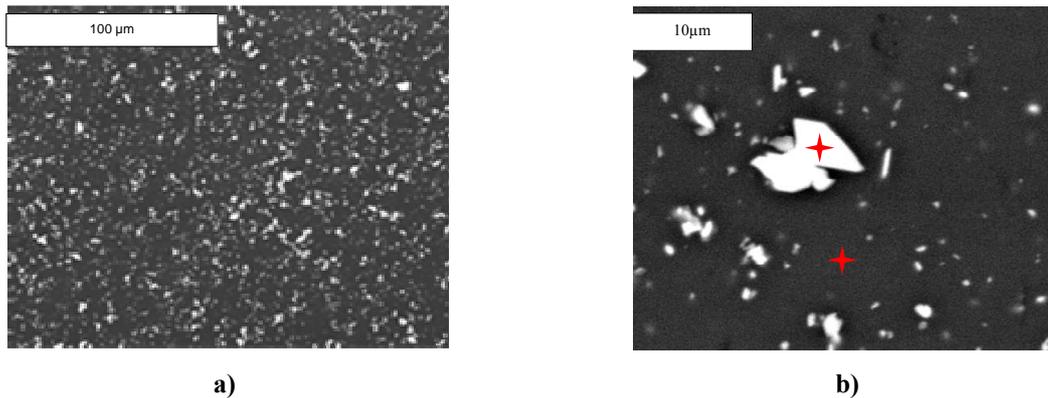


Figure 21 Zones d'analyse de la composition chimique globale (a) et d'analyses ponctuelles de la matrice vitreuse et des cristaux marquées par une croix rouge (b).

Les conditions expérimentales employées sont les suivantes : la tension d'accélération est de 20kV et le courant d'environ 10^{-9} A. La résolution latérale et la profondeur d'atténuation sont de $5\mu\text{m}$ et la limite de détection moyenne d'un élément est évaluée à 0,1%pds.

Une calibration sur un échantillon de cobalt est effectuée au début de chaque séance d'analyse. Pour la quantification des résultats, la correction ZAF est utilisée. Les résultats sont donnés en poids oxyde et normalisés à 100%.

En prenant en compte l'ensemble des éléments analysés et connaissant la composition des cristaux, on peut accéder à **une mesure du taux de cristallisation** à partir des données de compositions chimiques globales et des matrices vitreuses, en considérant que, pour un composant donné (par exemple CaO), on a la relation :

$$\text{CaO}_{\text{AG}} = X \cdot \text{CaO}_{\text{crist}} + (1 - X) \cdot \text{CaO}_{\text{mat}}$$

avec CaO_{AG} , $\text{CaO}_{\text{crist}}$ et CaO_{mat} désignant respectivement le CaO mesuré dans les analyses globales, dans les cristaux et dans la matrice vitreuse d'un échantillon donné. En connaissant la valeur de $\text{CaO}_{\text{crist}}$ et CaO_{mat} , on trouve la valeur de X telle que la teneur CaO_{AG} calculée soit la plus proche de la valeur expérimentale. Pour tous les échantillons étudiés, l'erreur par rapport aux teneurs en CaO_{AG} et $\text{Sb}_2\text{O}_3_{\text{AG}}$ expérimentales est inférieure à 0,3%.

Cependant, dans ce travail nous avons utilisé le taux de cristallisation mesuré par analyse d'images (cf. paragraphe II.2) car celui-ci a donné des résultats plus cohérents avec les microstructures observées.

I.2 Les autres méthodes utilisées

Nous avons également utilisé la **microsonde électronique** pour faire des analyses de traces présentes dans les matrices vitreuses ou dans les cristaux. Cette approche avait pour but de remonter à des traceurs géochimiques caractéristiques des matières premières utilisées, mais faute de temps, tous les résultats n'ont pas été traités et nous avons choisi de ne pas les intégrer dans ce mémoire de thèse. Ces mesures ont été faites à l'aide d'une microsonde électronique au Centre d'Analyses par Microsonde Electronique de Paris (CAMPARIS, Université Paris 6) avec l'aide de F. Couffignal et M. Fialin. Nous avons utilisé une microsonde SX50 CAMECA équipée de quatre spectromètres de rayons X dispersifs en longueur d'onde, opérant à 15 kV et 300 nA, avec un temps de comptage de 5 min par point. Cinq points d'analyses ont été faits en moyenne sur chaque matrice et cristal.

Nous avons également fait des analyses PIXE-PIGE à l'aide de l'accélérateur Grand Louvre de particule AGLAE, mais faute de temps, tous les résultats n'ont pas été traités et nous avons choisi de ne pas les intégrer dans ce mémoire de thèse.

II. L'ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE

II.1 La microscopie optique

L'observation des sections polies de verres opaques au microscope optique permet d'évaluer la coloration et la densité de cristaux contenus dans le verre. La matrice vitreuse étant translucide, on peut également apprécier qualitativement la répartition en profondeur des antimoniates des cristaux d'antimoniates de calcium, information que l'on ne peut obtenir par microscopie électronique à balayage (Figure 22).

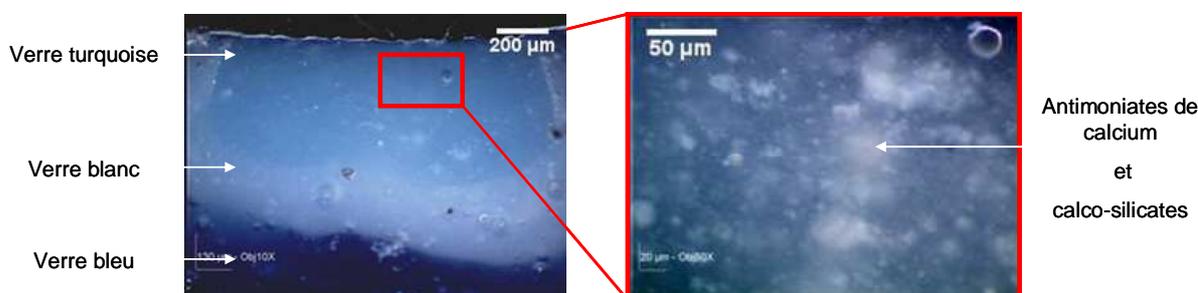


Figure 22 Images de microscopie optique d'un verre opaque égyptien aux grossissements x10 et x50, mettant en évidence les cristaux blancs d'antimoniates de calcium.

II.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) par électrons rétro-diffusés (BSE : backscattering electrons)

La microscopie électronique à balayage est **une méthode de choix** dans l'étude de la microstructure des verres opaques opacifiés aux antimoniates de calcium pour plusieurs raisons :

- l'imagerie par électrons retrodiffusés permettant l'obtention d'une image dont le contraste dépend du numéro atomique (Z), elle est très bien adaptée à l'observation de cristaux d'antimoniates de calcium (Z grand) dispersés dans une matrice vitreuse de silicate sod-calcique (Z petit). Les cristaux apparaissent donc blancs tandis que la matrice vitreuse apparaît grise (Figure 21).
- elle permet une étude globale et fine de la répartition et de la morphologie des cristaux par des grossissements de 20 à 15000 fois.
- couplée à un spectromètre X dispersif en énergie, elle permet l'analyse chimique semi-quantitative locale des zones observées (globale, matrice vitreuse ou cristaux).

Les conditions expérimentales employées sont les suivantes : les coupes polies contenant les microprélèvements sont recouvertes d'un film carbone et examinées sous vide avec le microscope électronique à balayage du laboratoire du C2RMF, sous une tension d'accélération de 20kV (SEM; JEOL 840, Oxford Instruments).

Un échantillon de verre opaque égyptien contenant des cristaux de taille inférieure au micromètre a également été observé avec un microscope à effet de champ au laboratoire SRMP du CEA Saclay (FEG; Gemini 15-25, Carl Zeiss instruments), sous une tension d'accélération de 5kV (images en électrons secondaires SE) ou de 20 kV (images en électrons retrodiffusés BSE).

Selon le verre opaque observé, la quantité de cristaux d'antimoniates de calcium présents varie. Ces variations peuvent être directement liées aux modes de fabrication et aux conditions d'élaboration des verres (concentration en antimoine, température, durée de traitement, atmosphère etc...). **L'évaluation du taux de cristallisation par traitement d'images**, défini comme la densité de cristaux dans un échantillon donné en pourcentage surfacique, peut donc servir à caractériser chaque production de verre opaque, et, une fois relié aux facteurs mentionnés, peut aider à comprendre le processus de cristallisation.

$$\text{Taux de cristallisation} = (\sum \text{Aire de chaque cristal}) / \text{Aire de la zone observée}$$

Le calcul du taux de cristallisation se fait par traitement d'images MEB-BSE, à l'aide du logiciel libre Image J (Choi et al., 2007) selon la procédure qui suit (Figure 23).

De quatre à cinq images MEB-BSE à faible grossissement (entre x200 et x500) ont été prises de manière à couvrir l'ensemble de l'échantillon (Figure 23a). Pour chacune de ces images, un seuil de contraste en noir et blanc est ajusté de manière à ce que les cristaux apparaissent en noir et la matrice vitreuse en blanc (Figure 23b). Le logiciel calcule le nombre de particules noires (les cristaux) et de leur aire respective (Figure 23c). On somme l'aire de chaque particule pour obtenir l'aire totale occupée par les cristaux, et on divise par l'aire totale de la surface observée pour obtenir le taux de cristallisation de l'image observée. Pour obtenir le taux de cristallisation à l'échelle de l'échantillon, on fait la moyenne du taux de cristallisation obtenu pour chacune des images.

Nous avons également testé l'analyse de la distribution de taille des cristaux par traitement d'images, sur chacun des échantillons, mais nous n'en avons pas émis d'interprétation à ce jour.

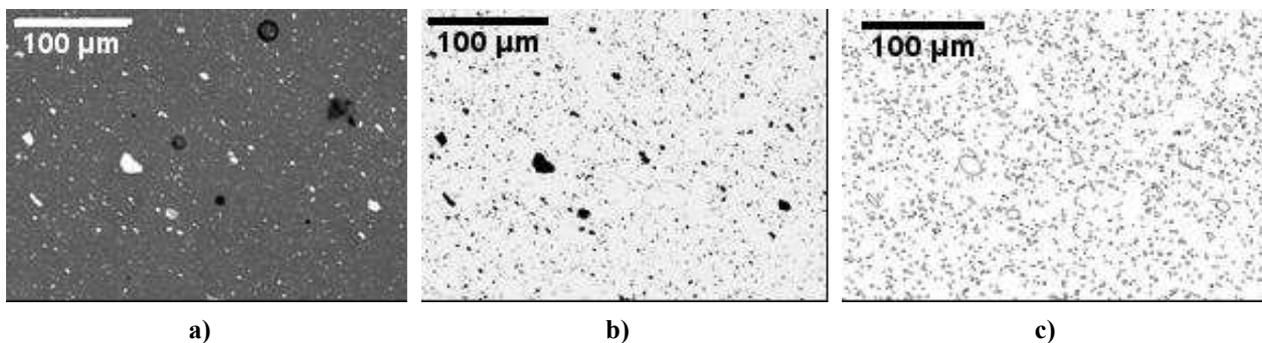


Figure 23 Etapes de traitement des images MEB-BSE pour l'évaluation du taux de cristallisation.

II.3 La microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet l'observation de la microstructure à une échelle plus petite que la microscopie électronique à balayage. Dans notre cas, cette technique est particulièrement intéressante pour l'observation d'agrégats formés de cristaux de très petite taille ($<1\mu\text{m}$), car elle permet de distinguer précisément la morphologie, la taille et l'agencement des cristaux. Relié à un mode d'analyse élémentaire qualitatif, et à un système de diffraction électronique, le MET permet l'obtention d'informations très locales sur la chimie et la nature des phases cristallines présentes.

Des lames minces de $10\mu\text{m}$ de long, $4\mu\text{m}$ de large et 100nm d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'un microscope à canon d'ions FIB 200 TEM (Focused Ion Beam) au laboratoire CP2M (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de microanalyse) par C. Dominici. L'observation des lames a été faite à l'IMPIC avec l'aide de N. Menguy avec un microscope Jeol 2010F à 200 kV, couplé avec un spectromètre de rayons X dispersif en énergie (EDX) et un analyseur chimique (PGT-PRISM 2000, associé au logiciel IMIX, taille de faisceau de 1 nm, temps d'acquisition de 300 s). La taille des particules a été analysée en utilisant un logiciel standard d'analyse pour traiter les images digitales de diffraction électronique (Gatan Digital Micrograph, Scion Image and CaRIne Crystallography).

III. L'ETUDE DES PHASES CRISTALLINES PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X (DRX) ET D'AUTRES METHODES

La diffraction des rayons X est également une méthode non-destructive de choix pour l'étude des verres opaques bien qu'elle ne soit que très peu utilisée dans ce cadre-là. En effet, ces matériaux contenant à la fois une partie amorphe (la matrice vitreuse) et une partie cristalline (les antimoniates de calcium), l'identification de la nature des cristaux est immédiate car ce sont les seuls composés qui diffractent.

III.1 La diffraction des rayons X (DRX) et affinement Rietveld

- Les cristaux d'antimoniates de calcium synthétisés en laboratoire

Les 64 échantillons obtenus lors des synthèses d'antimoniates de calcium à partir de carbonate de calcium et d'une source d'antimoine ont été analysés à l'IMPMC avec l'aide de G.Morin et Q. Dermigny. Les conditions suivantes ont été utilisées: anode Co, géométrie Bragg-Brentano, sans monochromateur, fentes variables surface irradiée constante de 5mm, masque en fer de 5mm, fentes de Sollers avant et arrière 0.04, enregistrement de 5 à 120°, pas de 0.017, temps par pas 200s, temps total de mesure 3h04min. Les phases formées sont identifiées à l'aide des bases de données des logiciels EVA et X'pert Data Viewer.

Les proportions relatives de chaque phase identifiée sont évaluées de manière semi-quantitative par comparaison entre les raies de plus grande intensité et par comparaison entre diffractogrammes.

Afin de valider cette analyse, une évaluation plus fine des proportions relatives des deux phases d'antimoniate de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 a été faite par affinement Rietveld à l'aide du logiciel Fullprof (seules les antimoniates de calcium ont été pris en compte dans l'affinement Rietveld) et comparée aux résultats obtenus de manière semi-quantitative. Les paramètres de maille et les largeurs à mi-hauteur des raies de plus grande intensité des antimoniates de calcium ont également été calculés. Les modèles cristallographiques de chaque phase proviennent des fiches JCPDS et des données de la bibliographie. Les écart-types des fractions massiques obtenues sont calculés à chaque affinement et sont de l'ordre de 1-2%.

- Les verres de référence et les verres anciens

Ces analyses ont été faites directement sur les tesselles de mosaïque Orsoni et les romaines, à l'aide d'un diffractomètre X-Pert Pro (instrument Panalytical) à l'IMPMC, dans les conditions suivantes : un goniomètre en géométrie Bragg-Brentano, anode Cu-K α ou Co-K α avec un filtre Ni. Les mesures ont été faites pour des 2θ situés entre 5 et 120°, et un pas de 0,017s. Des bases de données adéquates ont été utilisées pour l'identification des phases à l'aide du logiciel X-Pert Panalytical.

Les mesures de microdiffraction ont été faites au laboratoire du C2RMF avec l'aide de P. Walter, M. Dubus, J. Salomon et de L. Pichon, (Cu-K α , 5-50°) sur les coupes polies de verre opaque égyptien, sur les émaux limousins et sur les verres filés dits « de Nevers ».

III.2 Les autres méthodes utilisées

Nous avons également fait de la diffraction électronique lorsque cela s'y prêtait sur les cristaux des lames minces préparées pour la microscopie électronique à transmission. Ces analyses ont été faites à l'IMPMC avec N. Menguy (cf. paragraphe II.3).

Quelques analyses de thermogravimétrie ont été faites sur les sources d'antimoine, les deux types d'antimoniates de calcium synthétisés en laboratoire et sur les verres les plus cristallisés (le « corpo » de la fabrique Orsoni et le verre synthétisé à partir de 10%pds de CaSb₂O₆. Ces mesures ont été réalisées au CEA SRMP (Saclay) avec l'aide de F. Legendre, avec un appareil SETARAM. La procédure employée pour chaque expérience sera décrite en temps voulu.

IV. L'ETUDE DU DEGRE D'OXYDATION DE L'ANTIMOINE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION X (XANES)

IV.1 L'objectif de ces mesures

Dans les verres translucides, le fer est, la plupart du temps, l'élément à valence mixte majoritaire dans la matrice vitreuse, c'est pourquoi le rapport Fe^{II}/Fe^{III} est utilisé comme indicateur du degré d'oxydation des verres. Au contraire, dans les verres opaques, c'est souvent l'antimoine qui détient ce rôle, ce qui laisse penser que l'on peut utiliser le rapport Sb^{III}/Sb^V comme un indicateur des conditions d'élaboration de ces verres.

Les études disponibles sur le degré d'oxydation dans les verres anciens portent principalement sur la compréhension des phénomènes de coloration liés à des éléments

comme le fer, le manganèse ou le cuivre (Pollard et Heron, 1996). Elles ont donc essentiellement été réalisées sur des verres transparents. Les quelques études faites sur les verres opaques s'intéressent soit au degré d'oxydation des éléments à valence mixte autre que l'antimoine dans les matrices vitreuses (Veiga et Figueirido, 2006 ; Arletti et al., 2008), soit au redox de l'antimoine mais uniquement dans les cristaux d'antimoniates (Figueirido et al., 2005).

A notre connaissance, les mesures du degré d'oxydation de l'antimoine faites à la fois dans les matrices vitreuses et dans les cristaux, sont les premières entreprises dans le domaine des verres opaques anciens et modernes. Il est donc intéressant de savoir si le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse est homogène au sein d'un même verre opaque, et s'il permet de caractériser chacune des productions étudiées.

Afin de comprendre quels sont les facteurs influençant la valeur du rapport Sb^{III}/Sb^V dans la matrice vitreuse, des mesures du degré d'oxydation de l'antimoine ont été faites sur les verres synthétiques opacifiés par ajout de cristaux (chapitre 8) et par cristallisation in situ (chapitre 9), dont les paramètres de fabrication sont contrôlés. En comparant ces résultats à ceux obtenus sur les verres anciens, nous avons essayé de remonter aux conditions d'élaboration de ces verres.

Par ailleurs, Dans les cristaux d'antimoniates de calcium $Ca_2Sb_2O_7$ ou $CaSb_2O_6$ l'antimoine est présent au degré V (Butler et al., 1950, Wooten et al. 1974). Cependant, aucune mesure n'ayant été faite sur ces mêmes cristaux précipités dans le verre, il est important de vérifier cette donnée.

IV.2 Le choix de la méthode d'analyse pour la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine

Les méthodes électrochimiques (potentiométrie, voltampérométrie...) sont les méthodes les plus classiques pour exprimer les potentiels d'oxydo-réduction dans le verre. Cependant, les mesures se font dans le verre fondu et ne sont donc pas adaptées à la mesure de l'état d'oxydation dans les verres anciens. Dans le cas de l'étude de phénomènes d'oxydo-réduction dans les verres anciens, les méthodes de spectroscopie s'avèrent être les plus appropriées car elles sont non destructives et peuvent être appliquées sur de très petits échantillons. Les spectroscopie EELS¹³ et STXM peuvent être utiles pour mesurer l'état d'oxydation de l'antimoine dans les cristaux d'antimoniates de calcium, mais une superposition des raies du seuil O K avec celles du seuil Sb $M_{4,5}$ rend l'interprétation des spectres très difficile dans le cas des matrices vitreuses, car les teneurs en antimoine dépassent alors rarement 8%pds. De plus, ces techniques utilisent des lames minces de moins de $10\mu m^2$,

¹³ Des essais de mesure du degré d'oxydation de l'antimoine ont été faits à l'IMPMC avec l'aide de N.Menguy. Le traitement des données est en cours.

donc elles apportent des résultats beaucoup plus localisés que le μ -XANES qui utilise des échantillons massifs ou des coupes polies.

Ainsi, notre choix s'est porté sur la technique de μ -XANES, qui semble être la technique la plus appropriée pour obtenir des informations sur le degré d'oxydation de l'antimoine à la fois dans les matrices vitreuses et dans les cristaux d'antimoniates de calcium.

Lors de l'opacification par cristallisation *in situ*, une partie de l'antimoine introduit est consommée lors de la formation des antimoniates de calcium, et une autre partie reste dissoute dans la matrice vitreuse. C'est la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine dans cette région qui nous intéresse ici.

La micro-spectroscopie d'absorption X (μ XANES) présente de nombreux **avantages pour l'étude des verres opaques** :

- une facilité de mise en place de l'échantillon et de son observation : cette méthode ne nécessite pas de préparation particulière puisqu'elle peut être réalisée directement sur les coupes polies. Les observations et pré-repérages des zones colorées et/ou des cristaux peut se faire sous lumière visible, et dans le cas présent ils peuvent être affinés grâce à la fluorescence visible sous excitation X des cristaux. Enfin, l'analyse est non destructive.
- une grande sensibilité spatiale : le microscope peut être facilement passé d'un mode « macrofaisceau » (50 à 200 μ m) à un mode micro-faisceau (\leq 0.5 μ m), ce qui permet d'alterner facilement analyses globales et locales. La résolution submicronique obtenue grâce aux optiques de focalisation est indispensable pour l'analyse sélective matrice/cristal, ainsi que pour l'analyse à l'interface matrice-cristal.
- une grande sensibilité chimique : la méthode offre une identification immédiate du degré d'oxydation de l'antimoine, et de manière plus indirecte, des informations sur son environnement chimique. D'autre part, l'analyse par fluorescence X accessible simultanément permet l'obtention parallèle d'informations sur la composition chimique des zones analysées.

Les expériences de mesure du degré d'oxydation de l'antimoine ont été faites à **l'ESRF sur ID-21, pendant 12 shifts**¹⁴ (expérience EC281), soit 4 jours et 4 nuits. La première étape a été une mise en place de la méthode d'analyse et de traitement des données (mesures de matériaux de référence, définition des temps de comptage, détermination des fichiers de traitements de données...). Dans un second temps, nous avons sélectionné un certain nombre d'échantillons caractéristiques de chaque production de verres anciens, ainsi que des verres de base synthétisés à partir de différentes sources d'antimoine. Enfin, après avoir traité ces données, nous avons élargi le nombre d'échantillons analysés afin de confirmer ou infirmer nos premières hypothèses.

¹⁴ 1 shift = 8 heures d'expérimentation

IV.3 Les différents seuils

Les antimoniates de calcium sont des échantillons particulièrement difficiles à étudier du fait de la proximité entre le seuil K du calcium et les différents seuils L de l'antimoine (Figure 24). On ne peut pas exciter la fluorescence de l'antimoine sans exciter celle du calcium. Les différents seuils permettent tout de même de tirer différentes informations.

Le seuil du calcium (4.02 à 4.15keV) permet la distinction immédiate entre les antimoniates de calcium ainsi qu'avec le calcium en environnement vitreux. Les seuils L_{III} (4.12-4.3keV) et L_{II} (4.35-4.5keV) de l'antimoine sont sensibles au nombre de coordination de l'antimoine tandis que le seuil L_I de l'antimoine (4.68-4.77keV) donne une identification immédiate du degré d'oxydation (Nalin et al., 2001).

Dans le cas présent, nous nous sommes principalement concentrés sur l'étude du **seuil L_I de l'antimoine, marqueur direct de l'état d'oxydation de l'antimoine.**

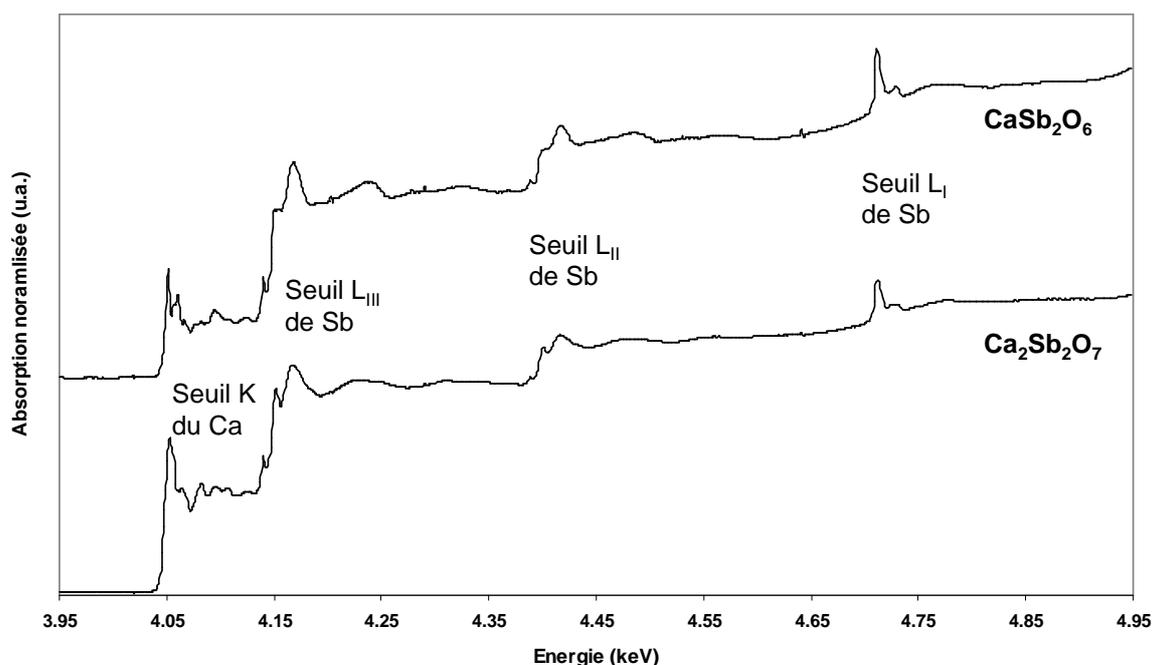


Figure 24 XANES aux seuils K du calcium, et L_I , L_{II} , L_{III} de l'antimoine pour les deux phases de référence $CaSb_2O_6$ et $Ca_2Sb_2O_7$ (mesure en transmission sur des poudres).

IV.4 Les conditions expérimentales

- Le dispositif expérimental

Les échantillons de verre (anciens ou modernes) sont mis en place sans aucune préparation. Les poudres de référence sont quant à elles appliquées en couche fine sur du ruban adhésif, puis recouvertes d'un film de polymère (ultralene), afin d'éviter toute contamination du microscope.

L'échantillon est placé verticalement, sur des platines motorisées permettant le déplacement dans les 3 directions. Un vidéo microscope est situé en face de l'échantillon et permet de faire les observations sous lumière visible, et parfois sous rayons X dans le cas présent. L'angle entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon est de 61° tandis que l'angle de sortie entre le plan de l'échantillon et le détecteur est de 48° . Le détecteur est un Si(Li) (Rontec), refroidi par effet Peltier. Il est monté sur un axe motorisé, ce qui permet de moduler la distance entre l'échantillon et le détecteur, afin de garder un temps mort de l'ordre de 10%, quelle que soit la composition de l'échantillon. Toutes les analyses sont réalisées sous vide.

Le faisceau est modulé par différentes *pièces* : son énergie est affinée au moyen d'un monochromateur (Si111), qui offre une résolution de 0.6eV à 4.8keV, largement suffisante pour séparer les 2 degrés d'oxydation III et V de l'antimoine au seuil L_I . La taille du faisceau est réduite par l'utilisation soit de diaphragmes (50, 100 ou 200 μ m), soit d'une lentille de focalisation permettant d'atteindre une résolution de $0.3 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Une photodiode percée est placée avant l'échantillon et permet de mesurer constamment le flux incident. Une autre photodiode est placée derrière l'échantillon. Elle est utilisée principalement pour le réglage du microscope et pour l'acquisition de spectres XANES des poudres de référence. Enfin, une troisième photodiode peut être utilisée pour mesurer l'ensemble de la fluorescence émise, sans dispersion en énergie. Elle est notamment utile quand les échantillons sont concentrés et trop épais pour que le signal en transmission puisse être mesuré.

Pour chaque échantillon, on alterne des mesures de fluorescence, en pointé (de 1 à 3 minutes par point), en cartographie (pour repérer les cristaux), et en spectroscopie XANES.

- Le repérage des zones d'analyse

Le repérage des cristaux se fait en 3 étapes :

1/ un repérage sous lumière visible (visualisation de zones colorées, repérage de certains cristaux, s'ils sont affleurants).

2/ un repérage sous rayons X : les cristaux d'antimoniates de calcium ont la propriété de fluorescer dans le visible, en rouge pour $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, et en bleu pour CaSb_2O_6 . La profondeur de pénétration est plus grande dans le visible que dans les X. Ainsi, la profondeur sondée « à l'œil », i.e. en regardant la fluorescence visible, est aussi grande ou plus que celle sondée au cours des analyses X.

3/ une cartographie par micro-fluorescence X : les cartographies élémentaires (notamment du silicium, du calcium et de l'antimoine) permettent de repérer aisément les cristaux, de distinguer les différentes stoechiométries des antimoniates de calcium, ainsi que d'observer des relations topographiques particulières entre ces cristaux et les cristaux de dévitrification. Ces cartes sont faites à 4.8 keV. Le volume sondé est donc identique à celui des analyses XANES.

De cette façon, on peut clairement différencier matrice et cristaux, dans la limite de la sensibilité de la caméra, et de la résolution du microscope ($\leq 1 \mu\text{m}$).

- La mesure du degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse

Lorsque les verres contiennent peu ou pas de cristaux, les analyses sont faites à l'aide d'un faisceau défocalisé de 50 à 100 μm^2 , afin de moyenniser les mesures sur la plus grande plage d'analyse possible, et par là d'augmenter la représentativité des données.

Lorsque les verres contiennent beaucoup de cristaux, les analyses sont faites à l'aide d'un faisceau focalisé de 0,3x1 μm^2 .

En moyenne, de trois à quatre mesures par échantillon sont faites sur les matrices vitreuses. Pour chaque mesure, la composition élémentaire de la zone analysée est obtenue par fluorescence X (acquisition d'une minute), et le degré d'oxydation de l'antimoine est déterminé par spectroscopie XANES au seuil Sb L_1 . Ces spectres sont enregistrés pendant 15 à 40 minutes avec une résolution de 0,3eV. La durée totale d'acquisition est définie en fonction de la qualité du signal obtenu, elle-même étant fonction de la teneur en antimoine de l'échantillon.

- La mesure du degré d'oxydation de l'antimoine dans les cristaux

La même démarche est suivie pour mesurer le degré d'oxydation de l'antimoine dans les cristaux d'antimoniates de calcium. Pour repérer les cristaux, nous nous servons de la fluorescence dans le visible et de cartographies en fluorescence X. Deux ou trois pointés ont été réalisés par échantillon. La concentration en antimoine étant beaucoup plus élevée que dans la matrice vitreuse, la durée d'acquisition est plus courte (entre 1 et 5 minutes). Les spectres XANES au seuil Ca K ont également été enregistrés.

- La mesure du degré d'oxydation de l'antimoine à l'interface matrice-cristaux

Afin de vérifier s'il existe un gradient de diffusion des espèces d'antimoine dans le verre à l'abord des cristaux, un profil a été réalisé dans un échantillon de verre romain bleu (AB2), au bord d'un cristal. Pour ce type d'analyse, la difficulté principale est d'éviter la détérioration de la résolution spatiale au cours du balayage en énergie. En effet, pendant l'acquisition d'un spectre XANES, le faisceau se déplace de quelques microns. Pour conserver fixe le point d'analyse, la stratégie développée sur ID21 consiste à mesurer le déplacement du faisceau sur une gamme d'énergie et de déplacer l'échantillon d'autant, au fur et à mesure des pas en énergie. Dans le cas présent, il est apparu plus simple de faire des profils géographiques, à énergie fixe, que de faire des spectres XANES, à point fixe. La correction du mouvement du faisceau était tout de même prise en compte.

- **Les étapes successives du traitement et de l'interprétation des données** mises en place sont détaillées dans l'annexe 5. L'évaluation du rapport Sb^{III}/Sb^V a été fait à partir de référence de verres. Chaque spectre est décomposé sur la base de trois vecteurs (+ une constante pour le cas où le bruit génère un signal avant le seuil) : 1 décrivant du Sb, de degré III en environnement vitreux (ref ss10, moyenne de 3 points), et 2 décrivant du Sb, de degré V : la forme $CaSb_2O_6$ (nw50-I-1) et la forme $Ca_2Sb_2O_7$ (nw50-I-2). Les spectres sont obtenus de la même façon que les spectres échantillons (fluo+ fit PyMca).

Nous n'avons pas de verres modernes avec $Sb(V)$ seulement, d'où le recours à un verre ancien (Nevers). D'autre part, ne prendre qu'une seule forme pour $Sb(V)$ n'aurait pas permis de distinguer les 2 stoechiométries. Nous choisissons Nevers car il offre les 2 formes cristallines, avec un très bon signal. Petit problème : les 3 spectres n'ont pas été enregistrés dans les mêmes conditions (pas de 0.2 à 0.3eV), d'où la nécessité d'une extrapolation des 3 spectres de références. Les 3 spectres sont aussi filtrés pour atténuer le bruit. Problème : le fit est parfois mauvais en terme d'intensité, à cause de l'auto-absorption.

Les résultats restent assez approximatifs mais ils permettent tout de même de dégager des tendances, notamment quant à la proportion $Sb^{III}-Sb^V$.

IV.5 Les échantillons étudiés

Les analyses ont préalablement été faites sur les poudres de sources d'antimoine et d'antimoniates de calcium décrits aux chapitres 6 et 7. Ces poudres ont servi de références pour calibrer l'expérience et ont permis de comparer les propriétés des composés contenant de l'antimoine seuls ou dans un environnement vitreux. Les mesures sur les verres anciens et synthétiques ont été faites sur les micro-prélèvements enrobés et polis dans la résine ayant été observés au MEB préalablement. L'ensemble des échantillons analysés est donné dans le Tableau 2.

- Les poudres de référence

Les trois poudres de sources d'antimoine commerciales, Sb_2O_5 , Sb_2O_3 et Sb_2S_3 ainsi que Sb_2O_4 obtenu à partir de stibine grillée, ont été analysées. Les références de cristaux d'antimoniates de calcium ont été prises à partir des cristaux d'antimoniates de calcium les plus purs synthétisés au laboratoire (cf. partie II chap.5). Les cristaux les plus purs des phases $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$ ¹⁵ ont été analysés pour déterminer le degré d'oxydation de l'antimoine dans les deux types de cristaux. Les références de composés contenant de l'antimoine publiées par Dik et al. (2008) et mesurées dans les mêmes conditions ont également été utilisées.

- Les verres de référence

La matrice vitreuse et les cristaux des deux verres opacifiés par ajout de cristaux $Ca_2Sb_2O_7$ et de celui opacifié par ajout de $CaSb_2O_6$ ont été analysés, ainsi que ceux des verres opacifiés par cristallisation in situ et synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 . Les verres ayant subi des refroidissements lents ou ayant été faits à des températures de fusion différentes, ou ayant subi des traitements thermiques ont également été analysés afin de déterminer les facteurs influençant le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse. Les verres synthétisés à partir de 3%pds de Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 ont été mesurés.

Un échantillon de « corpo » de la production de référence de la fabrique Orsoni a été analysé (OCS).

¹⁵ Les cristaux analysés sont respectivement CV7-11-18 et CSG6 -10-18 (se reporter à l'annexe 11 pour expliciter la nomenclature)

- Les verres anciens

La nomenclature employée pour dénommer les échantillons de verres anciens est explicitée dans l'annexe 6.

Quatre échantillons de verres opaques égyptiens ont été analysés. Ils contiennent deux verres blancs (EW73, EW75), un verre turquoise (ET75) et un verre bleu (EB75). Quatre échantillons de tesselles de mosaïque romaine ont été analysés. Ils contiennent trois tesselles de couleur bleue (AB3, AB2 et RB2) et une tesselle turquoise (AB1).

Quatre échantillons de verres blancs de Nevers ont été analysés (NW70, NW77, NW75A et NW50).

Tableau 2 Liste des échantillons de références, de verres anciens et synthétiques analysés par XANES au synchrotron de l'ESRF sur ID-21. Le nombre d'échantillons de chaque type est indiqué entre parenthèses.

Les poudres de références	Les verres de référence	Les verres anciens et modernes
<p>Sources d'antimoine (4)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Sb₂O₅ commercial - Sb₂O₄ stibine grillée - Sb₂O₃ commercial - Sb₂S₃ commercial <p>Antimoniates de calcium (2)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ca₂Sb₂O₇: CV7-11-18 - CaSb₂O₆: CSG6-10-18 	<p>Verres opacifiés par ajout d'antimoniates de calcium (3)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ca₂Sb₂O₇ (2) - CaSb₂O₆ (1) <p>Verres opacifiés par cristallisation in situ</p> <ul style="list-style-type: none"> - avec 10% pds Sb₂S₃ - avec 10% Sb₂O₃ après fusion et après traitement thermique + verre avec 3%pds - avec 10% pds Sb₂O₄ après fusion et après traitement thermique - avec 10% pds Sb₂O₅ après fusion et après traitement thermique + verre avec 3%pds <p>Verre Orsoni (1)</p> <ul style="list-style-type: none"> - corpo : OCS 	<p>Verres Egyptiens (4)</p> <ul style="list-style-type: none"> - blancs : EW73, EW75 - turquoise : ET75 - bleu : EB75 <p>Verres Romains (4)</p> <ul style="list-style-type: none"> - bleus : AB2, AB3, RB2 - turquoise : AB1 <p>Verres de Nevers (4)</p> <ul style="list-style-type: none"> - blancs : NW70, NW77, NW75A, NW50

Partie III Détermination de critères d'identification des procédés d'opacification

<u>Chapitre 6 Les sources d'antimoine</u>	69
I. Etat des connaissances.....	71
I.1 La stibine Sb_2S_3	71
I.2 Les oxydes d'antimoine.....	74
I.3 L'antimoniate de potassium.....	86
II. Notre étude expérimentale sur les sources d'antimoine.....	87
II.1 Le « grillage » de la stibine Sb_2S_3	89
II.2 Le chauffage du trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 et du tétraoxyde d'antimoine Sb_2O_4	91
II.3 Le chauffage du pentaoxyde d'antimoine Sb_2O_5	92
III. La synthèse du chapitre.....	93
<u>Chapitre 7 Elaboration des cristaux d'antimoniates de calcium</u>	95
I. Etat des connaissances sur les antimoniates de calcium.....	97
I.1 Les méthodes de préparation des cristaux $Ca_2Sb_2O_7$	100
I.2 Les méthodes de préparation des cristaux $CaSb_2O_6$	101
II. Notre étude expérimentale sur l'élaboration des antimoniates de calcium.....	103
II.1 Les propriétés des antimoniates de calcium obtenus.....	105
II.2 Les conditions d'élaboration des opacifiants $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$	110
II.3 Les réactions de formation des antimoniates de calcium.....	115
III. Synthèse du chapitre.....	121
<u>Chapitre 8 Les verres synthétiques opacifiés par ajout de cristaux</u>	123
I. Le protocole d'élaboration des verres opacifiés par ajout de cristaux.....	124
I.1 L'élaboration d'un verre de base de type romain (SGR).....	124
I.2 Le protocole d'opacification du verre : l'ajout de cristaux.....	125
II. Résultats et discussion.....	126
II.1 Les propriétés des antimoniates de calcium dans le verre.....	127
II.2 Les caractéristiques physico-chimiques des verres opacifiés par ajout de cristaux.....	129
III. Synthèse du chapitre.....	135
<u>Chapitre 9 Les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ</u>	137
I. Etat des connaissances.....	138
I.1 La reproduction de verres opaques égyptiens par Shortland (2002).....	138
I.2 La reproduction de verres opaques romains par Foster et Jackson (2005).....	139
II. Le Protocole d'élaboration des verres.....	141
II.1 L'étape de fusion.....	141
II.2 L'étape de traitement thermique.....	144
III. Résultats et discussion concernant l'étape de fusion.....	146
III.1 Effet de la source d'antimoine utilisée.....	146
III.2 Effet de la concentration en antimoine, de la vitesse de refroidissement et de la température de fusion sur les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3	154
III.3 Effet de la concentration en antimoine, de la vitesse de refroidissement et de la température de fusion sur les verres synthétisés à partir de Sb_2O_5	159
IV. Résultats et discussion concernant les traitements thermiques.....	166
IV.1 Les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3	166
IV.2 Les verres synthétisés à partir de Sb_2O_5 ou Sb_2O_4	174
V. Synthèse du chapitre.....	182
<u>Chapitre 10 Les verres opacifiés par ajout de « corpo » dans un verre translucide : les verres contemporains Orsoni</u>	187
I. Etat des connaissances sur la fabrication d'un « corpo ».....	188
I.1 Les recettes écrites de « corpo » connues.....	188
I.2 Les synthèses de « corpo » en laboratoire réalisées à partir des recettes du 19 ^{ème} et 20 ^{ème} s.....	191
II. Notre étude des verres opaques de la fabrique orsoni.....	192
II.1 Le « corpo » de la fabrique Orsoni.....	193
II.2 Les tesselles de mosaïque de la fabrique Orsoni.....	197
III. Synthèse du chapitre.....	204

Afin d'identifier les procédés d'opacification des verres utilisés au cours de l'Histoire, nous avons émis l'hypothèse que trois principaux procédés pouvaient avoir été employés: l'ajout de cristaux, la cristallisation in situ, ou le mélange d'un « corpo » avec un verre translucide.

Pour synthétiser ces verres opaques en laboratoire, il est nécessaire de faire un état des lieux des **sources d'antimoine** existant et pouvant avoir été utilisées par les verriers dans les périodes anciennes ou plus récentes, et de comprendre comment celles-ci réagissent sous l'effet de la température.

Les antimoniates de calcium CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ n'existant ni dans la nature, ni dans le commerce, il a été nécessaire de les synthétiser pour tester l'hypothèse d'un ajout de cristaux. **La synthèse des antimoniates de calcium** a été faite à partir d'un mélange de carbonates de calcium et d'une source d'antimoine. Afin de déterminer les conditions d'élaboration ayant pu être employées dans le cas de l'utilisation d'un ajout de cristaux, et pour comprendre pourquoi on rencontre l'une ou l'autre phase dans les différentes productions de verres opaques, nous avons testé l'influence de la stoechiométrie du mélange de départ, de la nature de la source d'antimoine, de la température et de la durée de réaction, sur la formation des antimoniates de calcium CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (chapitre 7).

La synthèse de verres opacifiés par ajout de cristaux d'antimoniates de calcium a été faite par introduction des opacifiants dans un verre translucide. (chapitre 8).

La synthèse de verres opacifiés par cristallisation in situ a été faite par ajout d'une source d'antimoine dans un verre translucide préalablement synthétisé. Nous avons testé plusieurs paramètres pouvant jouer sur la cristallisation des antimoniates de calcium: la nature de la source d'antimoine introduite, la température de fusion, la vitesse de refroidissement, la concentration en antimoine, la température et la durée de traitement thermique (chapitre 9).

La production servant de référence pour **l'étude du procédé d'opacification par mélange de « corpo » avec un verre translucide** est celle des verres Orsoni citée précédemment (partie I, chap. 4-I.)

Chapitre 6 Les sources d'antimoine

La nature des sources d'antimoine utilisées par les verriers de l'Antiquité pour l'opacification des verres reste inconnue. Nous ne savons pas non plus d'où elles provenaient ni comment elles étaient préparées.

Pour répondre à ces questions, les chercheurs disposent essentiellement de trois sources d'information : les textes anciens, les manuscrits du Moyen Age jusqu'aux Temps Modernes et les données actuelles de géologie et de chimie des matériaux.

A notre connaissance, aucune étude bibliographique croisant l'ensemble de ces informations n'a été publiée. C'est pourquoi nous avons tenté de rassembler, dans ce chapitre, les éléments pouvant aider à comprendre quelles sources d'antimoine avaient pu être utilisées aux époques anciennes.

Parmi les rares textes de l'Antiquité, l'Histoire Naturelle de Pline (23 – 79 apr. J.C.) est le plus complet et le plus riche en renseignements, c'est pourquoi il est souvent mentionné lors de l'étude de procédés anciens (par exemple Mass et al. 1997, Fredrickx et al., 2004). Les traités et écrits de chimie plus modernes, datant du 18^{ème}- 20^{ème} s., s'avèrent également très utiles car ils témoignent de l'état des connaissances aux Temps modernes ou à des périodes antérieures. Ils permettent aussi d'approcher la complexité et la diversité de la chimie de l'antimoine.

En effet, dans la Chimie appliquée aux Arts de 1807, Chaptal écrit p. 269: « *Aucun métal n'a plus exercé que celui-ci la patience des alchimistes, qui, en poursuivant un but chimérique, ont successivement formé des compositions d'antimoine aussi nombreuses que variées, et dont la médecine s'est emparée avec beaucoup de succès* ». La table des matières de la « Chymie expérimentale et raisonnée » de 1773 de Baumé, permet d'évaluer le nombre de réactions à base d'antimoine connues au 18^{ème} s. (Figure 25). On le voit, les composés chimiques contenant de l'antimoine sont donc très nombreux et peuvent être obtenus par des réactions plus ou moins complexes à réaliser.

<i>Sur le Régule d'antimoine,</i>	ibid.	<i>seche ;</i>	328
Régule d'antimoine au feu,	ibid.	Kermès minéral fait par la voie humide,	330
Fleurs argentines de régule d'antimoine,	307	Antimoine & lessive des Savonniers,	335
Chaux de régule d'antimoine,	309	Antimoine & alkali volatil,	336
Régule d'antimoine à l'air,	ibid.	Antimoine & nitre. Régule d'antimoine séparé par le	
Régule d'antimoine avec de l'eau,	310	moyen du nitre & du tartre,	ibid.
Régule d'antimoine avec le phlogistique,	311	Soufre doré d'antimoine, tiré des scories du régule	
Régule d'antimoine avec de l'acide vitriolique,	312	d'antimoine,	337
Régule d'antimoine & acide nitreux,	ibid.	Maniere de séparer des scories du régule d'antimoine	
Régule d'antimoine & acide marin,	ibid.	la quantité de ce demi-métal qui se trouve dissoute	
Régule d'antimoine & eau régale,	313	par le foie de soufre,	340
Régule d'antimoine avec du vinaigre distillé,	315	Foie d'antimoine fait avec le nitre,	341
Régule d'antimoine avec le soufre. <i>Antimoine ressuscité,</i>	ibid.	<i>Magnesia opalina</i> , ou Rubine d'antimoine,	345
Antimoine au feu. <i>Fleurs d'antimoine</i> ,	316	Antimoine & nitre. <i>Fondant de Rotrou</i> ,	344
Chaux grise d'antimoine,	318	Antimoine diaphorétique,	ibid.
Régule d'antimoine fait avec la chaux grise,	319	Nitre antimonié,	345
Verre d'antimoine,	320	Matiere perlée,	346
Foie d'antimoine sans addition,	323	Antimoine diaphorétique fait avec le régule,	350
Antimoine crud & acide vitriolique,	ibid.	Poudre de la Chevaleray,	351
Antimoine crud & acide nitreux,	ibid.	Antimoine, sel marin & tartre. <i>Régule médicinal</i> ,	352
Antimoine crud & acide marin,	ibid.	Antimoine & sel ammoniac,	ibid.
Antimoine crud & eau régale,	324	Régule d'antimoine avec les matieres terreuses vitri-	
Antimoine crud & vinaigre distillé,	325	fiabiles & calcaires,	353
Antimoine crud avec de la chaux vive,	ibid.	Régule d'antimoine & arsenic,	ibid.
Antimoine & alkali fixe. <i>Kermès minéral par la voie</i>		Régule d'antimoine & régule de cobalt,	ibid.
		Antimoine crud & arsenic,	ibid.
		Antimoine crud & régule de cobalt,	354
		Régule d'antimoine avec le nickel,	ibid.
		Antimoine crud avec le nickel,	ibid.

Figure 25 Table des matières des passages relatifs à l'antimoine dans la « Chymie expérimentale et raisonnée » de A. Baumé, 1773.

Lors de l'opacification des verres, ces sources d'antimoine peuvent être utilisées au cours de la synthèse de cristaux d'antimoniates de calcium dans le cas d'un procédé par ajout de cristaux (chapitres 7 et 8), ou être introduites dans le mélange de matières premières ou dans un verre dans le cas d'un procédé de cristallisation in situ (chapitre 9). Quel que soit le mode d'opacification employé, les sources d'antimoine subissent des transformations de phases sous l'effet de la température d'élaboration.

Après avoir établi l'état des connaissances sur les quatre sources d'antimoine les plus probablement utilisées aux temps anciens - la stibine Sb_2S_3 , et les trois oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 - nous présenterons et discuterons les résultats que nous avons obtenus lors du traitement thermique de ces composés.

I. ETAT DES CONNAISSANCES

Parmi les composés à base d'antimoine, le sulfure Sb_2S_3 , appelé « stibine » par les minéralogistes, est le minerai d'antimoine le plus abondant et, par-là même, la source la plus souvent proposée pour avoir été utilisée en tant qu'agent opacifiant par les verriers anciens et modernes (par exemple Turner et Rooksby, 1959; Bimson et Freestone, 1983 ; Mass et al., 1997 ; Mass et al., 2001 ; Shortland, 2002 ; Fredrickx et al., 2004 ; Foster et Jackson, 2005). L'antimoine métallique est également mentionné par Shortland (2002) comme source d'antimoine éventuelle dans les verres égyptiens. Les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 , eux, peuvent être présents dans la nature ou synthétisés plus ou moins facilement à partir de l'oxydation de la stibine ou de l'antimoine métallique.

Vu le grand nombre de composés chimiques contenant de l'antimoine, nous avons choisi, dans ce chapitre, de nous intéresser principalement à la stibine et aux oxydes d'antimoine. L'antimoine métallique et l'antimoniate de potassium, un composé plus complexe pouvant avoir été employé dans les verres filés dits « de Nevers », seront également évoqués. Nous verrons quels sont les textes mentionnant ces sources, les gisements naturels existants, leurs méthodes de fabrication et leurs propriétés.

I.1 La stibine Sb_2S_3

La stibine est un minéral de structure orthorhombique contenant de l'antimoine au degré d'oxydation III (Bayliss and Nowacki, 1972) (Tableau 3). Bien qu'étant la source d'antimoine le plus souvent mentionnée comme ayant été employée dans les verres opaques anciens, ni l'Histoire Naturelle de Pline ni les traités de chimie du 18^{ème} au 20^{ème} s. ne mentionnent son utilisation dans la fabrication de verres.

D'après Pline l'Ancien, elle aurait été utilisée dans la fabrication de cosmétiques pour les yeux et de médicaments (livre XXXIII, 102). Son emploi « *pour former quelques préparations médicinales* » (Chaptal, 1807, p.500-501) semble avoir perduré jusqu'au 19^{ème} s.

Pline l'Ancien la décrit dans son Histoire Naturelle comme suit: « *Dans les mines d'argent, on rencontre également ce qu'on peut appeler à proprement parler une écume pétrifiée, blanche et brillante, mais non transparente; les uns l'appellent **stimi**, d'autres **stibi**, d'autres **alabatum**, quelques uns **larbasis**.* » (livre XXXIII, 101).

I.1.1 Les gisements naturels

Les régions possibles d'exploitation de la stibine dans les temps anciens sont évoquées par Shortland (2002) : l'Iran, l'Anatolie et le Caucase. Ce dernier a la faveur de l'auteur car il possède à la fois de grandes mines modernes d'antimoine (dans le Caucase central et la région sud) et des traces de travaux anciens.

Aujourd'hui, nous connaissons d'autres sites où sont produites de grandes quantités de stibine, en Europe notamment avec l'Allemagne, l'Angleterre, la Slovaquie, la République tchèque et la Roumanie (Figure 26). Nous ne savons pas s'ils étaient exploitées à des périodes antérieures au 18^{ème} s., époque où la stibine est déjà bien connue et largement employée : « *La nature nous offre abondamment cette combinaison pour que nous soyons dispensés de la préparer : en effet, l'antimoine est généralement minéralisé par le soufre...* » (Chaptal, 1807, p.500).

La présence de stibine en France est fréquemment attestée dans les textes du 18^{ème} et 19^{ème} qui mentionnent les régions d'Auvergne, le Bourbonnais et le Poitou (Baumé, 1773 ; Chaptal, 1807). Aujourd'hui, des minerais sont connus en Auvergne, Alsace, Limousin, Pays de la Loire, entre autres.



Figure 26 Localisation des mines où l'on trouve des cristaux de stibine en Europe (Mindat. com).

D'origine hydrothermale, la stibine se forme essentiellement dans les veines de minéraux comme le quartz, dans une large gamme de température, et peut être associée à de nombreux autres minéraux (orpiment, cinabre, galène, pyrite, calcite, barite, calcédoine etc.) (Figure 27). Ainsi, il est probable que si cette source a été utilisée sous sa forme naturelle comme agent opacifiant des verres, son introduction dans le mélange de matières premières ou dans le verre fondu a pu apporter beaucoup d'impuretés dont la nature dépend des minéraux associés.



Figure 27 Cristaux de stibine (gris) de la mine de Le Cetine di Cotorniano, Province de Sienne, Toscane, Italie 10x 5 cm (Photo et collection Paolo Grosso) (mindat.com).

I.1.2 Les méthodes de préparation et les propriétés de la stibine

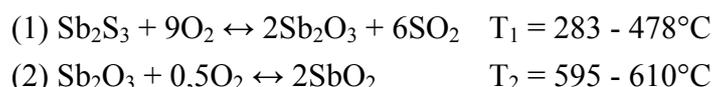
La stibine peut aussi être obtenue en faisant réagir de l'antimoine métallique avec du soufre mais, ce sulfure d'antimoine Sb_2S_3 existant à l'état naturel en relative abondance, cette méthode n'est quasiment pas utilisée (Chaptal, 1807).

Les écrits de chimie du 18^{ème} s. jusqu'au début du 20^{ème} s. nous indiquent qu'une opération de fusion était faite sur la stibine naturelle avant sa commercialisation : « *Le premier travail qu'on exécute sur ce minerai, se borne à le fondre pour en séparer les corps étrangers* » (Chaptal, 1807, p.500). Il en résulte un sulfure d'antimoine « *débarass[é] de sa gangue; on le coule ensuite en pains, et c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce* » (Pelouze et al., 1854). Le produit obtenu était alors appelé « *antimoine cru* » (Baumé, 1773 ; Chaptal, 1807, p.500, Pelouze et al., 1854).

Cette opération ne nécessitait pas de manipulations compliquées en raison de la température de fusion relativement basse ($T_f = 546^\circ C$) de la stibine: « *le sulfure d'antimoine est très fusible, et peut fondre à la flamme d'une bougie* » (Pelouze et al., 1854). Cette dernière propriété, rapportée dans les écrits du 18^{ème} jusqu'au 20^{ème} s., peut avoir été connue depuis beaucoup plus longtemps.

Par ailleurs, Sb_2S_3 s'oxyde aisément par chauffage à l'air, à une température inférieure à sa température de fusion. Les produits obtenus par ces réactions simples à réaliser ont pu être utilisés, dès les périodes anciennes, pour la fabrication de verres opaques.

Deux étapes d'oxydation ont été décrites par Zivkovic et.al. (2002), selon les réactions suivantes:



Ainsi, la première étape d'oxydation de la stibine donne le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 à relativement basse température, puis la seconde étape, à plus haute température donne le tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4 (équivalent à 2SbO_2).

Notons que ces températures, situées entre 300 et 600°C environ, sont très proches de la température de fusion de la stibine ($T_f = 546^\circ\text{C}$). Pour oxyder le sulfure d'antimoine, il faut donc un chauffage relativement doux et progressif afin de ne pas fondre le minéral.

Dans les textes, ces étapes d'oxydation à l'air sont connues sous le nom de « grillage » : « *Chauffé au contact de l'air, il se grille facilement, et se transforme peu à peu en oxyde, en dégageant de l'acide sulfureux* » (Pelouze et al., 1854).

Tableau 3 Propriétés de la stibine Sb_2S_3 . T_f = température de fusion, T_{ox} = température d'oxydation.

La stibine Sb_2S_3			
Couleur	Degré d'oxydation	Structure cristalline	Propriétés physiques
Gris noir	Sb^{III}	Orthorhombique	$T_f = 546^\circ\text{C}$ $T_{ox1} \sim 380^\circ\text{C}$ $T_{ox2} \sim 602^\circ\text{C}$

I.2 Les oxydes d'antimoine

Comme nous venons de le voir, le trioxyde Sb_2O_3 et le tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4 peuvent être obtenus aisément à partir de la stibine. Il est donc important de s'y intéresser car ils pouvaient, au même titre que le sulfure d'antimoine, être utilisés comme agent opacifiant dans les époques anciennes (par exemple Bimson et Freestone, 1983; Mass et.al., 1997). Par ailleurs, nous savons également qu'aux périodes plus récentes, des composés de type Sb_2O_5 étaient employés dans l'industrie verrière (Randau, 1905). C'est pourquoi nous nous intéressons ici à ces trois types d'oxydes d'antimoine.

I.2.1 Les textes anciens et modernes

Dans l'Antiquité comme à l'époque moderne, les oxydes d'antimoine auraient principalement été utilisés comme médicament. En effet, Pline l'Ancien décrit un procédé qui pourrait se rapporter à la fabrication de ces produits qui étaient introduits « *dans la composition, entre autres, des emplâtres et collyres* » (Livre XXXIII, 103). Dans ce texte on y lit que le « *stimi* », pouvant être identifié comme étant de la stibine, est brûlé avant de subir plusieurs opérations spécifiques: « *On le brûle dans des tourtières après l'avoir enrobé de boulettes de fumier de boeuf, puis on l'éteint avec du lait de femme et on le broie dans des*

mortiers en ajoutant de l'eau de pluie ; [...] le lendemain on décante tout ce qui surnage ou on l'enlève avec une éponge. Le dépôt qui est formé dans le récipient est considéré comme la **fleur de stimi** ; on le fait sécher au soleil à l'abri d'un linge, sans l'amener à dessiccation complète, puis on le broie de nouveau dans un mortier et on le débite en pastilles.» (Livre XXXIII, 103). Pline l'Ancien ajoute que « ce qui est indispensable avant tout, c'est de brûler [le stimi] juste à point, pour qu'il ne se change pas en plomb. » (Livre XXXIII, 103), ce qui pourrait faire allusion au fait que l'oxydation de la stibine doit se faire en-dessous de sa température de fusion d'où résulte un produit noir, nommé « plomb » par Pline. Toutefois, le procédé décrit par Pline l'Ancien ne permet pas d'identifier quel oxyde d'antimoine est formé par cette méthode de préparation.

A la période moderne, Pelouze et al., 1854 mentionne que: « l'oxyde d'antimoine agit comme un vomitif énergique : c'est là un des usages principaux des préparations de l'antimoine ».

Bien que l'utilisation des oxydes d'antimoine dans la fabrication de verres soit rarement mentionnée, il est vraisemblable qu'elle ait eu cours, du moins à la période moderne, comme en témoigne certains textes sur la fabrication des émaux. En 1790, dans ses « Mémoires sur l'art d'émailleur », Brongniart indique que « l'émail jaune est formé par de l'oxide de plomb ou d'antimoine » tandis que l'oxyde d'étain est utilisé pour faire les émaux blancs. Toujours sur la fabrication des émaux, il est dit que « les dérivés d'antimoine, fondus avec les émaux blancs leur donne une couleur jaune caractéristique » (Randau, 1905, p.53). Notons que si les composés à l'antimoine sont souvent associés à un verre de couleur jaune, il est connu que l'antimoine était également utilisé dans la fabrication de verres opaques blancs.

I.2.2 Les oxydes d'antimoine existant dans la nature

Il est intéressant de noter que seuls les trioxyde Sb_2O_3 et tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4 existent dans la nature. Ainsi, si le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 a été employé comme agent opacifiant, il a forcément été synthétisé au préalable.

A l'état naturel, Sb_2O_3 existe sous deux formes : la phase cubique, connue sous le nom de sénarmontite et la phase orthorhombique connue sous le nom de valentinite. De la même manière, le tétroxide Sb_2O_4 est présent sous la forme orthorhombique (α) appelée cervantite, et sous la forme monoclinique (β), appelée clino-cervantite.

Ces deux oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 sont des minéraux beaucoup moins fréquents que la stibine (Figure 28). Ils se trouvent souvent dans des dépôts hydrothermaux d'antimoine, et sont le résultat de l'oxydation du sulfure d'antimoine ou d'autres minerais d'antimoine par un processus d'altération. Ils peuvent être présents dans les mêmes gisements et coexistent avec la stibine (Figure 29).

Ainsi, si ces oxydes ont été utilisés à l'état naturel comme agent opacifiant, leur introduction dans le verre a pu introduire des traces de sulfure d'antimoine ou d'autres minéraux conjoints.

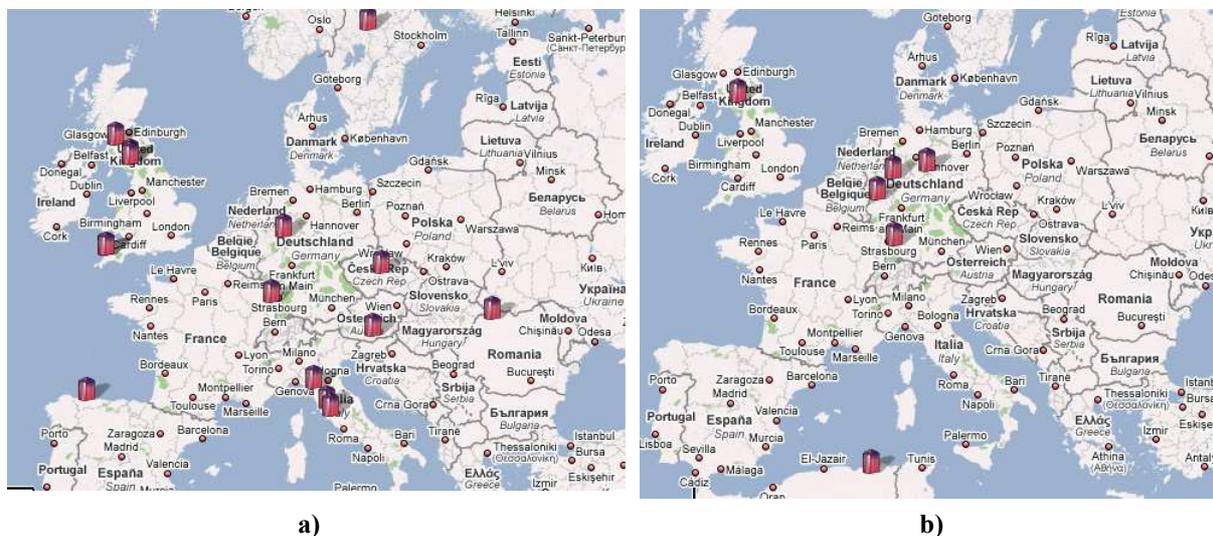


Figure 28 Localisation des mines où l'on trouve des cristaux de sennarmonite (a) et cervantite (b) en Europe (Mindat. com)

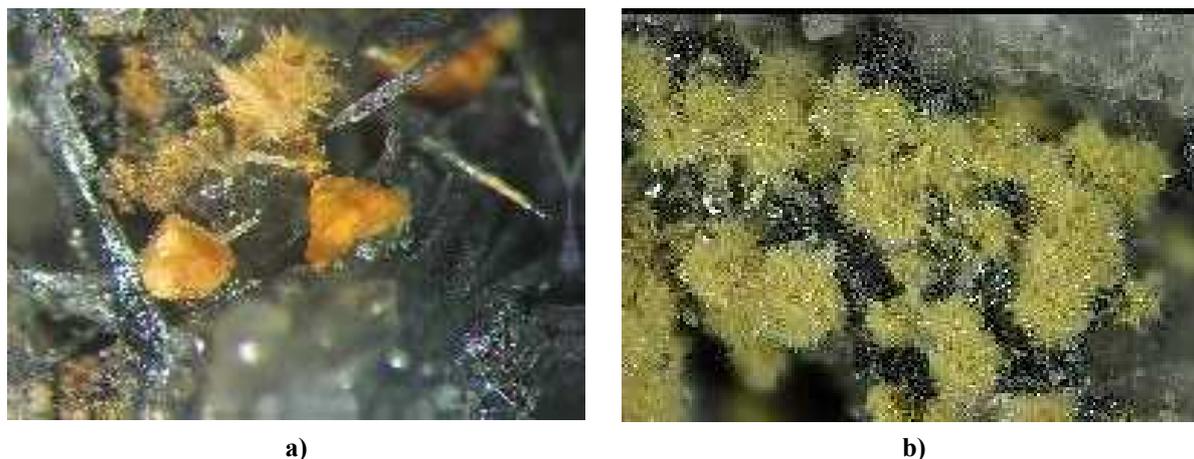


Figure 29 a) Cristaux de sennarmonite (cristaux orangés) sur de la stibine (cristaux gris), trouvés dans la mine de Ty Gardien (Quimper, Finistère, Bretagne, France), b) cristaux de cervantite trouvés dans la mine de Clara (Forêt Noire, Allemagne) (Photo et collection : P. Le Roch).

En raison de la localisation plus restreinte, en comparaison avec la stibine, des minerais des oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 , il est probable que ces composés aient été synthétisés plutôt qu'utilisés à l'état naturel.

En se basant sur les réactions de préparation des composés à base d'antimoine décrites dans les textes du 18^{ème} au 20^{ème} s. et sur les données actuelles de chimie des matériaux, il est possible de déterminer quelles phases d'oxydes d'antimoine étaient synthétisées. Nous discuterons la possibilité de l'emploi de ces méthodes de préparation aux périodes plus anciennes en fonction de la complexité du mode opératoire employé.

I.2.3 Les méthodes de préparation des oxydes d'antimoine

Dès le 18^{ème} s., l'existence et les modes d'obtention des oxydes d'antimoine sont connus, mais la diversité des noms donnés aux produits synthétisés et l'absence fréquente de formule chimique bien définie rendent complexe l'interprétation des textes et des données sur ces composés. Par exemple, Sb_2O_3 peut être appelé « *oxyde d'antimoine* », tandis que Sb_2O_5 est souvent nommé « *acide antimonique* », et il n'est question à aucun moment de la forme Sb_2O_4 (Pelouze et al., 1854).

Les études récentes, menées principalement à partir des années 1970, permettent de lever certaines ambiguïtés sur les réactions décrites dans les livres du 18^{ème} jusqu'au 20^{ème} s., et de comprendre pourquoi il est fait état de « *compositions d'antimoine aussi nombreuses que variées* » (Chaptal, 1807).

En effet, l'oxyde Sb_2O_3 par exemple, présente deux phases allotropiques, toutes deux stables à température ambiante, ayant des aspects voisins mais des propriétés différentes. Il en est de même pour le composé Sb_2O_4 . Ainsi, lorsqu'un texte mentionne un « *oxyde d'antimoine* », il est difficile d'attribuer à cette dénomination une phase cristalline bien définie. On peut supposer qu'étant donné les conditions expérimentales de l'époque et la sensibilité de réactivité des oxydes d'antimoine (cf. paragraphe II et chapitre 7), ces synthèses entraînaient la formation d'un mélange de phases.

Aujourd'hui, les oxydes d'antimoine sont obtenus facilement par réduction des composés plus oxydés. En effet, Sb_2O_3 est préparé par réduction des oxydes de plus haute stoechiométrie sous flux d'hydrogène à 635°C, tandis que les phases $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ et $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ sont synthétisées respectivement par chauffage de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou Sb_6O_{13} à 900°C, et par décomposition de Sb_2O_5 à 727°C (Golunski et Jackson 1989).

Ces méthodes de synthèse ne sont apparues que dans la seconde moitié du 20^{ème} s. Nous nous intéresserons ici à quatre principaux procédés, connus dès le 18^{ème} s., permettant de former les oxydes d'antimoine :

- L'oxydation de la stibine à l'air
- L'oxydation de l'antimoine métallique à l'air
- L'attaque chimique de l'antimoine métallique
- L'hydrolyse de chlorures d'antimoine

I.2.3.a L'oxydation de la stibine à l'air

Nous avons vu que les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 pouvaient être obtenus par oxydation à l'air de la stibine aux températures respectives de $T_{ox1} \sim 380^\circ C$ $T_{ox2} \sim 602^\circ C$. (Zivkovic et.al., 2002). Les phases formées sont Sb_2O_3 de structure cubique (la sénarmontite), et α - Sb_2O_4 de structure orthorhombique (la cervantite).

Dans les textes du 18^{ème} jusqu'au début du 20^{ème} s, le procédé d'oxydation de la stibine est décrit comme suit : « *Si, au lieu de porter la chaleur au degré nécessaire pour produire la fusion, on ne donne que le degré capable de brûler le soufre, alors la couleur noire du soufre disparaît peu à peu, et elle est remplacée par une couleur grise, qui a fait donner à cet oxyde le nom d'oxyde gris d'antimoine, chaux grise d'antimoine* » (Chaptal, 1807, p.381).

D'après les résultats obtenus par Zivkovic et.al., 2002, cet « **oxyde gris d'antimoine** » est vraisemblablement un mélange de Sb_2O_3 cubique, de α - Sb_2O_4 en moindre quantité, de stibine n'ayant pas réagi et de sulfate d'antimoine.

Une étape supplémentaire à plus haute température permettait de fabriquer le produit commercialisé du 18^{ème} jusqu'au début du 20^{ème} s. Il s'agissait d'un « *verre de couleur hyacinthe, qu'on a appelé verre d'antimoine* » (Baumé, 1773 ; Chaptal, 1807, p.381). Ce produit, dont la couleur varie en fonction de la quantité de sulfate qu'il contient, était entre autre utilisé comme colorant dans les verres et dans la préparation de gemmes artificiels (Wang, 1919).

Il était obtenu par le procédé suivant: « *l'oxyde formé s'unit au sulfure non décomposé et donne une masse vitreuse d'oxysulfure d'antimoine de composition variable que l'on appelle verre d'antimoine, vermillon ou safran d'antimoine* » (Pelouze et al., 1854).

Les températures de fusion de la stibine et de Sb_2O_3 étant respectivement $546^\circ C$ et $652^\circ C$, la préparation de ce « **verre d'antimoine** » devait se faire à une température supérieure pour que le mélange fonde. Le produit obtenu serait un mélange d'oxydes d'antimoine, de stibine et d'oxysulfures d'antimoine fondus dont la composition est inconnue.

Notons que les températures utilisées étant relativement basses (entre 400 et $700^\circ C$) et le procédé simple à réaliser, il est très possible que de tels produits aient existés et aient été employés bien avant le 18^{ème} s.

I.2.3.b L'oxydation de l'antimoine métallique à l'air

Les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 peuvent également être obtenus en chauffant l'antimoine métallique respectivement à 500 et 600°C (Golunski et Jackson 1989).

Dans les textes du 18^{ème} et du début du 20^{ème} s., il est mentionné d'un procédé permettant d'obtenir des oxydes d'antimoine, appelés « *fleurs d'antimoine* » et utilisés comme colorant dans la fabrication des émaux à la fin du 19^{ème} s. (Randau, 1905), en calcinant l'antimoine métallique au contact de l'air (Baumé, 1773 ; Chaptal, 1807, Pelouze et al., 1854) :

« Lorsqu'on fond l'antimoine, il s'en élève une fumée blanche, qu'on peut recueillir en plaçant, immédiatement par-dessus la fonte, un creuset ou tout autre vase dans lequel cet oxyde puisse se condenser : il forme de petites aiguilles très déliées et très blanches, dont la figure géométrique est celle d'un octaèdre allongé, d'après Pelletier. On nomme cet oxyde fleurs argentines d'antimoine, oxyde blanc sublimé d'antimoine ». (Chaptal, 1807, p.383).

Pelouze et al., 1854, attribue la phase formée par ce procédé à Sb_2O_3 . Cependant, vu la gamme étroite des températures d'oxydation du métal, il est plus probable qu'un mélange des deux oxydes Sb_2O_3 et Sb_2O_4 se forme au cours de la réaction.

Ce procédé étant relativement simple et les températures de synthèse basses car basées sur la température de fusion de l'antimoine métallique de 630°C, il est possible qu'il ait été connu et employé bien avant cette date, sous réserve de la disponibilité de l'antimoine métallique.

L'antimoine métallique est connu depuis des temps très reculés. On connaît des objets en antimoine métallique pur datant du III^{ème} millénaire provenant essentiellement du Caucase, de la Mésopotamie et de Syrie et (Selimkhanov, 1975 ; Shortland, 2002). En se basant sur la présence de traces d'arsenic, argent et zinc existant à la fois dans les objets en antimoine métallique du Caucase et dans les verres opaques égyptiens, Shortland, 2002, suggère que l'antimoine utilisé dans les deux cas serait de même origine. Cependant, il semblerait que l'exploitation de l'antimoine métallique ait été très limitée au cours de l'Histoire.

Baumé, 1773 p.346, écrit : « *le régule d'antimoine¹ vierge est fort rare ; on en a trouvé pour la première fois en 1748. M. Valérius en a fait mention dans sa Minéralogie.* ». Aujourd'hui encore, les minerais d'antimoine métallique connus ne sont pas très courants en particulier en Europe (Figure 30). Apparemment, l'obtention d'antimoine métallique à partir de stibine était un procédé connu dès les 16^{ème} et 17^{ème} s. et plus utilisé que l'extraction du minerai (Wang, 1919).

¹ Régule d'antimoine : nom employé pour désigner l'antimoine métallique

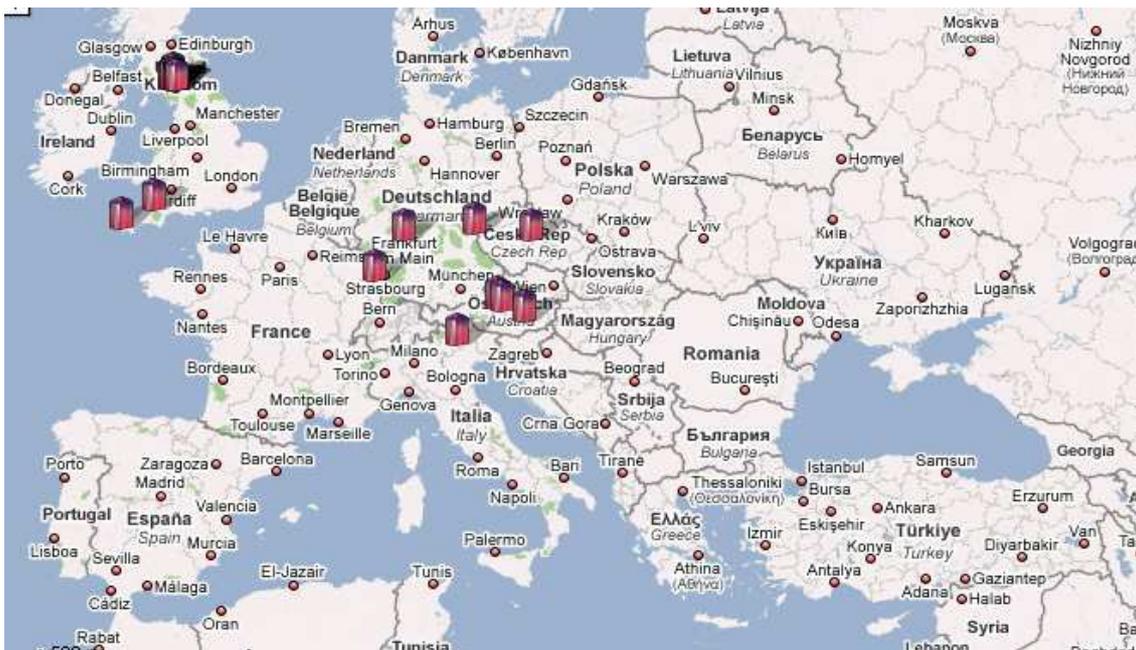


Figure 30 Localisation des minerais d'antimoine métallique en Europe à l'heure actuelle. (Mindat.com)

I.2.3.c Attaque chimique de l'antimoine métallique

Les oxydes d'antimoine peuvent également être obtenus par attaque de l'antimoine métallique par l'acide nitrique, appelé autrefois « *acide azotique* », ou par « *l'eau régale* », mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique.

En effet, Golunski et Jackson (1989), mentionnent que l'oxydation du métal par l'acide nitrique en solution aqueuse donne, après séchage à 135°C, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 . Si le produit de la réaction est calciné à l'air à 735°C pendant 25 heures, il donne α - Sb_2O_4 . Pour produire l'oxyde d'antimoine hydraté $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$, on oxyde une seconde fois Sb_2O_3 dans l'acide nitrique et le produit est lavé et l'excès d'eau est évaporé.

Ce procédé, qui possède plusieurs variantes, est décrit dans les textes du 18^{ème} jusqu'au début du 20^{ème} s. (Baumé, 1773 ; Chaptal, 1807, Pelouze et al., 1854) pour la fabrication d'un produit utilisé comme colorant dans l'élaboration des émaux (Randau, 1905). Cet auteur ajoute que l'on peut déterminer empiriquement les proportions à employer pour obtenir une nuance de jaune d'intensité déterminée. Une des versions de la méthode de synthèse de ce composé est donnée comme suit :

« Pour obtenir un produit de propriétés bien déterminées, il est nécessaire d'opérer avec des proportions bien déterminées [...] que voici :

- *Antimoine pulvérisé1 partie en poids*
- *Acide azotique2 parties en poids*
- *Eau8 parties en poids*

Le produit est finalement lavé à l'eau chaude et séché [...]. Ce n'est pas un oxyde d'antimoine absolument pur : il renferme toujours de petites quantités de métal non attaqué et d'azotate basique d'antimoine » (Randau, 1905 p.53).

Le produit obtenu est identifié comme de l'« *acide antimonique* » Sb_2O_5 par Pelouze et al., (1854). Cependant, vu la sensibilité de formation des oxydes d'antimoine aux conditions expérimentales, il est plus probable qu'un mélange d'oxydes soit obtenu par cette technique.

Il est clair que ce procédé, nécessitant à la fois que l'antimoine métallique soit disponible et que des réactifs acides particuliers soient employés, n'a probablement pas été utilisé aux périodes anciennes. En revanche, tous ces composés étant connus et employés bien avant le 18^{ème} s., et ce procédé de fabrication étant décrit et détaillé dans les textes, il est possible qu'il ait été employé aux Temps Modernes pour la fabrication d'agents opacifiants des verres.

I.2.3.d Hydrolyse de composés chlorés d'antimoine

Une autre manière de synthétiser les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_5 est de placer des composés chlorés d'antimoine en milieu aqueux. Golunski et Jackson (1989) rapportent que Sb_2O_3 peut être obtenu par hydrolyse de SbCl_3 , tandis que Sb_2O_5 peut être obtenu par hydrolyse de SbCl_5 dans H_2O_2 aqueux, ou dans avec des alcalins. D'autres procédés très similaires sont décrits par Badawy (1990) et Luca et. al. (2005) pour obtenir Sb_2O_5 anhydre ou hydraté.

Les textes du 18^{ème} jusqu'au début du 20^{ème} s. décrivent ces synthèses en deux étapes (Chaptal, 1807, Pelouze et al., 1854, Randau, 1905):

- 1) formation des chlorures d'antimoine SbCl_3 ou SbCl_5 par attaque acide de l'antimoine métallique ou de la stibine
- 2) formation des oxydes d'antimoine anhydres ou hydratés

D'après Pelouze et al. (1854) et Randau (1905), Sb_2O_3 était obtenu par réaction de SbCl_3 avec des carbonates alcalins, tandis que Sb_2O_5 se préparait par hydrolyse de SbCl_5 :

« La poudre [poudre d'Algaroth, oxychlorure d'antimoine] est ensuite placée dans une capsule recouverte d'une solution de 4 parties de carbonate de soude cristallisé dans 3 parties d'eau [...]. Le contenu de la capsule est de nouveau filtré sur une chausse en coton, lavé à l'eau, séché et conservé dans un flacon bien bouché. Le produit ainsi obtenu est de l'oxyde d'antimoine chimiquement pur » (Randau, 1905).

« L'acide antimonique hydraté, peut être préparé en décomposant par l'eau le perchlorure d'antimoine ; il se forme un précipité blanc floconneux, qui contient deux équivalents d'eau ». (Pelouze et al., 1854).

Bien que Randau (1905) signale que le produit obtenu est « *chimiquement pur* », il est plus probable qu'un mélange de composés ait été obtenu.

De la même manière que le procédé de l'attaque chimique de l'antimoine métallique décrit précédemment (cf. paragraphe I.2.3.c), on peut supposer que cette méthode de synthèse plus complexe des oxydes d'antimoine n'a pas été utilisée aux périodes anciennes. En revanche, dès le 18^{ème} s. au moins, ces méthodes de préparation sont décrites et employées dans la fabrication des émaux.

I.2.3.e Bilan sur les méthodes de préparation des oxydes d'antimoine

Nous venons de voir que plusieurs procédés pouvaient être employés pour synthétiser les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 à partir de stibine ou d'antimoine métallique. Ils peuvent être plus ou moins complexes à réaliser, se font en une ou deux étapes à l'air ou en milieu aqueux, et nécessitent ou non l'utilisation de composés acides. L'ensemble de ces procédés est résumé dans les Tableau 4 et Tableau 5.

D'après cette étude bibliographique, les procédés les plus simples - en une étape à l'air - permettent de former les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 . En effet, ils peuvent être obtenus par simple chauffage de la stibine entre 300 et 600°C, ou de l'antimoine métallique entre 500 et 600°C. Ces températures pouvant facilement être atteintes à partir d'un feu de bois ou d'une bougie, on peut supposer que Sb_2O_3 et Sb_2O_4 ont pu être utilisés comme agent opacifiant dans les verres anciens.

En revanche, l'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 nécessite des méthodes de fabrication plus complexes et demande l'utilisation de composés acides (Tableau 5). Remarquons également que, d'après les procédés recensés, la fabrication de Sb_2O_5 ne peut être obtenu qu'à partir d'antimoine métallique, ce qui implique que celui-ci soit aisément disponible, ce qui ne semble être le cas qu'aux périodes modernes. Le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 n'existant par ailleurs pas à l'état naturel, son utilisation en tant qu'opacifiant dans les périodes anciennes est très peu probable.

Au contraire, sa synthèse à partir d'attaque acide de l'antimoine métallique et son utilisation dans la fabrication d'émaux semblent répandues dès le 18^{ème} s. et il se peut donc qu'il ait été employé dans les verres opaques plus récents comme dans les verres filés dits « de Nevers » par exemple (partie IV, chap. 13).

Quel que soit le procédé de synthèse employé, il est important de noter que, dans les conditions d'élaboration utilisées au 18^{ème} s. et à fortiori à des périodes plus anciennes, les produits obtenus à partir de la stibine ou de l'antimoine métallique sont des mélanges d'oxydes d'antimoine et d'autres composés, et ne consistent pas en des produits purs.

Tableau 4 Procédés de synthèse en une étape des oxydes d'antimoine à partir de stibine ou d'antimoine métallique.

Source d'antimoine	Protocole de synthèse en une étape	Produit	Date et utilisation
Stibine Sb_2S_3	Oxydation à l'air par chauffage à $T \sim 300^\circ C$	Sb_2O_3	20 ^{ème} s.
	Oxydation à l'air par chauffage à $T \sim 600^\circ C$	Sb_2O_4	20 ^{ème} s.
	Oxydation à l'air par chauffage entre $T \sim 300$ et $600^\circ C$	Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2S_3	<i>Oxide gris d'antimoine</i> 18 ^{ème} s -20 ^{ème} s.
Sb métallique	Oxydation à l'air par chauffage à $T \sim 500^\circ C$	Sb_2O_3	20 ^{ème} s.
	Oxydation à l'air par chauffage à $T \sim 600^\circ C$	Sb_2O_4	20 ^{ème} s.
	Oxydation à l'air par chauffage entre $T \sim 500$ et $600^\circ C$	Sb_2O_3 , Sb_2O_4	<i>Fleurs argentines d'antimoine</i> 18 ^{ème} s -20 ^{ème} s. Fabrication des émaux
	Réaction avec HNO_3 en milieu aqueux puis séchage à $135^\circ C$	Sb_2O_3	20 ^{ème} s.
	Réaction avec HNO_3 en milieu aqueux puis calcination à $735^\circ C$ (25h)	Sb_2O_4	20 ^{ème} s.
	Réaction avec HNO_3 en milieu aqueux	Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 , nH_2O	<i>Acide antimonique</i> 18 ^{ème} s -20 ^{ème} s. Fabrication des émaux

Tableau 5 Procédés en deux étapes de synthèse des oxydes d'antimoine à partir de stibine ou d'antimoine métallique.

Source d'antimoine	Protocole de synthèse en deux étapes		Produit	Date et référence
	Etape 1	Etape 2		
Stibine Sb_2S_3	Oxydation à l'air par chauffage entre $T \sim 300$ et $600^\circ C$	Fusion du mélange au-dessus de $T \sim 650^\circ C$	Sb_2O_3 , Sb_2O_4 Sb_2S_3 et oxysulfures d'antimoine ?	<i>verre d'antimoine</i> 18 ^{ème} s -20 ^{ème} s. colorant de verres et préparation de gemmes
	Réaction avec HCl en milieu aqueux	Réaction avec des carbonates alcalins	Sb_2O_3 et $SbCl_3$?	<i>Oxyde d'antimoine</i> 18 ^{ème} s -20 ^{ème} s.
Sb métallique	Réaction avec HNO_3 en milieu aqueux	Deuxième réaction avec HNO_3 puis séchage	Sb_2O_5 , nH_2O	20 ^{ème} s.
	Réaction avec HCl et HNO_3 en milieu aqueux	Réaction avec des carbonates alcalins	Sb_2O_3 et $SbCl_3$?	<i>Oxyde d'antimoine</i> 18 ^{ème} s -20 ^{ème} s.
	Réaction avec HCl et HNO_3 en milieu aqueux	Hydrolyse	Sb_2O_5 , nH_2O et $SbCl_5$?	<i>Acide antimonique</i> 18 ^{ème} s -20 ^{ème} s. Fabrication des émaux

I.2.4 Les propriétés des oxydes d'antimoine

Les publications actuelles de chimie des matériaux permettent, elles, de connaître les propriétés structurales et physiques des composés purs des oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 qui nous intéressent.

I.2.4.a Le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3

Les deux formes de trioxyde d'antimoine, la sénarmontite et la valentinite ont des propriétés quelque peu différentes. La sénarmontite est un minéral de structure cubique, de couleur blanche et stable à basse température, tandis que la valentinite, également de couleur blanche, est un minéral de structure orthorhombique.

L'antimoine est présent sous la forme Sb^{III} dans les deux phases de Sb_2O_3 , et sa coordination idéale est décrite comme tétraédrique (Svensson 1974).

Les températures de fusion, de sublimation, d'oxydation et de transition de phase sénarmontite-valentinite, ont été étudiées par de nombreux auteurs (Agrawal et al. 1975, Cody et al., 1979, Golunski et al., 1981, Golunski et Jackson, 1989, Jones et al., 1987, Centers, 1988, Orman et Holland, 2007). Cependant, seule leur température de fusion est bien définie : $652 \pm 5^\circ\text{C}$ (Orman et Holland 2007). L'évaluation des autres températures (sublimation, oxydation et de transition de phase), est plus difficile car ces réactions se produisent toutes dans la même gamme de température ($T = 400\text{-}650^\circ\text{C}$). De plus, elles dépendent de l'atmosphère et de la vitesse de chauffage utilisées ainsi que de l'eau résiduelle contenue dans les échantillons.

L'oxydation de l'une ou l'autre des deux phases donne la phase $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ cervantite orthorhombique. L'oxydation de la valentinite se fait à plus basse température ($T = 492\text{-}579^\circ\text{C}$) que celle de la sénarmontite ($T = 502\text{-}622^\circ\text{C}$) (Centers, 1988).

I.2.4.b Le tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4

La cervantite (ou $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$) est un minéral de structure orthorhombique, de couleur blanche et la clinocervantite (ou $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$) est un minéral de structure monoclinique et de couleur blanche également.

Dans Sb_2O_4 , les espèces Sb^{III} et Sb^{V} sont présentes en proportion égale et la coordination de l'antimoine est tétraédrique ($\text{Sb}^{\text{III}}\text{O}_4\text{E}$) et octaédrique ($\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_6$) (Orosel et al. 2005).

L'idée communément admise est que la phase stable à température ambiante est $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ et la phase stable à haute température $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$. En effet, $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ est stable à l'air jusqu'à environ 1000°C , est le produit facilement obtenu par oxydation de Sb_2O_3 sous air ou oxygène et par décomposition des oxydes d'antimoine plus oxydés (Golunski et Jackson 1989)

et ne se transforme en β - Sb_2O_4 qu'à haute température (Cody et al. 1979, Golunski et al. 1981). Mais Orosel et al. (2005) ont montré que la phase β - Sb_2O_4 serait la phase thermodynamiquement stable à basse température et ils attribuent à des effets de cinétique le fait que la forme métastable α soit celle qui est la plus facilement obtenue par des moyens classiques.

Les températures de sublimation des phases α et β - Sb_2O_4 dépendent de la manière dont a été préparé le produit (taille de particules, morphologie...) et de l'atmosphère dans laquelle il se trouve (Cody et al. 1979). Elles varient entre 950 et 1100°C (Cody et al. 1979, Golunski et Jackson 1989).

I.2.4.c Le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5

Le pentoxyde Sb_2O_5 existe sous la forme cubique quand il est hydraté, ou sous la forme monoclinique quand il est anhydre. Un oxyde correspondant à Sb_6O_{13} (i.e. $\text{Sb}_2\text{O}_{4,35}$) a été identifié comme la forme intermédiaire dans la décomposition de Sb_2O_5 en Sb_2O_4 .

Sb_2O_5 monoclinique consiste en des octaèdres de SbO_6 distordus partageant leur côté. La structure du cristal est dérivée du type rutile (Jansen 1979). Sb_2O_5 anhydre ne peut pas être obtenu à partir de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Le produit monoclinique est stable jusqu'à 727°C, température à laquelle il se décompose en β - Sb_2O_4 (Golunski et Jackson 1989)

La phase la plus commune d'oxyde d'antimoine V hydraté a une structure de type pyrochlore $\text{A}_2\text{Sb}_2\text{X}_6\text{X}'$ (groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$), dans laquelle les lacunes anioniques peuvent être occupées par des atomes d'oxygène de l'eau. Il est très difficile de préparer des cristaux avec un degré d'hydratation spécifique (Golunski et Jackson 1989).

Lorsque $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ est chauffé progressivement jusqu'à 1000°C, il perd la plupart de sa masse en dessous de 852°C. Cette perte de masse se fait en deux étapes : la première étape est due à une déshydratation partielle ($T=77\text{-}202^\circ\text{C}$), la seconde est le résultat de l'évolution concurrentielle de l'eau de cristallisation et des lacunes d'oxygène, et permet la formation de Sb_6O_{13} . Lors du chauffage de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, une phase amorphe est d'abord formée ($\text{Sb}_6\text{O}_{13+x}$ ou $\text{Sb}_{6-y}\text{O}_{13}$). La transition entre les phases Sb_6O_{13} amorphe et cristalline se fait aux environs de 705°C. La stoeichiométrie est atteinte plus progressivement entre 450 et 950°C et elle est immédiatement suivie de la décomposition en α - Sb_2O_4 (Golunski et Jackson 1989).

Sb_6O_{13} peut être considéré comme un intermédiaire entre Sb_2O_5 et Sb_2O_3 d'un point de vue structural et de stabilité thermique. Sb_6O_{13} est souvent confondu avec Sb_2O_5 car un diagramme de diffraction X de Sb_6O_{13} a été répertorié en fiche ASTM en tant que Sb_2O_5 . De plus, des produits commerciaux ont été mal nommés et il est donc important de caractériser entièrement tout produit désigné comme étant du Sb_2O_5 .

Sb_6O_{13} peut être obtenu par décomposition de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ à 700°C ou par une étape d'oxydation de Sb_2O_3 dans H_2O_2 en milieu aqueux suivi d'un chauffage à 700°C (Golunski et Jackson 1989).

L'ensemble de ces données est résumé dans le Tableau 6.

Tableau 6 Propriétés des oxydes d'antimoine. T_f = température de fusion, T_{ox} = température d'oxydation

	Nom	Couleur	Degré d'oxydation	Structure cristalline	Propriétés physiques
Sb₂O₃	Sénarmontite	Blanc	Sb ^{III}	Cubique	$T_f = 652^\circ\text{C}$ $T_{ox} \sim 562^\circ\text{C}$
	Valentinite	Blanc	Sb ^{III}	Orthorhombique	$T_f = 652^\circ\text{C}$ $T_{ox} \sim 535^\circ\text{C}$
Sb₂O₄	α : Cervantite	Blanc	Sb ^{III} et Sb ^V	Orthorhombique	$T_f > 1100^\circ\text{C}$
	β : Clinocervantite	Blanc	Sb ^{III} et Sb ^V	Monoclinique	
Sb₂O₅	Sb ₂ O ₅	Jaune	Sb ^V	Monoclinique	$T_f = 380^\circ\text{C}$
	Sb ₂ O ₅ nH ₂ O	Jaune	Sb ^V	Cubique	
	Sb ₆ O ₁₃	Jaune	Sb ^V	Cubique	

Après l'étude des composés simples d'antimoine, comme l'antimoine métallique, la stibine, et les oxydes d'antimoine, nous nous sommes intéressés à un composé plus complexe ayant pu servir comme source d'antimoine pour les opacifiants dans les verres du 18^{ème} s. comme les verres filés dits « de Nevers » : l'antimoniade de potassium.

I.3 L'antimoniade de potassium

De nombreuses recettes sont données dans les textes du 18^{ème} jusqu'au 20^{ème} s. pour la fabrication d'antimoniade de potassium. Il semblerait que ce composé se forme relativement facilement et que plusieurs stoechiométries existent, ce qui expliquerait les différentes attributions de couleur, allant du blanc au jaune.

Ce composé très usité, était nommé « *antimoine diaphorétique* », « *émétique* » « *fondant de Rotrou* », « *antimoniade de potasse* » ou « *alliage d'antimoine et de potasse* », et était principalement utilisé en médecine, mais aussi dans la formulation de colorants pour la poterie ou pour le verre (Baumé, 1773 ; Chaptal, 1807, Pelouze et al., 1854 ; Wang, 1919).

Mais il semblerait que l'antimoniade de potassium soit apparu bien plus tôt encore. En effet, Moretti et Hreglich (2005), mentionnent une recette trouvée dans les livres de verriers Vénitiens du 15^{ème} jusqu'au 17^{ème} s. « a preparar l'antimonio che serve per medicina e per vetro giallo »¹. Elle consiste à mélanger en proportions égales le sulfure d'antimoine, du tartrate et du chlorure d'ammonium. Le mélange est précautionneusement filtré à travers un tamis fin et calciné dans un pot pour obtenir un agrégat. D'après les auteurs, la couche du dessus contiendrait l'antimoniade de potassium celle de dessous le tartrate émétique.

Sa synthèse consiste à faire réagir une source d'antimoine, la plupart du temps étant la stibine ou l'antimoine métallique, avec une source de potassium, le plus souvent représentée par le nitrate de potassium appelé *salpêtre*, ou le *tartrate* (Annexe 7).

¹ « pour préparer l'antimoine pour les médicaments et le verre jaune »

II. NOTRE ETUDE EXPERIMENTALE SUR LES SOURCES D'ANTIMOINE

Les composés à base d'antimoine étant très variés, nous avons choisi de nous limiter aux composés simples d'antimoine qui ont pu être utilisés dans la fabrication des verres opaques, à savoir la stibine (Sb_2S_3) (cf. paragraphe I.1) et les oxydes d'antimoine (le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 , tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4 et le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5) (cf. paragraphe I.2). Les produits naturels contenant souvent des impuretés, nous travaillons à partir des composés purs trouvés dans le commerce, à l'exception du tétroxyde d'antimoine Sb_2O_4 qui, lui, a été obtenu par chauffage de la stibine à 500°C .

Nous avons vu que plusieurs phases d'oxydes d'antimoine pouvaient exister pour chaque oxyde. Dans un premier temps, nous avons donc identifié la structure cristallographique et le degré d'oxydation de l'antimoine des différentes sources d'antimoine utilisées. Afin de vérifier quels produits sont obtenus par simple chauffage des sources d'antimoine, nous avons fait subir aux quatre produits sélectionnés des traitements thermiques à différentes températures et pendant des durées variées.

La stibine Sb_2S_3 utilisée provient de Kremer-Pigmente (réf 10940), le trioxyde d'antimoine Sb_2O_3 de Acros Organics (CAS 1309-64-4) et le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 d'Aldrich (CAS 1314-60-9).

Ces trois différentes sources d'antimoine sont placées dans des creusets en porcelaine et mis à chauffer sous air entre 300 et 1000°C pendant différentes durées (de 1 heure à 2 jours), afin d'obtenir les transitions de phases attendues par oxydation ou réduction. Les produits obtenus sont identifiés par DRX.

Le produit commercial Sb_2O_5 étant plus complexe à caractériser, nous avons effectué une ATD sur ce réactif au CEA SRMP (Saclay) avec l'aide de F. Legendre: 80mg de Sb_2O_5 sont placés dans un creuset en platine de $100\mu\text{L}$ et mis à chauffer sous argon de 20°C à 1050°C à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le produit est ensuite refroidi de 1050°C à 20°C à une vitesse de $50^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Un palier en température est effectué à 20°C pendant 15 minutes pour mettre le système à l'équilibre.

Les produits commerciaux Sb_2S_3 et Sb_2O_3 , ainsi que Sb_2O_4 obtenu par chauffage de la stibine, ont été facilement identifiés par DRX et sont conformes aux produits escomptés :

- La stibine se présente sous la forme d'une poudre fine de couleur gris-noir et a une structure orthorhombique (groupe d'espace Pbnm , JCPDS 06-0474).
- Le trioxyde d'antimoine commercial est une poudre fine blanche et correspond à la phase sénarmontite de structure cubique (groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$, JCPDS 05-0534).
- Le tétroxyde d'antimoine obtenu sous la forme d'une poudre blanche correspond à la cervantite (ou phase α) de structure orthorhombique (groupe d'espace $\text{Pna}2$, JCPDS 033-0110).

En revanche, le pentoxyde d'antimoine commercial se présentant sous la forme d'une poudre fine jaune pâle ne diffractait pas par DRX. Comme le montre la Figure 31a obtenue par microscopie électronique à transmission, la poudre est nanocristalline et les grains ont une taille moyenne d'environ 20 nm, ce qui explique qu'aucun pic de diffraction X n'ait été obtenu.

Sachant que plusieurs phases de Sb_2O_5 existent (Sb_2O_5 monoclinique et Sb_2O_5 hydraté de type pyrochlore), nous avons analysé cette poudre par diffraction électronique. Celle-ci met en évidence une structure de type monoclinique (Annexe 8). Cependant, le spectre IR du produit atteste la présence d'eau (Annexe 8), ce qui montre qu'une partie du pentoxyde est sous la forme hydratée $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

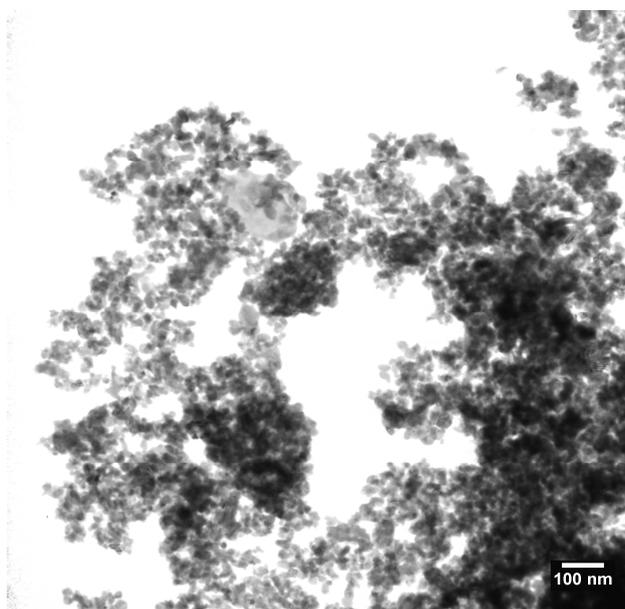


Figure 31 Image MET de la poudre nanocristalline du pentoxyde d'antimoine commercial.

Après avoir identifié la structure cristallographique des produits que nous allons employer dans la suite de ce travail, nous avons également mesuré le degré d'oxydation de l'antimoine dans chacune de ces sources.

Conformément aux données bibliographiques, la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine dans les différentes sources d'antimoine montre que l'antimoine est au degré III dans Sb_2S_3 (Bayliss and Nowacki, 1972) et Sb_2O_3 (Svensson 1974), au degré III et V dans des proportions équivalentes dans Sb_2O_4 (Orosel et al., 2005), et au degré V dans Sb_2O_5 (Golunski et Jackson 1989) (Figure 32). L'impact sur le degré d'oxydation de l'antimoine de la dissolution de ces sources dans un verre silicaté sera discuté lors des expérimentations de synthèse de verres opacifiés par cristallisation in situ (chapitre 9).

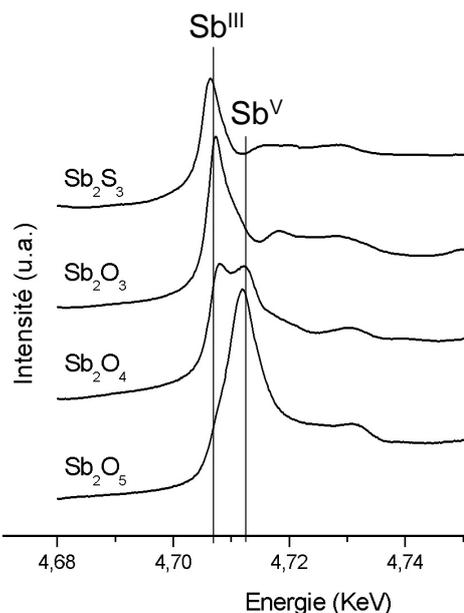


Figure 32 Spectres XANES des différentes sources d'antimoine Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .

Dans la suite de ce travail, nous avons employé la stibine et les oxydes d'antimoine dans la synthèse de cristaux d'antimoniates de calcium (chapitre 7) ainsi que dans la synthèse de verres opacifiés par cristallisation in situ (chapitre 9). Il est donc essentiel, tout d'abord, de comprendre comment ces sources réagissent lorsqu'elles sont seules sous l'effet de la température. L'ensemble des caractéristiques des sources d'antimoine utilisées est résumé dans le Tableau 7.

Tableau 7 Caractéristiques des sources d'antimoine utilisées dans la suite de ce travail.

	Fournisseur	Appellation	Couleur	Degré d'oxydation	Structure cristalline
Sb_2S_3	Kremer-pigmente	Stibine	Gris- noir	Sb^{III}	Orthorhombique
Sb_2O_3	Acros Organics	Sénarmontite	Blanc	Sb^{III}	Cubique
Sb_2O_4	/	Cervantite	Blanc	Sb^{III} et Sb^V	Orthorhombique
Sb_2O_5	Aldrich	Sb_2O_5	Jaune	Sb^V	Monoclinique
		$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$	Jaune	Sb^V	Cubique

II.1 Le « grillage » de la stibine Sb_2S_3

Nous avons chauffé la stibine en dessous de sa température de fusion ($546^\circ C$), entre 300 et $500^\circ C$, de manière à savoir quels sont les produits pouvant être obtenus par simple « grillage » de la stibine, cette étape étant souvent mentionnée dans la bibliographie comme étant nécessaire à l'obtention d'un verre opaque (Mass et al. 2001 par exemple). L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau 8.

La stibine Sb_2S_3 reste stable jusqu'à au moins 300°C . A partir de 400°C , la poudre de stibine directement en contact avec l'air s'oxyde dès la première heure de chauffage, formant une croûte blanche de sénarmonite Sb_2O_3 . On obtient donc un mélange de stibine et Sb_2O_3 donnant des teintes de poudre grises de plus en plus claires lorsque le chauffage se poursuit.

Il est très probable que « l'oxide gris d'antimoine » mentionné dans les écrits du 18^{ème} jusqu'au 20^{ème} s. (cf. paragraphe I.2.3.a) corresponde à ce produit.

Si le chauffage continue à 400°C , l'oxydation en Sb_2O_3 se poursuit et la totalité de la stibine est transformée après 16h de réaction, donnant alors un produit blanc. Cette observation est cohérente avec les données de thermogravimétrie de Zivkovic et.al. (2002) qui placent entre 300 et 500°C l'oxydation de la stibine en Sb_2O_3 cubique.

A partir de 500°C , on observe la formation des phases orthorhombiques de Sb_2O_3 (valentinite) et de Sb_2O_4 (phase α). Au bout de 2 jours de chauffage à cette même température, la stibine est entièrement oxydée en $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (Figure 33).

L'obtention de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ par oxydation de la stibine ou de Sb_2O_3 est conforme avec la bibliographie (Agrawal et al. 1975, Cody et al., 1979, Golunski et al., 1981 ; Golunski et Jackson, 1989 ; Jones et al., 1987, Centers, 1988, Zivkovic et.al., 2002, Orman et Holland, 2007). Les températures d'oxydation en Sb_2O_3 et Sb_2O_4 sont situées respectivement entre 595 et 610°C pour Zivkovic et.al. (2002) et entre 492 et 622°C pour Centers (1988). Nous obtenons pourtant la phase Sb_2O_4 dès 500°C après plusieurs heures de chauffage.

Ainsi, nous confirmons que l'obtention des oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 à partir du « grillage » de la stibine est relativement simple et peut donc avoir été employé dans les périodes anciennes.

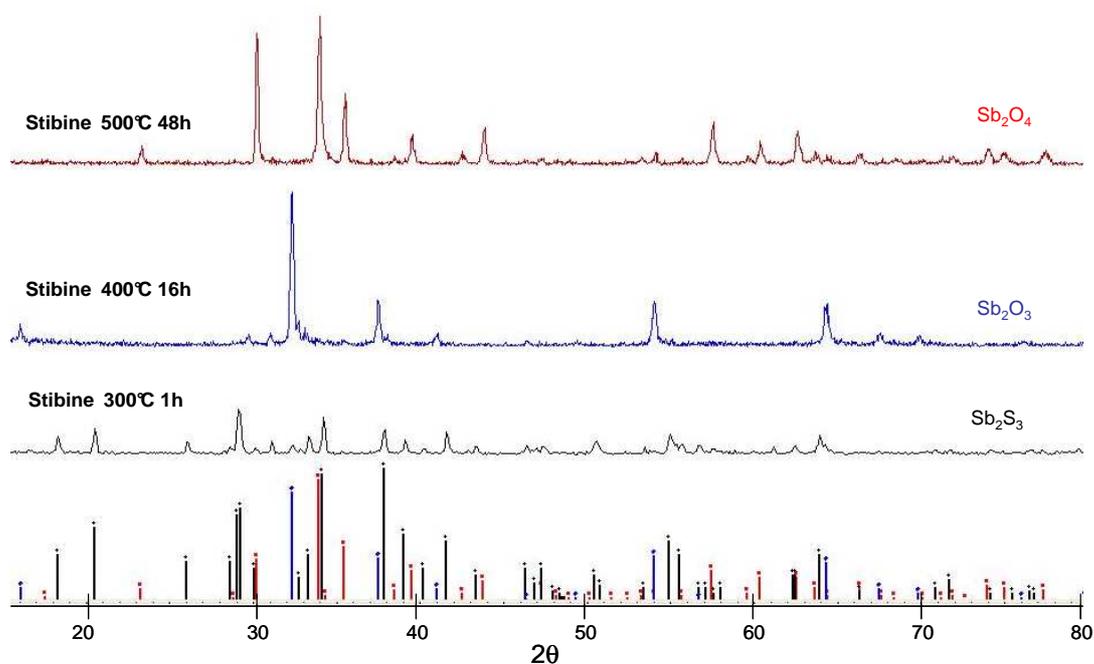


Figure 33 Diffractogrammes des produits obtenus lors du chauffage de la stibine à 300°C pendant 1h, à 400°C pendant 16h et à 500°C pendant 48h. En noir sont indiquées les positions des pics de diffraction de Sb_2S_3 , en bleu de Sb_2O_3 et en rouge de Sb_2O_4 .

Tableau 8 Produits obtenus par « grillage » de la stibine entre 300 et 500°C.

Température Durée	Jusqu'à 300°C		A 400°C		A 500°C	
	1h	48 heures	1 heure	16 heures	1 heure	48 heures
Couleur de la poudre	Gris noir		Gris	De gris clair à blanc	Blanc crème	Blanc
Phase cristalline	Stibine		Stibine majoritaire + Sb ₂ O ₃ cub minoritaire	Sb ₂ O ₃ cub + stibine très minoritaire	Sb ₂ O ₃ orth + α-Sb ₂ O ₄	α-Sb ₂ O ₄

II.2 Le chauffage du trioxyde d'antimoine Sb₂O₃ et du tétrouxyde d'antimoine Sb₂O₄

Le trioxyde d'antimoine Sb₂O₃ a été chauffé en dessous de sa température de fusion (~ 652°C) entre 300°C et 600°C, puis le produit obtenu à 600°C a été chauffé à plus haute température entre 800 et 1000°C. L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 9.

Sb₂O₃ (cubique) reste stable après une heure de chauffage à 300°C, et s'oxyde en α-Sb₂O₄ à partir de une heure de chauffage à 600°C (Annexe 9). Cette température est conforme à celle de la bibliographie (entre 400 et 650°C d'après Golunski et Jackson, 1989, Centers, 1988).

En chauffant à 800°C puis à 1000°C les cristaux de α-Sb₂O₄ obtenus, on observe aucun changement de phase, ce qui est conforme avec les données de la bibliographie qui montrent que α-Sb₂O₄ est stable à l'air jusqu'à des températures de 1000°C (Golunski et Jackson, 1989).

D'après les données bibliographiques et ces expérimentations, on constate que le trioxyde d'antimoine s'oxyde facilement en Sb₂O₄, à de relativement basses température (~ 400 – 600°C) et on peut penser que ce dernier reste stable lors d'un chauffage de la température ambiante à environ 1000°C.

Tableau 9 Produits obtenus par chauffage du trioxyde d'antimoine entre 300 et 1000°C.

Température Durée	A 300°C	A 600°C		A 800°C	A 1000°C
	1 heure	1 heure	2 heures	1 heure	1 heure
Couleur de la poudre	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc	Blanc
Phase cristalline	Sb ₂ O ₃	α-Sb ₂ O ₄			

II.3 Le chauffage du pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5

La poudre jaune commerciale de Sb_2O_5 a d'abord été chauffée à 300°C , en dessous de sa température de fusion (380°C), puis les produits obtenus ont été chauffés entre 600°C et 1000°C . L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans le Tableau 10.

En dessous de 600°C , la poudre reste nanocristalline et aucun pic de diffraction n'est observé par DRX. Au bout d'une heure de chauffage à 600°C , la poudre devient gris verdâtre et des pics de diffraction sont identifiables et attribués à la phase Sb_6O_{13} . Lorsque le chauffage se poursuit, les pics de diffraction s'affinent, ce qui va dans le sens d'une augmentation de la taille des cristaux de Sb_6O_{13} .

Lorsqu'on chauffe ce produit à 1000°C pendant 1 heure, la poudre obtenue est blanche et on identifie clairement par DRX les phases $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (majoritaire) et $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (très minoritaire) (Figure 33)

Des résultats comparables sont obtenus par thermogravimétrie, lors du chauffage de 20 à 1050°C (Annexe 10). Le produit final correspond à la $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ orthorhombique. Entre 723 et 853°C , on attribue le pic endothermique observé à la réduction de Sb_2O_5 en $\text{Sb}_6\text{O}_{13+x}$, puis l'on situe entre 853 et 965°C l'étape de seconde réduction du produit en Sb_2O_4 . Ces résultats sont en accord avec les données de la bibliographie (Golunski et Jackson, 1989 ; Cody et al. 1979).

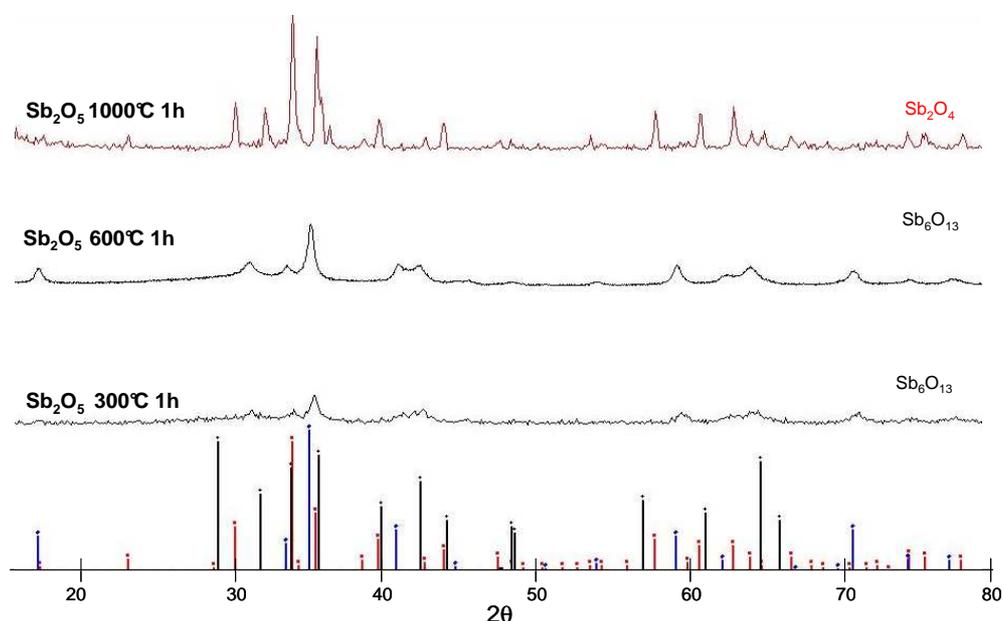


Figure 34 Diffractogrammes des produits obtenus lors du chauffage du pentoxyde d'antimoine à 300°C , 600°C et 1000°C pendant 1h. En noir sont indiquées les positions des pics de diffraction de Sb_2O_5 , en bleu de Sb_6O_{13} et en rouge de Sb_2O_4 .

Tableau 10 Produits obtenus par chauffage du pentoxyde d'antimoine entre 300 et 1000°C

Température Durée	A 300°C		A 600°C		A 1000°C
	1 heure	16 heures	1 heure	5 heures	1 heure
Couleur de la poudre	Jaune	Jaune	Gris-verdâtre	Gris-verdâtre	Blanc
Phase cristalline	Sb ₂ O ₅ et Sb ₂ O ₅ nH ₂ O nanocristallin	Sb ₂ O ₅ et Sb ₂ O ₅ nH ₂ O nanocristallin	Sb ₆ O ₁₃	Sb ₆ O ₁₃	α-Sb ₂ O ₄ majoritaire et β-Sb ₂ O ₄ très minoritaire

III. LA SYNTHÈSE DU CHAPITRE

A partir de l'étude de l'Histoire Naturelle de Pline, des traités et écrits de chimie plus modernes, datant du 18^{ème}- 20^{ème} s., et des données actuelles, nous avons vu que la stibine, l'antimoine métallique et les oxydes d'antimoine Sb₂O₃ et Sb₂O₄ dérivés, étaient connus et employés depuis l'Antiquité. Aux périodes plus modernes, entre le 18^{ème} et le 20^{ème} s., il semble que d'autres sources d'antimoine comme « l'acide antimonique » (Sb₂O₅ plus ou moins hydraté) et l'antimoniade de potasse étaient également connues. En effet, la synthèse de ces composés à partir d'attaque chimique de la stibine ou de l'antimoine métallique et leur utilisation dans la fabrication d'émaux semblent répandues aux Temps modernes.

Par ailleurs, nous avons vu que trois sources d'antimoine sont présentes dans la nature : la stibine Sb₂S₃, qui est le minerai d'antimoine le plus répandu et dont des traces d'exploitation ancienne existent, et les oxydes d'antimoine Sb₂O₃, et Sb₂O₄. Le pentoxyde d'antimoine Sb₂O₅, lui, n'existe pas à l'état naturel, ce qui implique que son utilisation en tant qu'opacifiant dans les verres nécessite une synthèse préalable du composé.

A l'état naturel, Sb₂S₃, Sb₂O₃, et Sb₂O₄ coexistent intimement avec d'autres minéraux et leur introduction éventuelle dans le verre peut donc apporter des traces dont la nature dépendra de leur environnement. Les minerais de trioxyde et tétrioxyde d'antimoine étant beaucoup moins fréquents que ceux de Sb₂S₃ et n'ayant pas de preuves de leur exploitation à des périodes anciennes, nous pouvons supposer que seule la stibine a été utilisée à l'état naturel dans l'Antiquité, les oxydes d'antimoine étant alors obtenus par différentes méthodes de préparation.

Les oxydes d'antimoine Sb₂O₃ (phase cubique) et Sb₂O₄ (phase α orthorhombique) peuvent être facilement produits par simple chauffage à l'air de la stibine entre 300 et 500°C, ou par celui de l'antimoine métallique entre 500 et 600°C, ce qui implique qu'ils ont pu être préparés dès les périodes anciennes.

En revanche, l'oxyde d'antimoine Sb₂O₅ nécessite des méthodes de fabrication plus complexes, en deux étapes en milieu aqueux, et demande l'utilisation d'antimoine métallique et de composés acides. Ainsi, s'il est peu probable que ce composé ait été utilisé dans les

périodes anciennes, il est très possible qu'il ait été employé dans les verres opaques plus récents, datant du 18^{ème} s., comme dans les verres filés dits « de Nevers » par exemple (partie IV, chap.13).

Par ailleurs, quel que soit le procédé de synthèse employé, notons que, dans les conditions d'élaboration utilisées au 18^{ème} s. et a fortiori à des périodes plus anciennes, les produits obtenus à partir de la stibine ou de l'antimoine métallique sont des mélanges d'oxydes d'antimoine et d'autres composés, et ne consistent pas en des produits purs.

Ces composés réagissent différemment sous l'effet de la température et peuvent produire des oxydes d'antimoine variés plus ou moins stables à la température considérée. A l'aide des données de la bibliographie et des résultats obtenus par les expérimentations de traitement thermique que nous avons faites sur les sources d'antimoine étudiées, nous pouvons résumer les transformations d'oxydation et de réduction de la stibine Sb_2S_3 , et des oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 dans le schéma suivant (Figure 35). Celui-ci nous aidera à comprendre les réactions pouvant se produire lors de la synthèse de cristaux d'antimoniates de calcium (chapitre 7) et lors de l'obtention de verres opaques par cristallisation in situ (chapitre 9).

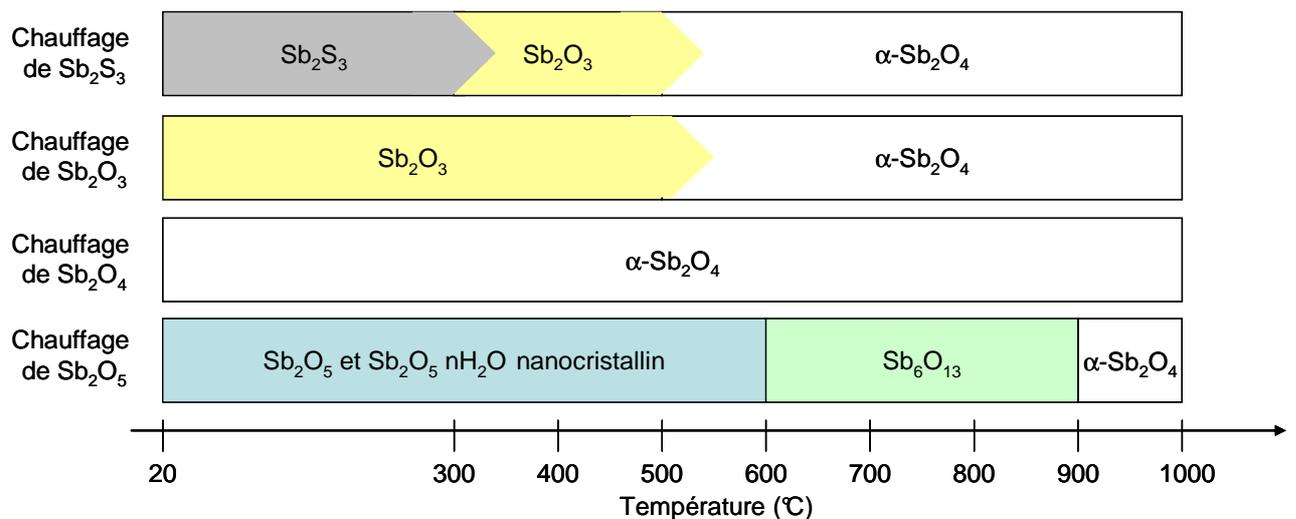


Figure 35 Transformations de phases ayant lieu lors du chauffage de la température ambiante à 1000°C des différentes sources d'antimoine Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 (données expérimentales et de la bibliographie).

Chapitre 7 Elaboration des cristaux d'antimoniates de calcium

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que différentes sources d'antimoine ont pu être utilisées aux périodes anciennes et modernes dans la fabrication de verres opacifiés aux antimoniates de calcium. La synthèse de ces cristaux opacifiants pouvant se faire à l'extérieur du verre, dans le cas d'un ajout de cristaux, ou à l'intérieur du verre, dans le cas d'une cristallisation in situ, il est nécessaire, dans une première approche, de comprendre les transformations de phases qui se passent lorsque l'on mélange les sources d'antimoine étudiées au chapitre 6 avec des sources de calcium.

Dans les verres opaques anciens et modernes, il existe deux types d'antimoniates de calcium : $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 . Au cours de l'Histoire, ces deux phases peuvent apparaître ensemble ou seules et en proportions variables. Les raisons de la prépondérance d'une phase plutôt que de l'autre restent inconnues, mais il semble logique de penser que la formation de chacun des deux types de cristaux est directement liée à leurs conditions d'élaboration et/ou à la composition du verre qui les contient. Ainsi, il est important de s'intéresser aux méthodes de préparation des antimoniates de calcium, afin de savoir quels sont les facteurs qui régissent la cristallisation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 .

Par ailleurs, nous savons qu'aucun des deux composés $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 n'existent dans la nature. En effet, nous ne connaissons que très peu de minéraux qui contiennent à la fois du calcium, de l'antimoine et de l'oxygène, et ceux-ci incluent, pour la plupart, de nombreux autres éléments. Parmi ces minéraux, les variétés de roméite $(\text{Ca, Fe, Mn, Na})_2(\text{Sb, Ti})_2\text{O}_6(\text{O, OH, F})$ sont celles qui se rapprochent le plus des matériaux étudiés. La roméite est un minéral secondaire formé dans des dépôts de minéraux hydrothermaux contenant du manganèse et de l'antimoine et qui ont subi un métamorphisme. Elle peut dériver de l'altération de stibine et contient dans ce cas une teneur en eau non négligeable (Brugger et al., 1997). Sa structure cristallographique est cubique mais les différentes variétés de roméite peuvent présenter de nombreuses anomalies de structure (Rouse et al., 1998).

Il est peu probable que ce minéral ait été utilisé comme opacifiant, car, à la différence des variétés de roméite, les cristaux d'antimoniates de calcium trouvés dans les verres anciens étudiés précédemment contiennent très peu d'éléments en substitution et ont des structures cristallographiques stables.

Par conséquent, dans le cas d'un procédé d'opacification des verres par ajout de cristaux, les antimoniates de calcium doivent être synthétisés en dehors du verre avant d'y être introduits. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux possibilités d'obtention de ces cristaux. Les antimoniates de calcium n'existant pas non plus dans le commerce, la synthèse de ces cristaux est nécessaire pour tester l'hypothèse d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux dans les verres.

En nous basant sur les données actuelles de chimie des matériaux sur les méthodes de préparation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 , nous avons synthétisé ces cristaux à partir des quatre sources d'antimoine étudiées dans le chapitre 6 (la stibine Sb_2S_3 , et des oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5), dans différentes conditions de stoechiométrie, de température et de durée. L'utilisation de conditions d'élaboration variées a trois objectifs principaux :

- obtenir des composés $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 relativement purs pour pouvoir les utiliser dans l'opacification des verres par ajout de cristaux (chapitre 8),
- comprendre comment les artisans pouvaient procéder pour synthétiser les opacifiants dans le cas de l'utilisation de ce même procédé,
- évaluer les facteurs régissant la formation de chacune des phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 pour comprendre pourquoi on les rencontre dans différentes proportions dans les productions de verres opaques.

I. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES ANTIMONIATES DE CALCIUM

Les antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 sont les deux opacifiants identifiés dans les verres anciens et modernes qui nous intéressent. Turner et Rooksby (1959), sont les premiers à avoir mis en évidence la prédominance de ces composés dans les verres opaques anciens en réalisant un nombre important d'analyses par DRX sur un panel de verres d'époques différentes.

Afin de mettre en évidence la prépondérance d'une phase plutôt que l'autre dans des productions de verres opaques données, nous avons reporté dans le Tableau 11 les données obtenues par Turner et Rooksby (1959) et par les chercheurs qui leur ont succédé.

Bien que l'identification des phases cristallines présentes dans les verres opacifiés aux antimoniates de calcium ne soit pas systématique, nous pouvons définir quelques tendances :

- les verres égyptiens et du Proche Orient du 15^{ème} - 6^{ème} av. J.C. contiennent principalement la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ seule,
- les verres romains du 1^{er} s. av. J.C.- 4^{ème} s. apr. J.C. peuvent contenir la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ seule ou la phase CaSb_2O_6 majoritaire ou seule, principalement dans les tesselles de mosaïque,
- les verres médiévaux du 7^{ème}-13^{ème} s. apr. J.C contiennent le plus souvent des mélanges des deux phases d'antimoniates de calcium,
- les verres modernes du 17^{ème}-20^{ème} s. apr. J.C contiennent principalement la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ seule.

Les différences de proportions entre les deux types d'antimoniates de calcium observées dans les productions de verres opaques témoignent de l'évolution si ce n'est des techniques d'opacification des verres, du moins des conditions d'élaboration employées.

D'une manière générale, la présence en quantités variables, de deux composés de même nature est caractéristique de transformations de phases ayant lieu dans le milieu réactionnel. A notre connaissance, il n'existe pas de diagramme de phase des antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 , c'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux méthodes de préparation de ces cristaux existant dans la bibliographie et à leurs propriétés structurales. Nous verrons dans la partie IV comment expliquer ces variations à travers l'étude de chaque cas dans les productions de verres opaques particulières.

Tableau 11 Fréquence d'apparition au cours de l'Histoire, des antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 dans les productions de verres opaques.

	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	Mélange $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6	CaSb_2O_6
Verres égyptiens et du Proche-Orient (15^{ème} - 6^{ème} av. J.C.)	<p>15^{ème} - 14^{ème} s. av. J.C., Malkata, Amarna (Shortland, 2002)</p> <p>1450 - 1425 av. J.C, Thèbes Egypte (T. et R., 1959) 1370 av. J.C., Tell el Amarna Egypte (T. et R., 1959)</p> <p>1200 av. J.C, Thèbes Egypte (T. et R., 1959)</p> <p>8^{ème} – 6^{ème} s. apr. J.C., Nimrud, Assyrie Egypte (T. et R., 1959)</p>	<p>715 av. J.C., Nimrud, Assyrie, CaSb_2O_6 majoritaire (T. et R., 1959)</p>	<p>1200 av. J.C et 20^{ème} dynastie Egypte (T. et R., 1959)</p>
Verres romains (27 av. J.C.- 4^{ème} s. apr. J.C.)	<p>30 av. – 100 apr. J.C, Denderah Egypte (T. et R., 1959)</p> <p>30 av. – 100 apr. J.C, vase Portland, Egypte (T. et R., 1959)</p> <p>1^{er} s. apr. J.C. Médaillon, Egypte (T. et R., 1959)</p> <p>1^{er}- 4^{ème} s. apr. J.C. Verre mosaïqué (Gedzevičiūtė et al., 2008)</p> <p>1^{er}- 4^{ème} s. apr. J.C. (Fredrickx et al., 2004)</p> <p>1^{er}- 4^{ème} s. apr. J.C., Emaux Grande-Bretagne, Italie (Henderson, 1991)</p>	<p>1^{er}- 4^{ème} s. apr. J.C. tesselles de mosaïque Aquilée et Rome CaSb_2O_6 majoritaire (Lahlil et al., 2008)</p>	<p>1^{er}- 4^{ème} s. apr. J.C. et 2^{ème} s. apr. J.C tesselles de mosaïque, France (Brun et al., 1989)</p>
Verres médiévaux (7^{ème}-13^{ème} s. apr. J.C.)		<p>7^{ème} – 8^{ème} s. apr. J.C. (Mirti et al, 2002) 12^{ème}- 13^{ème} s. apr. J.C (Biron et al., 1996)</p>	<p>7^{ème} s. apr. J.C. (Mirti et al, 2002)</p>
Verres modernes (17^{ème}- 20^{ème} s. apr. J.C.)	<p>17^{ème} s. apr. J.C., Angleterre, Hollande ou Venise (T. et R., 1959)</p> <p>18^{ème} s. apr. J.C. verres « de Nevers » France (Lahlil et al., 2008) 20^{ème} s. apr. J.C. verres Orsoni, Venise Italie (Lahlil et al., 2008)</p>		

L'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ rencontré dans les verres anciens peut adopter deux types de structures cristallographiques proches (Tableau 12):

- une cubique de type pyrochlore (Cascales et al., 1985)
- une structure orthorhombique de type weberite (Groen et Ijdo, 1988).

Ces deux structures sont très proches mais les liaisons sont plus fortes dans la structure orthorhombique qui peut admettre de plus gros cations divalents comme le plomb par exemple (Burchard et Rudorff, 1979 ; Ivanov et Zavodnik, 1990). Ainsi, les antimoniates de plomb $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ adoptent également ces deux structures cristallographiques (Burchard et Rudorff, 1979 ; Ivanov et Zavodnik, 1990). La structure orthorhombique de type weberite constitue un réseau bidimensionnel d'octaèdres SbO_6 reliés entre eux par les sommets et formant des feuillets. Les cations divalents relient les feuillets ensembles (Byström, 1944 a et b) (Tableau 12).

Les analyses de diffraction faites sur des verres opaques anciens par Turner et Rooksby (1959) ont montré que seule la phase orthorhombique était présente. Ces diffractogrammes étant tous très similaires, les auteurs suggèrent que la composition de ces opacifiants varie très peu et qu'il est très peu probable qu'il existe des solutions solides des phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique et cubique.

La phase CaSb_2O_6 , elle, n'est trouvée que sous une structure hexagonale de type gibbsite (structure en « ruches ») (Tableau 12). Elle appartient au groupe des oxydes mixtes AB_2O_6 et sa structure repose sur un réseau d'oxygènes hexagonal compact alternant avec des couches d'interstices octaédriques occupés aux deux tiers par des atomes d'antimoine et au tiers par des atomes de calcium (Hill, 1987).

Les deux composés $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 ont des pourcentages massiques en oxygène équivalentes, ce qui implique qu'aucun des composés ne nécessite des conditions d'élaboration plus oxydantes que l'autre. Les paramètres de maille varient avec le rayon ionique de l'ion divalent : plus le rayon augmente, plus les paramètres sont grands (Ivanov et Zavodnik, 1990).

Tableau 12 Structures cristallographiques des antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 .

	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$		CaSb_2O_6
% massique	Ca 18,40 Sb 55,89 O 25,71		Ca 10,56 Sb 64,15 O 25,29
Structure	Cubique (type pyrochlore)	Orthorhombique (type weberite)	Hexagonale (type gibbsite)
Groupe d'espace	Fd-3m	Imma	P-31m
Paramètres de maille	a = 10,26Å (Natta et Baccareda, 1933)	a = 7,29Å b = 10,20Å et c=7,45Å (Turner et Rooksby, 1959)	a = 5,24Å et c=5,02Å (De Boer et al., 1994)

I.1 Les méthodes de préparation des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

Nous n'avons trouvé, dans la bibliographie, que quatre études portant sur la synthèse de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, ce qui atteste de la rareté et de la faible utilisation de ce composé en chimie des matériaux, malgré son importance indéniable dans le domaine des verres anciens.

Il semblerait que les travaux sur $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure cubique soient inexistantes. La seule mention de cette phase est faite par Butler et al. (1950) qui montrent que l'on peut former la phase cubique pyrochlore $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ entre 800°C et 1000°C , par l'ajout de fluorite dans un mélange de carbonates de calcium et de Sb_2O_3 .

Dans les méthodes de préparation de la phase orthorhombique, les auteurs utilisent chacun des protocoles de synthèse différents, ce qui met en évidence la diversité des modes de préparation de ces cristaux (Tableau 13).

D'après ces études, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique peut être synthétisée à partir de carbonates de calcium CaCO_3 , et de différents oxydes d'antimoine, Sb_2O_3 ou Sb_2O_4 , introduits dans les proportions requises ou avec un léger excès de carbonates de calcium (Byström, 1944b; Butler et al., 1950 ; Wooten et al., 1974 ; Sato et al., 2002) (Tableau 13). Cependant, les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ peuvent également être obtenus à partir d'autres sources de calcium, comme $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCl_2 (Butler et al., 1950).

Parmi ces expériences, la plupart des auteurs travaillent sous air à relativement haute température, entre 1000 et 1200°C (Byström, 1944b, Wooten et al., 1974, Sato et al., 2002), mais Butler et al. (1950) montrent que la réaction de formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique commence dès 800°C environ et est presque complète à 925°C . Les cristaux restent stables jusqu'à au moins 1100°C , ils proposent de faire deux cuissons, l'une à 980°C et l'autre à 1200°C pour éliminer Sb_2O_4 n'ayant pas réagi et obtenir ainsi un produit plus pur (Butler et al., 1950).

Les autres auteurs préconisent plutôt une seule cuisson de longue durée à l'air : Byström (1944b) et Wooten et al. (1974) chauffent le mélange réactionnel à 1200°C respectivement pendant 15 et 28 heures, tandis que Sato et al. (2002) travaillent à 1000°C pendant 16 heures.

Une fois formés, les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique sont stables dans un domaine de température situé entre 700°C et 1250°C (Butler et al., 1950).

Tableau 13 Méthodes de préparation des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique.

$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique (type weberite)			
Référence	Source de calcium	Source d'antimoine	Conditions opératoires
Sato et al., 2002	2 CaCO_3	1 Sb_2O_3	1000°C 16h
Wooten et al., 1974	1 CaCO_3	1 Sb_2O_3	1200°C 28 h
Butler et al., 1950	2 CaCO_3	1 Sb_2O_4	Mélange dans acétone et séchage à 100°C 593°C-1094°C
	Léger excès de CaCO_3	1 Sb_2O_4	1) Mélange et séchage à 100°C 2) chauffage à 980°C puis à 1200°C pour éliminer Sb_2O_4 le produit est mis à bouillir dans 10%HCl pour éliminer CaO restant
Byström A., 1944	2 CaCO_3	1 Sb_2O_3	1200°C 15h

I.2 Les méthodes de préparation des cristaux CaSb_2O_6

Les méthodes de préparation de la phase hexagonale CaSb_2O_6 sont plus nombreuses que celles portant sur la synthèse de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, ce qui laisse penser que CaSb_2O_6 est plus facile à obtenir. Pourtant, d'après le Tableau 14, il semble qu'on la rencontre moins souvent dans les productions de verres opaques.

Nous avons recensé une dizaine de travaux où les cristaux CaSb_2O_6 étaient synthétisés, proposant quasiment tous des protocoles différents (Tableau 14).

De la même manière que pour $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, CaSb_2O_6 peut être obtenu à partir de carbonates de calcium et des oxydes d'antimoine Sb_2O_3 ou Sb_2O_4 , introduits dans les proportions stoechiométriques ou avec un léger excès d'oxyde d'antimoine (Magneli, 1941; Butler et al., 1950 ; Blasse et De Paw, 1970 ; Wooten et al., 1974 ; Vanderborre et al., 1980 ; Sato et al., 2002). Cependant, les cristaux CaSb_2O_6 peuvent également être obtenus à partir d'autres sources de calcium, comme les nitrates ou l'oxyde CaO (respectivement De Boer et al., 1991 et 1994 ; Zyryanov et al., 2006).

Dans ces études, la plupart des expériences se font sous air, aux alentours de 1000°C (Magneli, 1941 ; Butler et al., 1950 ; Wooten et al., 1974 ; Vanderborre et al., 1980 ; De Boer et al., 1991 et 1994 ; Sato et al., 2002).

La méthode de Magneli (1941), préconisant un chauffage unique de longue durée à 1000°C, a été reprise par Vanderborre et al. (1980) et Sato et al. (2002). Blasse et De Paw, (1970), eux, font une cuisson sous oxygène entre 900 et 1250°C.

En revanche, certains auteurs procèdent en plusieurs étapes, comme Butler et al. (1950) qui font deux cuissons, l'une à 985°C et l'autre à 1200°C, ou Wooten et al. (1974) qui font trois cuissons successives à 900°C pendant 10 heures, puis à 950°C pendant 24 heures et à 1000°C pendant 24 heures. De Boer et al. (1991 et 1994), procèdent également en trois étapes, une oxydation préalable du mélange à 500°C pendant 1 heure, puis deux chauffages, l'un à 1000°C pendant 1 heure, et l'autre à 1200°C pendant 10 à 45 minutes. Selon eux, la cuisson à 1200°C permet l'élimination de Sb₂O₄ (phase α). Cependant, si cette cuisson dure trop longtemps, les auteurs constatent la formation d'un mélange CaSb₂O₆ et de Ca₂Sb₂O₇ cubique (De Boer et al., 1991 et 1994).

De la même manière, Butler et al. (1950), mentionnent qu'en partant d'un mélange stoechiométrique de carbonates de calcium et de Sb₂O₄, et en chauffant entre 800 et 1200°C, ils n'ont pas pu synthétiser le composé CaSb₂O₆ seul, celui-ci étant toujours accompagné d'une certaine quantité de Ca₂Sb₂O₇ orthorhombique. D'après les auteurs, dans ces conditions opératoires, la phase Ca₂Sb₂O₇ orthorhombique commence à se former à environ 800°C, devient conjointe à CaSb₂O₆ à partir d'environ 900°C et persiste jusqu'à au moins 1100°C.

Dans le cas où de la fluorite CaF₂ est mélangée à différents teneurs de carbonates de calcium et de Sb₂O₃ (500°C 1h ; puis à 1040°C 1h), le mélange des deux phases CaSb₂O₆ hexagonale et Ca₂Sb₂O₆F cubique est obtenu (Butler et al., 1950).

Tableau 14 Méthodes de préparation des cristaux CaSb₂O₆ de structure hexagonale.

Référence	Source de calcium	Source d'antimoine	Conditions opératoires
Sato et al. , 2002	1 CaCO ₃	1 Sb ₂ O ₃	1000°C 16h
De Boer et al., 1994	1 Ca(NO ₃) ₂	Sb ₂ O ₃ en excès de 20-50%	1) 500°C 1h dans eau chaude 2) 1000°C 1h 3) 1200°C 10-45min jusqu'à disparition de fumée blanche de Sb ₂ O ₄
De Boer et al., 1991	1 Ca(NO ₃) ₂	Sb ₂ O ₃ en excès de 20-50%	1) 1000°C 2) 1200°C
Vanderborre et al., 1980	1 CaCO ₃	1 Sb ₂ O ₃	1000°C 20h
Wooten et al., 1974	1 CaCO ₃	1 Sb ₂ O ₃	1) 900°C 10 h 2) 950°C 24 h 3) 1000°C 24 h
Blasse et De Paw, 1970	1 CaCO ₃	Excès de Sb ₂ O ₃	Chauffage sous O ₂ entre 900 et 1250°C
Butler et al., 1950	1 CaCO ₃	Large excès de Sb ₂ O ₄	1) 985°C 2) 1200°C dans acétone
Magneli, 1941	1 CaCO ₃	1 Sb ₂ O ₃	1000°C 20h

II. NOTRE ETUDE EXPERIMENTALE SUR L'ELABORATION DES ANTIMONIATES DE CALCIUM

L'étude bibliographique des méthodes de synthèse des cristaux d'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 montre que ces deux phases peuvent être obtenues à partir des mêmes matières premières (carbonates de calcium et oxydes d'antimoine), et dans des conditions opératoires relativement similaires (sous air, entre 800 et 1200°C, entre 1 et 28 heures). La seule différence majeure apparaissant dans la préparation de l'un ou l'autre type d'antimoniate de calcium est la stoechiométrie du mélange de départ : deux fois plus de carbonates de calcium sont introduits dans le mélange de matières premières si l'objectif est de synthétiser $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ plutôt que CaSb_2O_6 .

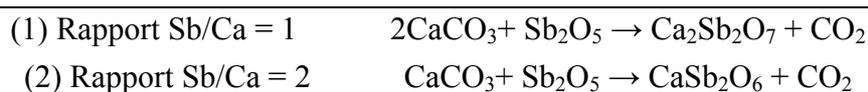
Cependant, notons qu'aucun protocole général bien défini ne semble avoir été établi dans la bibliographie, chaque auteur utilisant ses propres conditions de synthèse. C'est pourquoi nous voulons essayer de déterminer plus précisément les domaines d'existence de ces deux phases en testant l'influence sur la formation des antimoniates de calcium, de la stoechiométrie du mélange de départ, de la nature de la source d'antimoine employée, de la température et de la durée de réaction (Tableau 15).

Tableau 15 Liste des paramètres testés lors des synthèses des antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 .

Stoechiométrie	Source d'antimoine	Température	Durée
Sb / Ca = 1 → $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ Sb / Ca = 2 → CaSb_2O_6	Sb_2S_3	700°C	
	Sb_2O_3	900°C	1h
	Sb_2O_4	1000°C	18h
	Sb_2O_5	1100°C	

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les verriers ou autres artisans pouvaient avoir utiliser plusieurs types de sources d'antimoine comme la stibine Sb_2S_3 , et les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 . C'est pourquoi nous avons choisi de synthétiser les antimoniates de calcium à partir de mélanges de carbonate de calcium et de ces quatre sources d'antimoine¹. En se basant sur l'étude bibliographique des méthodes de préparation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 , nous avons testé différentes températures (de 700 à 1100°C) et durées de cuisson (1 heure et 18 heures) compatibles avec des conditions d'élaboration relatives à des périodes anciennes. Enfin, deux rapports atomiques Sb/Ca ont été choisis afin de tester l'influence de la stoechiométrie du mélange initial sur la formation des différentes phases d'antimoniates de calcium, en partant des équations bilans suivantes :

¹ Ce travail a été réalisé avec l'aide de Cléo Laneyrie dans le cadre d'un stage bénévole d'un mois dans son année de master 1 de chimie.



Les masses des différentes sources d'antimoine employées ont été calculées de manière à ce que la quantité de matière d'antimoine introduite soit la même dans chaque expérience¹.

Dans des creusets en porcelaine de hauteur de 45mm ou en terre réfractaire de hauteur de 36mm, sont placés les mélanges finement broyés de poudre de source d'antimoine avec la quantité adéquate de carbonate de calcium pur. Les creusets sont placés, sans couvercle, à l'air, dans un four, à 700°, 900°, 1000° et 1100°C pendant une heure. Au bout d'une heure, une partie des échantillons est prélevée. L'autre partie est re-broyée et remise à chauffer pendant 17 heures. L'annexe 11 donne la nomenclature des 64 échantillons synthétisés de cette manière.

Tous les échantillons obtenus ont été analysés par DRX et la proportion relative des phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 a été évaluée de manière semi-quantitative puis par affinement Rietveld (partie II, chap. 5-III.1).

Nous nous sommes assurés de la reproductibilité des expériences afin de valider les résultats obtenus sans ambiguïté. Toutes les expériences à 1000°C pendant une heure ont été reproduites dans les mêmes conditions et des résultats similaires ont été obtenus sur les deux séries d'expériences.

Tous les échantillons ayant subi 1h de traitement à 700°C, 900°C et 1100°C sont observés et analysés par MEB-EDX.

Afin de tester leur stabilité à plus haute température, les cristaux les plus purs de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 ² obtenus par chauffage à 1100°C pendant 18 heures d'un mélange de carbonates de calcium et de Sb_2O_5 , sont analysés par ATD-TG sous argon au CEA SRMP (Saclay) avec l'aide de F. Legendre, selon la procédure suivante : chauffage de 20°C à 1200°C à la vitesse de 10°C.min⁻¹ puis refroidissement de 1200°C à 20°C à la vitesse de 50°C.min⁻¹. Les produits obtenus en fin de cycle sont passés en DRX. Aucun changement notable n'est observé, ce qui montre que les produits sont stables jusqu'à au moins 1200°C.

Ces mêmes cristaux ont été analysés par XANES pour déterminer le degré d'oxydation de l'antimoine dans les deux types de cristaux.

La série de synthèses réalisée a permis d'obtenir les deux composés d'antimoniates de calcium trouvés dans les verres anciens, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique et CaSb_2O_6 hexagonale.

¹ n Sb_2O_5 = 0,0077mol ; n CaCO_3 = 0,0077 ou 0,0154 mol

² les cristaux analysés sont respectivement CV7-11-18 et CSG6 -10-18 (se reporter à l'annexe 11 pour expliciter la nomenclature).

L'étude approfondie des propriétés structurales des cristaux obtenus (cf. paragraphe II.1) nous permettra de comprendre par la suite, comment celles-ci évoluent lorsque ces opacifiants sont ajoutés dans un verre (chapitre 8).

Nous avons par ailleurs déterminé les conditions optimales de synthèse des antimoniates de calcium, afin de savoir si celles-ci étaient réalisables par les artisans qui cherchaient à préparer des opacifiants pour les verres dans le cas de l'utilisation d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux (cf. paragraphe II.2).

A l'aide de l'ensemble des résultats obtenus, nous avons essayé de définir dans quels domaines de température se formaient les antimoniates de calcium pour comprendre pourquoi on rencontre l'une ou l'autre phase dans les différentes productions de verre opaques (cf. paragraphe II.3.1).

Enfin, nous avons essayé de comprendre les variations de réactivités existant entre les mélanges où différentes sources d'antimoine ont été introduites. Ceci afin d'évaluer les réactions pouvant se produire dans le mélange de matière premières, si la source d'antimoine est introduite à ce niveau de l'élaboration des verres opaques (cf. paragraphe II.3.2).

II.1 Les propriétés des antimoniates de calcium obtenus

Parmi les soixante quatre synthèses faites à partir d'un mélange de carbonate de calcium et d'une source d'antimoine, les deux types d'antimoniates de calcium principalement identifiés sont ceux trouvés dans les verres anciens : $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique et CaSb_2O_6 de structure hexagonale. Quelles que soient les conditions d'élaboration, ce sont les deux phases majoritairement formées, ensemble ou séparément, à partir de 1000°C (Figure 42 et Figure 43). Elles se présentent sous la forme de poudres plus ou moins compactes et dont la couleur varie de jaune pâle à blanc.

La phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure cubique n'a pas pu être identifiée clairement en raison de la superposition des pics avec ceux des phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique et de l'oxyde d'antimoine Sb_6O_{13} formé sous l'effet de la température. Il semblerait qu'elle soit présente entre 1000 et 1100°C dans les réactions impliquant la stibine, mais sa proportion n'excède pas 10% et reste largement inférieure à celle de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique, ce qui confirme que cette phase est plus difficile à former. Ces observations expliquent pourquoi nous n'avons pas trouvé de protocoles de synthèse pour la phase cubique et pourquoi on ne la rencontre que très rarement dans les verres anciens (cf. paragraphe I.).

Deux autres types d'antimoniates de calcium ont été identifiés : $\text{Ca}_6\text{Sb}_2\text{O}_{10}$ ¹ présent de 700 à 900°C dans les synthèses durant une heure utilisant Sb_2O_5 , et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$ ² présent de 900 à 1000°C dans les synthèses de durée d'une heure utilisant la stibine Sb_2S_3 . Ces antimoniates de calcium sont mal cristallisés ou de taille nanométrique car les raies de diffraction associées

¹ $\text{Ca}_6\text{Sb}_2\text{O}_{10}$: JCDPS 032-0153

² $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_5$: JCDPS 020-0208

sont assez larges. Ces cristaux, qui, à notre connaissance, n'ont jamais été identifiés dans les verres opaques, correspondent certainement à des phases peu stables, intermédiaires dans la synthèse de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 .

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes essentiellement intéressés aux composés $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 .

II.1.1 Les structures cristallographiques

Les expérimentations de laboratoire que nous avons réalisées montrent que dans 67% des cas, les phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique et CaSb_2O_6 de structure hexagonale, sont les produits majoritaires de la réaction (Figure 42 et Figure 43). Dans chacune des synthèses, nous avons déterminé, par affinement Rietveld (Figure 36), la proportion relative des deux phases, mais également leurs paramètres de maille et les largeurs à mi-hauteur des raies de plus grande intensité, afin de vérifier que les conditions opératoires n'entraînent pas d'écarts à la stoechiométrie ou de défauts cristallins.

En effet, les variations de paramètres de maille peuvent être dues à des écarts à la stoechiométrie (éléments en substitution) ou à la présence de défauts périodiques dans la structure cristalline, tandis que les modifications de largeur de raies peuvent être dues à la taille des particules ou à des défauts locaux dans la structure cristalline. L'élargissement des raies par exemple est souvent lié à de petites tailles de particules.

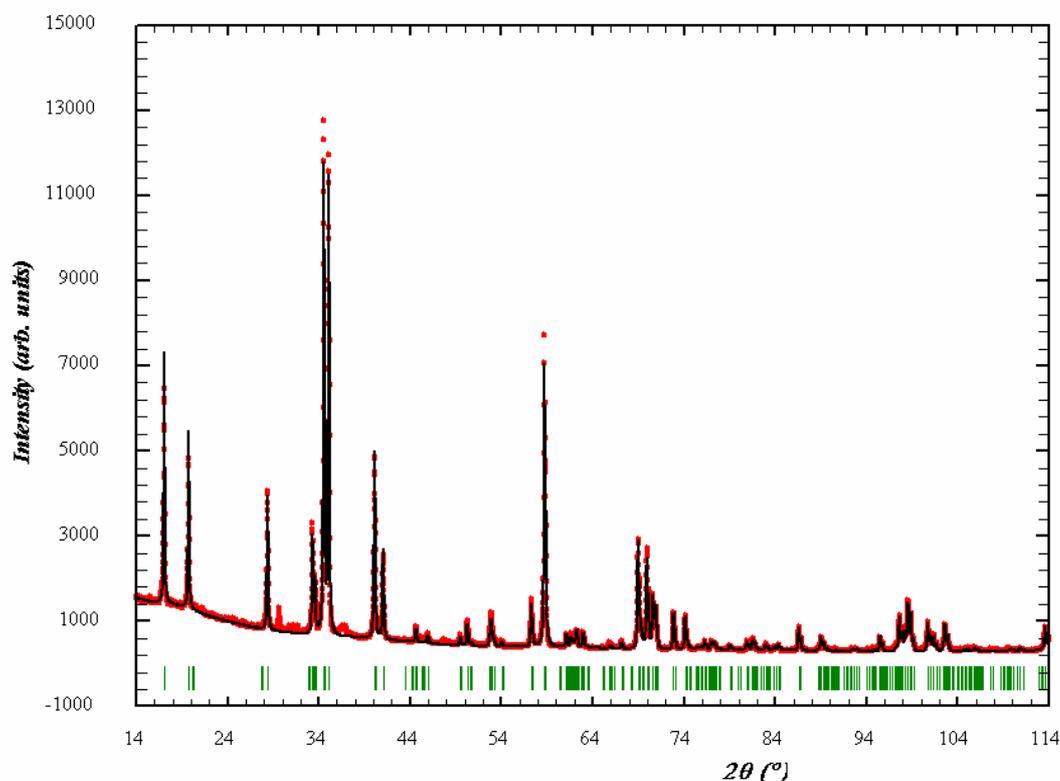


Figure 36 Diffractogramme expérimental (en rouge) et affinement Rietveld des cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (en noir). En vert sont indiquées les positions de pics de diffraction de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Quelles que soient les conditions opératoires, les paramètres de maille et les largeurs à mi-hauteur des raies de plus grande intensité des cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et de CaSb_2O_6 synthétisés varient très peu (Tableau 16), ce qui montre que l'on ne forme pas de solutions solides de ces deux composés. Ils sont bien cristallisés (pics très fins) et ne présentent a priori pas de défauts structuraux pouvant être liés à leurs conditions d'élaboration.

Pour la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, l'écart sur chaque paramètre de maille par rapport aux valeurs obtenues par Turner et Rooksby (1959), dans les verres opaques anciens, n'excède pas 0,01, ce qui laisse penser que l'environnement vitreux n'a pas d'effet majeur sur la structure cristalline de ces composés.

Tableau 16 Paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur des raies de plus forte intensité calculés pour les phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 obtenues dans 43 synthèses.

	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	CaSb_2O_6
Paramètres de maille	a = $7,30 \pm 0,01$ Å b = $10,21 \pm 0,01$ Å c = $7,46 \pm 0,01$ Å	a = $5,24 \pm 0,00$ Å c = $5,02 \pm 0,01$ Å
Largeurs à mi-hauteur FWHM	FWHM ₀₂₂ = $0,205 \pm 0,075$ (2θ) FWHM ₂₂₀ = $0,207 \pm 0,075$ (2θ)	FWHM ₀₀₁ = $0,232 \pm 0,061$ (2θ) FWHM ₁₀₁ = $0,252 \pm 0,068$ (2θ)

II.1.2 Le degré d'oxydation de l'antimoine des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6

Le degré d'oxydation de l'antimoine a été mesuré dans les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 les plus purs que nous ayons obtenus¹. Nous avons ainsi vérifié que l'antimoine est au degré V dans les deux types de cristaux (Butler et al., 1950 ; Wooten et al., 1974) (Figure 37).

Il est intéressant de noter que la forme des spectres XANES au seuil Sb L_I est très différente pour les deux types d'antimoniates de calcium considérés (Figure 37). Le pic de Sb^V est plus étroit dans les cristaux de CaSb_2O_6 que dans les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que l'antimoine occupe des sites octaédriques différents dans les deux formes de cristaux (par exemple Groen et Ijdo, 1998 ; Sato et al., 2002). Cette caractéristique des spectres XANES des antimoniates de calcium est très intéressante car elle peut servir à distinguer aisément les phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 dans les verres opaques.

¹ CV7-11-18 pour $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CSG6-10-18 pour CaSb_2O_6 (se reporter à l'annexe 11 explicitant la nomenclature employée).

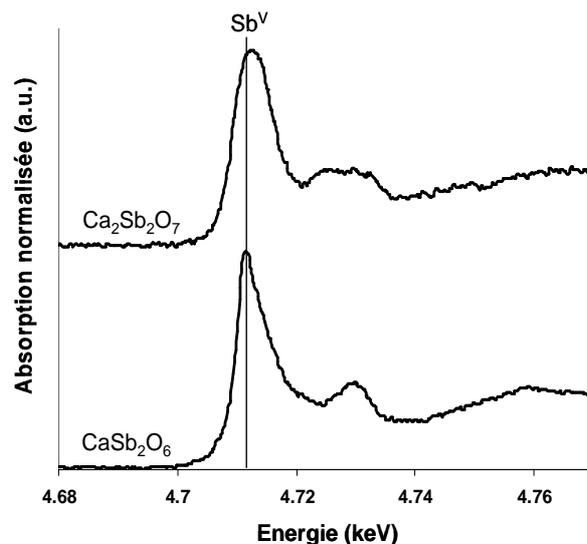


Figure 37 Spectres XANES au seuil SbL_1 des antimoniates de calcium $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$

La même propriété est observée pour les spectres enregistrés au seuil K du calcium (Figure 38). Cette caractéristique peut donc être également utilisée comme critère supplémentaire permettant de distinguer les deux types de cristaux $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$ dans le cas d'une ambiguïté d'identification des phases dans les verres opaques.

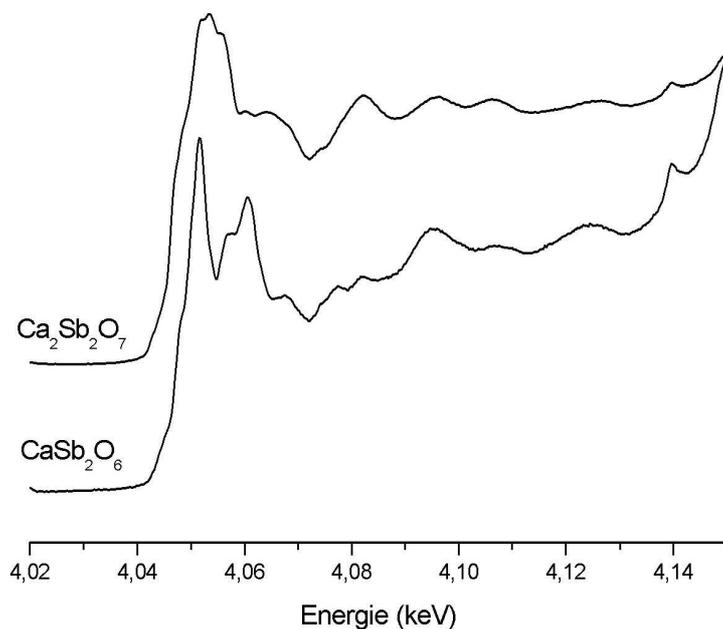


Figure 38 Spectres XANES au seuil CaK des antimoniates de calcium $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$

Dans la suite de ce travail, il sera donc intéressant de vérifier si le degré d'oxydation de l'antimoine est le même dans les cristaux d'antimoniates de calcium ajoutés dans le verre (chapitre 8) ou formés in situ (chapitre 9).

II.1.3 La morphologie des cristaux

Les cristaux obtenus lors des différentes synthèses peuvent avoir des morphologies variées selon le type d'antimoniates de calcium formé, la source d'antimoine utilisée dans le mélange initial, la température et la durée de réaction (Figure 39).

En effet, on peut obtenir des cristaux aux formes de plaquettes hexagonales (Figure 39a), ou de fines baguettes aciculaires (Figure 39b et c), et ayant des tailles très petites ($\sim 0,5\mu\text{m}$).

Ces morphologies dépendent directement des conditions d'élaboration, de la granulométrie des réactifs introduits dans le mélange initial et du type de broyage opéré. Une fois ajoutés dans le verre, il est possible que ces caractéristiques évoluent. C'est ce que nous verrons dans le chapitre suivant (chapitre 8).

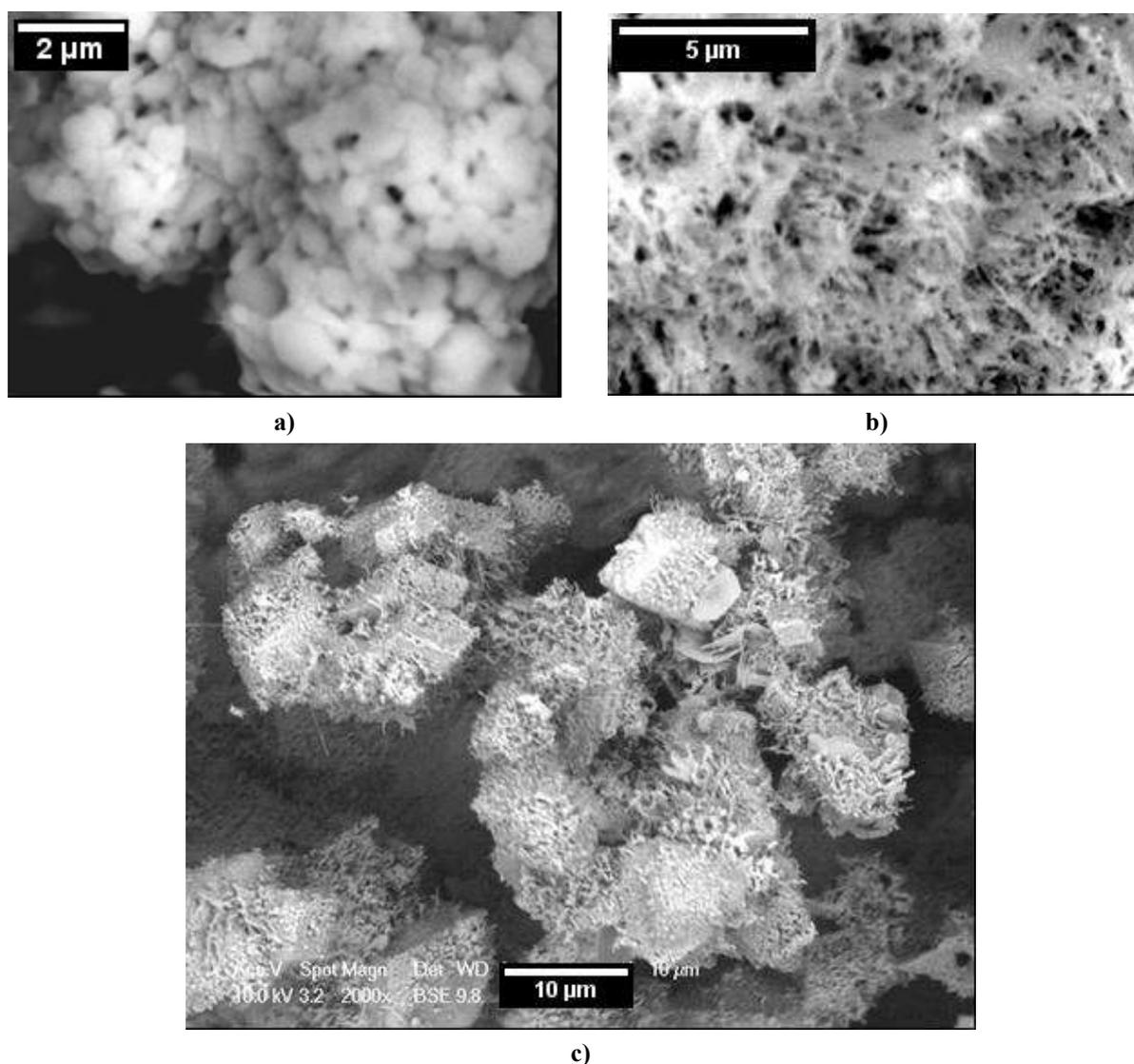


Figure 39 Images MEB-BSE de cristaux d'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (a) et (b) et CaSb_2O_6 (c) obtenus dans les conditions suivantes : (a) $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$, Sb_2O_5 , $T= 1000^\circ\text{C}$, 1h ; (b) $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$, Sb_2O_5 , $T= 1000^\circ\text{C}$, 1h, (c) $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$, Sb_2O_4 , $T= 1100^\circ\text{C}$, 18h .

II.2 Les conditions d'élaboration des opacifiants $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6

Les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 n'existant pas dans la nature, l'emploi d'un procédé d'opacification des verres par ajout de cristaux implique la synthèse préalable des antimoniates de calcium. Si l'on suppose que l'élaboration des opacifiants se fait à partir d'une source d'antimoine et de carbonates de calcium, nous pouvons déterminer, à partir des synthèses que nous avons faites, quelles sont les sources d'antimoine les plus efficaces pour l'obtention des opacifiants.

On peut supposer que pour des artisans ne cherchant pas à produire une phase spécifique d'antimoniate de calcium, les conditions optimales de synthèse sont celles où l'on obtient un maximum de cristaux opacifiant pour les températures et les durées de synthèse les plus petites.

Sans faire de distinction entre les phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 , nous avons tracé l'évolution de la proportion totale d'antimoniates de calcium obtenus en fonction de la température dans les différents produits de synthèse (Figure 40). Ainsi, lorsque tout le mélange initial a réagi pour former les antimoniates de calcium, la proportion totale d'antimoniates de calcium est égale à 100. Lorsqu'au contraire les cristaux qui nous intéressent n'ont pas été produits, la proportion totale d'antimoniates de calcium est égale à 0.

En d'autres termes, on cherche à savoir pour quel mélange de matières premières, la proportion d'antimoniate de calcium totale est égale à 100, pour des températures et durées de réactions minimales.

La Figure 40 montre qu'au bout d'une heure, la proportion d'antimoniates de calcium formés dépend de la source d'antimoine introduite et cet effet s'atténue avec la durée de traitement thermique. On observe que, pour des températures et durées de réactions minimales, la proportion d'opacifiants formés est maximale lorsqu'on chauffe un mélange de carbonate de calcium et de Sb_2O_3 à 900°C pendant une heure, et ce, quelles que soient les proportions dans lesquelles ont été introduits les réactifs de départ (Figure 40a et Figure 40b).

Ainsi, si les artisans désiraient élaborer des antimoniates de calcium pour opacifier les verres, ils avaient tout intérêt à utiliser la source d'antimoine Sb_2O_3 (phase cubique) plutôt que la stibine, Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 . Dans le chapitre 6, nous avons vu que cet oxyde d'antimoine pouvait être facilement obtenu par oxydation lors du chauffage de la stibine (Sb_2S_3) entre 400 et 500°C , ou de l'antimoine métallique à 500°C , et qu'il n'était donc pas exclu qu'il ait été employé même à des époques anciennes.

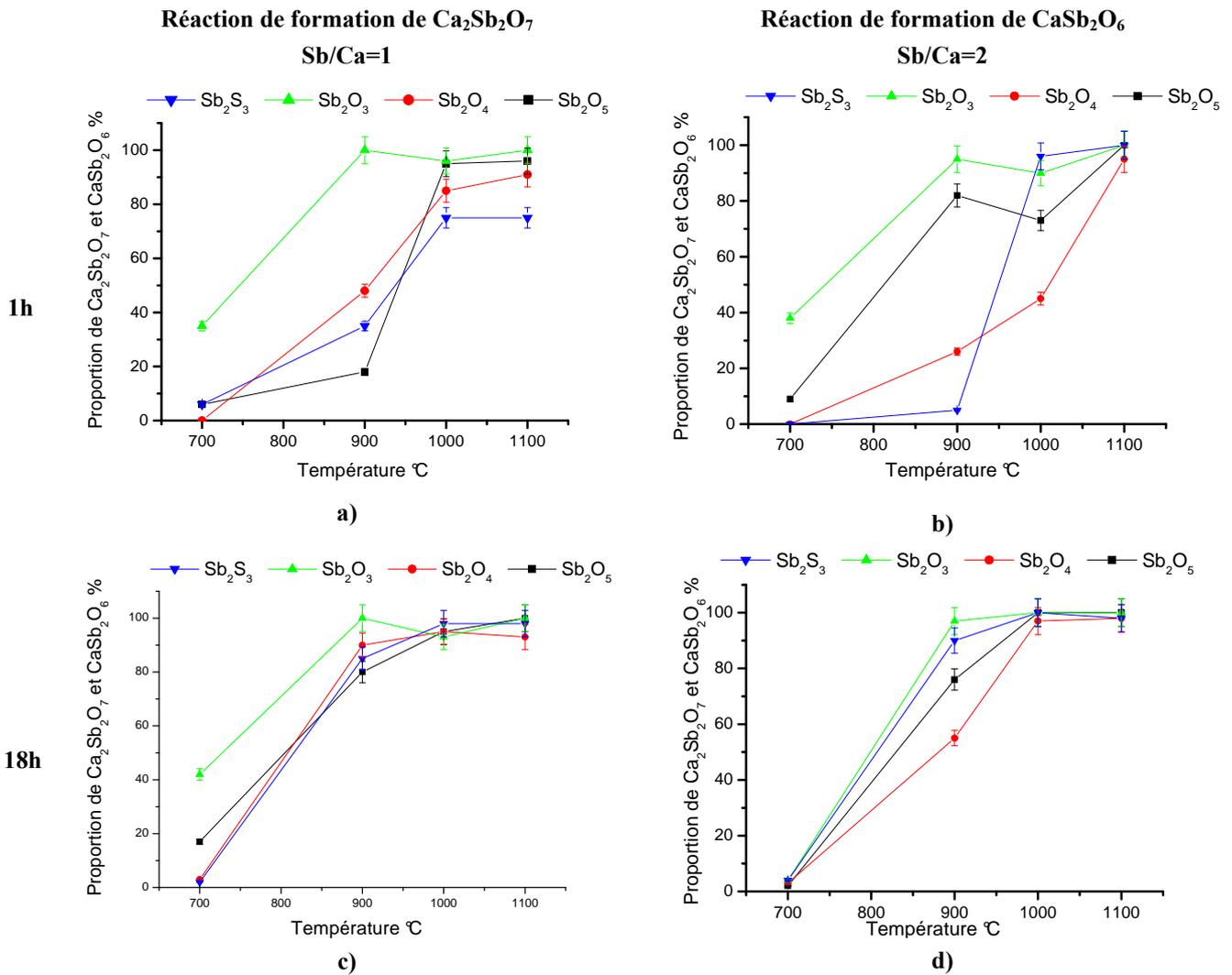


Figure 40 Evolution de la proportion totale d'antimoniate de calcium en fonction de la température de synthèse, pour deux types de mélanges, quatre sources d'antimoine et deux durées.

Il est intéressant de savoir quelles seraient les proportions des antimoniates de calcium Ca₂Sb₂O₇ et CaSb₂O₆ si les artisans synthétisaient les cristaux dans les conditions déterminées précédemment (source d'antimoine Sb₂O₃, 900°C, 1h).

La Figure 41 montre que dans le cas où les carbonates de calcium et la source d'antimoine Sb₂O₃ sont introduits dans des proportions telles que Sb/Ca = 1, le pourcentage de cristaux Ca₂Sb₂O₇ obtenus est de 92%, tandis que si les proportions du mélange initial sont telles que Sb/Ca = 2, un mélange de 60% de cristaux Ca₂Sb₂O₇ et 33% de CaSb₂O₆ est obtenu.

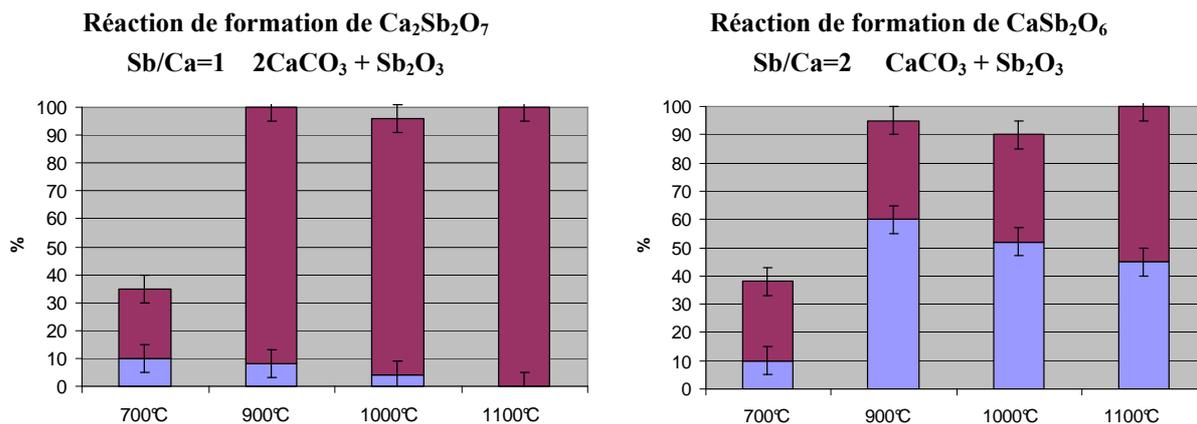


Figure 41 Evolution des proportions de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (pourpre) et CaSb_2O_6 (bleu mauve) en fonction de la température obtenues à partir de mélanges de carbonates de calcium et de Sb_2O_3 introduits dans les proportions $\text{Sb/Ca} = 1$ et $\text{Sb/Ca} = 2$.

Nous avons vu que les phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 peuvent être présentes seules ou en mélange dans les productions de verres opaques anciens et modernes (cf. paragraphe I., tableau 1). A partir des Figure 42 et Figure 43, nous pouvons définir dans quelles conditions on obtient ces cas de figures.

Pour obtenir des cristaux d'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ à plus de 80%, il existe plusieurs possibilités (Figure 42 et Figure 43). Lorsque les matières premières sont introduites dans des proportions telles de $\text{Sb/Ca} = 1$, on peut partir de Sb_2O_5 et chauffer entre 1000 et 1100°C pendant au minimum une heure, ou partir de Sb_2O_3 et chauffer entre 900 et 1100°C pendant au minimum une heure, ou encore partir de Sb_2S_3 et chauffer à 1100°C pendant au minimum une heure. Lorsque les matières premières sont introduites dans des proportions telles de $\text{Sb/Ca} = 2$, on peut partir de Sb_2S_3 et chauffer à 1100°C pendant une heure.

Pour obtenir les cristaux d'antimoniates de calcium CaSb_2O_6 à plus de 80%, les possibilités sont moins nombreuses (Figure 43). Il faut introduire les matières premières dans des proportions telles que $\text{Sb/Ca} = 2$, et partir de Sb_2O_5 ou Sb_2O_4 et chauffer à 1100°C pendant au minimum une heure, ou dès 1000°C mais pendant 18 heures.

Pour obtenir les deux phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 dans des proportions équivalentes, les possibilités sont plus réduites (Figure 43). Il faut introduire les matières premières dans des proportions telles que $\text{Sb/Ca} = 2$, et chauffer entre 900 et 1100°C pendant une heure ou plus à partir de Sb_2O_3 , ou pendant 18 heures à partir de Sb_2S_3 .

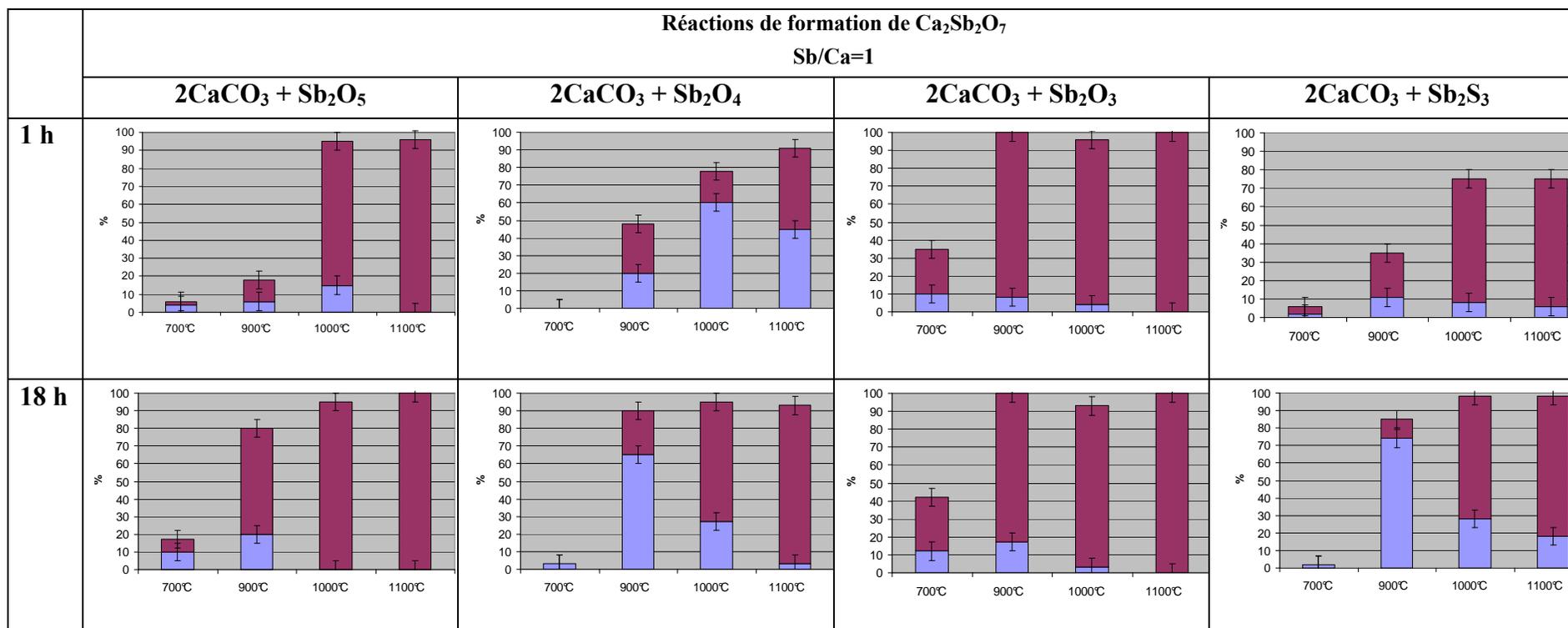


Figure 42 Evolution des proportions des phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (pourpre) et CaSb_2O_6 (bleu mauve) en fonction de la température, pour deux durées de chauffage (1 heure et 18 heures), pour un mélange de carbonates de calcium et de différentes sources d'antimoine introduites dans un rapport Sb/Ca = 1.

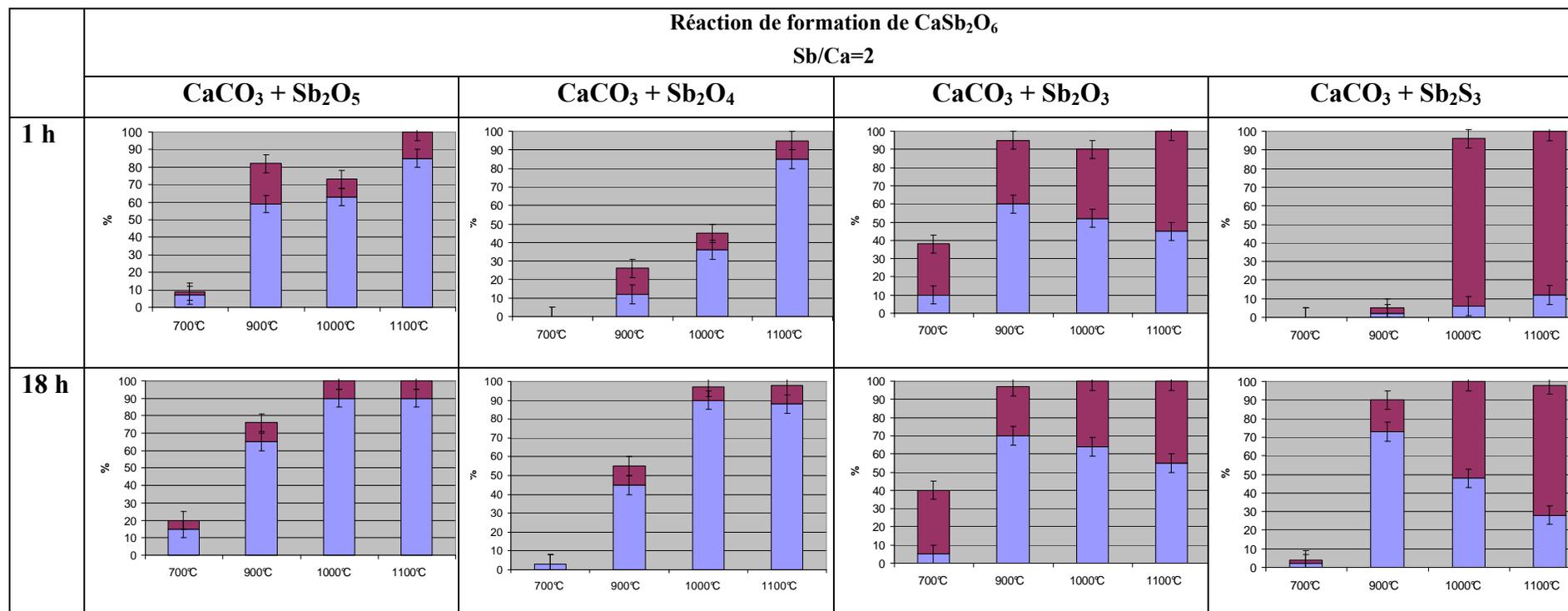


Figure 43 Evolution des proportions des phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (pourpre) et CaSb_2O_6 (bleu mauve) en fonction de la température, pour deux durées de chauffage (1 heure et 18 heures), pour un mélange de carbonates de calcium et de différentes sources d'antimoine introduites dans un rapport Sb/Ca = 2.

II.3 Les réactions de formation des antimoniates de calcium

II.3.1 Les domaines de température

D'après l'étude bibliographique des méthodes de préparation des antimoniates de calcium (cf. paragraphe I.), il existe beaucoup de variantes de protocoles expérimentaux pour synthétiser les deux types d'opacifiants. Dans ce paragraphe, nous voulons donner les conditions d'élaboration qui, d'une manière générale, permettent de former soit $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ soit CaSb_2O_6 avec un bon rendement.

A partir de toutes les synthèses qui ont été faites, nous pouvons en effet essayer de définir dans quels domaines de température se forment les antimoniates de calcium : les Figure 42 et Figure 43 montrent que les deux types d'antimoniates de calcium sont obtenus dans la gamme de température explorée entre 700 et 1100°C, ce qui est conforme aux données de la littérature (cf. paragraphe I.). Les réactions pour lesquelles **les meilleurs rendements sont obtenus sont celles à haute température, entre 1000 et 1100°C, et de longue durée (18h)**. La proportion des phases formées dans ces conditions là dépend de la stoechiométrie du mélange de départ :

- Dans le **cas où le rapport Sb/Ca = 1** (Figure 42), la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est largement majoritaire, quelle que soit la source d'antimoine utilisée et peut être obtenue seule à partir de Sb_2O_3 à 1100°C. Cependant, on remarque qu'avec les sources Sb_2O_3 et Sb_2O_5 , un meilleur rendement est obtenu qu'avec Sb_2S_3 et Sb_2O_4 qui entraînent la formation d'une plus grande proportion de CaSb_2O_6 (entre 5 et 25%). Les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_5 sont donc les plus efficaces pour la synthèse de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Par ailleurs, le chauffage jusqu'à 1200°C par thermogravimétrie des cristaux purs $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Sb_2O_5 , 1100°C, 18h) a montré qu'ils étaient stables même à haute température (1200°C).

Ces résultats sont conformes à ceux de la bibliographie dans laquelle on préconise à la fois l'utilisation de Sb_2O_3 comme source d'antimoine et de longues durées de synthèse (entre 15 et 20 heures) à 1000°C (Sato et al., 2002) ou à 1200°C (Byström, 1944b; Wooten et al., 1974). Cependant, nous montrons qu'une heure de réaction à 1100°C avec le même mélange de matières premières suffit pour obtenir un produit pur (pour la masse initiale introduite).

Dans les verres opaques anciens, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est souvent présente seule comme dans les verres Egyptiens et du Proche-Orient, certains verres romains (verres mosaïqué, émaux par exemple) et les verres modernes (cf. paragraphe I. tableau 1), ce qui pourrait impliquer l'utilisation de températures relativement hautes ($\geq 1100^\circ\text{C}$) ou de durées longues (> 18 heures).

- Dans le **cas où le rapport Sb/Ca = 2** (Figure 43), la phase CaSb_2O_6 n'est jamais présente seule, et est largement majoritaire uniquement quand les sources d'antimoine introduites sont Sb_2O_4 et Sb_2O_5 . En effet, on remarque que même si ces sources sont introduites dans le mélange initial, CaSb_2O_6 coexiste toujours avec un peu de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (entre 8 et 10%). Dans les conditions opératoires utilisées, Sb_2S_3 ou Sb_2O_3 entraînent la formation d'une proportion importante de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (entre 35 et 70%). Les oxydes d'antimoine Sb_2O_4 et Sb_2O_5 sont donc plus efficaces pour la synthèse de cristaux de CaSb_2O_6 .

Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Magneli, (1941); Wooten et al., (1974), Vanderborre et al., (1980), et Sato et al. (2002), qui proposent de synthétiser CaSb_2O_6 à partir d'un mélange de Sb_2O_3 et de carbonates de calcium entre 900 et 1000°C pendant de longues durées (20 et 24 heures). Au bout de 18h, nous n'avons obtenu aucun mélange possédant plus de 70% de CaSb_2O_6 , ce qui laisse penser que des durées plus longues sont nécessaires pour obtenir un produit plus pur.

Dans les verres opaques anciens, la phase CaSb_2O_6 est plus rarement présente seule que la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Elle est mentionnée dans un verre Egyptien de la 20^{ème} dynastie (Turner et Rooksby, 1959), dans les tesselles de mosaïque romaines du 1^{er} au 4^{ème} s. apr. J.C. (Brun et al., 1989) et dans un verre du 7^{ème} s. apr. J.C. (Mirti et al., 2002) (cf. paragraphe I. tableau 1).

L'ensemble des résultats obtenus permet de montrer que les phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 se forment et coexistent dans le même domaine de température, entre 700 et 1100°C, mais que leur synthèse est d'autant plus favorisée entre 1000 et 1100°C, même pour des durées pouvant être relativement courtes (entre 1 et 18 heures).

De plus, nous confirmons que la stoechiométrie du mélange réactionnel de carbonates de calcium et de sources d'antimoine est le principal facteur déterminant la cristallisation d'une phase ou de l'autre. Un rapport $\text{Sb/Ca} = 1$ favorise la formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ tandis qu'un rapport $\text{Sb/Ca} = 2$ favorise celle de CaSb_2O_6 . Lorsque les carbonates de calcium sont en excès, on peut penser que la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est d'autant plus favorisée ($\text{Sb/Ca} < 1$) (Butler et al., 1950), et de la même manière, quand la source d'antimoine est en excès, c'est la phase CaSb_2O_6 qui est favorisée ($\text{Sb/Ca} > 2$) (Butler et al., 1950 ; Blasse et De Paw, 1970 ; De Boer et al., 1994).

Par ailleurs, nous montrons que les différentes sources d'antimoine utilisées n'ont pas la même efficacité pour former les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 . En effet, il semble que les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_5 facilitent la formation de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, tandis que Sb_2O_4 et Sb_2O_5 facilitent celle de la phase CaSb_2O_6 . Ces différences de réactivités s'expliquent par la présence, dans le milieu réactionnel, d'autres composés qui se forment, coexistent et réagissent selon leur propre cinétique et thermodynamique.

II.3.2 L'efficacité des différentes sources d'antimoine

L'identification de ces composés et le suivi de leur évolution au cours des réactions de synthèse des antimoniates de calcium peuvent nous aider à comprendre l'origine des différences de réactivité dans la formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 , et à approcher les réactions pouvant avoir lieu dans le mélange de matières premières lors de l'élaboration d'un verre opaque, si la source d'antimoine est introduite à ce niveau de la synthèse du verre.

Comme la formation des antimoniates de calcium a lieu principalement à de hautes températures, entre 1000 et 1100°C, les autres phases sont principalement observées à plus basse température (entre 700 et 900°C) au bout d'une heure de réaction.

En effet, dans les produits obtenus, on constate la présence de phases contenant du calcium, principalement les carbonates de calcium n'ayant pas réagi au bout d'une heure à 700°C, le CaO formé par décarbonatation, ou le sulfate de calcium formé lors des réactions impliquant la stibine Sb_2S_3 . Mais on remarque également et surtout la présence d'oxydes d'antimoine, souvent différents de ceux introduits dans les mélanges initiaux, et qui sont principalement issus de la transformation des sources d'antimoine introduites, par réduction ou oxydation au cours du chauffage.

Examinons les cas de figures qui nous intéressent, à savoir les réactions d'un mélange de carbonates de calcium et de Sb_2O_3 ou de Sb_2O_5 lors de la synthèse de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ($\text{Sb}/\text{Ca} = 1$), et celle d'un mélange de carbonates de calcium et de Sb_2O_4 ou de Sb_2O_5 lors de la synthèse de CaSb_2O_6 ($\text{Sb}/\text{Ca} = 2$).

Dans le cas où Sb_2O_3 est la source d'antimoine introduite dans le mélange initial, on note au bout d'une heure de réaction, la présence de Sb_6O_{13} et de $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$. La proportion de ces phases diminue de 700 à 900°C, température à laquelle elles disparaissent car elles sont consommées dans la réaction de formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Figure 44).

Ainsi, le composé à base d'antimoine impliqué dans la réaction de synthèse des antimoniates de calcium n'est pas l'oxyde d'antimoine introduit dans le mélange initial, ici Sb_2O_3 , mais les phases formées lors du chauffage de cet oxyde, ici Sb_6O_{13} et $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$. Ces deux espèces sont issues de l'oxydation de Sb_2O_3 . Notons cependant que d'après Golunski et Jackson (1989), la formation de Sb_6O_{13} à partir de Sb_2O_3 implique la présence d'un milieu aqueux et oxydant, ce qui n'est pas le cas des expériences que nous avons réalisées.

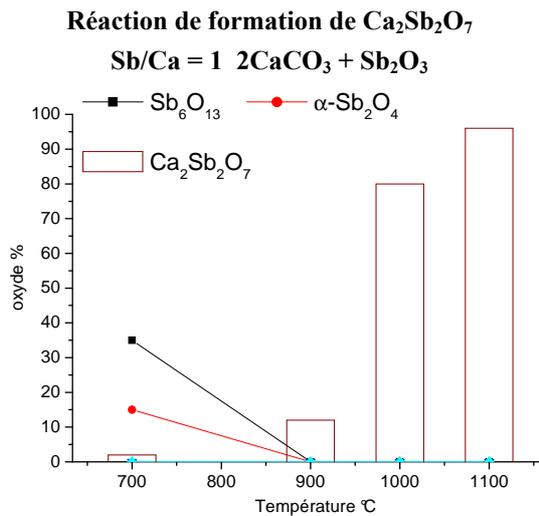


Figure 44 Evolution des teneurs des oxydes d'antimoine présents dans le mélange réactionnel ($\text{Sb}/\text{Ca} = 1$) en fonction de la température a) source d'antimoine Sb_2O_3 .

De la même manière, dans le cas où Sb_2O_5 est la source d'antimoine introduite, Sb_6O_{13} , $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ et $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ sont présents entre 700 et 1000°C. Si Sb_2O_5 est introduite dans un mélange dans les proportions telles que $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$, la proportion de Sb_6O_{13} est importante à 700°C et diminue progressivement jusqu'à 1000°C, tandis que la proportion de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ augmente (Figure 45a). Les phases $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ et $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ se forment principalement entre 700 et 900°C et disparaissent également autour de 1000°C, consommées par la réaction de formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Dans le cas d'un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$ (Figure 45b), la phase Sb_6O_{13} est importante à 700°C et diminue rapidement jusqu'à 900°C, tandis que les proportions de CaSb_2O_6 et $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ augmentent. Ces espèces sont issues des réactions de réduction de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et Sb_2O_5 monoclinique (Golunski et Jackson 1989).

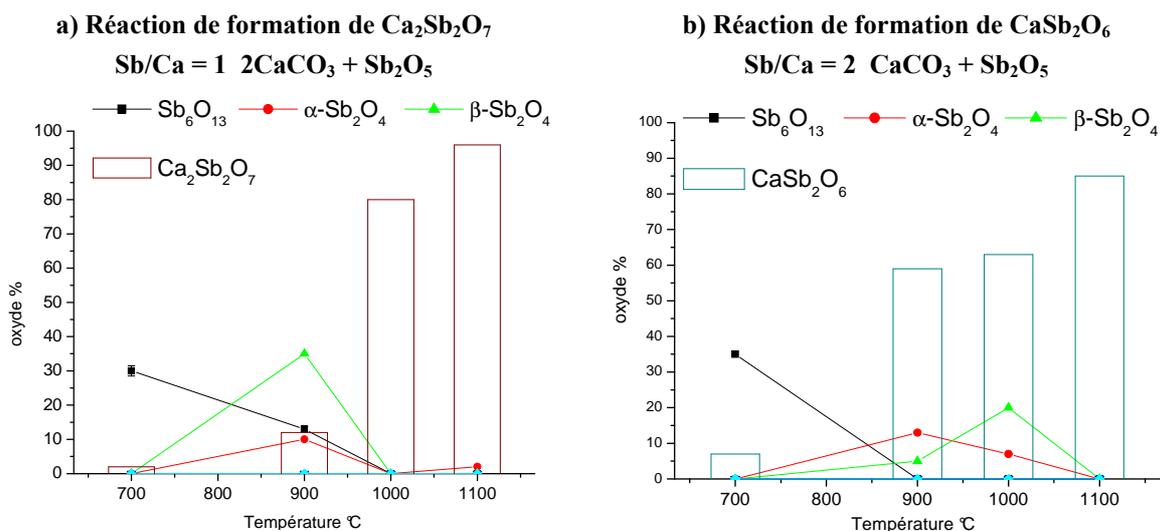


Figure 45 Evolution des teneurs des oxydes d'antimoine présents dans le mélange réactionnel contenant la source d'antimoine Sb_2O_5 en fonction de la température a) $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$ et b) $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$

Lorsque Sb_2O_4 est la source d'antimoine introduite, cet oxyde est l'espèce présente dans les réactions de formation des antimoniates de calcium. Sa proportion ne diminue qu'à partir de 900°C tandis que celle de CaSb_2O_6 augmente (Figure 46a et b). Dans ce cas, la source d'antimoine introduite est l'espèce impliquée dans la synthèse des antimoniates de calcium. Le fait que Sb_2O_4 n'évolue pas sous l'effet de la température est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus au chapitre 6-II, et avec les données de la bibliographie associée (Orosel et al., 2005).

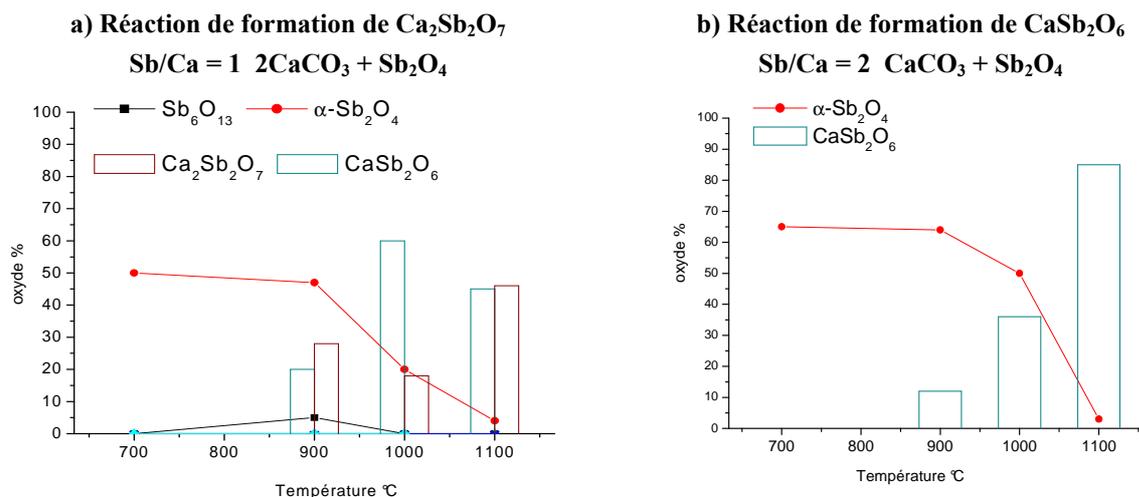


Figure 46 Evolution des teneurs des oxydes d'antimoine présents dans le mélange réactionnel en fonction de la température, source d'antimoine Sb_2O_4 ; a) $\text{Sb/Ca} = 1$; b) $\text{Sb/Ca} = 2$

Ainsi, il semblerait que les espèces actives dans la formation des antimoniates de calcium soient essentiellement Sb_6O_{13} et Sb_2O_4 (phases α et β). Selon la source d'antimoine introduite dans le mélange initial, elles sont présentes en différentes proportions (Figure 44, Figure 45, Figure 46). Lorsque la température de synthèse augmente, elles sont consommées dans les réactions de formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 .

Il est intéressant de noter que les oxydes Sb_6O_{13} et Sb_2O_4 contiennent de l'antimoine en partie au degré V (Golunski et Jackson 1989). Les cristaux d'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 contenant également l'espèce Sb^{V} (cf. paragraphe II.1.2), la présence d'une phase contenant cette espèce est nécessaire pour leur formation. Ainsi, si des sources d'antimoine contenant Sb^{III} , comme Sb_2O_3 par exemple, sont introduites dans le mélange de matières premières, le chauffage progressif du milieu réactionnel peut permettre l'oxydation de ces sources et la formation d'espèces comme Sb_6O_{13} et Sb_2O_4 stables à la température considérée, à partir desquelles les antimoniates de calcium peuvent se former. Ce chauffage progressif devient l'équivalent d'une étape de « grillage » permettant d'oxyder les sources d'antimoine en présence (cf. chapitre 6-II).

Après avoir évalué les facteurs régissant la formation de chacune des phases $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 , nous pouvons essayer de comprendre pourquoi ces deux phases d'antimoniates de calcium sont rencontrées dans différentes proportions dans les productions de verres opaques.

Dans les verres anciens et modernes, le rapport Sb/Ca est, la plupart du temps, largement inférieur à 1 (Figure 47), car ce sont des silicates sodo-calciques contenant de l'antimoine. Par conséquent, vu les résultats obtenus précédemment, on peut penser que la phase majoritairement formée devrait être $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ si ces verres ont été obtenus par cristallisation in situ. D'après les données de la bibliographie, nous remarquons que ce n'est pas le cas pour toutes les productions de verres, comme dans certains verres égyptiens et du Proche-Orient et dans les tesselles de mosaïque romaines, ou dans les verres médiévaux du 7^{ème}-13^{ème} s. apr. J.C, qui contiennent un mélange de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 , cette dernière pouvant être majoritaire (cf. paragraphe I. tableau 1). Cependant, rappelons que dans un milieu vitreux, la cristallisation des antimoniates de calcium est contrôlée par la sursaturation et la diffusion des espèces. Les résultats obtenus à partir de réactions entre une source d'antimoine et des carbonates de calcium doivent donc être extrapolés avec des réserves à la synthèse des opacifiants dans le verre.

Dans la suite de ce travail de thèse, nous verrons quels sont les facteurs contrôlant la formation des antimoniates de calcium par cristallisation in situ (chapitre 9) et nous montrerons que la présence d'éléments comme le plomb peut favoriser la cristallisation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (chapitre 10). L'étude approfondie de chaque production de verres opaques (partie IV) permettra de comprendre les proportions relatives d'antimoniates de calcium observées dans ces verres.

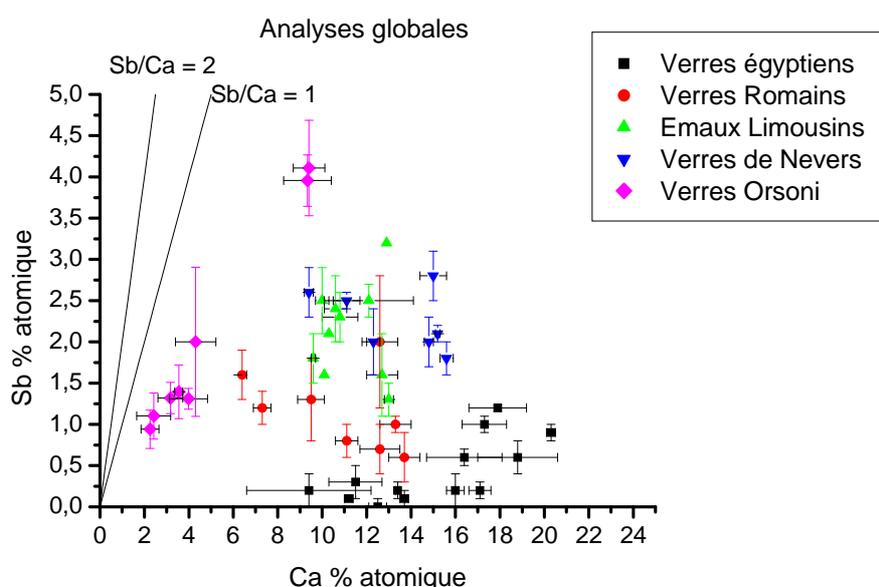


Figure 47 Rapport Sb/Ca dans les différentes productions de verres opaques étudiées¹.

¹ Nous avons commencé une étude sur les émaux limousins. L'ensemble des résultats n'est pas présenté dans ce travail de thèse.

III. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

L'étude bibliographique des modes de synthèse des cristaux d'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 trouvés dans les verres anciens montre que chacune de ces deux phases peut être obtenue à partir des mêmes matières premières (carbonates de calcium et oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4), dans des conditions opératoires relativement similaires (sous air, entre 800 et 1200°C, entre 1 et 28 heures), et que la stoechiométrie du mélange de départ permet l'obtention de l'un ou l'autre type d'antimoniate de calcium. Cependant, chaque auteur utilisant ses propres conditions de synthèse, nous avons essayé de déterminer plus précisément les domaines d'existence de ces deux phases pour établir un protocole général d'élaboration de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 .

L'ensemble des synthèses faites en laboratoire est en bon accord avec les données bibliographiques dans le sens où l'on obtient les deux antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique et CaSb_2O_6 de structure hexagonale par synthèse à partir de carbonates de calcium et de différentes sources d'antimoine comme la stibine Sb_2S_3 , Sb_2O_3 (cubique), $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ et Sb_2O_5 . Nous confirmons également que les deux antimoniates de calcium se forment et coexistent dans un même domaine de température, entre 700 et 1200°C. C'est la stoechiométrie du mélange initial qui détermine la phase majoritairement formée. Un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$ favorise la formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ tandis qu'un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$ favorise celle de CaSb_2O_6 .

L'étude des propriétés structurales des antimoniates de calcium montre que quelles que soient les proportions des matières premières dans le mélange initial, la nature de la source d'antimoine utilisée, la température ou la durée de réaction, les cristaux obtenus sont bien cristallisés et ne s'écartent pas de la stoechiométrie attendue. Nous confirmons qu'il ne se forme pas de solutions solides des deux composés et nous avons vérifié que **l'antimoine est au degré V dans les deux types de cristaux.**

Cependant, les expériences de synthèse faites mettent en évidence un fait peu souligné dans la bibliographie jusqu'à présent : la grande variabilité des proportions $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 formés en fonction conditions expérimentales (stoechiométrie du mélange, nature de la source d'antimoine, température et durée du traitement). La phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ peut être obtenue seule tandis que la phase CaSb_2O_6 est toujours synthétisée avec plus ou moins de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

De plus, nous avons montré que selon la source d'antimoine utilisée dans le mélange initial, la synthèse de chacun des deux antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 se fait plus ou moins facilement. Les oxydes Sb_2O_3 et Sb_2O_5 sont les sources les plus efficaces pour la synthèse de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, dans le cas d'un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$, tandis que Sb_2O_4 et Sb_2O_5 sont plus efficaces pour la synthèse de CaSb_2O_6 , dans le cas d'un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$.

Ces variations s'expliquent par la présence en plus ou moins grandes proportions, dans le mélange réactionnel, d'oxydes d'antimoine différents des sources d'antimoine introduites. Les oxydes Sb_6O_{13} et Sb_2O_4 (phases α et β) issus des réactions d'oxydation ou de réduction des sources d'antimoine introduites, sont les espèces actives dans la synthèse des antimoniates de calcium. Elles sont présentes au bout d'une heure de réaction et tendent à disparaître au profit de $Ca_2Sb_2O_7$ et de $CaSb_2O_6$ au fur et à mesure que la durée et que la température de réaction augmentent. Ainsi, dans le cas de l'élaboration d'un verre où la source d'antimoine est introduite dans le mélange de matières premières, le chauffage progressif du mélange induira probablement des transformations de phases importantes de ce composé.

D'autre part, rappelons que les cristaux $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$ n'existant pas dans la nature, l'emploi d'un procédé d'opacification des verres par ajout de cristaux implique la synthèse préalable des antimoniates de calcium. A partir des synthèses que nous avons faites, nous avons déterminé quelles étaient les conditions d'élaboration les plus efficaces pour l'obtention des opacifiants : si les artisans désiraient élaborer des antimoniates de calcium pour opacifier les verres, ils avaient tout intérêt à utiliser la source d'antimoine Sb_2O_3 (phase cubique) et à chauffer le mélange initial vers $900^\circ C$, pendant 1 heure. Selon la stoechiométrie du mélange initial de carbonates de calcium et de source d'antimoine, ils pouvaient ainsi obtenir, soit une grande proportion de cristaux $Ca_2Sb_2O_7$ (92%) ($Sb/Ca = 1$), soit un mélange des deux antimoniates de calcium de cristaux $Ca_2Sb_2O_7$ (60%) et de $CaSb_2O_6$ (33%) ($Sb/Ca = 2$).

Si un procédé de cristallisation in situ est employé, en extrapolant les résultats obtenus aux verres anciens et modernes qui, pour la plupart ont un rapport Sb/Ca largement inférieur à 1, nous supposons que $Ca_2Sb_2O_7$ devrait être la phase majoritairement formée .

Dans la suite de ce travail, nous étudierons comment les propriétés structurales des antimoniates de calcium évoluent lorsque ces opacifiants sont ajoutés dans un verre (chapitre 8), et si elles diffèrent de celles des antimoniates de calcium précipités in situ (chapitre 9). Nous verrons quels sont les facteurs contrôlant la formation des antimoniates de calcium par cristallisation in situ (chapitre 9) et les comparerons à ceux vus dans ce chapitre. Cette étude sur la fabrication des cristaux nous permettra de comprendre les proportions relatives d'antimoniates de calcium observées dans ces productions de verres opaques (partie IV).

Chapitre 8 Les verres synthétiques opacifiés par ajout de cristaux

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment les cristaux d'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 peuvent avoir été élaborés (chapitre 7) aux périodes anciennes et plus récentes. Nous allons voir à présent, comment se comportent ces composés lorsqu'ils sont introduits dans le verre, et par là comment identifier et distinguer l'emploi d'un procédé d'opacification par ajout d'antimoniates de calcium (chapitre 8).

Dans le domaine des verres anciens, l'hypothèse d'opacification des verres par ajout de cristaux n'a encore jamais été retenue (chapitre.7). Cependant, avant d'exclure cette possibilité, il est nécessaire de réaliser ce procédé par la synthèse de verres opaques en laboratoire afin de vérifier si ce mode d'opacification n'a pas été utilisé au cours de l'Histoire.

A notre connaissance, aucune expérience d'élaboration de cristaux d'antimoniates de calcium et d'ajout de ces opacifiants dans un verre n'a encore été réalisée. C'est pourquoi nous avons choisi, dans cette première approche expérimentale, de nous limiter à un nombre restreint d'expérimentations visant à savoir :

- si ce procédé permet l'obtention de verres opaques,
- si les propriétés des antimoniates de calcium sont conservées lors de leur introduction dans le verre,
- si l'on peut définir des critères permettant d'identifier ce procédé d'opacification.

Après avoir décrit le protocole mis en place pour l'élaboration des verres opacifiés par ajout de cristaux, nous présenterons les résultats obtenus et discuterons les trois thématiques mentionnées ci-dessus.

I. LE PROTOCOLE D'ELABORATION DES VERRES OPACIFIES PAR AJOUT DE CRISTAUX

Afin de limiter les interférences avec d'autres composés, nous avons choisi d'ajouter les antimoniates de calcium dans un verre translucide préalablement synthétisé plutôt que dans les matières premières. Par ailleurs, notons que ce mode d'élaboration est cohérent avec les données archéologiques car nous savons qu'aux périodes anciennes, on importait du verre brut translucide des pays du Levant vers l'Egypte et l'Europe occidentale où il est possible qu'il ait été opacifié localement (Partie I, chap.1-II).

Dans un premier temps, une plaque d'environ 500g de verre silicate sodo-calcique de même composition que les verres translucides de type Romain sans plomb ni antimoine a été synthétisé à Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers) avec l'aide de M.H. Chopinet (Tableau 17), puis on y a ajouté les cristaux d'antimoniates de calcium élaborés en laboratoire vus au chapitre 7. Nous avons choisi ce type de composition de verre afin de se rapprocher le plus possible de celles des verres anciens étudiés ici.

I.1 L'élaboration d'un verre de base de type romain (SGR)

Du sable de Roncevaux, du carbonate de sodium et du calcaire sont les principales sources de silice, sodium et calcium. Les quantités et la nature des matières premières introduites, ainsi que la composition équivalente en oxyde sont données dans l'annexe 12. Dans la suite de ce travail, nous appellerons ce verre « SGR ».

L'ensemble des matières premières a été mélangé dans un creuset en platine, et mis à fondre dans un four à 1400°C pendant une heure. Au bout d'une demi-heure, le mélange est visqueux et la température est montée de façon à obtenir une viscosité optimale à 1450°C. Le verre est ensuite affiné pendant deux heures à même température et coulé pour le refroidissement. Le verre obtenu est homogène, translucide, est de couleur vert clair due à la présence de fer.

Tableau 17 Composition du verre translucide SGR obtenu comparée à la composition typique d'un verre romain translucide.

	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	SO₃	Cl	K₂O	CaO	MnO	Fe₂O₃
Verre SGR	14,2 <i>0,3</i>	0,3 <i>0,1</i>	2,3 <i>0,1</i>	69,8 <i>0,5</i>	0,4 <i>0,3</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,1</i>	9,9 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,2</i>	1,3 <i>0,1</i>
Verre romain	16,5	0,5	3,1	71,8	0,4	0,9	0,5	5,1	0,5	0,6

I.2 Le protocole d'opacification du verre : l'ajout de cristaux

Nous avons montré qu'il était possible d'obtenir les différents antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 par réaction entre un mélange de carbonates de calcium et d'une source d'antimoine chauffés entre 700 et 1200°C pendant une heure ou plus (chap.7). La proportion des deux phases obtenues variant beaucoup en fonction des conditions d'élaborations employées (rapport Sb/Ca, nature de source d'antimoine introduite, température, durée de synthèse), nous nous sommes limités à l'ajout des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 les plus purs dans le verre translucide (SGR) à une seule température de fusion. Ces essais ont été faits en partie à l'IMPMC avec l'aide de L. Cormier et L. Galoisy.

Une certaine quantité de verre translucide (SGR) (~ 5g) est broyée dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine. Les cristaux d'antimoniates de calcium synthétisés précédemment (chapitre 7) sont pesés séparément puis sont mélangés à la poudre de verre. Le tout est re-broyé finement afin d'obtenir un mélange homogène, puis est déposé dans un creuset en platine et mis au four à 1000°C. Au bout d'une heure, le verre est retiré et trempé à l'air (Figure 48).

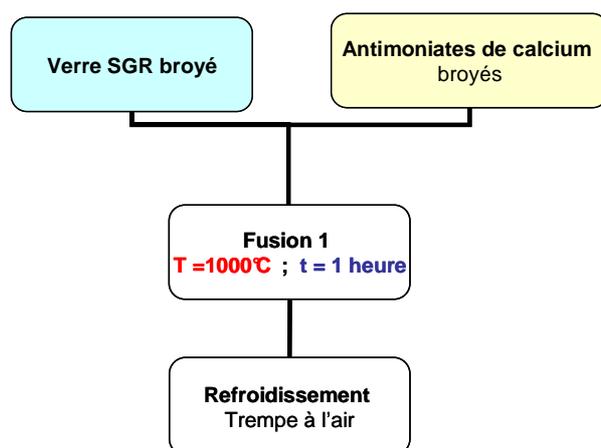


Figure 48 Protocole d'opacification par ajout de cristaux d'antimoniates de calcium dans un verre translucide.

Nous avons vu que $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est la seule phase identifiée dans plusieurs productions de verres opaques (la plupart des verres égyptiens et du Proche Orient, une partie des verres romains, et certains verres modernes), tandis que CaSb_2O_6 pouvait être la phase majoritaire dans d'autres verres, comme dans les tesselles de mosaïque romaines par exemple (chap 7-I. tableau 1).

Ainsi, pour tester l'hypothèse de l'utilisation d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux, nous avons choisi d'utiliser les produits où chaque type d'antimoniate de calcium représentait environ 90% des phases formées (Tableau 18).

Nous avons montré que l'on pouvait obtenir les cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ en grande proportion de plusieurs manières (chap.7-II.2.). A ce stade de l'étude, il n'y avait pas de sens de tester tous les cas de figures possibles. C'est pourquoi nous avons choisi de faire un ajout de 10 %pds de cristaux obtenus dans un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$ dans les conditions suivantes : source d'antimoine Sb_2O_5 , $T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 18\text{h}$ ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 95\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 0\%$). De la même manière, notre choix pour les cristaux CaSb_2O_6 (90%) s'est arrêté à un produit obtenu dans les conditions suivantes: source d'antimoine Sb_2O_5 , $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$, $T = 1000^\circ\text{C}$, $t = 18\text{h}$.

Tableau 18 Mélanges de cristaux d'antimoniates de calcium utilisés pour opacifier les verres (conditions d'élaboration, et proportions des différentes phases)

Rapport Sb/Ca	Température, durée	Phase majoritaire	Phases minoritaires
$\text{Sb}/\text{Ca} = 1$ $2\text{CaCO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$	1000°C , 18h	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 95\%$	$\text{Ca}_6\text{Sb}_2\text{O}_{10} = 5\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 0\%$
$\text{Sb}/\text{Ca} = 2$ $\text{CaCO}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_5$	1000°C , 18h	$\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 90\%$	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 10\%$

Nous avons testé trois concentrations en ajoutant 0,5%, 3% et 10 %pds de cristaux dans le verre translucide SGR. Ces concentrations correspondent respectivement à un ajout de 0,4%, 2,2% et 7,0% de Sb_2O_3 en terme de composition chimique globale, si l'on considère que tous les cristaux introduits sont de type CaSb_2O_6 , et à un ajout de 0,3%, 2,0% et 6,7%pds de Sb_2O_3 si l'on considère que tous les cristaux introduits sont de type $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Un troisième verre a été élaboré en une fusion à 1200°C par ajout de 10%pds de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ obtenus à partir de stibine grillée Sb_2O_4 (rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$, $T = 1100^\circ\text{C}$, $t = 18\text{h}$ ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 95\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 0\%$)). Ce verre a subi un traitement thermique à 900°C pendant 14h.

II. RESULTATS ET DISCUSSION

Après fusion, les verres obtenus sont opaques et de couleur blanche pour des concentrations de cristaux supérieures à 3 %pds, quelle que soit la phase majoritairement introduite $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 (Tableau 19). Ceci prouve que l'on peut facilement obtenir un verre opaque par l'ajout d'antimoniates de calcium dans un verre.

Notons que les verres où ont été introduits les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sont opaques à une concentration plus faible d'antimoniates de calcium ajoutés, ce qui laisse penser que le pouvoir opacifiant de cette phase est plus grand que celui de CaSb_2O_6 , si l'on suppose que l'homogénéisation des cristaux est similaire dans les deux cas.

Pour les verres où $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a été ajouté, on peut définir la concentration de cristaux minimale au delà de laquelle les verres sont opaques entre 0,5 et 3 %pds, ce qui correspond à une teneur globale en Sb_2O_3 située entre 0,3 et 2 %pds (Tableau 19). Par ce procédé d'opacification, il est donc possible d'obtenir un verre opaque tout en ayant une relativement faible concentration globale en antimoine. Pour les verres où CaSb_2O_6 a été ajouté, cette concentration globale en Sb_2O_3 plus grande et est supérieure à 2,2 %pds (Tableau 19).

Tableau 19 Composition chimique globales des verres synthétisés à partir d'ajout de 0,5, 3 et 10%pds de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 (en %pds, EDX). L'écart-type des mesures est donné en italique.

Composition du mélange de cristaux ajoutés	Verre contenant $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 95\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 0\%$			Verre contenant $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 10\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 90\%$		
	0,5	3	10	0,5	3	10
Sb ₂ O ₃ théorique %pds	0,3	2,0	6,7	0,4	2,2	7,0
Opacité	Translucide, semi-opaque	Opaque	Opaque	Translucide	Semi-opaque	Opaque
Na ₂ O	16,0 <i>0,4</i>	15,6 <i>0,3</i>	15,2 <i>0,5</i>	16,3 <i>0,5</i>	16,3 <i>1,0</i>	15,5 <i>0,5</i>
MgO	0,2 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,3</i>	0,4 <i>0,3</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,2</i>
Al ₂ O ₃	1,7 <i>0,4</i>	2,1 <i>0,5</i>	1,8 <i>0,4</i>	2,1 <i>0,2</i>	2,8 <i>1,0</i>	2,0 <i>0,1</i>
SiO ₂	68,0 <i>0,7</i>	65,7 <i>0,8</i>	63,2 <i>1,2</i>	67,9 <i>0,3</i>	65,3 <i>2,6</i>	63,6 <i>1,9</i>
SO ₃	0,4 <i>0,4</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,5 <i>0,2</i>
Cl	0,8 <i>0,1</i>	0,9 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,3</i>	0,8 <i>0,1</i>
K ₂ O	0,7 <i>0,1</i>	0,8 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,2</i>
CaO	9,7 <i>0,2</i>	9,8 <i>0,4</i>	10,3 <i>0,4</i>	9,0 <i>0,4</i>	8,8 <i>0,4</i>	9,4 <i>0,3</i>
MnO	0,6 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,2</i>
Fe ₂ O ₃	1,3 <i>0,5</i>	1,3 <i>0,3</i>	1,3 <i>0,3</i>	1,3 <i>0,1</i>	1,2 <i>0,3</i>	1,2 <i>0,3</i>
Sb ₂ O ₃	0,8 <i>0,5</i>	2,5 <i>0,5</i>	5,5 <i>1,0</i>	0,4 <i>0,5</i>	2,8 <i>2,1</i>	5,6 <i>1,8</i>

II.1 Les propriétés des antimoniates de calcium dans le verre

Nous avons vu que les cristaux obtenus par réaction entre différentes sources d'antimoine et des carbonates de calcium étaient bien cristallisés, de très petite taille (~0.5µm), ne s'écartaient pas de la stoechiométrie attendue et que l'antimoine était au degré V dans les deux types de cristaux (chap. 7-II.1). Afin de savoir si leur introduction dans le verre entraînait des modifications structurales, nous avons analysé les antimoniates de calcium des verres opaques synthétisés par MEB-EDX, DRX et µ-XANES.

Dans les verres opacifiés par un ajout de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 , la nature des cristaux ajoutés est conservée lorsque ceux-ci sont dans un environnement vitreux (Annexes 13 et 14). En effet, les paramètres de maille de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 calculés respectivement dans les deux types de verres, sont similaires à ceux des cristaux avant leur introduction dans le verre (Tableau 20).

Tableau 20 Paramètres de maille des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 en dehors du verre (chapitre 7-II.1.1) et une fois qu'ils y sont ajoutés (calcul par affinement Rietveld).

Paramètres de maille	En dehors du verre	Dans le verre
$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	a = $7,30 \pm 0,01$ Å b = $10,21 \pm 0,01$ Å c = $7,46 \pm 0,01$ Å	a = $7,30 \pm 0,01$ Å b = $10,22 \pm 0,01$ Å c = $7,45 \pm 0,01$ Å
CaSb_2O_6	a = $5,24 \pm 0,00$ Å c = $5,02 \pm 0,01$ Å	a = $5,24 \pm 0,01$ Å c = $5,02 \pm 0,01$ Å

Par ailleurs, la similitude des spectres XANES entre les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 synthétisés en dehors du verre (chapitre 7-II.1.2) et ceux ajoutés dans le verre, met en évidence la conservation des environnements électroniques et chimiques de l'antimoine dans ces composés (Figure 49a et b). On confirme par là que l'antimoine reste au degré V lorsque les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 sont introduits dans le verre.

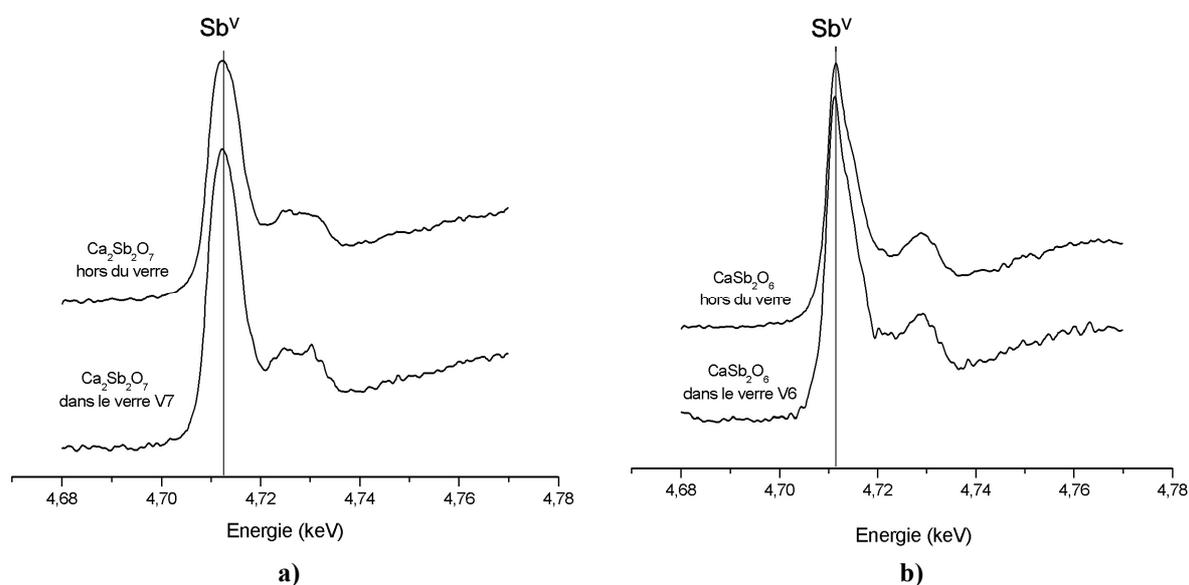


Figure 49 Comparaison des spectres μ -XANES aux seuils SbL_1 obtenus dans les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (a) et CaSb_2O_6 (b) ajoutés dans le verre SGR ou en dehors du verre.

Ainsi, dans les conditions d'élaboration utilisées, les cristaux d'antimoniates de calcium conservent leurs propriétés et permettent d'opacifier les verres lorsqu'ils sont ajoutés en quantité suffisante. A présent, nous allons nous intéresser aux caractéristiques physico-chimiques des verres opaques obtenus afin de déterminer des critères permettant d'identifier le procédé d'opacification par ajout de cristaux.

II.2 Les caractéristiques physico-chimiques des verres opacifiés par ajout de cristaux

II.2.1 La composition chimique

Pour les verres opacifiés par ajout de cristaux, plus la quantité d'antimoniates de calcium introduite est grande, i.e. plus les teneurs globales en antimoine sont grandes, et plus les verres sont opaques (Tableau 3). Ainsi, l'évolution des teneurs globales en Sb_2O_3 en fonction du taux de cristallisation²⁴ est croissante (Figure 50a). Cette caractéristique, directement liée au procédé d'opacification employé, peut servir, en association avec les autres critères, à identifier une production de verres opacifiés par un même procédé.

En revanche, cette évolution est beaucoup moins remarquable pour les teneurs globales en CaO (Figure 50b). Ceci s'explique à la fois par le fait que les cristaux ajoutés contiennent beaucoup moins de calcium que d'antimoine (chapitre 7-I), et par le fait que, le verre translucide à opacifier ayant une teneur en CaO importante ($9,9 \pm 0,2$ %pds), il faut atteindre un taux de cristallisation suffisamment élevé pour que la contribution en CaO des cristaux ait un impact sur la teneur en CaO dans les analyses globales.

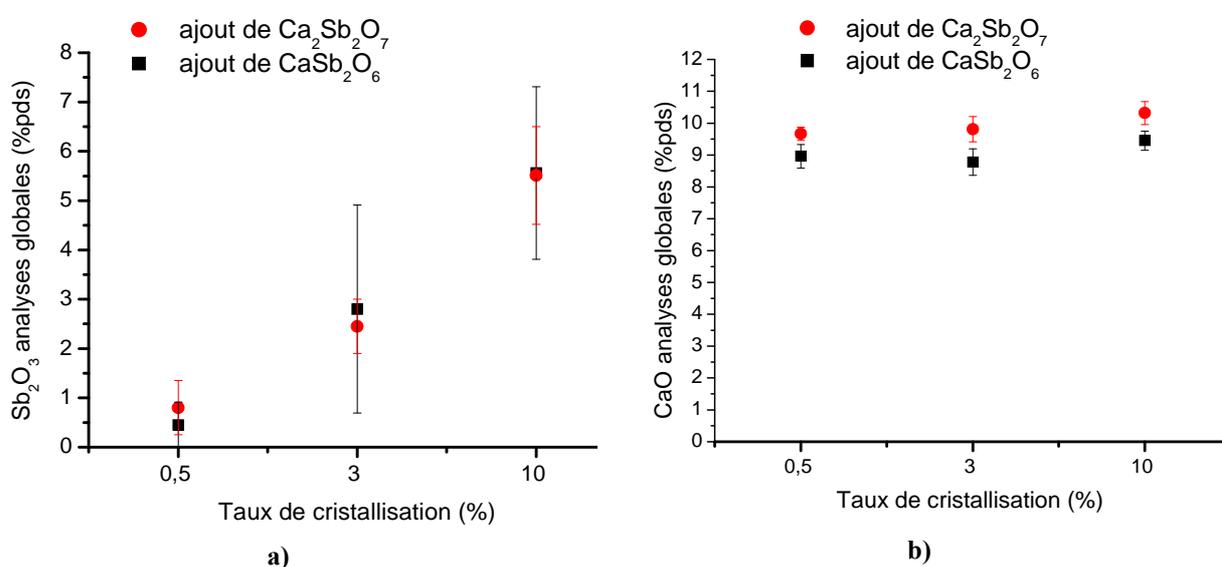


Figure 50 Evolution des teneurs globales en Sb_2O_3 et CaO en fonction du taux de cristallisation dans les verres opacifiés par ajout de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 (analyses EDX, %pds).

²⁴ Ici, nous avons assimilé le taux de cristallisation des verres à la quantité de cristaux introduite car la dissolution des cristaux est faible (voir page suivante).

Lorsque l'on ajoute des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, la quantité de calcium provenant des cristaux est plus grande que lorsque les opacifiants CaSb_2O_6 sont ajoutés (chap.7, tableau 2). C'est pourquoi l'on observe une corrélation linéaire positive des teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 plus marquée dans ce type de verre (Figure 51). On peut supposer que cette tendance sera d'autant plus croissante si le verre de base contient peu de calcium. Ainsi, si un ensemble de verres est opacifié par ajout de cristaux dans des conditions d'élaboration relativement proches, cette évolution pourra être observée.

Cependant, pour que ces corrélations soient obtenues, il faut que les verres translucides dans lesquels les cristaux sont ajoutés, aient des compositions relativement proches, notamment en ce qui concerne les teneurs en CaO et Sb_2O_3 . En effet, si par exemple, chaque verre de départ a une teneur en CaO différente des autres verres, la mesure en CaO dans le verre opaque résultant sera affectée par une contribution « aléatoire » variant d'un échantillon à l'autre.

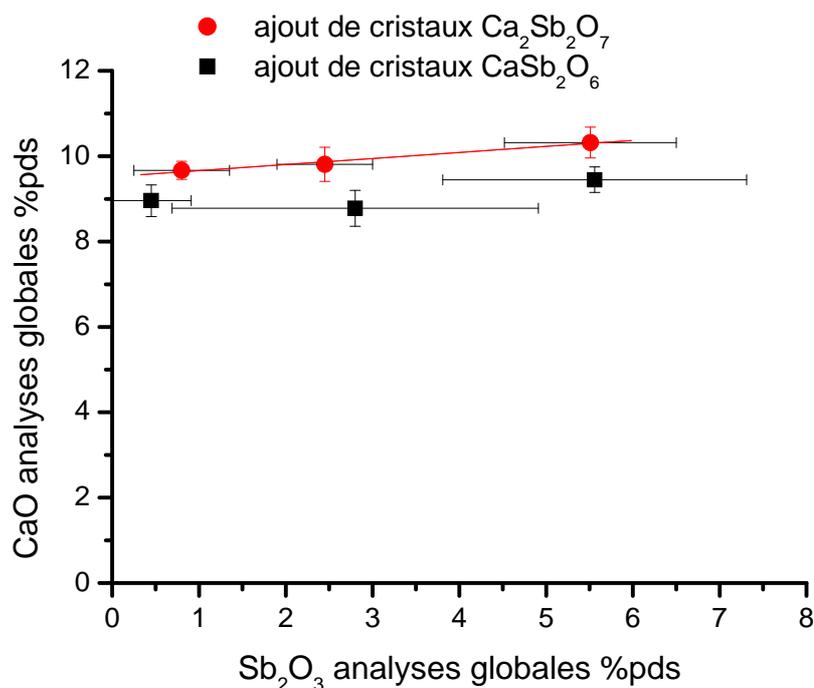


Figure 51 Evolution de la teneur globale en CaO en fonction de la teneur globale en Sb_2O_3 dans les verres où l'on a ajouté différentes proportions de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 .

En revanche, dans les matrices vitreuses, les teneurs en antimoine sont relativement faibles ($0,7 \pm 0,6$ %pds) quelle que soit la quantité de cristaux ajoutés (Tableau 21), ce qui indique que très peu de cristaux se sont dissous dans le verre lors de l'opacification. Ceci implique que dans ce cas là, l'évolution de la teneur en Sb_2O_3 dans la matrice vitreuse avec le taux de cristallisation ne peut pas servir à identifier le procédé d'ajout de cristaux.

En effet, cette teneur est directement fonction du taux de dissolution des cristaux qui, lui, dépend non seulement des conditions de température et de la nature des cristaux, mais également de leur morphologie et de leur taille.

Tableau 21 Composition chimique des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 0,5, 3 et 10%pds de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 (en %pds, EDX). L'écart-type des mesures est donné en italique.

Composition du mélange de cristaux ajoutés	Verre contenant $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 95\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 0\%$ $\text{Ca}_6\text{Sb}_2\text{O}_{10} = 5\%$			Verre contenant $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 10\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 90\%$								
	0,5	3	10	0,5	3	10						
Concentration en cristaux %	Translucide semi-opaque		Opaque	Opaque	Translucide		Semi-opaque	Opaque				
Na_2O	13,7	<i>0,7</i>	13,9	<i>0,6</i>	13,8	<i>0,8</i>	13,5	<i>1,4</i>	13,7	<i>0,6</i>	14,2	<i>1,2</i>
MgO	0,2	<i>0,3</i>	0,3	<i>0,2</i>	0,2	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,2</i>	0,3	<i>0,2</i>	0,3	<i>0,2</i>
Al_2O_3	1,7	<i>0,2</i>	1,9	<i>0,3</i>	1,7	<i>0,5</i>	2,4	<i>0,3</i>	2,6	<i>0,3</i>	2,3	<i>0,3</i>
SiO_2	70,5	<i>0,5</i>	70,0	<i>1,3</i>	69,4	<i>0,4</i>	66,0	<i>7,8</i>	69,6	<i>1,1</i>	69,1	<i>1,3</i>
SO_3	0,3	<i>0,2</i>	0,6	<i>0,1</i>	0,6	<i>0,4</i>	0,5	<i>0,3</i>	0,6	<i>0,4</i>	0,6	<i>0,3</i>
Cl	0,7	<i>0,1</i>	0,8	<i>0,0</i>	0,9	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,1</i>	0,9	<i>0,1</i>	0,9	<i>0,2</i>
K_2O	0,9	<i>0,1</i>	0,8	<i>0,1</i>	0,9	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,1</i>	0,7	<i>0,1</i>	0,8	<i>0,1</i>
CaO	9,6	<i>0,5</i>	9,7	<i>0,3</i>	9,6	<i>0,2</i>	8,9	<i>1,0</i>	9,1	<i>0,1</i>	9,4	<i>0,3</i>
MnO	0,5	<i>0,1</i>	0,5	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,1</i>	0,6	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,1</i>
Fe_2O_3	1,3	<i>0,5</i>	1,3	<i>0,5</i>	1,5	<i>0,3</i>	1,3	<i>0,2</i>	1,2	<i>0,2</i>	1,4	<i>0,2</i>
Sb_2O_3	0,7	<i>0,5</i>	0,5	<i>0,7</i>	0,9	<i>0,4</i>	0,4	<i>0,7</i>	0,7	<i>1,0</i>	0,6	<i>0,5</i>

II.2.2 La microstructure

Lorsque les cristaux d'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 sont ajoutés dans le verre, ils forment la plupart du temps des agrégats aux tailles variées (de 10 à 100 μm) et aux formes arrondies de chapelet de petits cristaux plus ou moins compacts (Figure 52). L'ajout de cristaux en proportions croissantes (de 0,5 à 10%pds), ne modifie pas la microstructure si ce n'est la densité des opacifiants (Annexe 15).

Selon le broyage et le mélange des cristaux avec le verre effectués lors de l'élaboration, la répartition de ces agrégats est plus ou moins homogène (Figure 52). Nous avons vu que la synthèse des antimoniates de calcium impliquait des tailles de cristaux très petites ($\leq 1\mu\text{m}$) ainsi que des morphologies et des compacités de produits variables selon les conditions d'élaboration employées (chap.7-II.1.3). Ainsi, il n'est pas étonnant de constater que la morphologie des agrégats des verres opacifiés par ajout de cristaux peut être très différente d'un échantillon à l'autre mais également au sein d'un même prélèvement. Par exemple, on remarque la présence d'agrégats très sinueux et peu denses tandis que d'autres sont très compacts (Figure 52). Notons qu'aucune cristallisation n'a été observée autour de bulles (Figure 52).

Bien que la microstructure des verres opacifiés par ajout de cristaux puisse varier notablement en fonction des conditions d'élaboration de ces verres (broyage, température, morphologies des cristaux introduits), une caractéristique commune à l'ensemble de ces verres opaques est la présence de nombreux cristaux dont la taille trop petite ($\leq 0,5 \mu\text{m}$), ne permet pas de distinguer la forme en microscopie électronique à balayage classique. Cette multitude de cristaux forme des agrégats aux bords arrondis (Figure 52). Nous verrons, dans la suite de ce travail, que cette microstructure est particulière aux verres opacifiés par ajout de cristaux et qu'elle peut donc servir de critère d'identification de ce procédé.

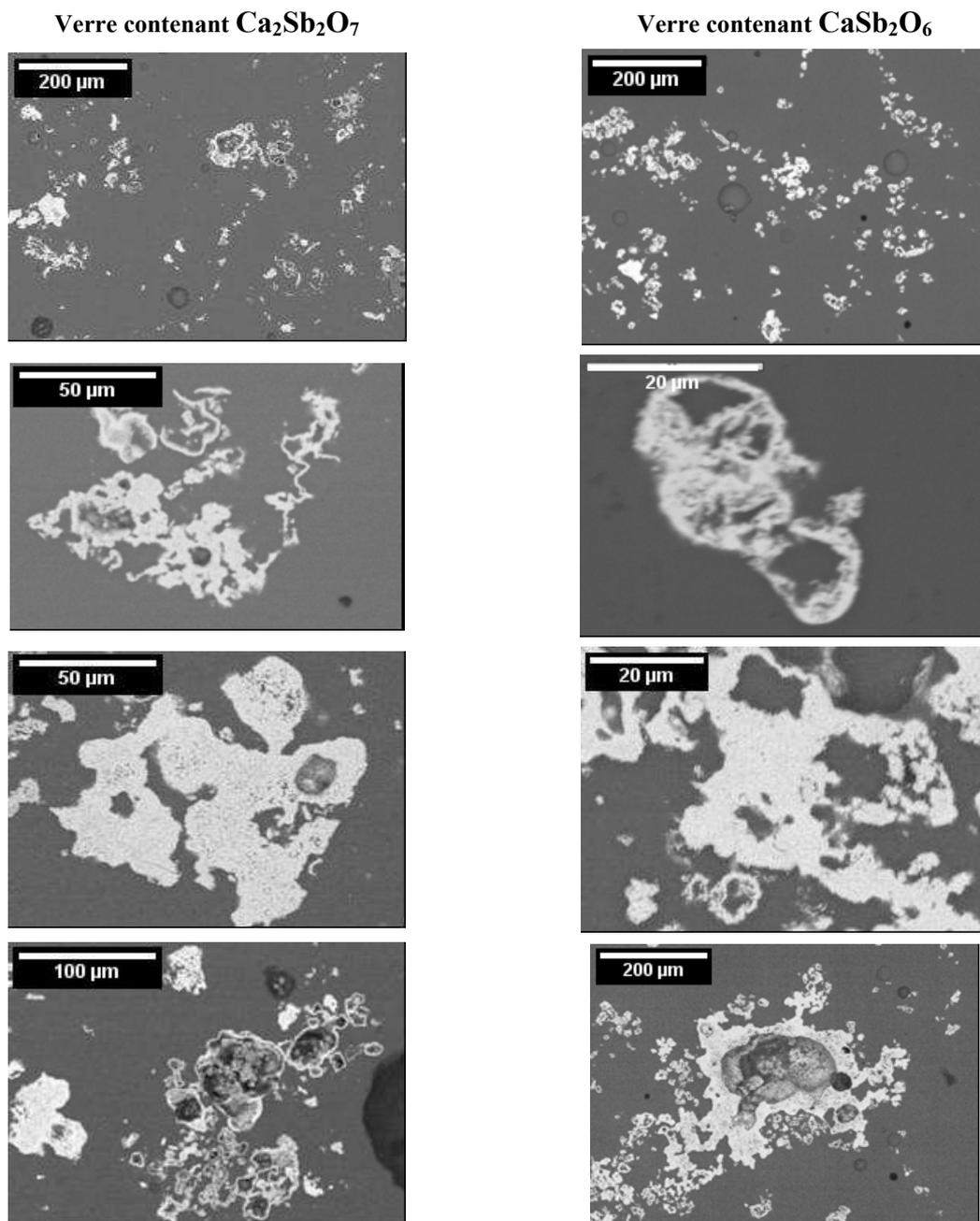


Figure 52 Images MEB-BSE des verres opacifiés à partir d'un ajout de 10 %pds de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et de CaSb_2O_6 .

Par ailleurs, le verre opacifié à partir d'ajout de 10%pds de cristaux de type $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ayant subi un traitement thermique à 900°C pendant 14h (cf. paragraphe I.), se différencie des autres verres opaques synthétisés par une répartition plus homogène des cristaux et une taille plus petite des agrégats (Figure 53).

Il est intéressant de noter que ce verre contient également une nouvelle phase cristalline : un calco-silicate sodique $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ appelé dévitrite. Ce type de cristaux est connu comme étant caractéristique de recristallisation des calco-silicates sodiques dans une gamme de température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion (Morey, 1930). Nous verrons que des cristaux de composition et de morphologies similaires sont rencontrés dans les verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie (partie IV, chap. 11).

Ainsi, on peut penser que, dans les verres opacifiés par ajout de cristaux la germination et la croissance de phases comme les calco-silicates sodiques est favorisée par rapport à celle des antimoniates de calcium. De plus, on remarque que ces cristaux sont souvent localisés aux mêmes endroits que les antimoniates de calcium, ce qui laisse penser que les cristaux opacifiants pourraient servir de sites de germination aux calco-silicates (Figure 53).

Verre contenant $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ayant subi un traitement thermique (900°C , 14h)

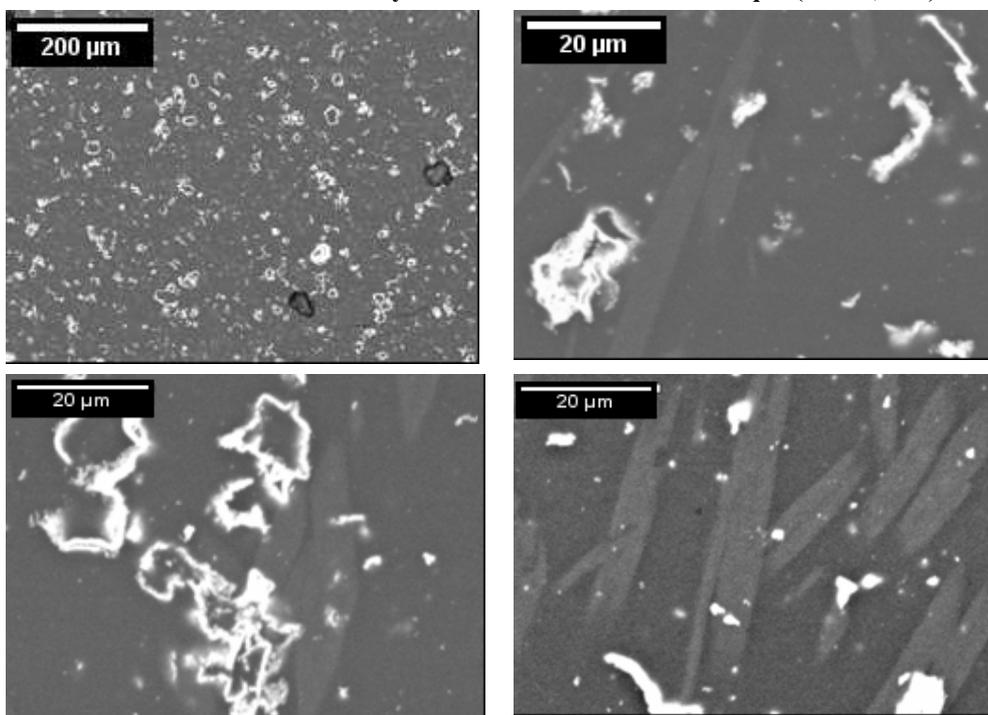


Figure 53 Images MEB-BSE du verre opacifié à partir d'un ajout de 10 %pds de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (SG7) après un traitement thermique de 14 heures à 900°C , mettant en évidence la présence de cristaux de dévitrite (contraste gris).

II.2.3 Le degré d'oxydation de l'antimoine

Dans le verre ayant subi un traitement thermique, la quantité d'antimoine dissous dans la matrice vitreuse est alors suffisante pour mesurer le degré d'oxydation de l'antimoine ($3,6 \pm 1,0\%$ pds) (Annexe 16), ce qui n'a pas été le cas pour les autres verres. On constate alors que l'antimoine dans la matrice vitreuse est uniquement au degré d'oxydation V (Figure 54). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'antimoine dans la matrice vitreuse est apporté par dissolution des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sous la forme Sb^{V} et que cette espèce est conservée telle quelle, car la température d'élaboration du verre utilisée est relativement basse (900°C et 1200°C).

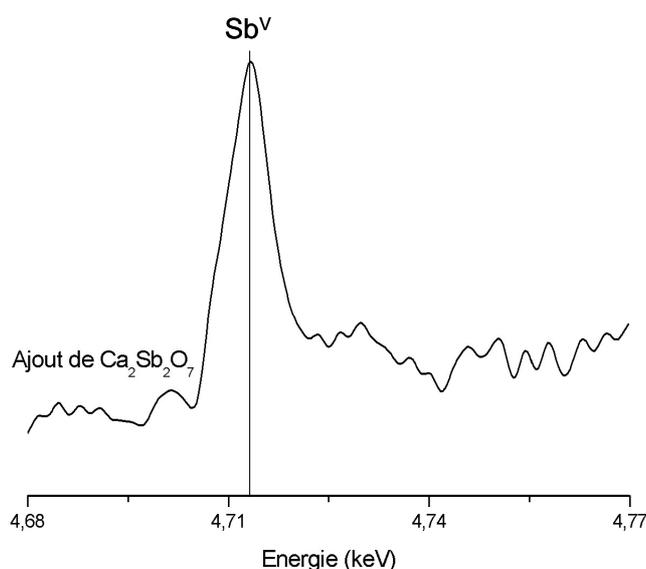


Figure 54 Spectres μ -XANES de l'antimoine obtenus dans les matrices vitreuses d'un verre opacifié par ajout de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Ainsi, la matrice vitreuse des verres opacifiés par ajout de cristaux peut contenir de l'antimoine en quantités variables, et celui-ci reste sous la forme Sb^{V} à l'image des cristaux dont il est issu, sous réserve que des conditions relativement douces d'élaboration aient été utilisées (basse température, durées courtes).

III. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Nous avons montré que l'on pouvait obtenir relativement facilement des verres opaques par ajout d'antimoniates de calcium dans un verre translucide si une quantité suffisante de cristaux est introduite : entre 0,5 et 3%pds pour un ajout de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et supérieure à 3%pds pour un ajout de CaSb_2O_6 .

Lorsqu'un tel procédé d'opacification est employé, la nature, les proportions et le degré d'oxydation de l'antimoine des cristaux ajoutés sont conservés lorsque ceux-ci sont introduits dans un environnement vitreux, dans la limite des conditions opératoires utilisées (Température d'élaboration entre 1000-1200°C).

Nous avons également montré que l'on peut définir des **critères permettant de caractériser ce procédé d'opacification**:

- La microstructure observée est tout à fait spécifique des verres opacifiés par ajout de cristaux. Elle est caractérisée par des cristaux de très petites tailles ($<1\mu\text{m}$) agglomérés de façon plus ou moins compacte et formant des agrégats aux formes arrondies.
- L'évolution croissante des teneurs globales en Sb_2O_3 en fonction du taux de cristallisation, ainsi que la corrélation positive des teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 sont directement liées au procédé d'opacification employé. En effet, plus la quantité de cristaux ajoutée est grande, plus la teneur en antimoine est élevée. Pour que ce critère soit vérifié et observé, il faut que les verres translucides que l'on opacifie aient des compositions chimiques proches et des teneurs en CaO pas trop élevées ($\sim < 10$ %pds).
- La présence, dans la matrice vitreuse, d'antimoine uniquement sous la forme Sb^{V} est spécifique de la conservation du degré d'oxydation de l'antimoine lors de la dissolution des antimoniates de calcium dans le verre.
- Les très faibles teneurs en antimoine dans la matrice vitreuse dues à la faible dissolution des cristaux, et la présence d'autres phases cristallines comme des calco-silicates sodiques dont la formation in situ serait favorisée pourraient confirmer l'emploi d'un procédé d'opacification ajout de cristaux.

Chapitre 9 Les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ

Bien que l'on commence à s'y intéresser, les synthèses de verres opaques destinées à reproduire les productions anciennes sont encore trop rares. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, aucune expérimentation n'avait été faite avant ce travail de thèse pour tester l'hypothèse de l'utilisation d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux. En ce qui concerne l'hypothèse de l'emploi d'un procédé par cristallisation in situ, seuls quelques travaux ont été amorcés par Shortland (2002), pour les verres égyptiens, et par Foster et Jackson (2005), pour les verres romains.

Cependant, force est de constater qu'aucun travail sur les verres anciens n'a porté sur les conditions de précipitation des cristaux d'antimoniates de calcium. Les études sur les processus de cristallisation dans les silicates sodo-calciques ne nous apportent pas beaucoup plus d'informations car personne, à notre connaissance, ne s'est encore intéressé à la cristallisation de ce type de composés dans le verre. Pourtant, cette question est cruciale dans le domaine des verres opaques anciens et mérite que l'on s'y attarde.

Nous avons donc mis en place un protocole de synthèse qui vise non seulement à reproduire les caractéristiques des verres opaques anciens, mais aussi à comprendre quels sont les facteurs permettant la formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 dans le verre. Nous avons testé plusieurs paramètres pouvant jouer sur la cristallisation des antimoniates de calcium : la nature et la concentration de la source d'antimoine introduite, la température de fusion, la vitesse de refroidissement, la température et la durée de traitement thermique.

Après avoir présenté les expérimentations en laboratoire réalisées jusqu'à présent dans le domaine des verres anciens (Shortland 2002, Foster et Jackson 2005), nous décrirons le protocole de synthèse mis en place dans ce travail de thèse et nous verrons quelle est l'influence des différents facteurs mentionnés ci-dessus sur les caractéristiques physico-chimiques des verres obtenus après fusion ou après un traitement thermique. Une synthèse du chapitre montrera comment l'ensemble de ces données peut nous aider à déterminer des critères permettant d'identifier le procédé de cristallisation in situ.

I. ETAT DES CONNAISSANCES

Les antimoniates de calcium trouvés dans les verres anciens - CaSb_2O_7 et CaSb_2O_6 - n'existant pas dans la nature, l'hypothèse la plus répandue est l'utilisation d'un procédé d'opacification par cristallisation in situ pour les verres d'Egypte ancienne (partie IV, chap.11) et ceux de l'époque romaine (partie IV, chap. 12).

La reproduction en laboratoire de verres opaques égyptiens a été menée par Shortland (2002) qui, à notre connaissance, est le seul à avoir tenté de valider l'hypothèse qu'un tel procédé d'opacification était utilisé.

Pour les verres romains, la question posée par les spécialistes est de savoir si la source d'antimoine était ajoutée dans les matières premières ou dans un verre, et si cette source consistait en de la stibine naturelle ou en de la stibine grillée (partie IV, chap.12). C'est dans cette optique que Foster et Jackson (2005) ont mené leurs expérimentations en laboratoire. Avant eux, deux expériences pionnières dans le domaine ont été mentionnées par Brun et al. (1989) :

- Sayre (1963) obtient un verre opacifié par des cristaux d'antimonates de calcium CaSb_2O_6 en fondant à nouveau un verre transparent contenant de l'antimoine et du manganèse ;
- Brill (1968) obtient un verre opaque en ajoutant de l'oxyde d'antimoine dans un verre.

C'est donc sur une base quasiment vierge que Shortland (2002) et Foster et Jackson, (2005) ont tenté de reproduire des verres opaques par cristallisation in situ.

I.1 La reproduction de verres opaques égyptiens par Shortland (2002)

Il est important de noter que les conditions opératoires et les résultats des essais réalisés par Shortland (2002) n'ont été publiés que très succinctement. Nous donnons ici les seules informations à notre disposition.

De 1 à 5% pds d'oxyde d'antimoine Sb_2O_5 a été ajouté dans un mélange de matières premières ou dans un verre translucide broyé ayant la composition typique d'un verre d'Egypte ancienne (Annexe 17).

Dans les deux cas (ajout dans les matières premières ou dans le verre broyé), des verres opaques blancs ont été obtenus pour des concentrations supérieures à 2% pds de Sb_2O_5 . L'auteur estime que toutes les caractéristiques microstructurales des verres anciens opacifiés aux antimonates de calcium ont été reproduites, à l'exception des zones lacunaires¹ qui sont rarement rencontrés dans les exemples synthétiques (Shortland, 2002).

¹ Ces zones lacunaires seraient vraisemblablement les cristaux de calco-silicates rencontrés dans les verres égyptiens (partie IV, chap. 11-I et II.2.2).

I.2 La reproduction de verres opaques romains par Foster et Jackson (2005)

Le but de ces expérimentations étaient de tester la validité des théories opposées concernant la source d'antimoine utilisée par les verriers romains (stibine naturelle ou stibine grillée, cf. partie IV, chap.12), et de vérifier la possibilité de fabriquer un verre opaque en deux étapes par l'addition d'agent opacifiant dans un verre de base ou frite qui aurait alors été refondu.

Deux procédés ont donc été testés à partir de deux sources d'antimoine différentes, la stibine Sb_2S_3 et l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 :

- un procédé en une étape où la source d'antimoine est directement ajoutée dans les matières premières,
- un procédé en deux étapes où la source d'antimoine est ajoutée dans un verre en poudre préalablement synthétisé.

Dans les deux cas, les mélanges ont été chauffés progressivement de la température ambiante à $1200^{\circ}C$, puis fondus pendant deux heures à cette température et mis à refroidir à four coupé, ce qui équivaut à un refroidissement lent d'environ 12 heures. Toutes les fusions ont été faites dans un four électrique sous atmosphère oxydante, et les compositions des jetons de jeu blancs datant du 2^{ème} - 4^{ème} s. apr. J.C. ont servi pour formuler les quantités élémentaires à utiliser pour les reproductions de verres. Les réactifs utilisés dans la synthèse sont les produits de laboratoire (SiO_2 , Al_2O_3 , carbonates, Sb_2S_3 et Sb_2O_3). Les sources d'antimoine ont été finement broyées avant d'être ajoutées à hauteur de 6 ou 6,99 %pds selon la source employée (les expérimentateurs travaillent à nombre de mole constant) (Tableau 22).

Faisons remarquer que les auteurs ne précisent pas ce qu'ils entendent par « atmosphère oxydante » (sous air ou sous flux d'oxygène ?).

Les auteurs se sont intéressés essentiellement aux caractéristiques macroscopiques et microscopiques des verres obtenus.

Tableau 22 Procédure employée par Foster et Jackson (2005) pour synthétiser des verres opaques opacifiés par cristallisation in situ.

Paramètres fixes			Paramètres variables	
Paramètres de chauffe	Concentration %pds	Atmosphère	Nombre d'étapes du procédé	Source d'antimoine
1) chauffage progressif de TA à $1200^{\circ}C$ ($4^{\circ}C/min$) 2) fusion pendant 2 heures à $1200^{\circ}C$ 3) refroidissement à four coupé de $1200^{\circ}C$ à TA (~12 heures)	6 ou 6,99 (nombre de moles constant)	oxydante	1 étape : ajout dans les matières premières 2 étapes : ajout dans un verre en poudre	Sb_2O_3 Sb_2S_3

Ils observent que seul le verre produit à partir d'ajout de stibine dans les matières premières n'est pas opaque (Tableau 23). Il s'est formé un sulfate en surface du verre et la couche sous-jacente est incolore avec des zones blanches. Les auteurs notent également la présence de stibine non réagie dans cette couche de verre (Foster et Jackson, 2005).

Les verres opaques obtenus à partir de Sb_2O_3 et Sb_2S_3 ont des teintes de blanc et des microstructures comparables aux jetons de jeu romains. Cependant les auteurs notent que la taille des cristaux est plus grande (de 1 à 10 μm) que celle couramment observée dans les verres romains, ce qui serait probablement dû à des vitesses de refroidissement différentes. Pour expliquer ces différences de taille, les auteurs suggèrent que les verres archéologiques auraient été refroidis plus rapidement que les verres synthétisés, ces derniers ayant été refroidis lentement, à four coupé.

Par ailleurs, les auteurs montrent que des teneurs relativement faibles en SO_3 sont obtenues dans des verres opacifiés à partir de stibine (0,6%pds) en raison de l'évacuation de la majeure partie du soufre sous la forme de SO_2 lors de la fusion du verre, et que par conséquent, les teneurs en soufre des verres archéologiques ne permettent pas de trancher en faveur de l'utilisation de stibine naturelle ou grillée.

Tableau 23 Résumé résultats des expérimentations réalisées par Foster et Jackson (2005), dans le but de vérifier la faisabilité de fabrication des verres opaques par le procédé de cristallisation in situ.

Source d'antimoine	Concentration (%pds)	Nombre d'étapes du procédé	Opacité du verre obtenu
Sb_2O_3	6	1 étape : ajout dans les matières premières	Opaque
Sb_2O_3	6	2 étapes : ajout dans un verre en poudre	Opaque
Sb_2S_3	6,99	1 étape : ajout dans les matières premières	Mélange inhomogène de verre
Sb_2S_3	6,99	2 étapes : ajout dans un verre en poudre	Opaque

Foster et Jackson (2005) proposent alors deux procédés de fabrication des verres opaques romains:

- un procédé en une étape de fusion à partir de stibine grillée (Sb_2O_3),
- un procédé en deux étapes de fusion à partir de stibine naturelle ou grillée

D'après les auteurs, le grillage de la stibine n'est donc pas une étape préliminaire nécessaire à l'obtention de verres opaques blancs. Ils affirment que « si les proportions correctes de stibine étaient introduites dans le verre, les conditions de température et d'oxydation requises pour la précipitation des antimoniates de calcium, permettraient de « griller » le minéral lors de la fusion et produiraient des oxydes d'antimoine et du SO_2 . » (Foster et Jackson, 2005).

Au vu des résultats obtenus au chapitre 6 lors du traitement thermique des sources d'antimoine, nous faisons remarquer que la procédure employée par Foster et Jackson (2005) ne permet pas de conclure quant à l'utilisation de stibine naturelle ou grillée.

En effet, un chauffage progressif du mélange de la température ambiante à 1200°C est largement suffisant pour oxyder tout ou partie de la stibine ou de Sb_2O_3 . De facto, nous avons montré que dès 1 heure de chauffage Sb_2S_3 s'oxydait en un mélange de Sb_2O_3 et Sb_2O_4 à 500°C, et que Sb_2O_3 se transformait en Sb_2O_4 à partir de 500°C (chap 6-II.1 et II.2). Or, dans les conditions utilisées par Foster et Jackson (2005) environ 3 heures s'écoulent entre la montée en température de 500 à 1200°C.

Aussi est-il important de compléter les travaux amorcés par Foster et Jackson (2005) et d'aller plus loin dans les expérimentations de reproduction des verres par cristallisation in situ en testant l'influence des sources d'antimoine introduites sans chauffage progressif sur les processus de cristallisation des antimoniates de calcium. La température de fusion, la vitesse de refroidissement et la durée de traitements thermiques seront également testées dans le protocole mis en place pour l'élaboration de verres opacifiés par cristallisation in situ.

II. LE PROTOCOLE D'ELABORATION DES VERRES

Le protocole choisi est celui d'un ajout d'une source d'antimoine dans le verre translucide SGR préalablement synthétisé (chap.8-I.1). L'opacification des verres par cristallisation in situ pouvant avoir lieu soit directement après la fusion, soit après une étape spécifique de traitement thermique, nous avons étudié les caractéristiques physico-chimiques des verres à ces deux niveaux d'élaboration.

II.1 L'étape de fusion

Nous avons choisi de procéder en deux étapes de fusion de courte durée (1 heure) comme le font souvent les verriers, la première fusion servant à introduire la source d'antimoine dans le verre, la seconde à obtenir une composition chimique relativement homogène dans tout le verre. Ces essais se sont déroulés à l'IMPMC avec l'aide de L. Cormier, C. Moura, G. Othmane et L. Galois.

Une certaine quantité de verre translucide est broyée dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine où est ajoutée la source d'antimoine pesée séparément. Le tout est re-broyé finement afin d'obtenir un mélange homogène, puis est déposé dans un creuset en platine, et mis au four à 1250°C. Un couvercle est posé sur le creuset afin d'éviter la contamination des réfractaires dans le four.

Au bout d'une heure, le verre est retiré et trempé à l'air. Le produit est alors broyé et remis à fondre une seconde fois pendant une heure à 1200°C afin d'obtenir une meilleure homogénéisation du verre. Après cette fusion, le verre est trempé à l'air. Ce protocole est résumé dans la Figure 55.

Notons que 1200-1250°C est une gamme de température de fusion raisonnable pour l'élaboration des verres anciens et permet une bonne homogénéisation pour des durées de synthèse relativement courtes.

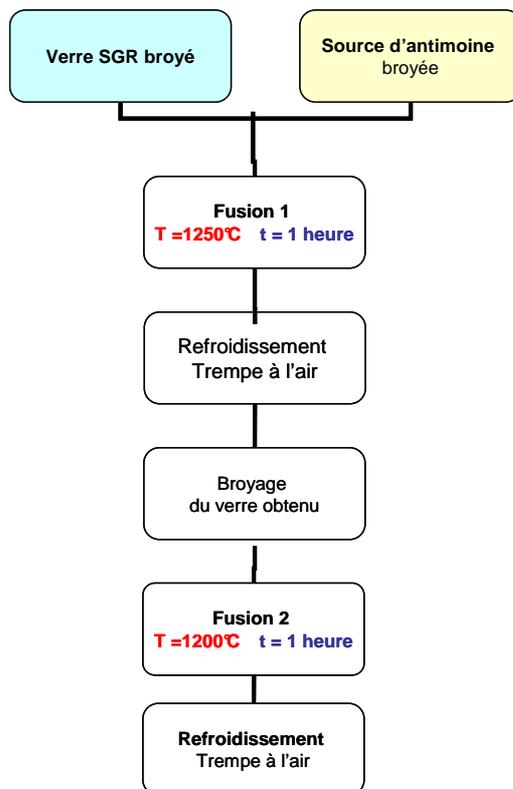


Figure 55 Protocole d'opacification des verres par cristallisation in situ : étape de la fusion du mélange de verre SGR avec une source d'antimoine.

Nous avons utilisé les **quatre sources d'antimoine** présentées dans le chapitre 6 : la stibine Sb_2S_3 , et des oxydes d'antimoine Sb_2O_3 , Sb_2O_4 (obtenu à partir de stibine grillée) (chap.6-II), et Sb_2O_5 .

Afin de voir de façon évidente l'effet de la source d'antimoine sur le processus de cristallisation, ces verres ont été synthétisés pour une concentration en antimoine de 10 %pds, correspondant à la teneur maximale rencontrée dans les productions de verres opaques étudiées (partie IV). Les quantités de matière de chaque source introduite ont été calculées de manière à obtenir une concentration équivalente à 10 %pds de Sb_2O_3 ¹ (Tableau 24).

Pour les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_5 , deux verres de chaque type ont été synthétisés à des concentrations plus faibles (0,5 et 3%pds¹), de façon à couvrir la gamme de teneur en antimoine trouvée dans les verres anciens étudiés (partie IV), (Tableau 24).

¹ Pour simplifier l'écriture, nous adopterons la notation 0,5%pds ; 3%pds et 10%pds pour l'ensemble des concentrations, bien que ces valeurs ne soient exactes que pour les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 (11,5 Sb_2S_3 10,5% Sb_2O_4 10,9%pds Sb_2O_5).

Notons que le verre synthétisé à partir de Sb_2O_4 a été, pour des raisons techniques, synthétisé en une seule fusion à $1200^\circ C$. Les différences apportées par ce protocole seront discutées par la suite.

Sur les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 , nous avons testé, après la seconde fusion, deux types de refroidissement couramment utilisés chez les verriers, la **trempe** et le **refroidissement lent** (Tableau 24 et annexe 18):

- La trempe ou refroidissement rapide consiste à sortir le verre en fusion encore chaud du four et le placer soit à l'air soit dans l'eau. Le gradient thermique entre le verre en fusion et l'air étant important, les contraintes subies par le matériau sont relativement grandes.
- Le refroidissement lent consiste à garder le verre après fusion dans le four coupé afin que la température interne retombe progressivement à la température ambiante. Le gradient thermique entre le verre et l'atmosphère environnante est donc faible et les contraintes subies par le matériau également. Pour le four utilisé de volume d'environ 12 dm^3 porté à une température de $1200^\circ C$, on estime à environ 12 heures le temps de rééquilibrage avec l'extérieur.

Enfin, pour tester l'influence de la **température de fusion**, deux fusions successives à la même température ont été faites à $1200^\circ C$ et $1250^\circ C$ (Tableau 24 et annexe 18).

Tableau 24 Paramètres testés pour la synthèse verres opacifiés par cristallisation in situ.

Paramètres testés	Paramètres fixés
La nature de la source d'antimoine Sb_2S_3 Sb_2O_3 Sb_2O_4 (stibine grillée) Sb_2O_5	Températures de fusion $1250 - 1200^\circ C$ Trempe Concentration 10%pds
La concentration en antimoine %pds 0,5 3 10	Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 Températures de fusion $1250 - 1200^\circ C$ Trempe
La vitesse de refroidissement Trempe Lent (four coupé)	Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 Températures de fusion $1250 - 1200^\circ C$ Concentration 10%pds
Les températures de fusion 1200 - $1200^\circ C$ 1250 - $1200^\circ C$ 1250 - $1250^\circ C$	Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 Trempe Concentration 10%pds

II.2 L'étape de traitement thermique

Il est possible que pour fabriquer des verres opaques, les verriers anciens procédaient à une étape de traitement thermique comme le font les verriers actuels pour induire la cristallisation dans la gamme de température du liquide surfondu (partie I, chap. 3-II).

C'est pourquoi, nous avons réalisé au C2RMF, avec l'aide de M.Cotte, deux types de traitements thermiques sur les verres synthétisés à partir de 10 %pds de Sb_2O_3 , de Sb_2O_4 ou de Sb_2O_5 :

- des essais thermiques correspondant à des traitements courts de 30 min pendant lesquels les verres sont chauffés de 1100 à 1300°C,
- des essais cinétiques correspondant à des traitements à température fixe (1100°C) de plus ou moins longue durée, de 30 minutes à 13 jours.

Les verres ont été concassés et de petits morceaux équivalents à une masse de 150 mg, ont été placés dans des creusets en argile d'environ 2,6 cm³ de volume (1x1,3x2 cm³) sans couvercle (Annexe 19).

L'argile a été choisie car on sait qu'elle a été employée dans les temps anciens (par exemple Rehren, 2000). La composition globale des creusets utilisés est la suivante : SiO_2 74%pds, Al_2O_3 22%pds, K_2O 2%pds, mais leur surface est enrichie en K_2O . Par conséquent, lorsque la température de traitement thermique augmente, des quantités d'alumine et de potasse non négligeables diffusent du creuset vers le verre, créant une interface où le verre a une composition modifiée enrichie en Al_2O_3 et K_2O et entraînant l'adhérence forte du verre au creuset.

II.2.1 Le protocole des essais thermiques de 1100 à 1300°C

Le four est monté à 1100°C, température à laquelle sont introduits les premiers échantillons (trois creusets contenant respectivement les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 , de Sb_2O_5 ou de Sb_2O_4). Les verres sont laissés pendant 30 minutes à cette température puis les creusets sont retirés du four et trempés à l'air. La température est augmentée de 50°C et l'opération est recommencée à partir de nouveaux échantillons lorsque la température est stabilisée. On procède de cette manière jusqu'à la température maximale de 1300°C. Cinq températures sont ainsi testées (1100, 1150, 1200, 1250 et 1300°C) pour les trois types de verres. Ainsi, un total de 15 échantillons de verre a été obtenu (Figure 56).

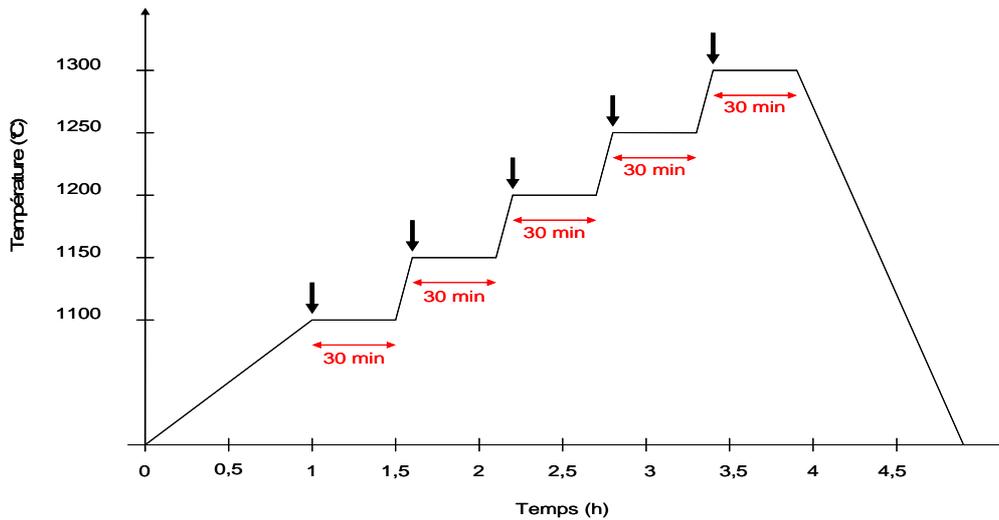


Figure 56 Protocole de traitement thermique de montée en température de 1100 à 1300°C. La flèche noire indique l'introduction des échantillons dans le four.

II.2.2 Le protocole des essais cinétiques à 1100°C de 30 min à 13 jours

Dix-huit échantillons de verre sont préparés : 14 (7+7) creusets contiennent les verres synthétisés à partir de 10 %pds de Sb_2O_3 ou Sb_2O_5 et les 4 derniers contiennent le verre synthétisé à partir de 10%pds de Sb_2O_4 .

L'ensemble de ces échantillons est placé dans le four à 1100°C. Au bout de 30 minutes, les trois premiers échantillons sont retirés du four (un échantillon de chaque type de verre). Une heure et demi plus tard, c'est-à-dire au bout de 2 heures de traitement thermique, trois autres verres sont retirés. On procède ainsi à intervalles fixés arbitrairement jusqu'à 13 jours de traitement. Sept durées ont ainsi été testées (30 min, 2h, 6h, 21h, 2 jours, 5 jours et 13 jours) pour les trois types de verres (Figure 57).

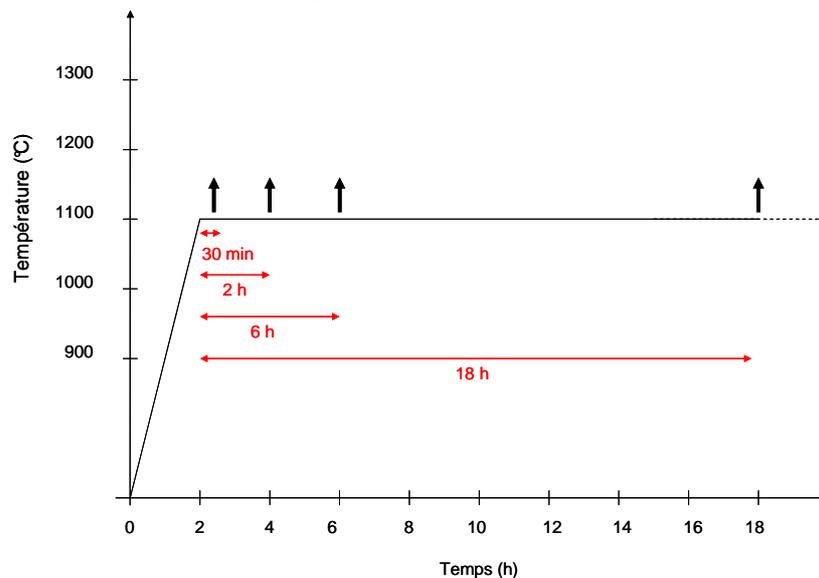


Figure 57 Protocole de traitement thermique de plus ou moins longue durée de 30 minutes à 13 jours. La flèche noire indique la sortie du four de trois échantillons de chaque type de verre.

III. RESULTATS ET DISCUSSION CONCERNANT L'ETAPE DE FUSION

Nous présentons ici les caractéristiques physico-chimiques des verres obtenus après fusion. Nous verrons l'influence sur le processus de cristallisation des paramètres suivants: la nature et concentration de la source d'antimoine introduite, la température de fusion et vitesse de refroidissement du verre.

III.1 Effet de la source d'antimoine utilisée

Les verres comparés sont ceux synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_5 en deux fusions successives à 1250 puis 1200°C, et le verre synthétisé à partir de 10%pds Sb_2O_4 obtenu en une fusion à 1200°C. Bien que ce dernier n'ait pas été élaboré strictement dans les mêmes conditions que les autres, ses caractéristiques physico-chimiques sont comparées avec celles des autres verres et les différences apportées par ces variations expérimentales seront discutées.

III.1.1 L'opacité

Les verres obtenus après fusion ont des aspects très différents :

- les verres synthétisés à partir de Sb_2S_3 et Sb_2O_3 sont translucides et par conséquent dépourvus de cristaux à l'intérieur,
- les verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 sont opaques, blancs et présentent des cristaux d'antimoniate de calcium de type $CaSb_2O_6$ (Annexe 20).

Ainsi, contrairement à ce qu'affirment Foster et Jackson (2005) (cf. paragraphe I.2), il semble que l'obtention d'un verre opaque ne soit pas si simple. En effet, celle-ci semble directement liée à la nature de la source d'antimoine employée.

Le fait que ces auteurs obtiennent, eux, des verres opaques blancs par ajout de stibine Sb_2S_3 ou de Sb_2O_3 s'expliquerait par la formation de Sb_2O_4 lors du chauffage progressif des mélanges de verres et de source d'antimoine, comme cela a été discuté précédemment (cf. paragraphe I.2).

Les cristaux d'antimoniates de calcium contenant l'espèce Sb^V (chap. 7-II.1.2), on peut supposer que l'introduction d'une source où l'antimoine est sous cette forme, comme Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 (chap. 6-I.2.4), favorise la cristallisation des opacifiants dès l'étape de fusion.

Pour que la cristallisation ait lieu, Sb^V peut donc être apporté soit :

- directement par la source d'antimoine introduite,
- indirectement par l'oxydation de Sb^{III} par réaction avec des éléments à valence mixte ayant un pouvoir oxydant plus fort que l'antimoine¹ (par exemple, Co ou Mn), ou avec l'oxygène de l'atmosphère environnante ou apporté par des agents affinants.

Dans ce travail, l'antimoine est l'élément à valence mixte majoritaire dans tous les verres synthétisés. Comme il a un pouvoir oxydant plus grand que le fer également introduit dans les verres synthétiques, nous supposons que le degré d'oxydation de l'antimoine dans les matrices vitreuses ne dépend pas de la composition chimique en éléments à valence mixte des verres.

Dans la suite de ce chapitre, nous chercherons plus particulièrement à comprendre l'influence de la source d'antimoine introduite et celle de l'atmosphère environnante sur le processus de cristallisation des antimoniates de calcium. Nous présenterons d'une part, les verres synthétisés à partir de Sb_2S_3 et Sb_2O_3 , et d'autre part, ceux obtenus à partir de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .

III.1.2 Les verres synthétisés à partir de Sb_2S_3 et Sb_2O_3

Ces verres ne contenant pas de cristaux dans la masse (Figure 58), les compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses sont équivalentes. Les teneurs en antimoine sont conformes à celles attendues, et varient peu au sein d'un même échantillon, ce qui atteste d'une bonne homogénéisation des verres (Tableau 25).

Tableau 25 Composition chimique globales des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2S_3 et Sb_2O_3 (en %pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique.

Source	Sb_2S_3		Sb_2O_3	
Analyses	globales		globales	
Na₂O	12,5	<i>0,3</i>	12,8	<i>0,5</i>
MgO	0,8	<i>0,1</i>	0,0	<i>0,1</i>
Al₂O₃	2,0	<i>0,3</i>	1,9	<i>0,0</i>
SiO₂	63,1	<i>0,2</i>	63,2	<i>0,6</i>
SO₃	0,3	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,0</i>
Cl	0,3	<i>0,0</i>	0,6	<i>0,2</i>
K₂O	1,6	<i>0,1</i>	0,7	<i>0,0</i>
CaO	9,2	<i>0,4</i>	9,0	<i>0,2</i>
MnO	0,7	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,1</i>
Fe₂O₃	1,4	<i>0,1</i>	1,4	<i>0,3</i>
Sb₂O₃	8,2	<i>0,2</i>	9,4	<i>0,2</i>

¹ Règle du gamma, voir annexe 21

Cependant, dans le verre synthétisé à partir de 10 %pds de Sb_2O_3 , on observe, lors de la trempe, le recouvrement rapide par un « film » blanc de cristaux CaSb_2O_6 de la surface en contact avec l'air. Ces cristaux forment une couche d'environ $50\mu\text{m}$ d'épaisseur, sont géométriques et se présentent comme des plaquettes hexagonales plus ou moins régulières, superposées les unes aux autres (Figure 59).

L'antimoniante de calcium CaSb_2O_6 se formant très rapidement, il est probable qu'il corresponde à la phase cinétiquement favorisée. Dans le chapitre 7-II.3, nous avons montré que dans le cas où le rapport¹ $\text{Sb}/\text{Ca} < 1$ et où les températures d'élaboration sont suffisamment hautes ($T > 1000^\circ\text{C}$), $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est la phase favorisée. On peut supposer que des traitements plus longs des verres synthétisés permettraient de former $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ au lieu de CaSb_2O_6 . C'est ce que nous discuterons lors de la présentation des résultats obtenus par des essais cinétiques de longue durée (cf. paragraphe IV.1.2)

Outre le fait que les interfaces soient les lieux privilégiés de germination de cristaux, il semblerait que des conditions oxydantes favorisent la formation de cristaux CaSb_2O_6 car ceux-ci ne cristallisent qu'au niveau de l'interface verre-air et non à celle verre-creuset. Si l'on suppose que la cristallisation in situ des antimoniates de calcium implique la présence de Sb^{V} dans la matrice vitreuse, l'absence de cristaux à l'intérieur du verre pourrait alors s'expliquer par l'absence ou la faible proportion de cette espèce.

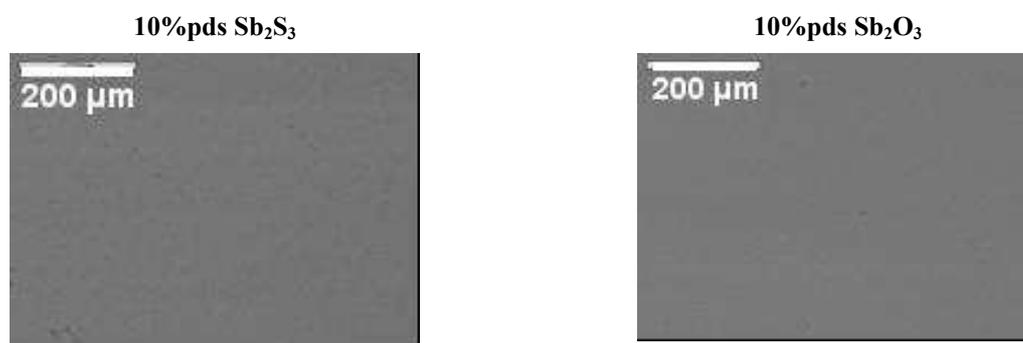


Figure 58 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2S_3 et Sb_2O_3 , mettant en évidence l'absence de cristaux à l'intérieur des verres.

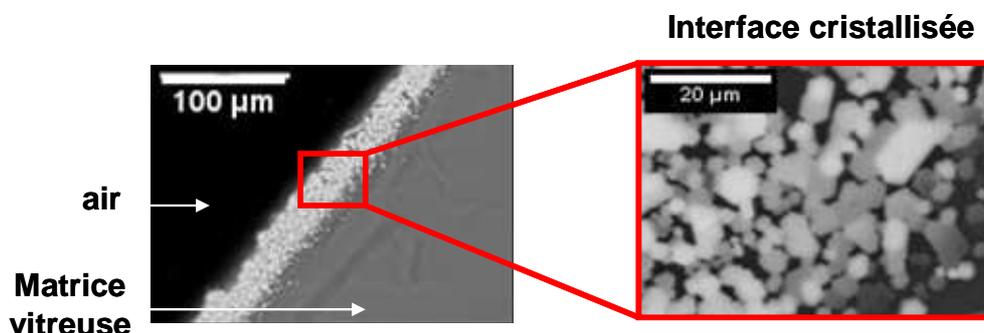


Figure 59 Images MEB-BSE du verre synthétisé à partir de 10%pds de Sb_2O_3 , mettant en évidence la présence de cristaux d'antimoniates de calcium à l'interface verre-air.

¹ Tous les verres synthétisés dans cette partie ont un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} < 1$, car ce sont des silicates sodo-calciques où la quantité d'antimoine ajoutée reste faible par rapport à la teneur de calcium qu'ils contiennent.

En effet, de même que dans les sources dont il est issu, l'antimoine est principalement présent au degré III dans la matrice vitreuse (Figure 60):

- dans le verre synthétisé à partir de Sb_2S_3 , il est principalement au degré III et très minoritairement au degré V,
- tandis que dans le verre synthétisé à partir de Sb_2O_3 , Sb^{III} est l'espèce largement majoritaire mais une petite partie est sous la forme Sb^{V} ($\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 4,03 \pm 0,61$).

Dans des conditions d'équilibre avec l'atmosphère sous laquelle ils ont été élaborés, ici l'air, les verres doivent avoir un rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ indépendant de la source d'antimoine introduite. Ceci n'étant pas le cas pour les verres synthétisés dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, il est intéressant de savoir quelle serait la tendance de la valeur $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ si l'on se rapproche de l'équilibre avec l'air.

Dans le verre synthétisé à partir de Sb_2O_3 , une partie de l'antimoine étant passée au degré V lors de sa dissolution dans le verre, on peut penser que le rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ à l'équilibre se situe en dessous de celui mesurée dans cet échantillon ($4,03 \pm 0,61$).

Les valeurs de rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ données dans la bibliographie étant obtenues par des mesures électrochimiques dans le verre fondu, et la composition des verres mentionnés s'éloignant parfois beaucoup de ceux que nous étudions (Tableau 26), il semble hasardeux d'utiliser ces données pour déterminer une valeur de $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ à l'équilibre avec l'air pour les verres que nous avons synthétisés. Cependant, nous pouvons remarquer que tous les rapports $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ recensés sont supérieurs à 1, ce qui laisse supposer que, dans des conditions d'équilibre, Sb^{III} reste l'espèce majoritaire entre 1100 et 1200°C (Tableau 26).

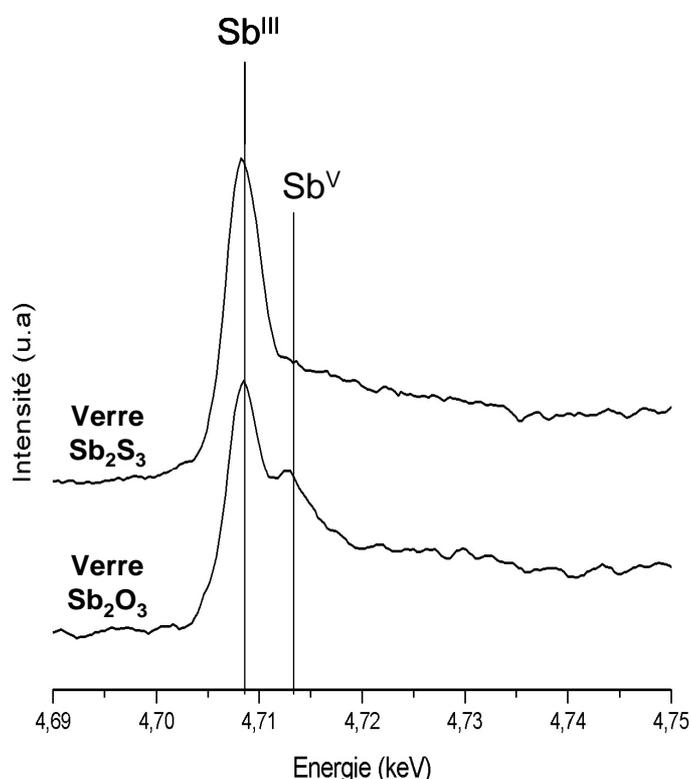


Figure 60 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2S_3 , et Sb_2O_3 .

Tableau 26 Valeurs recensées dans la bibliographie, du rapport Sb^{III}/Sb^V mesuré par des méthodes électrochimiques dans différents types de verres à l'équilibre avec l'air à différentes températures.

Référence	Méthode d'analyse	Type de verre	Concentration en oxyde d'antimoine	Température et atmosphère	Rapport Sb^{III}/Sb^V
Yamashita et al., 2001	Electrochimie	Silicate sodocalcique	0,5 %mol	1100°C, air	~ 1,5
Russel et al., 1989	Electrochimie	Silicate sodocalcique	1%mol	1100°C, air	~ 4,0
Claes et al., 2001	Electrochimie	Boro-silicate de sodium	0,5 à 3%pds	1200°C, air	~ 4,9
Shreiber et al., 1989	Electrochimie	Boro-silicate	?	1100°C, air	~ 1,5

Nous allons voir à présent quelles sont les caractéristiques physico-chimiques des verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 (composition chimique, microstructure et degré d'oxydation de l'antimoine).

III.1.3 Les verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 et Sb_2O_5

Le verre synthétisé à partir de Sb_2O_4 étant obtenu en une fusion à 1200°C, nous l'avons comparé avec le verre synthétisé à partir de Sb_2O_5 dans des conditions d'élaboration proches (deux fusions à 1200°C).

Ces verres ont des **compositions chimiques** très similaires (Tableau 27). Ces verres étant cristallisés, contrairement à ceux synthétisés à partir de Sb_2S_3 et Sb_2O_3 , il n'est pas étonnant que les teneurs en antimoine sont beaucoup plus faibles dans les matrices vitreuses que dans les compositions chimiques globales (Tableau 27).

Tableau 27 Compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 (en %pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique.

Source	Sb_2O_4				Sb_2O_5			
	globales		matrices		globales		matrices	
Na ₂ O	13,0	<i>0,6</i>	11,7	<i>1,5</i>	14,6	<i>0,2</i>	11,4	<i>0,5</i>
MgO	0,3	<i>0,2</i>	0,0	<i>0,0</i>	0,4	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,2</i>
Al ₂ O ₃	1,9	<i>0,8</i>	1,3	<i>0,5</i>	1,9	<i>0,2</i>	2,4	<i>0,2</i>
SiO ₂	60,6	<i>1,5</i>	67,1	<i>1,9</i>	62,9	<i>0,5</i>	68,1	<i>0,7</i>
SO ₃	0,8	<i>0,4</i>	1,3	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,2</i>
Cl	0,7	<i>0,1</i>	0,8	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,4</i>	0,5	<i>0,1</i>
K ₂ O	1,5	<i>0,1</i>	1,4	<i>0,5</i>	0,7	<i>0,1</i>	0,7	<i>0,1</i>
CaO	8,7	<i>0,5</i>	8,8	<i>0,8</i>	7,7	<i>0,6</i>	8,0	<i>0,4</i>
MnO	0,7	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,3</i>	0,6	<i>0,1</i>	0,5	<i>0,3</i>
Fe ₂ O ₃	1,4	<i>0,6</i>	1,5	<i>0,9</i>	1,2	<i>0,4</i>	1,4	<i>0,3</i>
Sb ₂ O ₃	10,4	<i>1,8</i>	5,5	<i>1,4</i>	9,0	<i>0,9</i>	5,8	<i>0,6</i>

En effet, la **microstructure** est très similaire dans les deux verres (Figure 61) et est caractérisée par une répartition relativement hétérogène de cristaux géométriques pouvant être :

- isolés dans la matrice vitreuse, ils sont alors de petite taille (de 1 à 10 μm) et souvent hexagonaux,
- agrégés autour de bulles, ils sont de plus grande taille (de 10 à 40 μm) et se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales,
- ou enchevêtrés dans des agrégats plus ou moins compacts, ils sont alors relativement grands (~20 μm) et peuvent avoir la forme de fines baguettes¹.

Cette microstructure est caractéristique d'un procédé d'opacification par cristallisation in situ et diffère notablement de celle observée dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (chapitre 8).

Par ailleurs, contrairement aux verres synthétisés par ajout de cristaux (chapitre 8), la phase CaSb_2O_6 est la phase unique dans les verres obtenus par cristallisation in situ. Cette caractéristique est spécifique d'un procédé par cristallisation in situ, car nous avons vu lors de l'élaboration des cristaux (chapitre 7), que celle-ci est difficilement synthétisée en dehors du verre sans $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Les verres n'ayant pas été brassés, on peut supposer que les bulles observées contiennent essentiellement de l'oxygène formé par la décomposition partielle de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 en Sb_2O_3 ² (début d'affinage).

L'origine des agrégats particuliers peut être des hétérogénéités locales (zones où la source d'antimoine a été moins bien mélangée au verre translucide SGR, par exemple), entraînant la germination préférentielle de l'antimoniate de calcium. Notons que ce type d'agrégat a été observé par Foster et Jackson (2005) (cf. paragraphe I.2), ce qui étaye l'hypothèse que, dans leurs expériences, les sources d'antimoine Sb_2S_3 et Sb_2O_3 se seraient oxydées en Sb_2O_4 lors du chauffage progressif.

¹ Ces baguettes peuvent correspondre aux plaquettes hexagonales vues en coupe.

² $\text{Sb}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ ou $\text{Sb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$

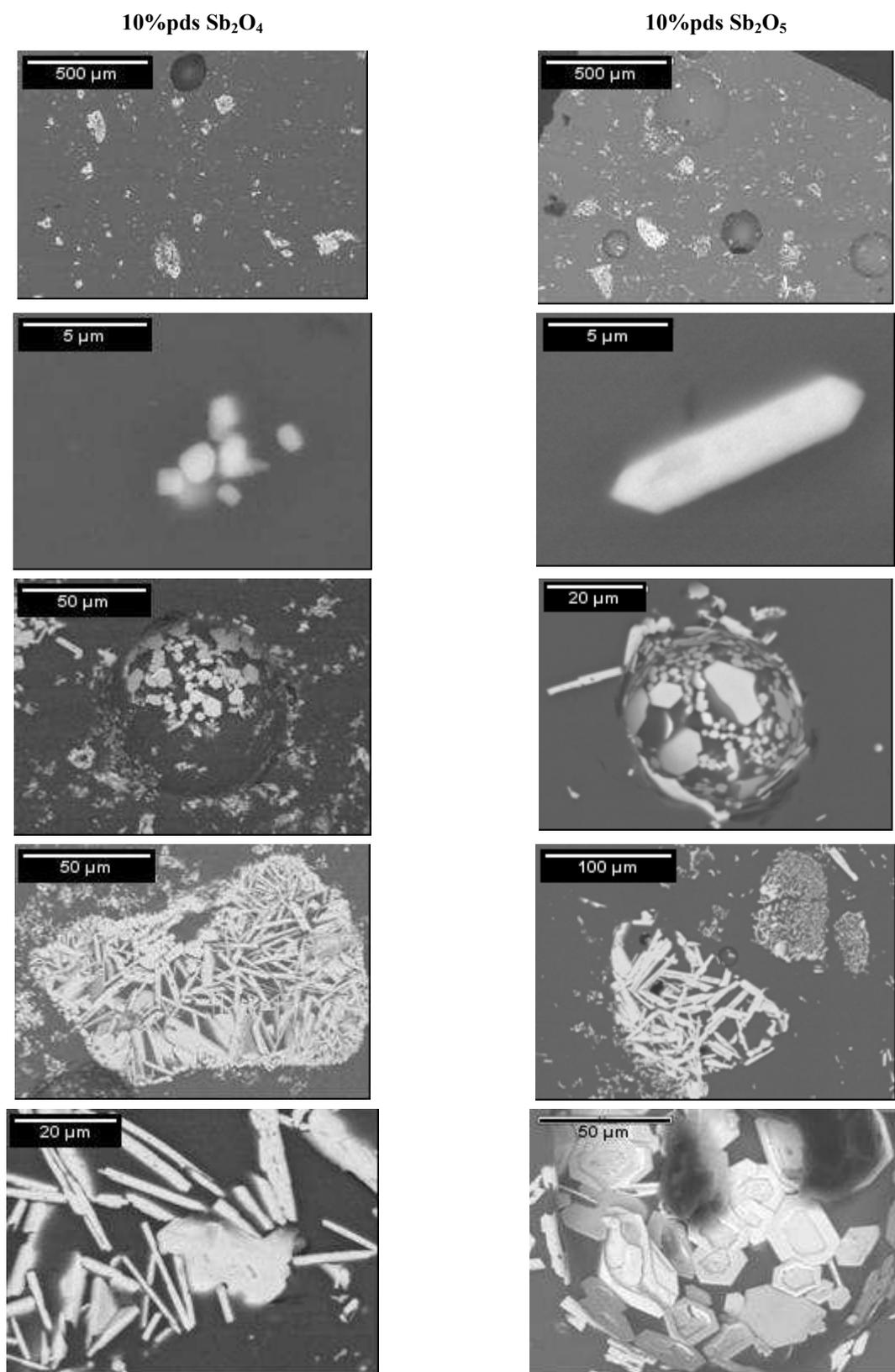


Figure 61 Images MEB-BSE de la microstructure des verres opaques synthésés respectivement à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .

Dans ces deux verres, le **degré d'oxydation de l'antimoine** dans les matrices vitreuses est majoritairement Sb^{V} (Figure 62). Ainsi, l'ajout d'une source d'antimoine contenant l'espèce Sb^{V} favoriserait la précipitation des opacifiants.

De la même manière que dans les verres synthétisés à partir de Sb_2S_3 et Sb_2O_3 (cf. paragraphe III-I.2), il semble que, dans les conditions d'élaboration utilisées, le degré d'oxydation de l'antimoine de la source est en grande partie conservé lorsque celle-ci est introduite dans le verre :

- le verre synthétisé à partir de Sb_2O_4 est celui où le rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ est le plus proche de 1 ($\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,55 \pm 0,20$)¹,
- le verre synthétisé à partir de Sb_2O_5 est celui ayant la proportion de Sb^{V} la plus importante ($\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,36 \pm 0,10$).

Les verres synthétisés n'étant pas à l'équilibre avec l'atmosphère environnante, les propriétés d'oxydation de l'antimoine dans les matrices vitreuses semblent rester liées à celles de la source d'antimoine introduite. Une explication à cette observation serait que, selon la valence de l'antimoine dans la source, les composés introduits s'organisent différemment dans le réseau silicaté. En effet, d'après Yokoseki et al. (1996), Tilquin et al. (1997) et Yamashita et al. (2001), l'antimoine dans la matrice vitreuse n'est pas présent sous la forme d'ions libres Sb^{3+} et Sb^{5+} mais sous la forme d'oxo-complexes $\text{SbO}_n^{(2n-5)-}$ et $\text{SbO}_m^{(2m-3)-}$ faisant intervenir les oxygènes non pontants du réseau silicaté dans leur sphère de coordination et dépendant du degré d'oxydation de l'antimoine. On peut penser qu'une fois dissout dans le verre, l'antimoine aura tendance à former plus ou moins d'un des deux types de complexes selon le degré d'oxydation sous lequel il a été introduit, conservant ainsi dans le verre, comme une « empreinte » de son état de d'origine.

Ainsi, dans la limite des conditions d'élaboration employées, le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse pourrait servir d'indicateur de la source d'antimoine utilisée. L'étude des effets des paramètres d'élaboration (température de fusion, vitesse de refroidissement, concentration en antimoine, température et durée et traitement thermique) vont permettre de déterminer le domaine de validité de cette hypothèse.

¹ Rappelons que l'oxyde Sb_2O_4 contient Sb^{III} et Sb^{V} en proportion égales.

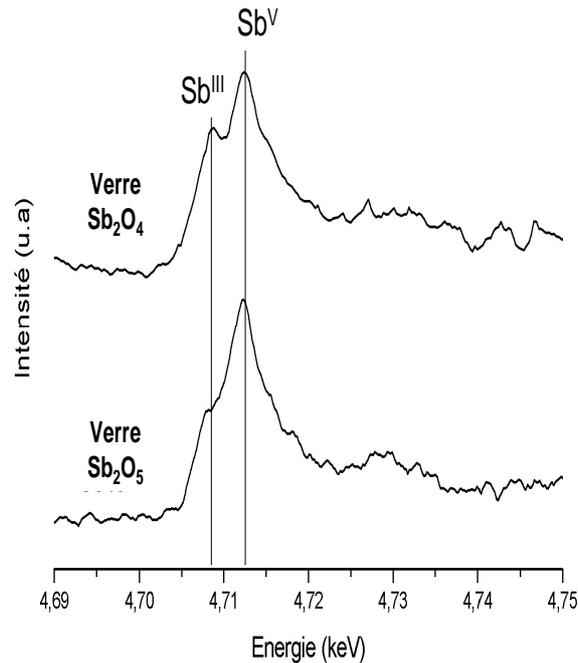


Figure 62 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10% pds de Sb_2O_4 , et Sb_2O_5 .

Nous avons vu que de grandes similitudes existaient entre les verres synthétisés d'une part à partir de Sb_2S_3 et Sb_2O_3 , et d'autre part à partir de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 . Par conséquent, nous avons choisi, dans la suite des expérimentations de fusion, de ne travailler que sur deux types de verres : ceux élaborés à partir de Sb_2O_3 et ceux élaborés à partir de Sb_2O_5 . L'ensemble des résultats obtenus pourra être généralisé, dans une certaine mesure, aux autres verres.

III.2 Effet de la concentration en antimoine, de la vitesse de refroidissement et de la température de fusion sur les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3

Les verres synthétisés à partir de **concentrations croissantes en Sb_2O_3 (0,5 , 3 et 10% pds¹)** sont translucides, ne contiennent pas de cristaux (Figure 63) et ont des compositions chimiques en accord avec celles attendues (Tableau 28). Celles-ci varient très peu au sein de chaque échantillon, ce qui atteste d'une bonne homogénéisation (Tableau 28).

On remarque que l'évolution des teneurs globales en CaO en fonction de la teneur en Sb_2O_3 est légèrement décroissante (Figure 64) ce qui est dû au fait que les analyses sont normalisées. Plus on ajoute d'antimoine, plus la proportion de calcium est basse.

¹ Les verres présentés ici ont été synthétisés dans les mêmes conditions, en deux fusions successives à 1250°C.

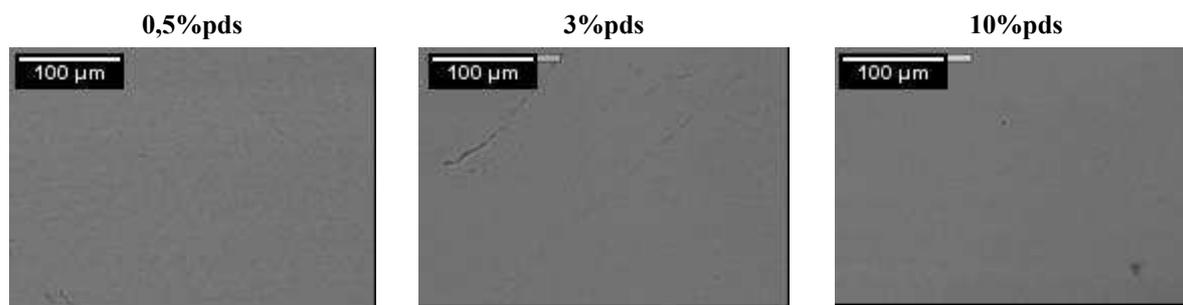


Figure 63 Images MEB-BSE des verres synthétisés respectivement à partir de 0,5, 3 et 10%pds de Sb_2O_3 .

Tableau 28 Composition chimique globales du verre de base SGR et des verres synthétisés à partir de respectivement 0,5, 3 et 10%pds de Sb_2O_3 (en %pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique. Nd = non détecté

	0%pds (SGR)		0,5%pds		3%pds		10%pds	
Na_2O	14,2	<i>0,3</i>	14,3	<i>0,3</i>	14,1	<i>0,3</i>	12,8	<i>0,5</i>
MgO	0,3	<i>0,1</i>	0,5	<i>0,2</i>	0,3	<i>0,1</i>	0,0	<i>0,1</i>
Al_2O_3	2,3	<i>0,1</i>	2,4	<i>0,4</i>	2,1	<i>0,1</i>	1,9	<i>0,0</i>
SiO_2	69,8	<i>0,5</i>	69,4	<i>0,7</i>	67,7	<i>0,7</i>	63,2	<i>0,6</i>
SO_3	0,4	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,2</i>	0,1	<i>0,1</i>	0,5	<i>0,0</i>
Cl	0,4	<i>0,2</i>	0,4	<i>0,1</i>	0,1	<i>0,1</i>	0,6	<i>0,2</i>
K_2O	0,8	<i>0,1</i>	0,8	<i>0,1</i>	0,8	<i>0,1</i>	0,7	<i>0,0</i>
CaO	9,9	<i>0,2</i>	9,5	<i>0,3</i>	9,4	<i>0,3</i>	9,0	<i>0,2</i>
MnO	0,6	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,1</i>
Fe_2O_3	1,3	<i>0,1</i>	1,5	<i>0,2</i>	1,5	<i>0,1</i>	1,4	<i>0,3</i>
Sb_2O_3	Nd		0,4	<i>0,3</i>	3,3	<i>0,4</i>	9,4	<i>0,2</i>

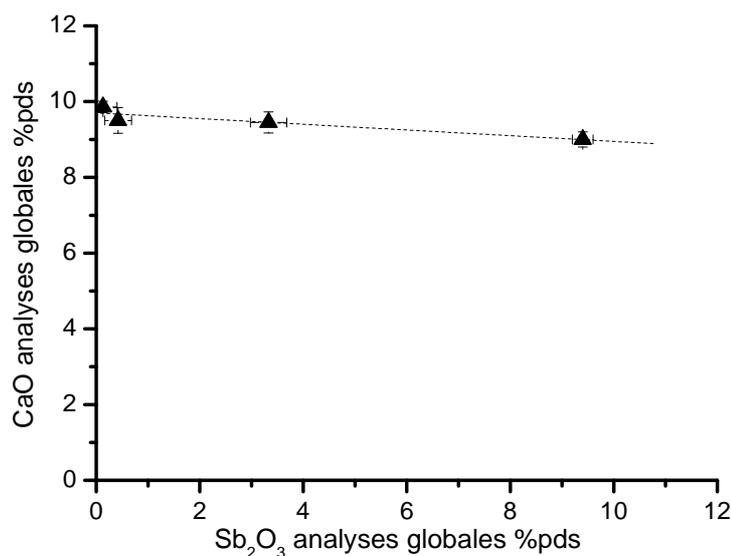


Figure 64 Evolution des teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 dans les verres synthétisés à partir de 0,5, 3 et 10%pds de Sb_2O_3 . (%pds, EDX)

La mesure du degré d'oxydation de l'antimoine dans les matrices vitreuses des verres contenant 3 et 10%pds de Sb_2O_3 montre que l'espèce Sb^{III} est majoritairement présente (Figure 65), et que les rapports $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ sont très proches dans les deux verres (10%pds: $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 3,06 \pm 0,79$; 3%pds : $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 2,43 \pm 0,44$).

La teneur en antimoine a donc très peu d'influence sur le degré d'oxydation de l'antimoine dans la gamme de concentration [3-10%pds], ce qui permet, dans une certaine mesure, de généraliser les résultats obtenus sur les verres contenant 10%pds de Sb_2O_3 , aux verres de concentration plus faible, comme c'est le cas de certaines productions de verres anciens étudiés (partie IV)

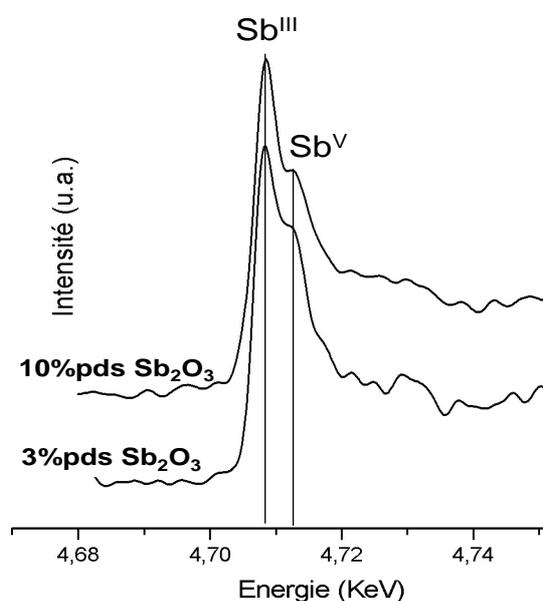


Figure 65 Spectres μ -XANES des verres synthétisés à partir de différentes teneurs en Sb_2O_3 : 10%pds et 3%pds.

La vitesse de refroidissement ne semble pas avoir d'impact sur les caractéristiques physico-chimiques des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 . En effet, le verre trempé et celui ayant subi un refroidissement lent sont tous les deux translucides, ont des compositions chimiques similaires (Annexe 22) et ne présentent des cristaux qu'à l'interface verre-air (Figure 66). Ces cristaux sont des antimoniates de calcium CaSb_2O_6 .

Ainsi, un refroidissement lent d'une durée d'environ 12 heures n'est pas suffisant pour induire une cristallisation dans la masse dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 . Cette observation confirme que la raison pour laquelle Foster et Jackson (2005) obtiennent un verre opaque à partir d'un ajout de Sb_2O_3 , n'est pas liée à l'étape de refroidissement lent, la vitesse de refroidissement utilisée par ces auteurs étant comparable à la nôtre (cf. paragraphe I.2).

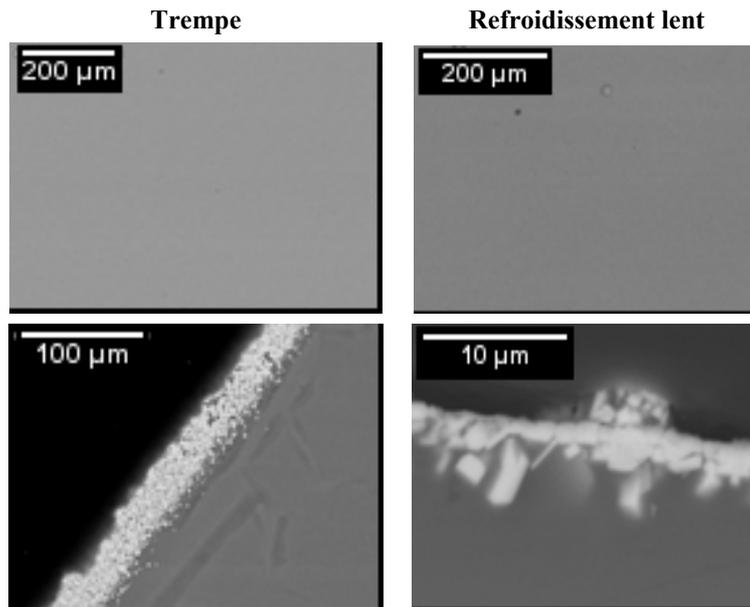


Figure 66 Images MEB-BSE mettant en évidence la présence de cristaux d'antimoniates de calcium uniquement à l'interface verre-air dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant été refroidis par trempe ou refroidissement lent.

Quelle que soit la vitesse de refroidissement utilisée, l'antimoine dans la matrice vitreuse est majoritairement sous la forme Sb^{III} , (Figure 67), ce qui est cohérent avec l'absence de cristallisation. Bien que le rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ soit un peu plus élevé dans le verre ayant subi un refroidissement lent (Trempe: $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 4,03 \pm 0,61$; Lent : $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 5,57 \pm 0,01$), le degré d'oxydation majoritaire reste celui de la source d'antimoine introduite.

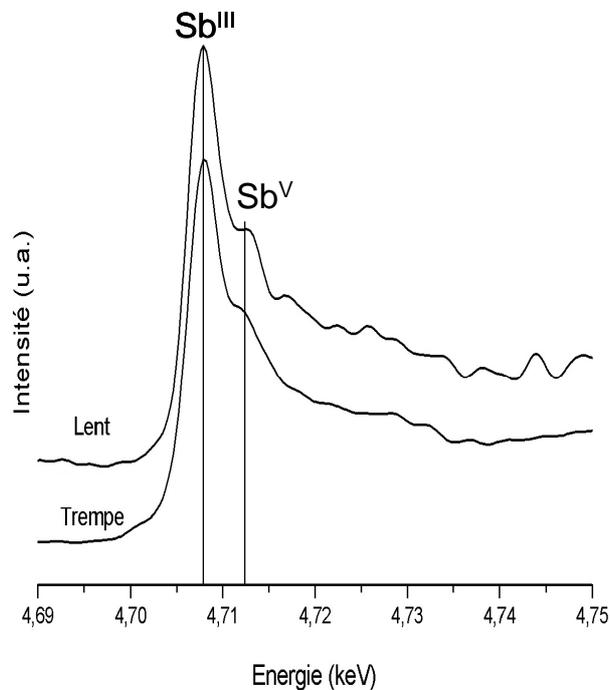


Figure 67 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant subi des vitesses de refroidissement différentes

Les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 à **des températures de fusion différentes** sont translucides, ont des compositions chimiques similaires (Annexe 22), et ne contiennent pas de cristaux à l'intérieur du verre (Figure 68).

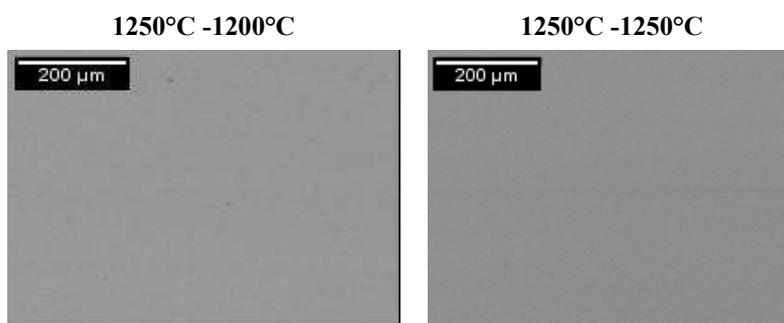


Figure 68 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 , et ayant subi une deuxième fusion à respectivement 1200°C et 1250°C, mettant en évidence l'absence de cristaux à l'intérieur des verres.

L'espèce Sb^{III} reste largement majoritaire et le rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ est équivalent dans les verres ayant subi, soit une fusion à 1250°C puis une à 1200°C ($\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 4,03 \pm 0,61$), soit deux fusions à 1250°C ($\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 3,87 \pm 0,58$) (Figure 69).

L'absence de cristallisation d'antimoniates de calcium dans ces deux verres est cohérente avec la prédominance de l'espèce Sb^{III} dans leur matrice vitreuse.

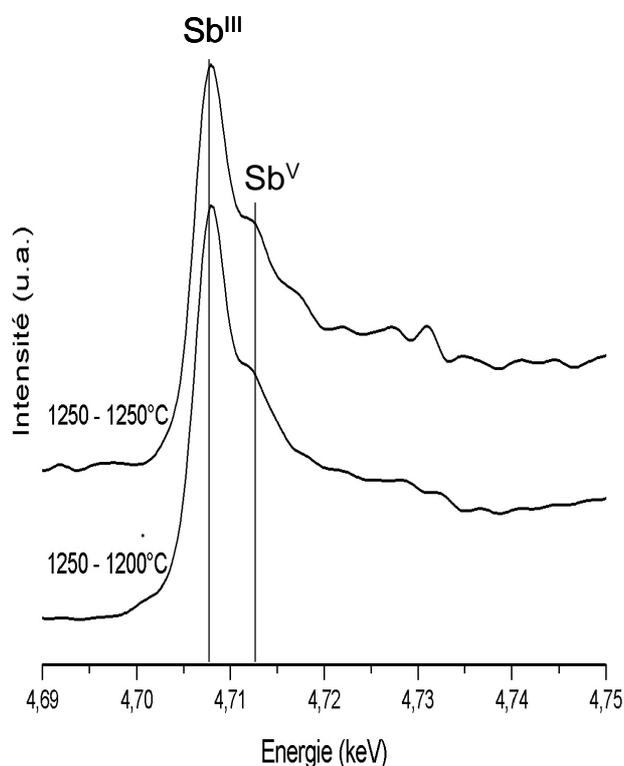


Figure 69 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant subis des fusions à des températures différentes.

III.3 Effet de la concentration en antimoine, de la vitesse de refroidissement et de la température de fusion sur les verres synthétisés à partir de Sb_2O_5

Les verres synthétisés à partir de **concentrations croissantes en Sb_2O_5 (0,5, 3 et 10%pds¹)** ont des compositions chimiques globales en accord avec celles attendues (Tableau 29). Dans les conditions opératoires utilisées, les verres s'opacifient pour des teneurs en antimoine supérieures à 3%pds (Tableau 29), ce qui est une valeur plus élevée que celle mesurée dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (chap. 8-II.2.a) et dans les verres synthétisés par Shortland (2002) (cf. paragraphe I-1.). Au-dessus de cette concentration, le taux de cristallisation est d'autant plus grand que la concentration en antimoine augmente (Figure 70a), car le nombre de germes formés est plus important. Par conséquent, plus les teneurs en antimoine dans les matrices vitreuses s'éloignent des teneurs globales plus un verre est opaque.

En revanche, les teneurs en CaO diminuent légèrement lorsque la teneur en antimoine augmente (Figure 70b), ce qui serait dû au fait que plus l'on ajoute d'antimoine moins il y a de CaO en proportion². Cette évolution est très différente de celle observée dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (chap. 8-II.2.a), et peut permettre d'identifier un procédé par cristallisation in situ.

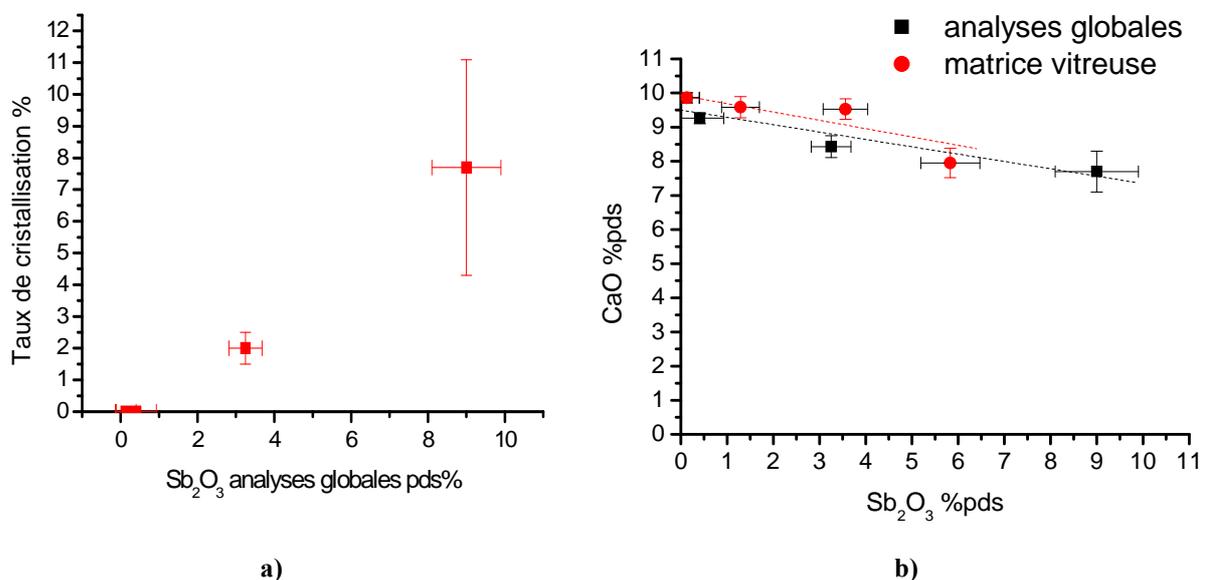


Figure 70 (a) Evolution du taux de cristallisation avec la teneur globale en antimoine et (b) évolution des teneurs globales et dans les matrices vitreuses de CaO et de Sb_2O_3 dans les verres synthétisés à partir de respectivement 0,5 , 3 et 10%pds de Sb_2O_5 (en %pds, EDX).

¹ Les verres présentés ici ont été synthétisés dans les mêmes conditions, en deux fusions successives à 1200°C.

² On travaille à nombre d'atomes constant car les analyses sont normalisées à 100%.

Tableau 29 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 0,5, 3 et 10%pds de Sb₂O₅ (en %pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique. Nd = non détecté

	0,5%pds		3%pds		10%pds							
Opacité	Translucide		Semi-opaque		Opaque							
Analyses	Globales	Matrices	Globales	Matrices	Globales	Matrices						
Na ₂ O	16,0	<i>0,1</i>	13,1	<i>0,8</i>	16,1	<i>0,9</i>	11,7	<i>0,8</i>	14,6	<i>0,2</i>	11,4	<i>0,5</i>
MgO	0,3	<i>0,4</i>	0,2	<i>0,2</i>	0,4	<i>0,1</i>	0,3	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,2</i>
Al ₂ O ₃	1,8	<i>0,2</i>	1,9	<i>0,1</i>	2,5	<i>0,7</i>	2,2	<i>0,2</i>	1,9	<i>0,2</i>	2,4	<i>0,2</i>
SiO ₂	68,5	<i>1,0</i>	70,0	<i>1,2</i>	63,6	<i>1,0</i>	69,5	<i>1,0</i>	62,9	<i>0,5</i>	68,1	<i>0,7</i>
SO ₃	0,6	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,3</i>	0,6	<i>0,3</i>	0,3	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,2</i>
Cl	0,7	<i>0,0</i>	0,7	<i>0,1</i>	0,4	<i>0,2</i>	0,4	<i>0,1</i>	0,7	<i>0,4</i>	0,5	<i>0,1</i>
K ₂ O	0,9	<i>0,2</i>	0,6	<i>0,0</i>	0,7	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,1</i>	0,7	<i>0,1</i>	0,7	<i>0,1</i>
CaO	9,3	<i>0,2</i>	9,6	<i>0,3</i>	8,4	<i>0,3</i>	9,5	<i>0,3</i>	7,7	<i>0,6</i>	8,0	<i>0,4</i>
MnO	0,5	<i>0,3</i>	0,6	<i>0,1</i>	0,6	<i>0,3</i>	0,6	<i>0,2</i>	0,6	<i>0,1</i>	0,5	<i>0,3</i>
Fe ₂ O ₃	1,4	<i>0,2</i>	1,5	<i>0,3</i>	1,5	<i>0,2</i>	1,3	<i>0,2</i>	1,2	<i>0,4</i>	1,4	<i>0,3</i>
Sb ₂ O ₃	0,4	<i>0,5</i>	1,3	<i>0,4</i>	3,2	<i>0,4</i>	3,6	<i>0,5</i>	9,0	<i>0,9</i>	5,8	<i>0,6</i>

Les verres contenant 3 et 10%pds d'antimoine contiennent des cristaux d'antimoniates de calcium CaSb₂O₆ pouvant être isolés, autour de bulles ou formant des agrégats aux formes et tailles variées (Figure 71). On remarque que contrairement aux verres synthétisés à partir de Sb₂O₃, ces deux verres contiennent beaucoup de bulles, ce qui s'explique par un mécanisme de dégazage d'oxygène par décomposition de Sb₂O₅ en Sb₂O₃ (cf. paragraphe III.1.3.b)

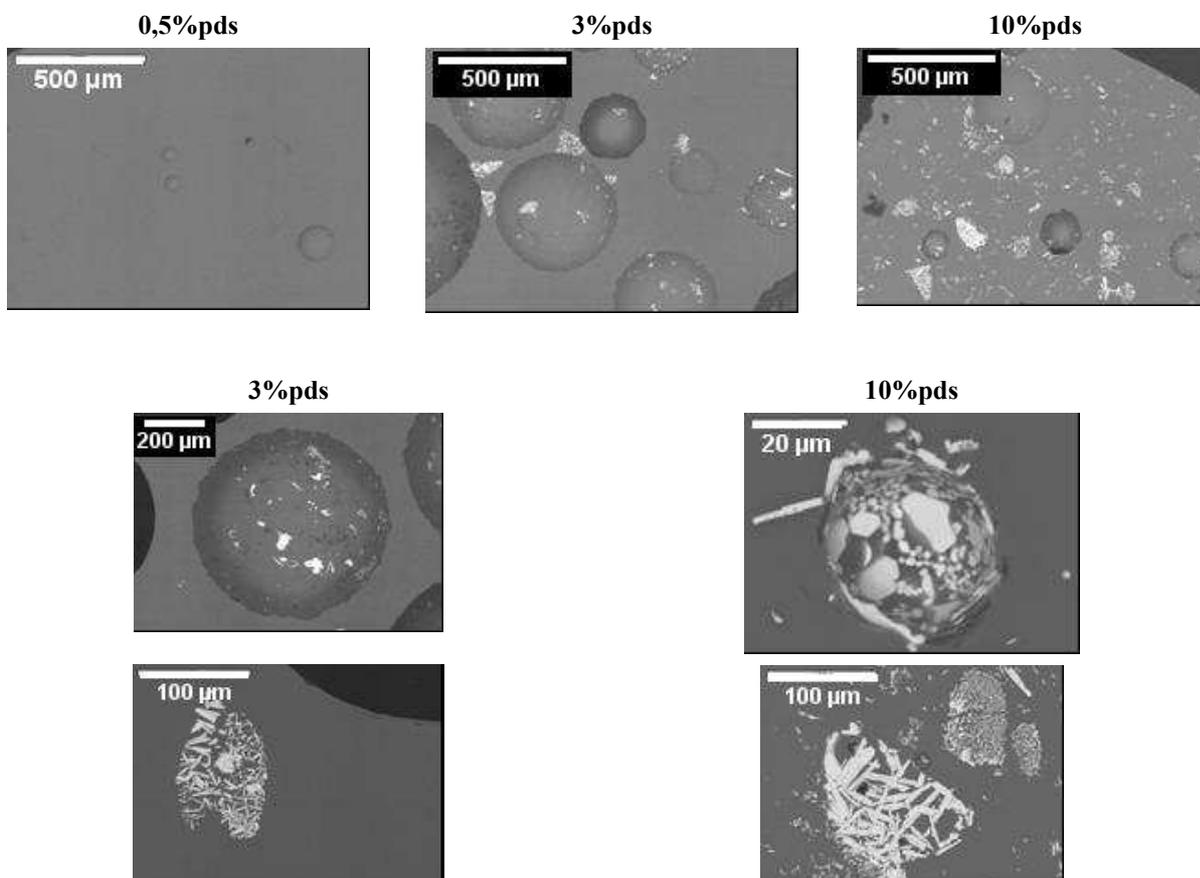


Figure 71 Images MEB-BSE des verres synthétisés respectivement à partir de 0,5, 3 et 10 %pds de Sb₂O₅.

De la même manière que dans les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 , les spectres XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés respectivement à partir de 3%pds et 10%pds de Sb_2O_5 sont très similaires (Figure 72), et le rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ est équivalent dans les deux verres (10%pds : $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,36 \pm 0,1$; 3%pds : $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,51 \pm 0,11$).

Dans cette gamme de concentration, la teneur en antimoine ne semble pas avoir d'effet sur le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice. Les résultats obtenus dans les verres contenant 10%pds de Sb_2O_5 peuvent donc être étendus à des verres moins concentrés en antimoine.

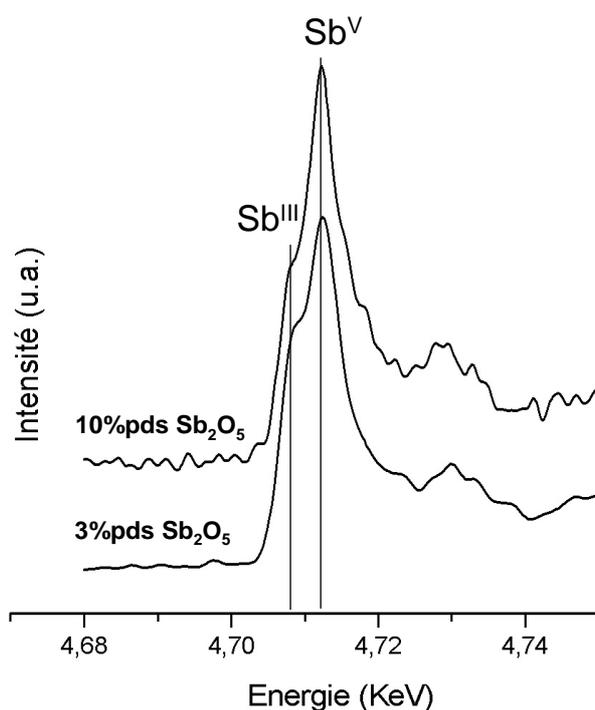


Figure 72 Spectres μ -XANES des verres synthétisés à partir de différentes teneurs en Sb_2O_5 : 3%pds et 10%pds.

La vitesse de refroidissement n'a pas d'impact sur les compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses (Annexe 23), ni sur la nature de la phase cristalline formée (CaSb_2O_6) ainsi ni les figures de cristallisation observées (cristaux isolés, cristaux autour des bulles, cristaux dans des agrégats) (Annexe 23).

Cependant, dans le cas d'un refroidissement lent, on observe la présence plus abondante de petits cristaux dispersés dans la matrice vitreuse (Figure 73), car le verre est resté plus longtemps dans le domaine de température où la cristallisation a lieu. Ainsi, lorsque la vitesse de refroidissement est lente, le taux de cristallisation est plus élevé (Trempe : $4,77 \pm 3,57$; Lent : $6,13 \pm 0,71\%$).

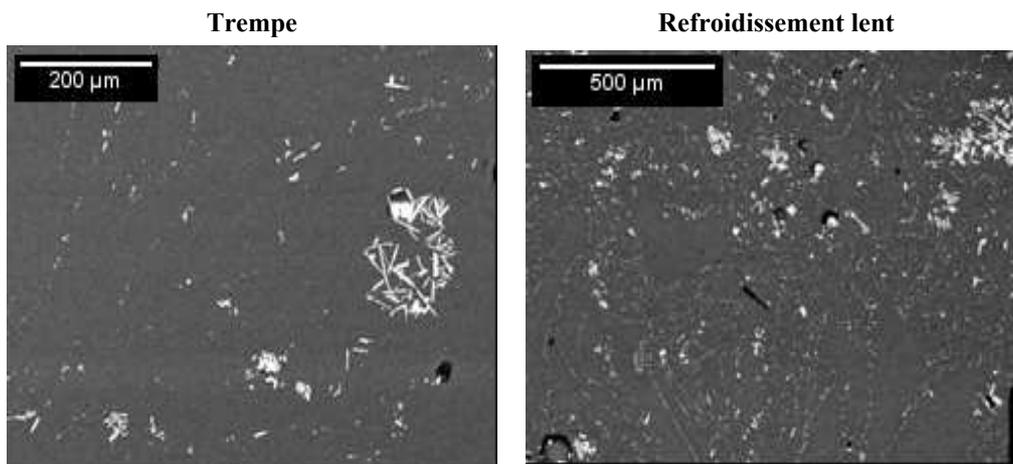


Figure 73 Images MEB-BSE mettant en évidence la présence de cristaux d'antimoniates de calcium dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant été refroidis par trempe ou refroidissement lent.

De la même manière que dans les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 , le rapport Sb^{III}/Sb^V est un peu plus élevé dans le verre ayant subi un refroidissement lent que dans le verre trempé (Trempe: $Sb^{III}/Sb^V = 1,34 \pm 0,05$; Lent : $Sb^{III}/Sb^V = 1,81 \pm 0,17$) (Figure 74). Ce point n'est pas encore compris.

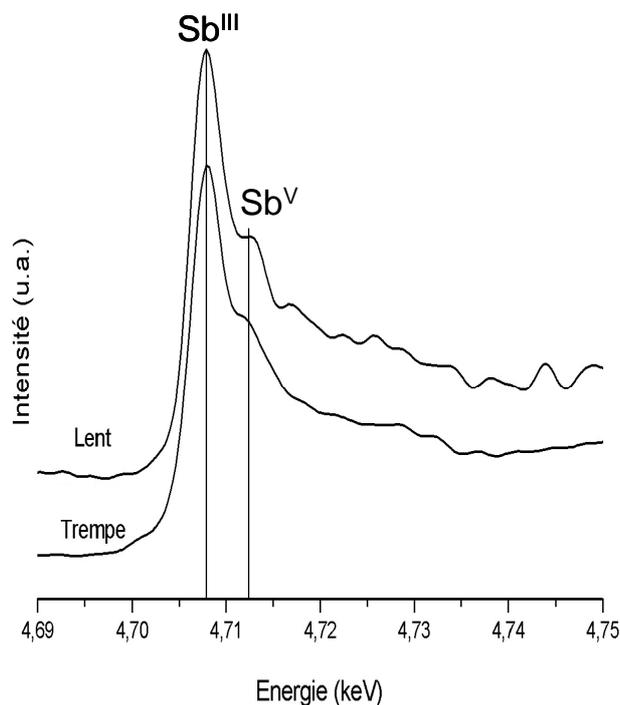


Figure 74 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant subis des vitesses de refroidissement différentes.

Les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 à des températures de fusion différentes ont des compositions chimiques globales similaires (Tableau 30). En revanche, on remarque que les teneurs en antimoine des matrices vitreuses sont plus élevées lorsque les températures de fusion sont hautes (Tableau 30), ce qui va dans le sens d'une dissolution des cristaux CaSb_2O_6 lorsque la température augmente.

En effet, la quantité de cristaux et par-là, l'opacité du verre, diminuent lorsque la température de fusion augmente de 1200 à 1250°C (Figure 75). Les cristaux isolés ont alors des formes plus arrondies et la cristallisation autour des bulles est moins importante (Figure 75). On note cependant que la morphologie des agrégats reste inchangée (Figure 75) car ceux-ci se dissolvent moins facilement que les petits cristaux isolés. Ainsi, le taux de cristallisation des verres synthétisés à partir de Sb_2O_5 varie d'environ 8% à 2% lorsque les températures de fusion augmentent (Annexe 24). La formation et la croissance des cristaux sont favorisées lorsque les températures de fusion se situent en dessous de la température de dissolution des antimonates de calcium CaSb_2O_6 évaluée par thermogravimétrie à environ 1225-1250°C.

Tableau 30 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses de deux verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 et ayant subi une deux fusions à 1200°C ou 1250°C (en %pds, EDX).

Fusion	1200°C -1200°C				1250°C -1200°C				1250°C -1250°C			
	Globales		Matrices		Globales		Matrices		Globales		Matrices	
Na₂O	14,6	0,2	11,4	0,5	13,0	0,1	9,6	0,0	12,6	0,3	9,5	0,0
MgO	0,4	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0
Al₂O₃	1,9	0,2	2,4	0,2	2,0	0,1	1,9	0,1	2,1	0,0	1,8	0,1
SiO₂	62,9	0,5	68,1	0,7	63,2	0,3	66,3	0,0	63,1	1,3	67,1	0,2
SO₃	0,4	0,2	0,7	0,2	0,4	0,1	0,5	0,4	0,0	0,2	0,1	0,2
Cl	0,7	0,4	0,5	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,0	0,4	0,1
K₂O	0,7	0,1	0,7	0,1	0,8	0,1	0,7	0,2	0,7	0,1	0,6	0,1
CaO	7,7	0,6	8,0	0,4	8,3	0,2	8,9	0,3	8,4	0,3	8,6	0,7
MnO	0,6	0,1	0,5	0,3	0,4	0,3	0,7	0,3	0,3	0,1	0,3	0,0
Fe₂O₃	1,2	0,4	1,4	0,3	1,4	0,0	1,2	0,1	1,6	0,2	1,2	0,3
Sb₂O₃	9,0	0,9	5,8	0,6	10,2	0,1	10,0	0,8	10,7	1,3	10,3	0,1

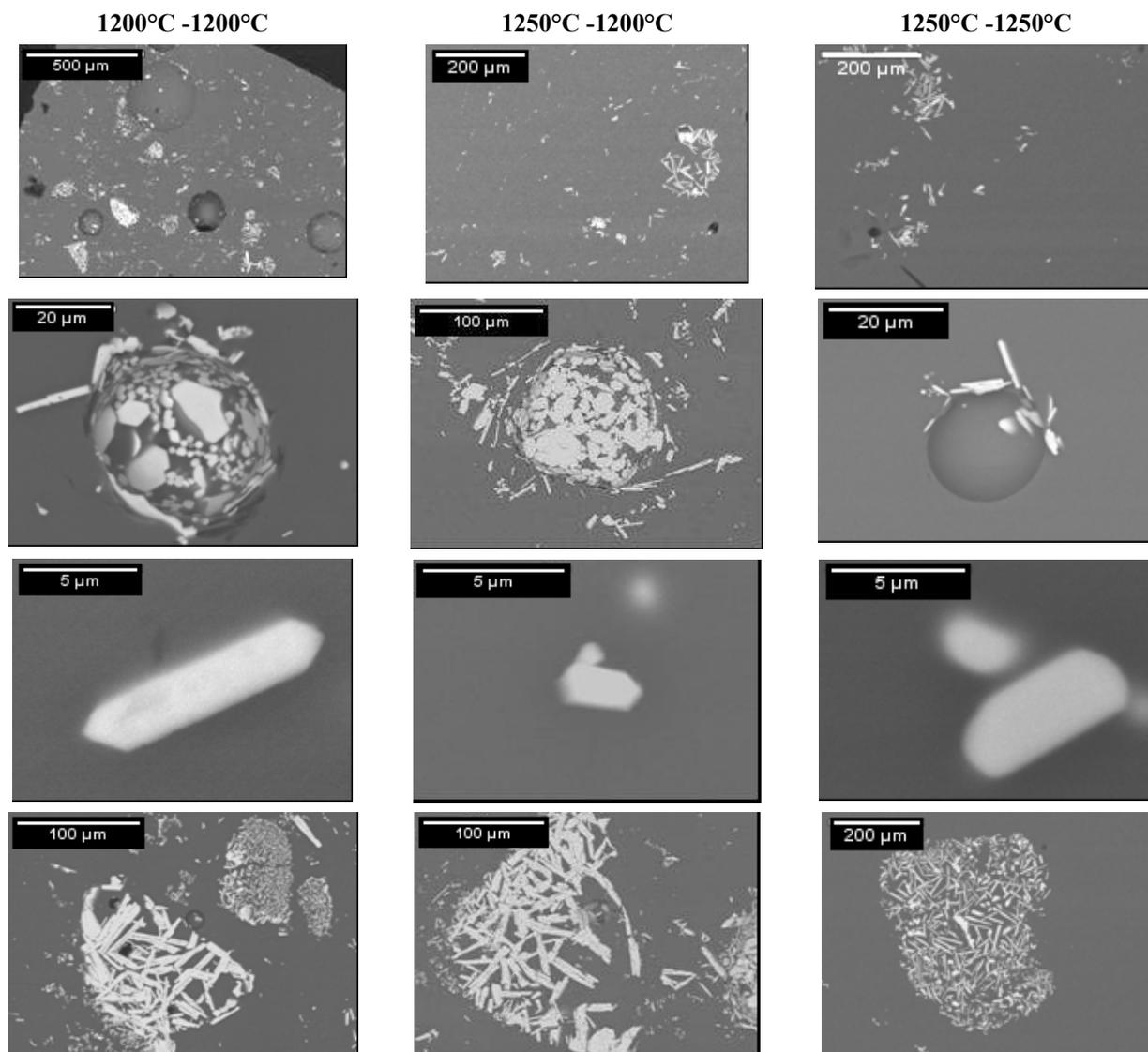


Figure 75 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 , mettant en évidence une dissolution des cristaux $CaSb_2O_6$ des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 lorsque la température de fusion augmente.

L'augmentation de la température de fusion de 1200 à 1250°C a pour effet une augmentation de l'espèce réduite d'antimoine dans la matrice vitreuse au dépend de l'espèce oxydée (Figure 76) :

- dans le verre ayant subi deux fusions à 1200°C, l'antimoine est présent majoritairement sous les formes Sb^V ($Sb^{III}/Sb^V = 0,36 \pm 0,10$),
- dans le verre ayant subi une première fusion à 1250°C, l'antimoine est présent sous les formes Sb^{III} et Sb^V en quantités presque équivalentes ($Sb^{III}/Sb^V = 1,34 \pm 0,05$).

D'une manière générale, l'augmentation de la température favorise la réduction des éléments à valence mixte (par exemple Chopinet et al., 2002). Le résultat obtenu sur les verres synthétisés à partir de Sb_2O_5 est donc en bon accord avec la tendance escomptée. Celle-ci pourrait en partie expliquer la diminution du taux de cristallisation observée. Par ailleurs, Yokoseki et al. (1996) et Yamashita et al. (2001) ont obtenu la même évolution du rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ avec la température, sur des silicates sodo-calciques.

Notons que cet effet n'est pas aussi visible dans les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 (cf. paragraphe III.2) d'une part parce que ceux-ci contiennent déjà une grande quantité de l'espèce réduite Sb^{III} , et d'autre part parce qu'ils ont tous deux subi une première fusion à 1250°C .

Ainsi, il semble que si la température de fusion ne dépasse pas 1200°C , le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse reste majoritairement celui de la source d'antimoine. En revanche, lorsque la température augmente, l'« empreinte » de la source est effacée et l'espèce réduite Sb^{III} est favorisée. Le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse ne permet alors plus de faire la distinction entre un verre synthétisé à partir de Sb_2O_3 d'un verre obtenu à partir de Sb_2O_5 .

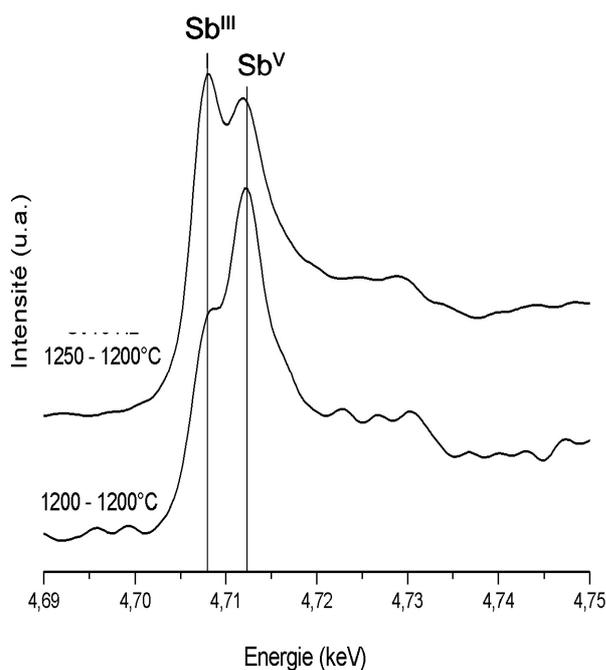


Figure 76 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant subis des fusions à des températures différentes.

IV. RESULTATS ET DISCUSSION CONCERNANT LES TRAITEMENTS THERMIQUES

Nous avons vu qu'après l'étape de fusion, deux types de verres étaient obtenus selon la source d'antimoine utilisée :

- les verres translucides, synthétisés à partir de Sb_2S_3 ou Sb_2O_3 ,
- et les verres opaques, synthétisés à partir de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 .

Les traitements thermiques vont donc nous permettre de voir si un verre translucide peut s'opacifier sous l'effet de la température ou de la durée de traitement, et si des modifications de microstructure ou de phases cristallines s'opèrent dans un verre opaque avant traitement.

Les résultats présentés ci-dessous sont ceux obtenus à partir d'essais thermiques de 30 minutes, réalisés entre 1100 et 1300°C, et ceux obtenus à partir d'essais cinétiques à 1100°C, réalisés pendant des durées de 30 minutes à 13 jours sur les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ou de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .

IV.1 Les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3

Lors des essais thermiques de 30 minutes entre 1100 et 1300°C, les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 restent translucides, tandis qu'ils s'opacifient à partir de 6 heures de traitement lors des essais cinétiques à 1100°C pendant des durées de 30 minutes à 13 jours. Ainsi, pour obtenir un verre opaque par cristallisation in situ lorsque la source d'antimoine ajoutée est Sb_2O_3 , il est nécessaire de faire des traitements de relativement longue durée.

IV.1.1 Les essais thermiques de 1100 à 1300°C pendant 30 minutes

Les compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses varient peu avec l'augmentation de température (Annexe 25)

IV.1.1.a La microstructure

Comme dans le verre avant traitement thermique, les verres chauffés entre 1100°C et 1300°C ne présentent presque aucun cristal et contiennent parfois des bulles dont la taille diminue lorsque la température augmente (Figure 77).

Dans les verres chauffés à une température inférieure à 1250°C, quelques rares cristaux d'antimoniates de calcium CaSb_2O_6 sont observés. Ils sont géométriques, de taille variable (de 0,5 à 5µm) et sont présents soit à l'interface verre-air, comme dans le verre avant traitement thermique, soit à l'intérieur. Ils forment alors de petites lignes, pouvant

correspondre à une germination préférentielle à l'interface de deux morceaux de verre (Figure 78) où la diffusion de l'oxygène est facilitée.

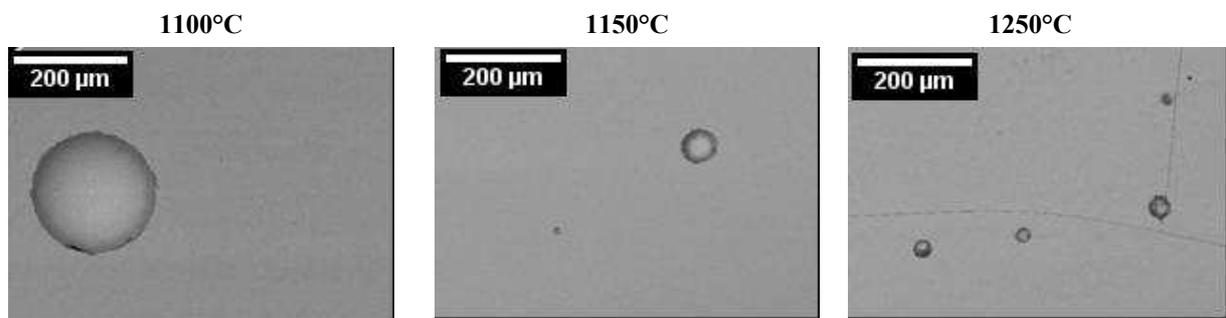


Figure 77 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 chauffés entre 1100 et 1300°C pendant 30 minutes, mettant en évidence l'absence de cristallisation.

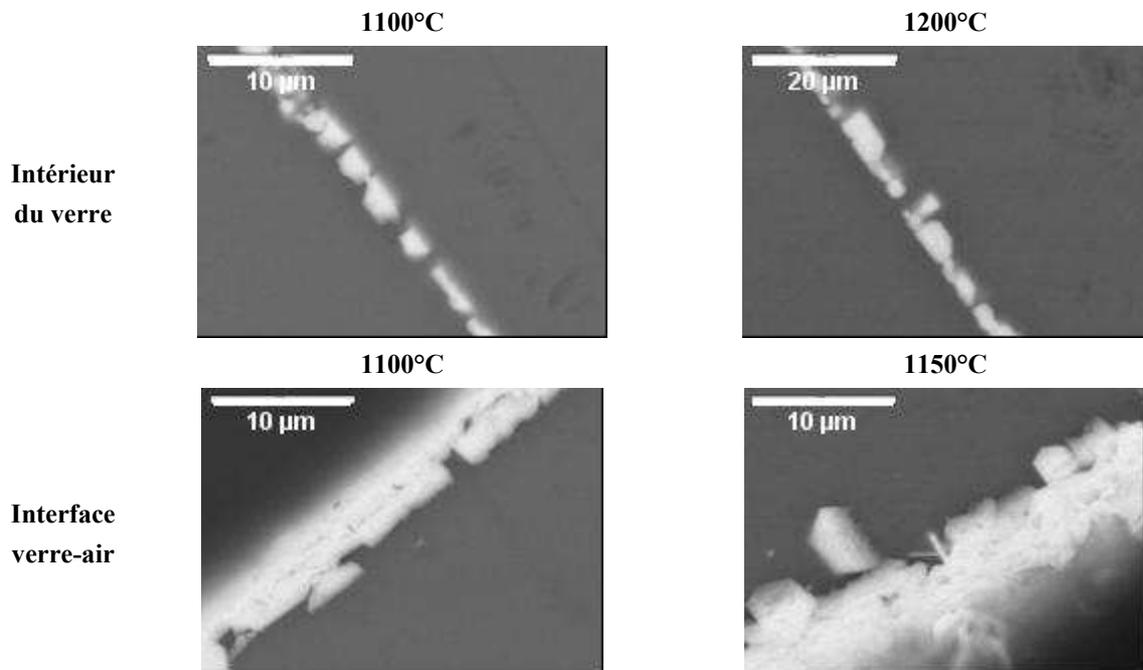


Figure 78 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 chauffés entre 1100 et 1200°C pendant 30 minutes, mettant en évidence la présence de cristaux à l'interface verre-air.

IV.1.1.b Le degré d'oxydation de l'antimoine

Quelle que soit la température de traitement thermique, l'antimoine reste majoritairement au degré III comme dans le verre avant traitement (Figure 79a). On remarque que le rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ varie légèrement avec la température, entre $2,58 \pm 0,71$ et $3,73 \pm 0,45$ (Figure 79b), mais ces valeurs restent largement supérieures à 1 ce qui est cohérent avec l'absence de cristallisation dans ces verres.

D'une manière générale, lorsque la température augmente, l'équilibre entre le verre et l'atmosphère environnante est plus rapidement établi. Comme nous travaillons sur de très petites quantités de verre (150 mg), l'équilibre se fait d'autant plus vite. De plus, l'épaisseur de ce verre est très diminuée car il s'étale sur les parois du creuset, ce qui augmente la surface d'échange avec l'air. On peut donc supposer que la valeur du rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ à 1300°C est la plus proche de celle obtenue dans un même verre à l'équilibre avec l'air à cette température ($3,56 \pm 0,43$).

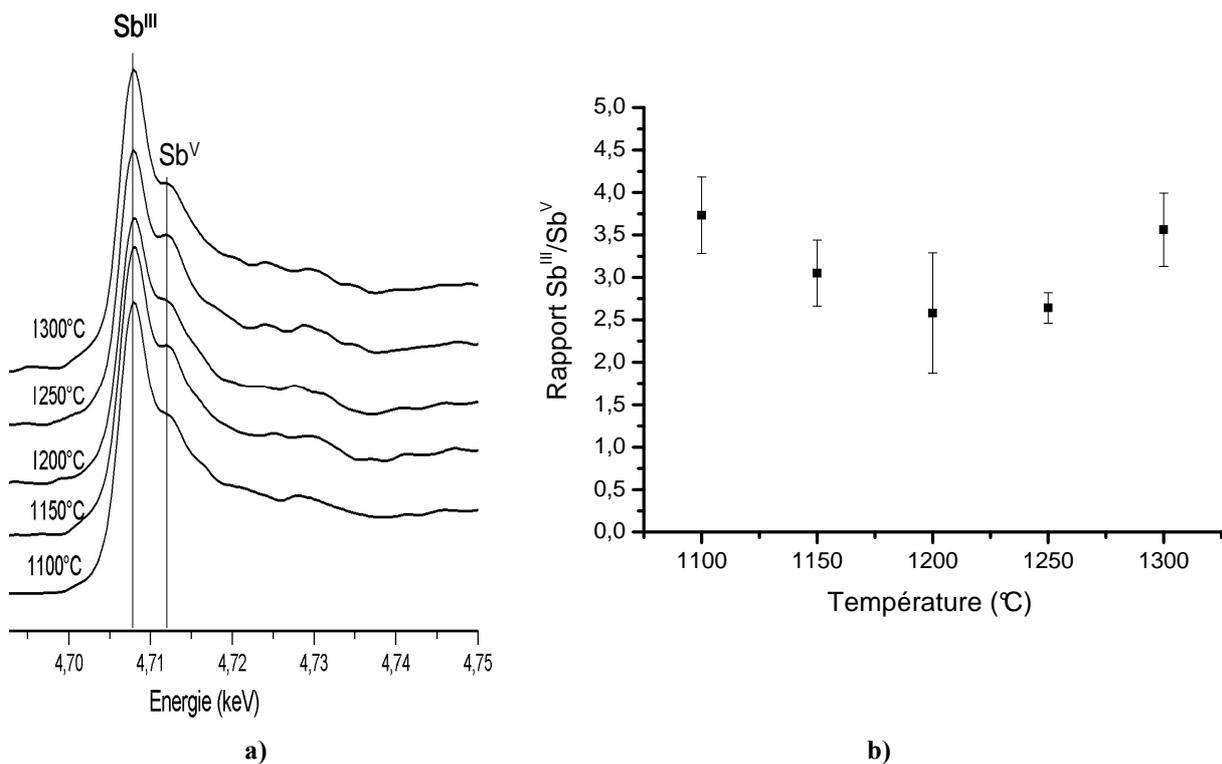


Figure 79 Spectres XANES des verres et évolution du rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ en fonction de la température de traitement thermique, dans les verres synthétisés à partir de 10%pds Sb_2O_3 .

A présent, nous allons présenter et discuter les caractéristiques physico-chimiques des verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 et traités à 1100°C pendant des durées plus ou moins longues.

IV.1.2 Les essais cinétiques : effet de la durée de traitement thermique à 1100°C

Lorsque la durée de traitement augmente, les compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses varient notablement (Annexe 26) en raison de l'augmentation du temps de contact du verre avec le creuset qui entraîne un enrichissement en K_2O et un appauvrissement en Na_2O du verre.

On remarque également que les teneurs en antimoine dans les matrices vitreuses diminuent lorsque la durée de traitement augmente (Annexe 26), ce qui va dans le sens d'une consommation de l'antimoine et par-là d'une cristallisation des antimoniates de calcium.

IV.1.2.a La microstructure

De même que dans le verre avant traitement thermique, les verres ayant été chauffés à 1100°C présentent tous un « film » blanc en surface correspondant à la formation de cristaux $CaSb_2O_6$ à l'interface verre-air (Annexe 27).

A partir de 6 heures de traitement thermique, de petits cristaux ($\sim 5\mu m$) de formes géométriques apparaissent à l'intérieur du verre et sont répartis le long d'anciennes parois des morceaux de verre. Au bout de deux jours, la taille des cristaux est plus grande ($\sim 15\mu m$), leur répartition semble plus aléatoire et ils se forment autour de rares bulles (Figure 80). Cette tendance se poursuit jusqu'au 13^{ème} jour.

Ainsi, le taux de cristallisation augmente avec la durée de traitement thermique (Figure 82) mais il reste faible ($< 2\%$), bien que la teneur en antimoine soit élevée ($\sim 10\%$ pds). On peut donc supposer que pour atteindre des taux de cristallisation relativement élevés¹, les durées de traitement thermique requises sont beaucoup plus longues (> 13 jours) et ce d'autant plus si la concentration en antimoine est plus faible.

A la densité près de cristaux, la microstructure observée est comparable à celle obtenue dans les verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 (cf. paragraphe III.3), ce qui confirme qu'elle est tout à fait caractéristique d'une opacification par cristallisation in situ.

¹ Entre 3 et 10% par exemple, comme dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (cf. chap.8-II.2.a).

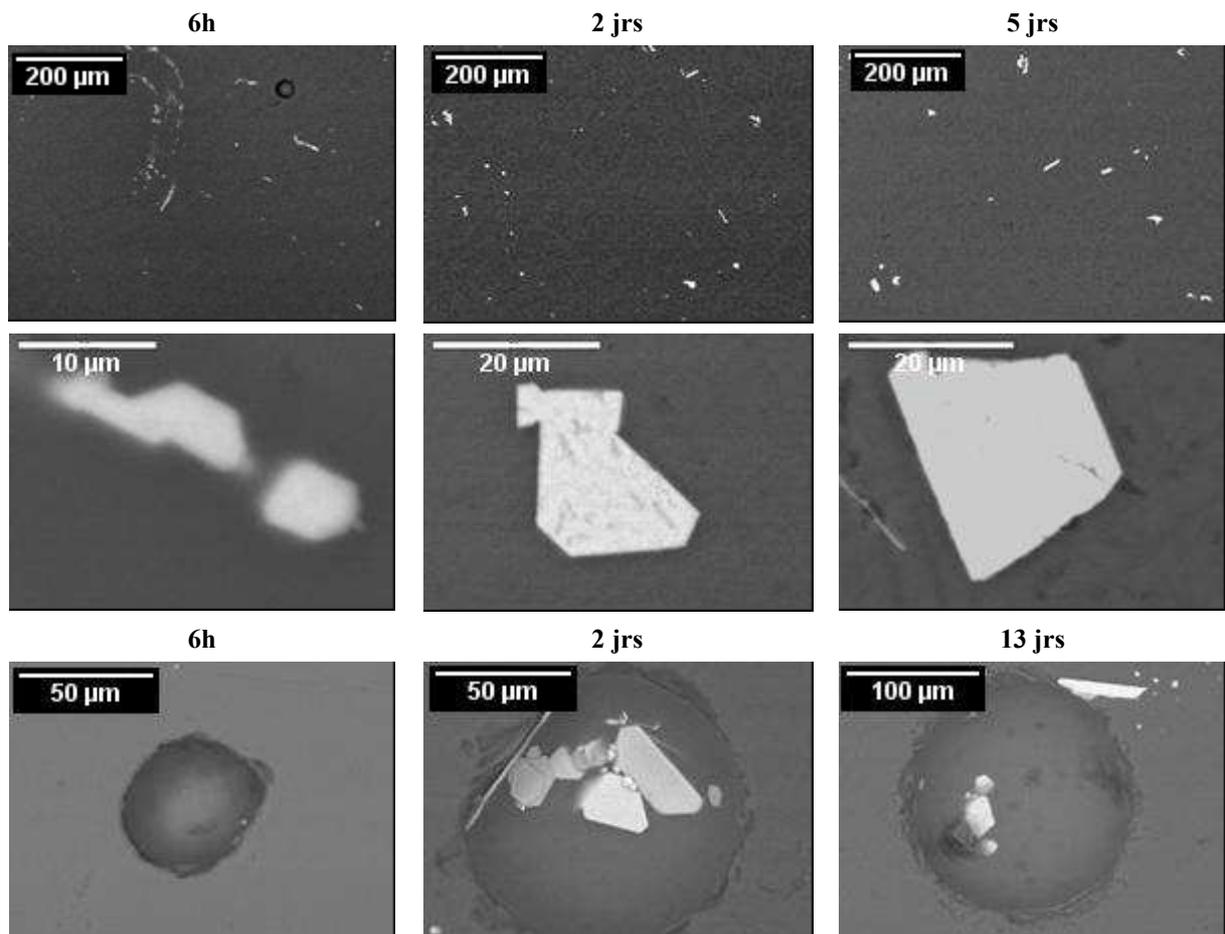


Figure 80 Images MEB-BSE de bulles présentes dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 et ayant subi des durées de traitement thermique différentes à 1100°C .

IV.1.2.b Les phases cristallines

Les cristaux CaSb_2O_6 sont les premiers formés et cette phase reste unique jusqu'à 21 heures de traitement, ce qui confirme qu'elle est la phase cinétiquement favorisée.

A partir de 2 jours, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ apparaît et devient la phase majoritairement formée, ce qui est en accord avec l'hypothèse qu'elle est la phase thermodynamiquement stable.

Jusqu'au 13^{ème} jour de traitement, sa proportion et la taille des cristaux ne cessent d'augmenter au dépend des cristaux CaSb_2O_6 (Annexe 26), ce qui indique que la « transition de phase » de CaSb_2O_6 à $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ pourrait être conditionnée par la diffusion du calcium dans le verre vers les cristaux CaSb_2O_6 . La Figure 81 d'un agrégat de cristaux où les deux phases s'entremêlent étaye cette hypothèse.

Ainsi, on montre que des traitements thermiques longs (> 2 jours à 1100°C), permettent d'obtenir la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ dans les verres où $\text{Sb}/\text{Ca} < 1$. Dans le verre, la cristallisation des antimoniates de calcium est limitée par la diffusion des espèces, c'est pourquoi l'équilibre thermodynamique est plus long à établir qu'en dehors du verre avec des composés purs et le sera d'autant plus si la température de traitement thermique est faible.

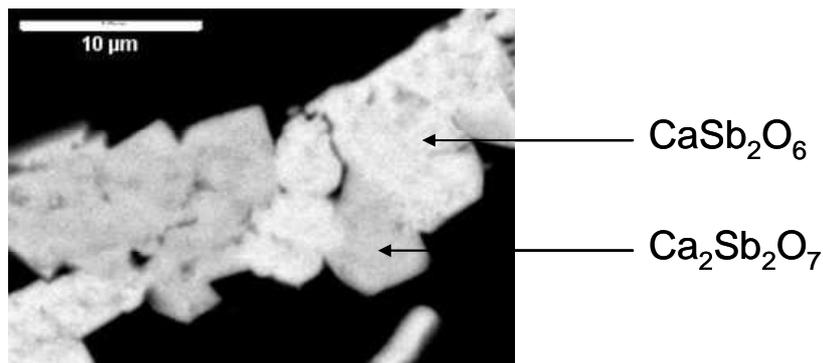


Figure 81 Agrégat de cristaux de type CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

IV.1.2.c Le degré d'oxydation de l'antimoine

De même que dans le verre avant traitement thermique, l'espèce d'antimoine majoritaire dans la matrice vitreuse est Sb^{III} dans les verres chauffés à 1100°C de 30 min à 13 jours (Figure 82a). Les rapports $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ dans la matrice vitreuse étant équivalents à ceux mesurés dans les verres translucides (entre $2,53 \pm 0,97$ et $3,99 \pm 2,15$) (cf. paragraphe IV.1.1.c), on peut expliquer la présence de cristaux d'antimoniates de calcium par le fait que, dans les verres ayant subi des traitements de longue durée, l'espèce Sb^{V} est sitôt formée qu'elle réagit avec le calcium et forme les opacifiants. Ceci est cohérent avec l'observation des premiers cristaux formés au niveau de sites où l'oxydation de Sb^{III} est facilitée, comme à d'anciennes interfaces de morceaux de verre ou autour de bulles (cf. paragraphe IV.1.1.b).

De plus, on constate que la « transition de phase » de CaSb_2O_6 à $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ se serait pas liée à une modification majeure du degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse, ce qui confirme que la formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ne nécessite pas de conditions oxydantes particulières par rapport à CaSb_2O_6 , mais dépendrait essentiellement de la vitesse de diffusion du calcium dans le verre.

Par ailleurs, la valeur du rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ dans le verre ayant subi le plus long traitement thermique (13 jours) doit, en toute logique, être la plus proche de la valeur à l'équilibre avec l'air à 1100°C . Cependant, la composition de ce verre étant modifiée par rapport à celle de départ (cf. paragraphe IV.1.2.a), cette valeur est biaisée. C'est pourquoi des mesures du degré d'oxydation de l'antimoine ont été réalisées à l'interface verre-air, sur une coupe transversale du verre ayant subi un traitement thermique de 6 heures (Figure 83a), car d'une manière générale, l'établissement d'un équilibre avec l'air est plus rapide à cet endroit.

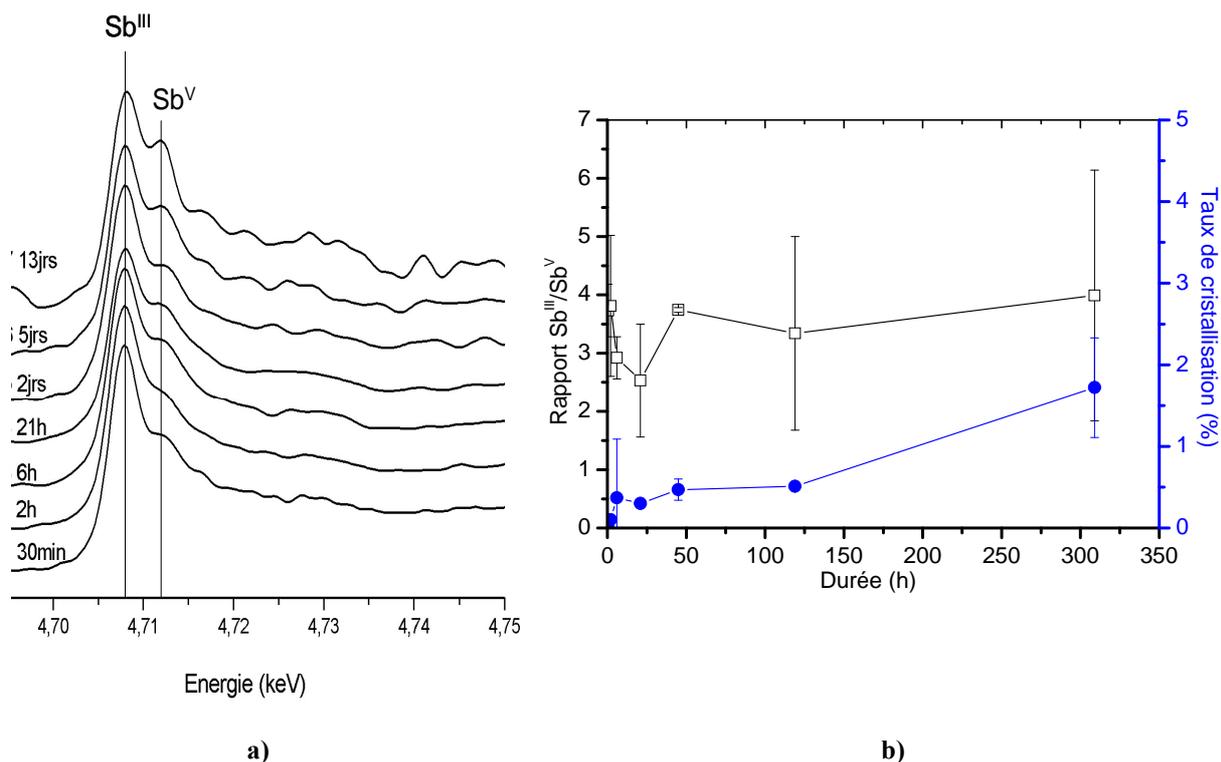


Figure 82 Spectres XANES des verres et évolution du rapport Sb^{III}/Sb^V et du taux de cristallisation en fonction de la durée de traitement thermique, dans les verres synthétisés à partir de 10% pds Sb₂O₃.

On observe que la proportion de Sb^V est plus importante lorsqu'on se rapproche de la surface (Figure 83), mais notons que cette modification du rapport Sb^{III}/Sb^V ne se fait que sur quelques centaines de micromètres d'épaisseur. L'oxydation de l'antimoine en Sb^V étant plus rapide au niveau de l'interface verre-air, la cristallisation de CaSb₂O₆ est favorisée à cet endroit là (cf. paragraphe IV.2.b par exemple).

La valeur du rapport Sb^{III}/Sb^V est alors de $1,05 \pm 0,35$, ce qui indiquerait qu'à l'équilibre avec l'air à 1100°C, un verre de même composition que celui employé ici contient les espèces Sb^{III} et Sb^V en proportions équivalentes. La proportion de Sb^{III} augmentant avec la température, on suppose que, dans des conditions d'équilibre, Sb^{III} sera l'espèce majoritaire au-dessus de 1100°C et Sb^V celle majoritaire en dessous de cette température.

Cependant, l'établissement de l'équilibre avec l'atmosphère environnante semble assez difficile. En effet, dans les verres synthétisés, la surface étant souvent entièrement recouverte de cristaux d'antimoniates de calcium CaSb₂O₆, ces derniers créent une barrière de diffusion entre le verre et l'air qui ralentit d'autant plus le processus de mise à l'équilibre du degré d'oxydation de l'antimoine du verre avec l'atmosphère.

De plus, les essais cinétiques de longues durées ont montré que bien que nous travaillions sur de petites quantités de verre (~ 150 mg), à une température suffisamment élevée pour permettre la diffusion rapide des espèces et la possibilité d'échanges avec l'air, la valeur du rapport Sb^{III}/Sb^V varie dans le temps, ce qui indique que l'équilibre avec l'atmosphère environnante n'est toujours pas établi même après un traitement thermique de

treize jours. Il est donc difficile d'imaginer, dans le cas de productions de verre beaucoup plus importantes (de quelques kilos à une tonne) comme celles des verres anciens, que l'ensemble du verre soit à l'équilibre avec l'atmosphère, même si les durées de fusion ou traitement étaient très longues.

Nous pouvons donc raisonnablement exclure l'hypothèse où le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse des verres anciens serait directement dépendant de l'atmosphère sous laquelle ils ont été élaborés.

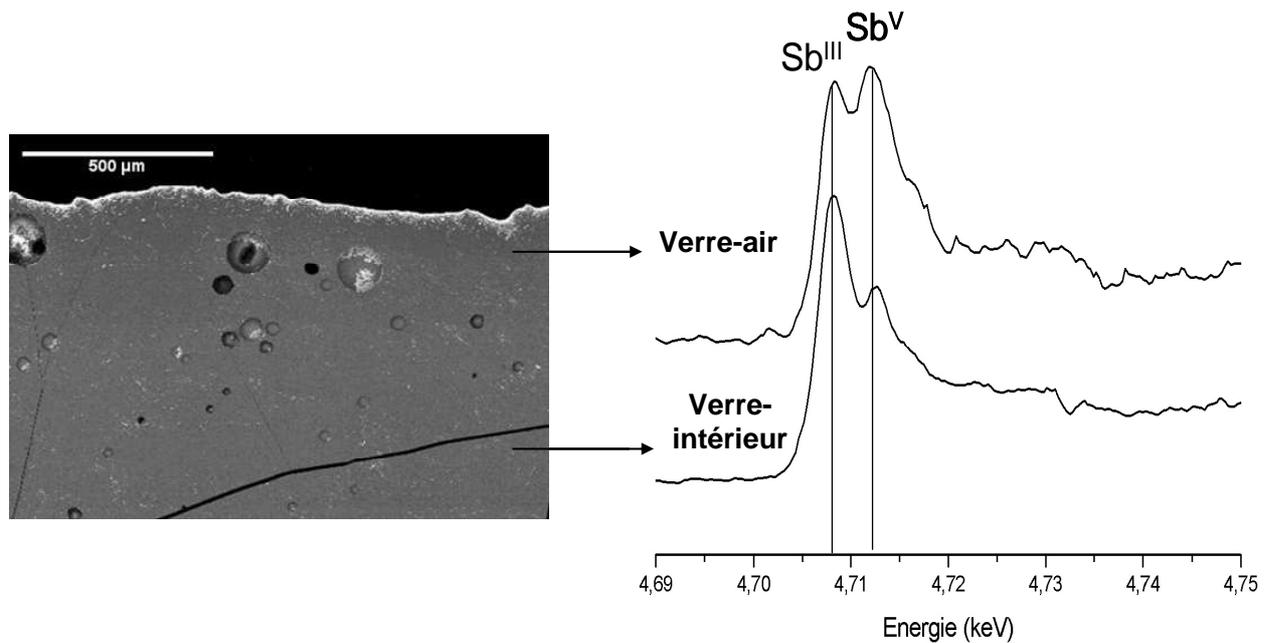


Figure 83 Images MEB-BSE d'une section transversale et spectres μ -XANES mesurés aux interfaces verre-air et verre- creuset, ainsi qu'à l'intérieur du verre contenant 10%pds Sb_2O_3 , ayant subi un traitement thermique à 1100°C pendant 6h.

IV.2 Les verres synthétisés à partir de Sb_2O_5 ou Sb_2O_4

Lors des essais thermiques de 30 minutes entre 1100 et 1300°C, les verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 , opaques au départ, deviennent translucides lorsque la température devient supérieure à celle de la dissolution des cristaux (cf. paragraphe III.3), tandis qu'ils restent opaques quelle que soit la durée de traitement thermique dans une gamme de température inférieure à la température de dissolution des cristaux.

Dans les deux types d'essais réalisés, des caractéristiques similaires ont été observées dans les verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 , ce qui confirme la similitude de réactivité de ces deux sources d'antimoine.

IV.2.1 Les essais thermiques de 1100°C à 1300°C pendant 30 minutes

De la même manière que dans les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 , les compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses sont quelque peu modifiées lorsque la température de traitement thermique augmente (Annexe 28) car l'alumine et la potasse du creuset diffusent dans le verre. Ceci incite à travailler sur des quantités de verre plus importantes quand on monte en température.

IV.2.1.a La microstructure

L'observation de la microstructure de ces verres confirme les commentaires faits précédemment sur les verres ayant subi des fusions à plus ou moins haute température (cf. paragraphe III.3) : les cristaux CaSb_2O_6 commencent à se dissoudre à partir d'environ 1200°C et la dissolution est complète à 1300°C (Figure 84). Les verres obtenus sont alors translucides et le taux de cristallisation diminue lorsque la température augmente (Figure 85).

Quelle que soit la température de traitement thermique, la seule phase d'antimoniate de calcium présente est CaSb_2O_6 , ce qui indique que la formation de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ne se fait pas entre 1100 et 1300°C, sous réserve de traitements de courtes durées (ici 30 minutes).

De la même manière que dans les verres avant traitement thermique, on observe des cristaux de formes géométriques souvent hexagonales pouvant être isolés, autour des bulles ou dans des agrégats aux formes et tailles variées (Figure 86 et Figure 87).

Lorsque la température augmente, les petits cristaux se dissolvent les premiers, ceux présents dans les bulles disparaissent également et les agrégats subsistent de manière éparse (Figure 86 et Figure 87).

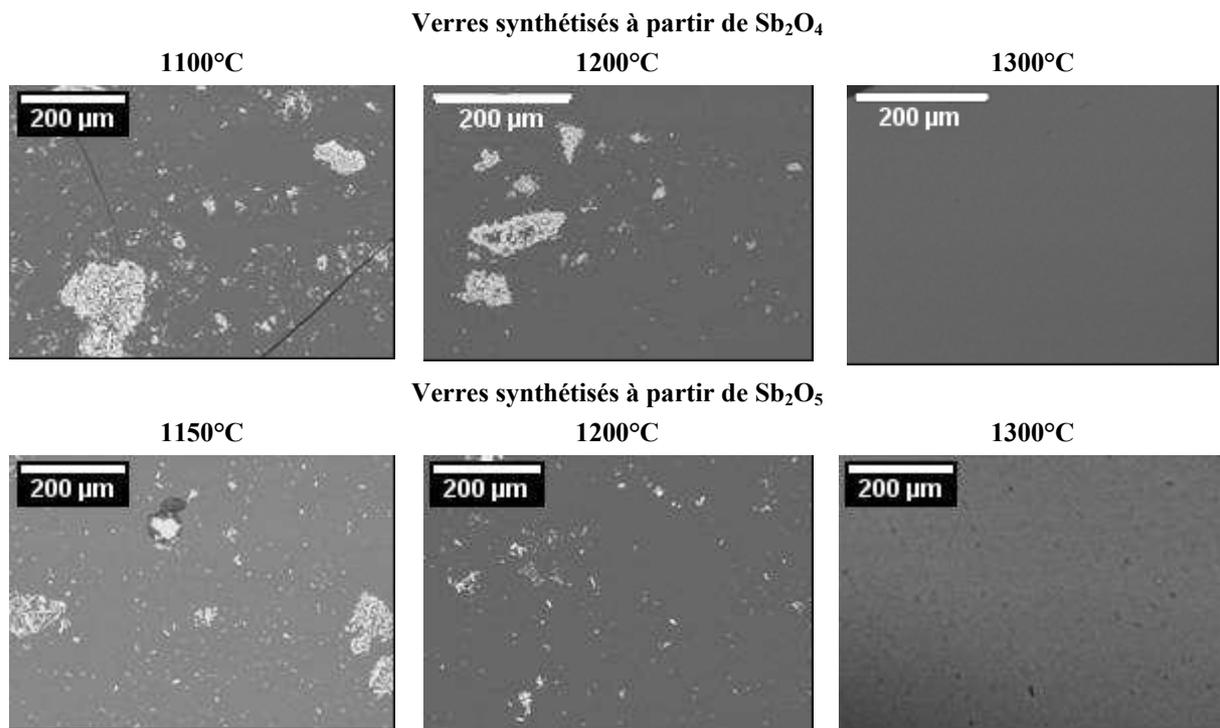


Figure 84 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 chauffés à 1100, 1200 et 1300°C pendant 30 minutes.

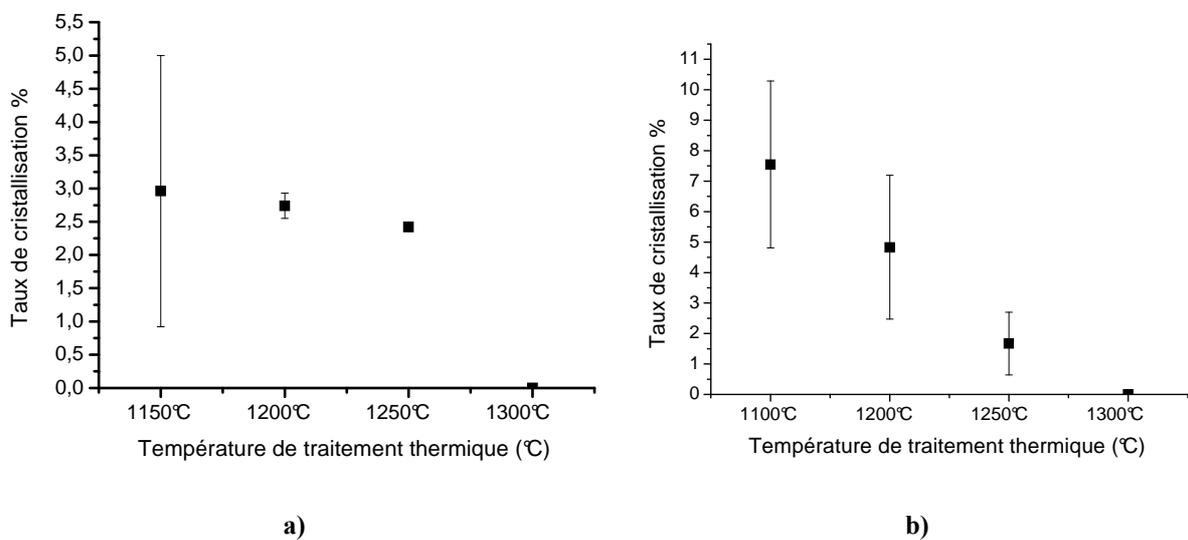


Figure 85 Evolution du taux de cristallisation avec la température de traitement thermique dans le verre synthétisé à partir de 10%pds de Sb_2O_4 (a) et Sb_2O_5 (b).

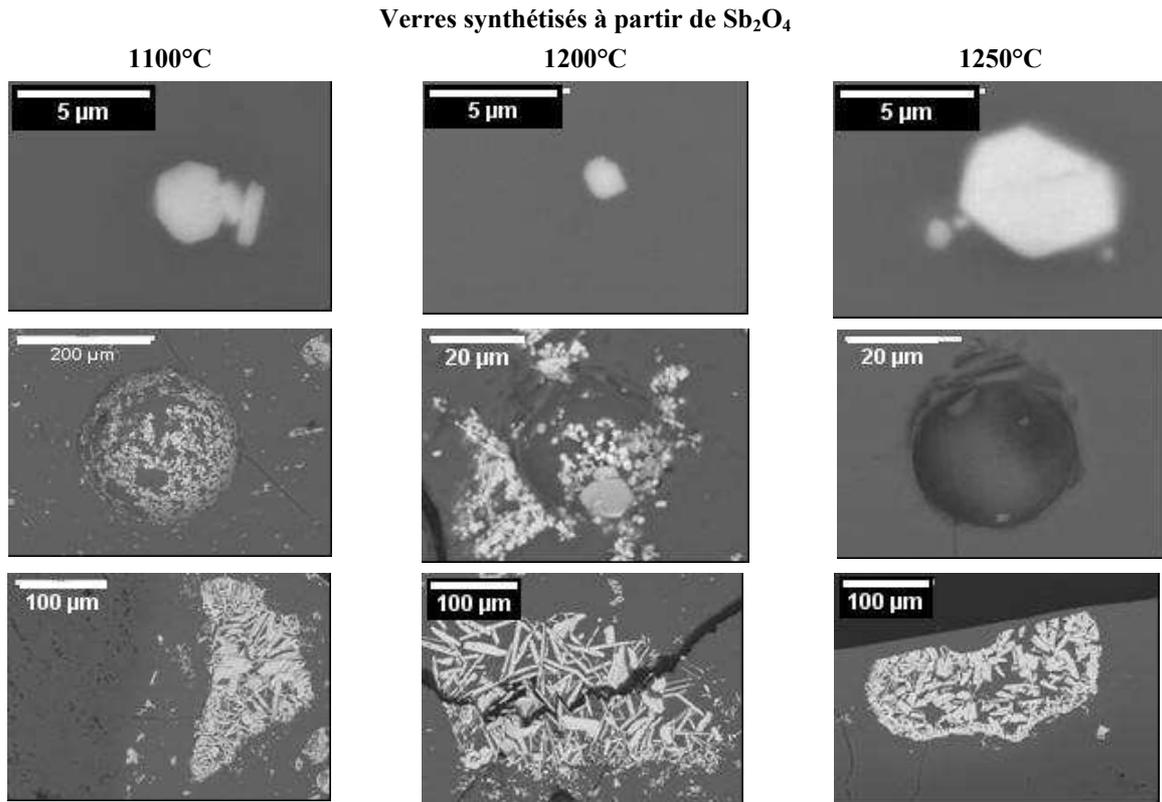


Figure 86 Images MEB-BSE de bulles, de cristaux isolés et d'agrégats de cristaux d'antimoniates de calcium, présents dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 chauffés à 1100, 1200 et 1250°C.

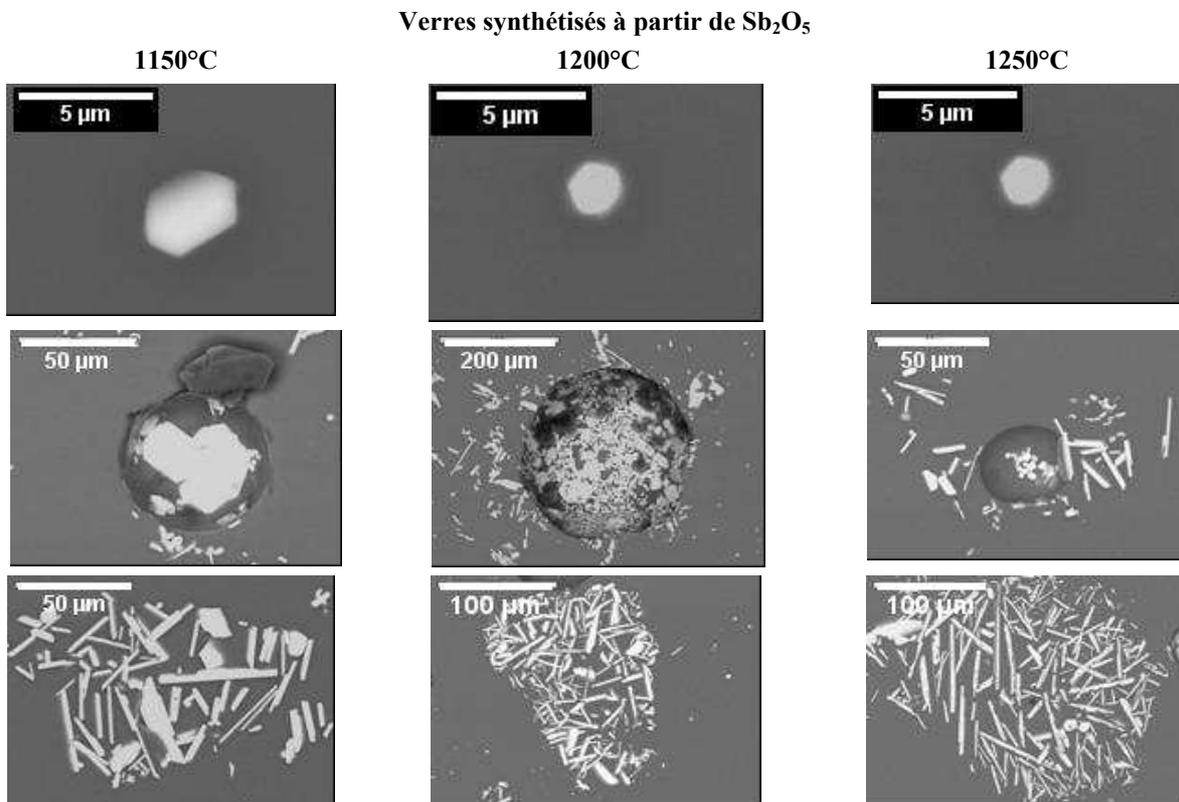


Figure 87 Images MEB-BSE de cristaux isolés, autour de bulles et dans des agrégats, présents dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 chauffés à 1100, 1200 et 1250°C.

IV.2.1.b Le degré d'oxydation de l'antimoine

Dans les deux types de verres, la proportion de l'espèce réduite Sb^{III} augmente avec la température de traitement thermique (Figure 88 a et b). En effet, alors qu'entre 1100 et 1200°C Sb^{V} est l'espèce majoritaire, au-dessus de 1250°C c'est Sb^{III} qui le devient. Notons que cette augmentation est conjointe avec la diminution du taux de cristallisation due à la dissolution des cristaux CaSb_2O_6 dans la matrice vitreuse.

La valeur du rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ à 1300°C dans ces verres est très proche de celle mesurée dans le verre synthétisé à partir de Sb_2O_3 et chauffé à 1300°C (Sb_2O_3 : $3,56 \pm 0,43$; Sb_2O_4 : $3,22 \pm 0,49$; Sb_2O_5 : $2,90 \pm 0,70$) (Figure 88c) (cf. paragraphe IV.1.1.c). Le rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ étant indépendant de la source d'antimoine introduite, on peut supposer qu'à cette température, les verres sont quasiment à l'équilibre avec l'atmosphère environnante.

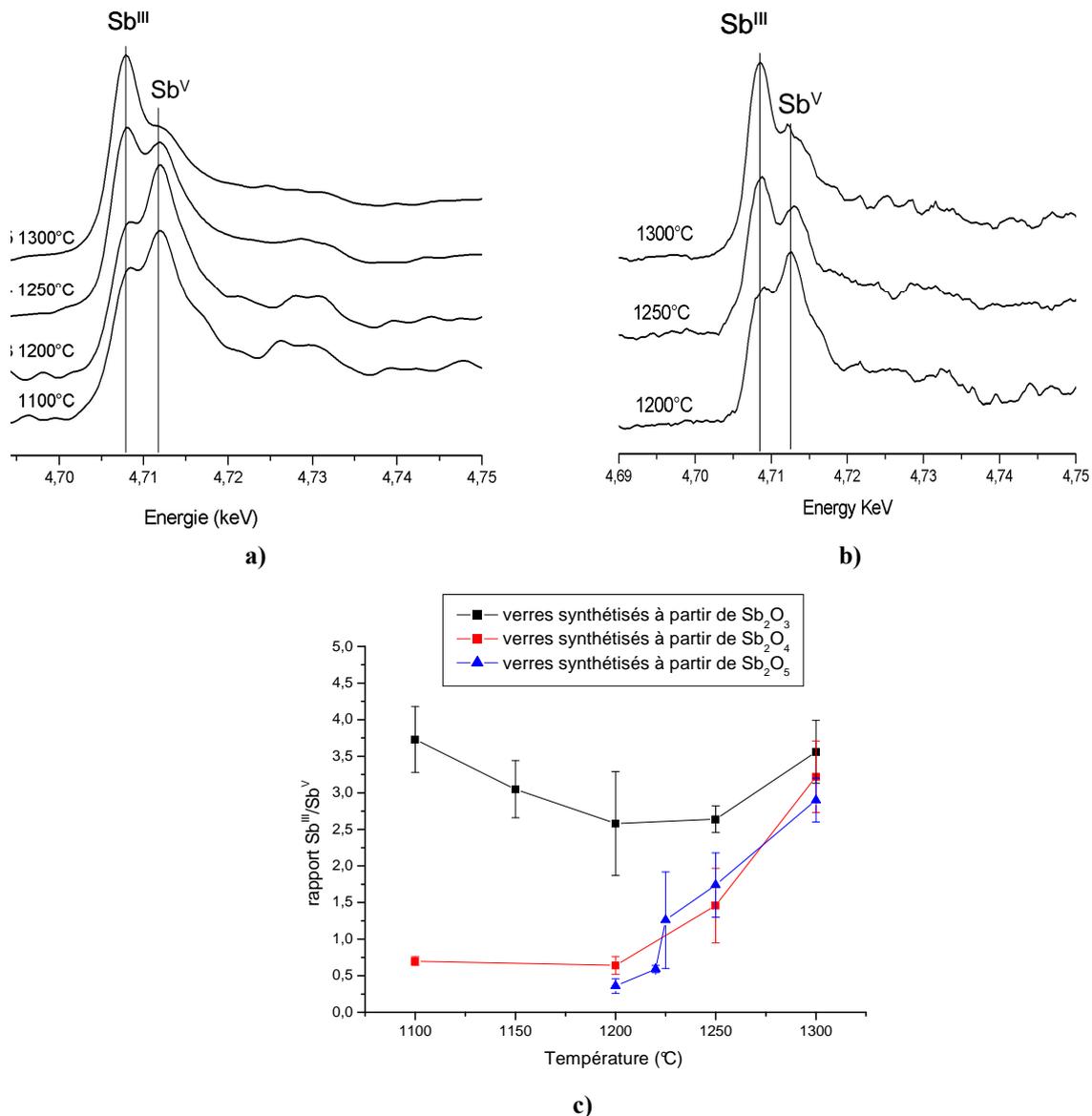


Figure 88 Spectres XANES des verres synthétisés à partir de 10%pds (a) Sb_2O_4 ou (b) Sb_2O_5 ayant été chauffés entre 1100 et 1300°C et (c) évolution du rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ en fonction de la température de traitement thermique dans les verres synthétisés à partir de 10%pds Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .

IV.2.2 Les essais cinétiques : effet de la durée de traitement thermique à 1100°C

IV.2.2.a La microstructure

Comme dans les verres avant traitement thermique, la microstructure des verres chauffés à 1100°C est caractérisée par la présence de petits cristaux géométriques ($\sim 5\mu\text{m}$) aux formes polygonales pouvant être isolés, autour de bulles ou agrégés dans des amas de tailles variées (Figure 89 et Figure 90).

La répartition de cristaux relativement hétérogène dans les verres avant traitement devient plus aléatoire au bout de deux jours, le nombre d'agrégats diminue et la taille des cristaux est plus grande ($\sim 15\mu\text{m}$) (Figure 89 et Figure 90). Cette tendance se poursuit jusqu'au 13^{ème} jour de traitement.

En revanche, le taux de cristallisation ne varie que très peu entre les premiers et les derniers jours de traitement thermique (Figure 91), ce qui laisse penser que l'augmentation de taille des cristaux est compensée par la dissolution des cristaux de plus petite taille.

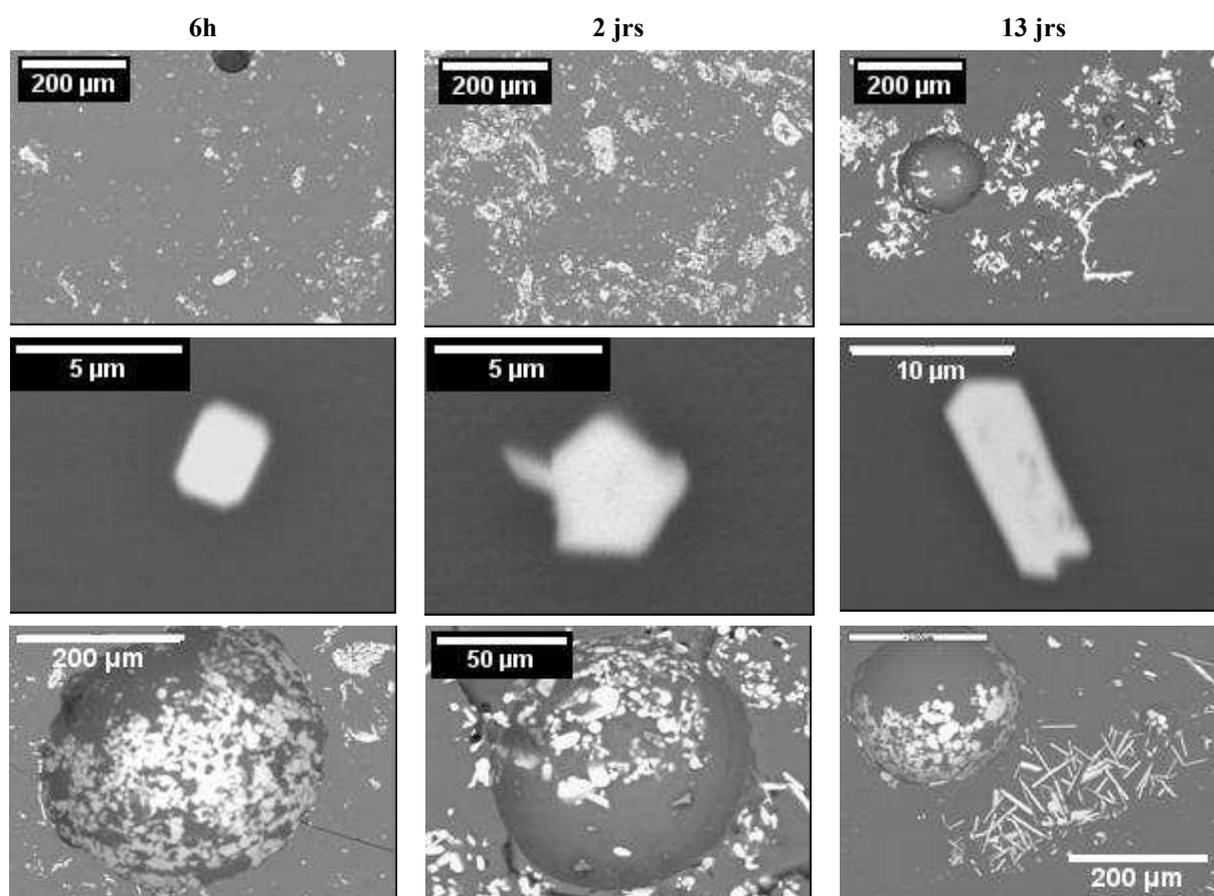


Figure 89 Images MEB-BSE de la microstructure des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et ayant subi des durées de traitement thermique différentes à 1100°C.

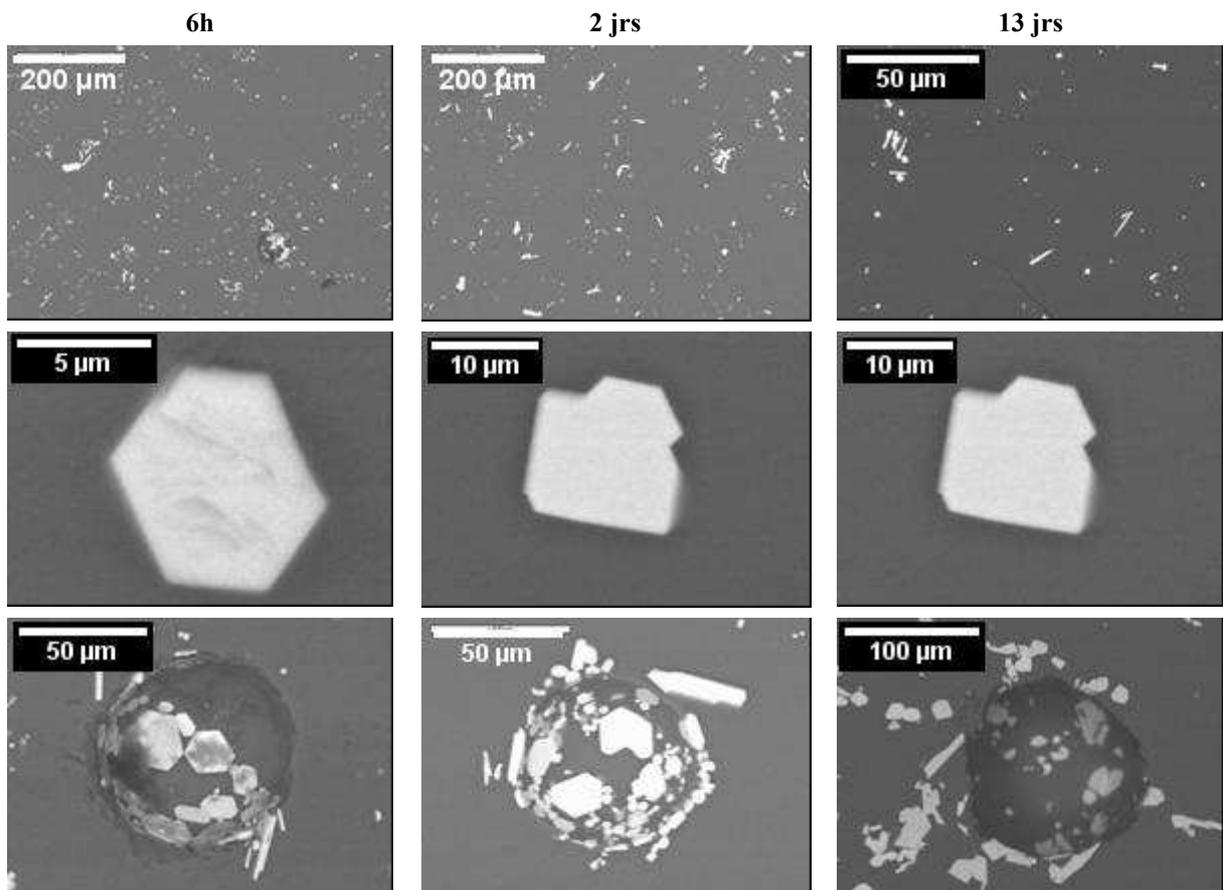


Figure 90 Images MEB-BSE de la microstructure des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 et ayant subi des durées de traitement thermique différentes à $1100^\circ C$.

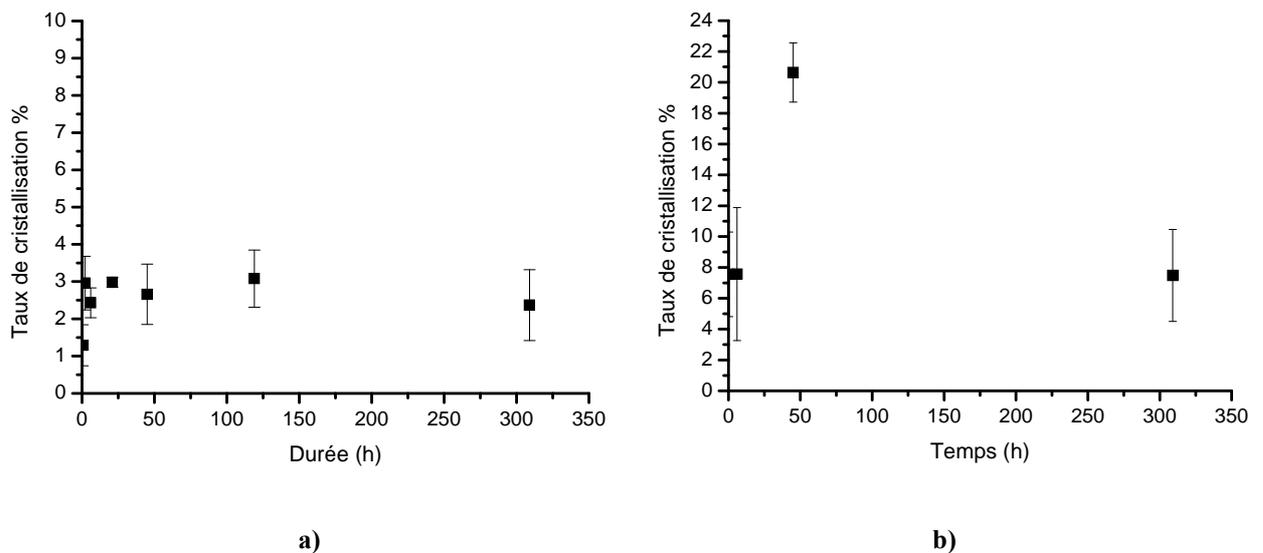


Figure 91 Evolution du taux de cristallisation en fonction de la durée de traitement thermique dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et de Sb_2O_5 .

IV.2.2.b Les phases cristallines

En effet, entre 21 heures et 2 jours de traitement thermique on observe la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ qui n'était pas présente dans les verres avant traitement (cf. paragraphe III.1.3) (Annexe 29). Ce qui confirme l'hypothèse que CaSb_2O_6 est la phase cinétiquement favorisée et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est la phase thermodynamiquement stable.

IV.2.2.c Le degré d'oxydation de l'antimoine

On observe des variations importantes lorsque la durée du traitement thermique augmente dans le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse des deux types de verres considérés (Figure 92):

- Dans les verres synthétisés à partir de Sb_2O_5 , la proportion de Sb^{III} augmente avec la durée de traitement thermique pendant 2, tandis qu'au bout de 5 jours, Sb^{V} devient l'espèce majoritaire (Figure 92b et c). Cette dernière observation serait en accord avec le fait que plus le verre contient de cations modificateurs, plus il est oxydé (par exemple, Chopinet et al., 2002)
- Dans les verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 , la proportion de Sb^{III} augmente avec la durée de traitement thermique et un palier semble atteint à partir de 6 heures pour une valeur $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} \sim 1,30$ (Figure 92a et c).

De la même manière que pour les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 , ces variations restent difficiles à interpréter et des mesures supplémentaires sont nécessaires sur de plus grandes quantités de verre afin de limiter les effets de modification de la composition chimique.

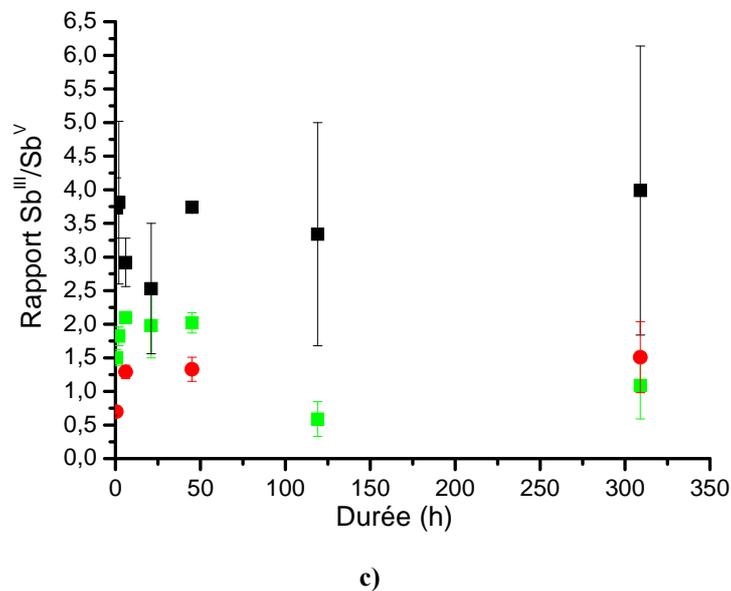
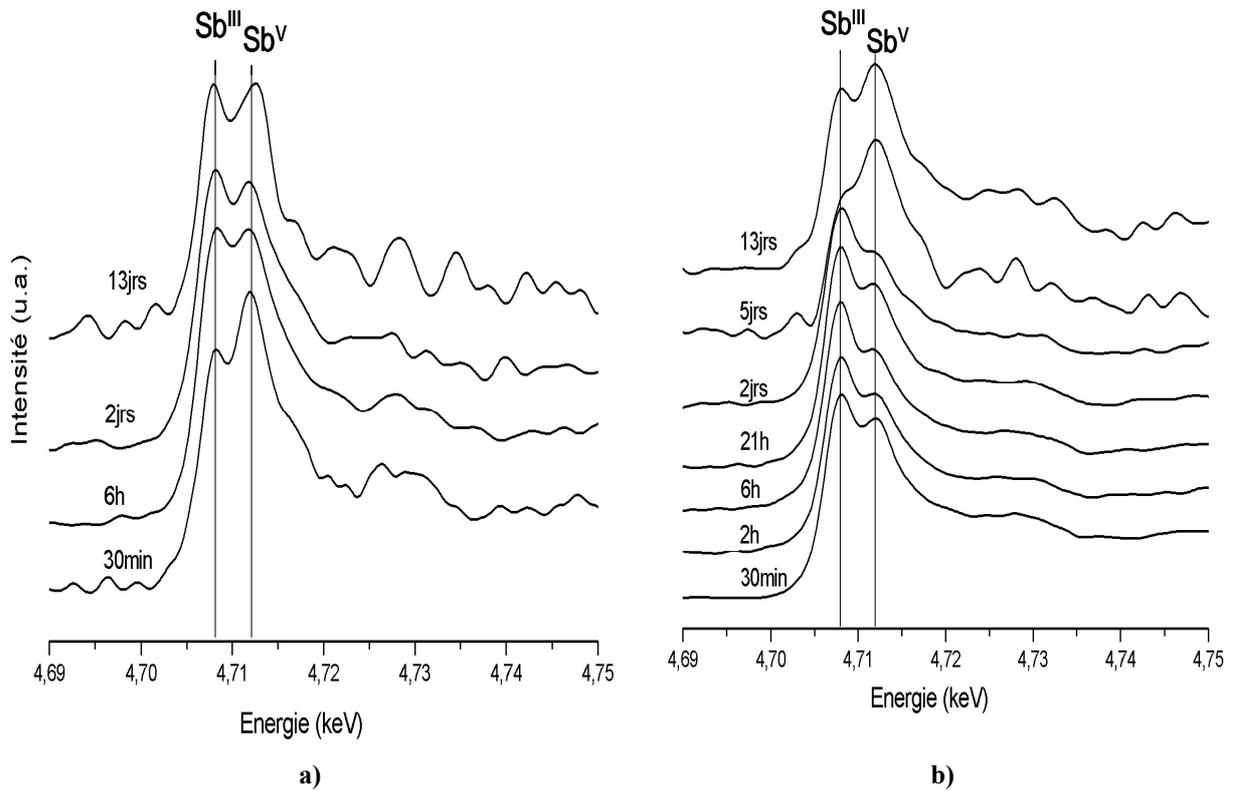


Figure 92 Spectres XANES des verres synthétisés à partir de 10%pds (a) Sb_2O_4 ou (b) Sb_2O_5 ayant été chauffés à 1100 entre 30min et 13 jours (c) évolution du rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ en fonction de la durée de traitement thermique dans les verres synthétisés à partir de 10%pds Sb_2O_3 (noir), Sb_2O_4 (rouge) et Sb_2O_5 (vert).

V. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Nous confirmons que les antimonates de calcium CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, trouvés dans les verres anciens, peuvent être synthétisés par cristallisation in situ, par ajout d'une source d'antimoine dans un silicate sodo-calcique. Cette étude approfondie a permis de définir des **critères permettant d'identifier le procédé d'opacification par cristallisation in situ**:

- La microstructure observée est tout à fait spécifique de ces verres opacifiés par cristallisation in situ. Elle est caractérisée par la présence de cristaux géométriques de l'ordre du micromètre ou d'une taille supérieure (jusqu'à plus de $20\mu\text{m}$), aux formes polygonales pouvant être isolés, autour de bulles ou agrégés dans des amas de tailles variées.
- L'absence de corrélation des teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 ainsi que l'évolution croissante du taux de cristallisation en fonction des teneurs globales en Sb_2O_3 , sont directement liées au procédé d'opacification employé. En effet, plus la quantité d'oxyde d'antimoine ajoutée est grande, plus la proportion de cristaux formée est élevée. Pour que ce critère soit vérifié, il faut que les verres translucides que l'on opacifie soient élaborés à des températures de fusion relativement voisines et de préférence inférieures à la température de dissolution des cristaux ($\sim 1225^\circ\text{C}$).
- La présence, dans la matrice vitreuse, d'antimoine à la fois sous la forme Sb^{III} et Sb^{V} est spécifique de la dissolution de l'oxyde d'antimoine dans le verre. Si le verre est élaboré à une température de fusion inférieure ou égale à 1200°C , le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse peut servir d'indicateur de la source d'antimoine employée.
- La phase CaSb_2O_6 peut être seule si les durées de traitement sont courtes, ou en mélange avec $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ si les durées de traitement thermique sont de l'ordre de quelques jours. La présence de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ seule nécessite le recours à des traitements thermiques longs. Par ailleurs, on observe pour cette phase des tailles de cristaux relativement grandes ($> 5\mu\text{m}$), ce qui est très différent des observations faites dans le cas de l'emploi d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux où la taille des cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ reste inférieure au micromètre (chapitre 8).

Par ailleurs, nous avons montré que dans un silicate sodo-calcique de type romain, la phase **CaSb₂O₆** est la phase cinétiquement favorisée tandis que **Ca₂Sb₂O₇** est la phase thermodynamiquement stable. Les cristaux CaSb₂O₆ peuvent être relativement petits (< 5µm) lorsqu'ils sont isolés, et beaucoup plus grands lorsqu'ils se forment autour de bulles, dans des agrégats ou à l'interface verre-air. Ils cristallisent essentiellement dans des sites de germination préférentiels (surfaces, bulles, joints de grains des petits morceaux de verre). Les cristaux Ca₂Sb₂O₇ se forment à partir de 1 ou 2 jours de traitement thermique à 1100°C. Ces cristaux sont de plus grande taille (> 5 µm) et sont souvent isolés dans la matrice vitreuse. La phase Ca₂Sb₂O₇ semble se former au dépend de la phase CaSb₂O₆.

Par conséquent, la détermination de la proportion respective de ces deux types de cristaux permet d'avoir une idée de la durée de traitement thermique employée, à une température donnée.

De plus, les cristaux d'antimoniates de calcium contenant exclusivement l'espèce Sb^V, (chap. 7-II.1.2), on montre que pour que la cristallisation ait lieu, Sb^V peut être apporté soit directement par la source d'antimoine introduite, soit par l'oxydation de Sb^{III} grâce à l'oxygène de l'atmosphère environnante. Les expérimentations en laboratoire montrent que la nature de la source d'antimoine introduite joue un rôle prépondérant dans la cinétique de cristallisation, et donc d'opacification d'un verre :

- Si une source contenant Sb^V est employée, Sb₂O₄ ou Sb₂O₅ par exemple, l'opacification se produit dès l'étape de fusion.
- Si une source contenant exclusivement Sb^{III} est employée, Sb₂S₃ ou Sb₂O₃ par exemple, un traitement thermique est nécessaire pour induire la cristallisation. Sb^{III} est alors oxydé peu à peu en Sb^V par l'oxygène de l'atmosphère environnante (ici l'air).

En effet, après fusion, lorsque les **sources d'antimoine introduites sont Sb₂O₄ ou Sb₂O₅** (Tableau 31), le verre formé est opaque et contient des cristaux d'antimoniates de calcium CaSb₂O₆. La concentration en antimoine, la température de fusion, et, dans une moindre mesure, la vitesse de refroidissement, entraînent des variations du taux de cristallisation. A partir de deux jours de traitement thermique à 1100°C, la formation de cristaux de Ca₂Sb₂O₇ a lieu et se produit aux dépends de CaSb₂O₆.

Dans les conditions opératoires utilisées, on observe qu'en dessous d'une certaine concentration en antimoine, située entre 0,5 et 3%pds, le verre est translucide. Lorsque la concentration en antimoine introduite augmente, le verre s'opacifie et taux de cristallisation augmente, ce qui ne semble pas être le cas lorsque la durée de traitement thermique augmente.

Les températures de fusion testées (1200-1250°C) se situent dans la même gamme que la température de dissolution des cristaux d'antimoniates de calcium CaSb₂O₆ (~1225°C). Ainsi, si la température de fusion ou de traitement thermique est au-dessus de cette température de dissolution, la quantité de cristaux formés est faible.

Quant aux verres synthétisés à partir **des sources d'antimoine Sb_2O_3 (ou Sb_2S_3)** (Tableau 32), ils sont translucides après fusion et aucun cristal ne se forme dans la masse. Ni la concentration en antimoine, ni l'augmentation de la température de fusion, ni la vitesse de refroidissement, ni les traitements thermiques de 30 minutes entre 1100 et 1300°C, ne permettent d'induire de cristallisation des antimoniates de calcium.

Cependant, un traitement thermique de plus longue durée, entre 6h et 21h permet la formation de cristaux d'antimoniates de calcium CaSb_2O_6 , puis à partir de 2 jours et jusqu'à 13 jours, celle de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Ainsi, l'évolution du taux de cristallisation avec les teneurs en antimoine globales peut nous donner une idée du type de source d'antimoine et/ou des conditions de température employées.

Par ailleurs, nous avons montré que la source d'antimoine et la température utilisées étaient les facteurs déterminant le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse. Si la température de fusion ne dépasse pas 1200°C, le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse reste majoritairement celui de la source d'antimoine, quelle que soit la concentration ou la vitesse de refroidissement. Cependant, lorsque la température augmente, l'« empreinte » de la source est effacée et l'espèce réduite Sb^{III} est favorisée. Ainsi, dans le cas de l'utilisation d'un procédé d'opacification par cristallisation in situ dans les verres anciens, deux cas de figures peuvent se présenter :

- Si Sb^{V} est l'espèce majoritaire dans la matrice vitreuse, on peut alors conclure qu'ils ont été élaborés à des températures inférieures ou égales à 1200°C et que les sources d'antimoine utilisées par les verriers sont des composés proches de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 .
- Si Sb^{III} est l'espèce majoritaire dans la matrice vitreuse et que l'on sait par ailleurs que le verre a été élaboré dans des conditions d'élaboration telles que $T < 1200^\circ\text{C}$, on peut conclure que les sources d'antimoine potentiellement utilisées sont des composés du type Sb_2O_3 (ou Sb_2S_3); si le verre a été fait dans des conditions de hautes températures ($T > 1200^\circ\text{C}$), on ne peut pas conclure sur la source d'antimoine utilisée.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons les caractéristiques physico-chimiques des verres opacifiés par mélange de « corpo » dans un verre translucide et les comparerons à celles des verres opacifiés par cristallisation in situ et par ajout de cristaux (chapitre 8). Ceci nous permettra d'établir des critères permettant d'identifier ce procédé.

Tableau 31 Résumé des résultats obtenus pour les verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 . X : taux de cristallisation, T : température, t : durée de traitement.

Verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5		Opacité	Taux de cristallisation (X) %	Rapport Sb^{III}/Sb^V	Phases cristallines
Fusion	Température de fusion (T) de 1200 à 1250°C	Opaque	T augmente ⇒ X diminue	T augmente ⇒ Sb^{III}/Sb^V augmente	$CaSb_2O_6$
	Vitesse de refroidissement de lente à rapide (V)	Opaque	V augmente ⇒ X diminue	$Sb^{III} \sim Sb^V$	$CaSb_2O_6$
	Concentration en antimoine (C) de 0,5 à 10%pds	Translucide puis opaque	C augmente ⇒ X augmente	$Sb^{III} \ll Sb^V$	$CaSb_2O_6$
Traitement thermique	Température de 1100 à 1300°C	Opaque puis translucide	T augmente ⇒ X diminue	T augmente ⇒ Sb^{III}/Sb^V augmente	$CaSb_2O_6$
	Durée de traitement de 30 min à 13 jrs (t)	Opaque	t augmente ⇒ X constant	t augmente ⇒ Sb^{III}/Sb^V augmente légèrement	$CaSb_2O_6$ puis $Ca_2Sb_2O_7$

Tableau 32 Résumé des résultats obtenus pour les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 . X : taux de cristallisation, T : température, t : durée de traitement.

Verres synthétisés à partir de Sb_2O_3		Opacité	Taux de cristallisation %	Rapport Sb^{III}/Sb^V	Phases cristallines
Fusion	Température de fusion 1200-1250°C	Translucide	0	$Sb^{III} \gg \gg \gg Sb^V$	Absente
	Vitesse de refroidissement de lente à rapide	Translucide	0	$Sb^{III} \gg \gg \gg Sb^V$	Absente
	Concentration en antimoine de 0,5 à 10%pds	Translucide	0	$Sb^{III} \gg \gg \gg Sb^V$	Absente
Traitement thermique	Température de 1100 à 1300°C	Translucide	0	$Sb^{III} \gg \gg \gg Sb^V$	Absente
	Durée de traitement de 30 min à 13 jrs	Translucide puis opaque	t augmente ⇒ X augmente légèrement	$Sb^{III} \gg \gg \gg Sb^V$	$CaSb_2O_6$ puis $Ca_2Sb_2O_7$

Chapitre 10 Les verres opacifiés par ajout de « corpo » dans un verre translucide : les verres contemporains Orsoni

Nous avons vu que des verres opaques pouvaient être obtenus par ajout de cristaux dans un verre translucide (chapitre 8) ou par cristallisation in situ (chapitre 9). Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au procédé de mélange de « corpo » utilisé dans la fabrication de tesselles de mosaïque opaques de la fabrique Orsoni (partie I, chap. 4-I).

Celle-ci est une des rares compagnies à encore utiliser de l'antimoine pour opacifier une partie de ses verres, c'est pourquoi elle a servi de référence à notre étude, au même titre que les verres synthétisés en laboratoire vus précédemment (chapitres 8 et 9). En effet, l'antimoine n'est pratiquement plus employé de nos jours dans l'industrie verrière en raison de sa toxicité. Cependant, à Venise et Murano, quelques compagnies l'emploient encore, perpétuant par là les techniques d'opacification utilisées depuis au moins le 19^{ème} s. dans la région.

Rappelons qu'un « corpo » est un verre blanc très riche en cristaux opacifiants obtenus par cristallisation in situ. Ce verre est préparé séparément des autres verres puis est mélangé en plus ou moins grande quantité à un verre translucide coloré pour l'opacifier (partie I, chap.3-II.). Cette technique d'opacification permet l'obtention d'un très grand nombre de teintes de verre opaque en un temps relativement court.

Après nous être intéressés aux textes du 19^{ème} et 20^{ème} s. donnant les méthodes de fabrication d'un « corpo », nous avons étudié le « corpo » et les tesselles de mosaïque de la fabrique Orsoni afin de savoir comment évoluent la composition chimique, la microstructure et les phases cristallines du « corpo » lorsque celui-ci est ajouté à un verre lors de la fabrication des tesselles de mosaïque. Grâce à l'ensemble de ces informations, nous avons pu déterminer des critères permettant d'identifier ce procédé d'opacification.

I. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA FABRICATION D'UN « CORPO »

L'art du verre est longtemps resté un art secret, où les recettes de fabrication se transmettaient de générations en générations, sans jamais sortir de l'enceinte familiale. Par conséquent, les livres de recettes sont relativement rares car on évitait de consigner par écrit toute formulation de verre pouvant être volée et répliquée. Lorsqu'ils existaient, ces livres étaient tenus secrets et aujourd'hui encore, tous n'ont pas été retrouvés.

Cesare Moretti, chercheur en chimie et fils d'une famille verrière de Murano, a permis avec l'aide de Hreglich, de compiler et de rendre compte des écrits dont on a actuellement connaissance par un grand travail de traduction des textes en italien moderne aux archives de Venise.

I.1 Les recettes écrites de « corpo » connues

Les recettes se référant à la préparation d'un « corpo » datent essentiellement des 19^{ème} et 20^{ème} s. Plus de quarante ont été répertoriées par Moretti et Hreglich (2005) dans des livres vénitiens:

- Les « manuscrits de Murano » sont une série de livres où est consignée la plus grande partie des recettes employées par les verriers de l'époque.
- Le livre d'Angelo Barbini d'Andrea de 1830 (livre secret de 1830) donne des instructions sur l'utilisation et la calcination de matières premières pour obtenir le « corpo bruciato ».
- Le livre de Bartolomeo Cecchetti, Vincenzo Zanetti et Eugenio Sanfermo, datant de 1874, intitulé « Monografia della vetraria veneziana e Muranese », confirmant l'utilisation de verres silicatés servant de base pour opacifier d'autres verres.

D'après ces sources écrites, on sait qu'un « corpo » est synthétisé à partir de sources d'antimoine, de soude, de silice et d'oxyde de plomb, et sert à opacifier des verres translucides.

Comme c'est souvent le cas dans les études de textes anciens, il existe des problèmes d'interprétation au niveau de la terminologie employée. De plus, des informations précises sur les matériaux utilisés font souvent défaut.

Ainsi, au 19^{ème} s., les livres de recettes ne définissent pas sous quelle forme est utilisé l'antimoine (métal, sulfure, oxyde). Par exemple, dans le livre d'Angelo Barbini d'Andrea, il est uniquement mentionné « antimonio Roseneau » (antimoine de Rosenau), sans autre spécification. Au 20^{ème} s., la mention d'« antimonio regolo », l'antimoine métallique, apparaît dans certaines recettes (Moretti et Hreglich, 2005). Les termes « nitratto », « terra saldame »

et « minio di Carintia » sont respectivement interprétés comme suit par Moretti et Hreglich, (2005): nitrate de sodium (NaNO_3), sable siliceux (SiO_2) et minium de Carintia (PbO).

Les recettes du 19^{ème} s. des manuscrits de Murano, ainsi que les livres d'Angelo Barbini d'Andrea de 1830, et de Bartolomeo Ceccheti et al., datant de 1874, décrivent la préparation d'un « corpo »: les sources d'antimoine, de soude, de silice et d'oxyde de plomb, étaient mélangées et brûlées à l'air pour faire un « corpo » qui était ajouté sous forme de poudre dans un verre translucide (Tableau 33) (Moretti et Hreglich, 2005).

Ce « corpo » pouvait lui-même, être préparé en deux étapes :

- 1) Les verriers synthétisaient d'abord un « corpo bruciato » principalement à partir de source d'antimoine et de nitrate de sodium. Le nitrate de sodium servant à favoriser la combustion, la première étape permettait, d'après Moretti et Hreglich, (2005), à oxyder la stibine Sb_2S_3 en oxyde d'antimoine (Sb_2O_3 ou Sb_2O_4 , chap. 6).
- 2) Ensuite, le « corpo bruciato » était mélangé à d'autres matières premières (résidu de verre Bohémien, minium et nitrate) pour obtenir le « corpo », c'est-à-dire le verre qui va servir à opacifier.

Tableau 33 Textes de recettes pour la fabrication d'un « corpo » tirés du livre d'Angelo Barbini d'Andrea de 1830, et de la « Monografia della vetraria veneziana e Muranese » de Bartolomeo Ceccheti, Vincenzo Zanetti et Eugenio Sanfermo, datant de 1874. lb = abréviation du terme latin libra signifiant la livre (unité de mesure).

Source écrite	Ingrédients et quantités	Recette
Livre d'Angelo Barbini d'Andrea de 1830 « corpo agatta da bruciar »	- nitrato lb 500 (NaNO_3) - terra saldame lb 200 (SiO_2) - minio di Carintia lb 200 (PbO) - antimonio Roseneau lb 200 (Sb_2S_3 ?)	« mélanger doucement ces matériaux puis(de) les mettre dans 4 pots de fer placés à l'extérieur. Faire un trou au milieu des poudres et amener la flamme près d'elles. La poudre brûle, et quand tout a brûlé, cette poudre est broyée et utilisée dans les recettes suivantes... »
Bartolomeo Ceccheti, Vincenzo Zanetti et Eugenio Sanfermo 1874 «Monografia della vetraria veneziana e Muranese»	- nitrates de sodium (NaNO_3) - sulfures métalliques (Sb_2S_3 ?) - terre siliceuse (SiO_2)	« des bases multiples de silicates sont obtenues par déflagration des nitrates de sodium avec des sulfates métalliques et d'une quantité correspondante de terre siliceuse lavée et séchée. Ce procédé doit être opéré à l'air ou dans des fours permettant une rapide élimination des sulfates. Ces bases multiples de silicates (« corpi ») sont utilisées pour préparer les verres opals. »

Les recettes les plus récentes des manuscrits de Murano ne mentionnent plus qu'une étape de préparation du « corpo » dans laquelle tous les matériaux sont fondus, y compris l'antimoine qui était ajouté sous forme de métal, de sulfure ou d'oxyde (Moretti et Hreglich, 2005). Les ingrédients principaux sont : une source d'antimoine, des nitrates de sodium, de la soude, de la terre siliceuse, du calcaire et du minium (Tableau 34). Ces recettes mettent en évidence deux types de compositions chimiques de « corpo » se différenciant par leurs teneurs en fondants Na₂O et PbO :

- une composition du type «Alabastro in sulfuro », riche en Na₂O et plus pauvre en PbO.
- une composition du type des autres « corpo » mentionnés, plus pauvre en Na₂O et riche PbO.

La composition chimique du « corpo » de la production contemporaine Orsoni se rapproche plus du deuxième type de recettes (cf. paragraphe II.1).

Tableau 34 Six recettes de « corpo » datant du 20^{ème} s. tirées des manuscrits de Murano où étaient indiquées les proportions d'ingrédients à introduire. Moretti et Hreglich (2005) ont répertorié ces recettes et ont calculé les compositions équivalentes en %pds d'oxyde.

Epoque	1903-1923				20 ^{ème} s.	
Nom de la recette	« <i>Corpo per celeste</i> » ou « <i>Alabastro in sulfuro</i> »	« <i>Corpo bianco</i> »	« <i>Corpo in regolo</i> »	« <i>Corpo per celeste</i> »	« <i>Corpo L.S.</i> »	« <i>Corpo G.M.</i> »
Source d'antimoine	antimoine sulfuré		antimoine métallique	antimoine sulfuré et métallique		Antimoine oxydé
Compositions calculées						
Na ₂ O	19,6	9,2	9,3	9,1	11,0	9,0
Al ₂ O ₃	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
SiO ₂	48,7	47,7	47,6	47,0	46,1	46,3
CaO	9,3	9,2	9,1	9,0	6,7	8,8
Sb ₂ O ₃	12,9	12,3	12,3	13,7	12,9	14,9
PbO	9,4	21,5	21,5	21,1	23,1	20,8

Ainsi, l'étude faite par Moretti et Hreglich (2005) sur plus d'une quarantaine de recettes du 19^{ème} et 20^{ème} s. mentionnant la fabrication d'un « corpo », a montré que les matières premières utilisées étaient essentiellement des nitrates, de la silice, de l'oxyde de plomb et une source d'antimoine pouvant être l'antimoine métallique, la stibine ou les oxydes d'antimoine. Cependant, il est intéressant de noter que ces recettes ne mentionnent que rarement l'emploi d'une source de calcium et ne citent aucune température ni durée de traitement de manière explicite.

I.2 Les synthèses de « corpo » en laboratoire réalisées à partir des recettes du 19^{ème} et 20^{ème} s.

Quelques expérimentations sur les méthodes de fabrication de « corpo » à partir des recettes mentionnées ci-dessus ont été effectuées par Moretti et Hreglich (2005). Elles gardent cependant un caractère qualitatif, le but de ces essais étant de savoir si, en se plaçant dans des conditions données, on peut ou non produire un « corpo », c'est-à-dire un verre opaque riche en cristaux. L'ensemble des résultats obtenus par les auteurs est résumé dans le Tableau 35.

En suivant la **recette d'Angelo Barbini d'Andrea** de 1830 pour préparer un « corpo bruciato » (Tableau 33), Moretti et Hreglich (2005) ont tenté de synthétiser une base silicatée contenant des opacifiants d'antimoniates de calcium. Comme il n'est mentionné d'aucune température dans les textes de recettes, les auteurs ont fait deux expériences, une à 800°C et l'autre à 1200°C et ont employé la stibine comme source d'antimoine. Ils ont également suivi cette recette à 1200°C en ajoutant dans les matériaux de départ des carbonates de calcium à hauteur de 2 %pds.

Aucun verre contenant des cristaux d'antimoniates de calcium n'a été obtenu lors de ces reproductions en laboratoire:

- à 800°C, Moretti et Hreglich (2005) obtiennent une frite de verre jaune fondu. Des cristaux blancs d'antimoniate de sodium $\text{Na}_2(\text{SbO}_3)_2$ et de silicates de plomb Pb_3SiO_7 ont été identifiés par DRX.
- à 1200°C, les auteurs obtiennent un verre blanc opaque contenant uniquement des cristaux d'antimoniates de sodium $\text{Na}_2(\text{SbO}_3)_2$ et obtiennent les mêmes résultats en ajoutant 2%pds de carbonates de calcium dans les matières premières.

Moretti et Hreglich (2005) ont également synthétisé, à 1200°C, le « **Corpo G.M.** » dont la composition est donnée dans le Tableau 34, et obtiennent un verre opaque blanc contenant des cristaux de d'antimoniates de calcium de type $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Notons que ces résultats ne sont pas surprenants étant donné que dans ce verre contient 8,8%pds de CaO tandis que ceux synthétisés par Moretti et Hreglich (2005) à partir de la recette de Barbini en contiennent au maximum 2%pds.

Ainsi, la fabrication d'un « corpo » en deux étapes avec absence de calcium lors de la première, comme il est mentionné dans les recettes du 19^{ème} s, donne un verre blanc opacifié aux antimoniates de sodium $\text{Na}_2(\text{SbO}_3)_2$. En revanche, l'élaboration d'un « corpo » en une étape, comme dans les recettes plus récentes datant du 20^{ème} s., permet l'obtention d'un verre opacifié aux antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

L'antimoine introduit dans le mélange de matières premières (ou dans le verre), pouvant réagir avec le sodium ou le calcium, il est intéressant de constater que les verres opaques anciens sont uniquement opacifiés par les antimoniates de calcium, bien qu'ils

contiennent de relativement grandes proportions de soude et de chaux (ce sont des silicates sodo-calciques) (partie IV, chapitres 11 et 12). Ceci implique que les verres anciens obtenus par cristallisation in situ ont été élaborés en une étape où le sodium, le calcium et l'antimoine étaient introduits ensemble.

Tableau 35 Résultats obtenus par Moretti et Hreglich (2005) lors d'essais de reproduction de recettes du 19^{ème} et 20^{ème} s. de « corpo ».

Recette	Température	Verre obtenu	Cristaux
Livre d'Angelo Barbini d'Andrea de 1830	800°C 1200°C	Frite de verre jaune Opaque blanc	$\text{Na}_2(\text{SbO}_3)_2$ et Pb_3SiO_7 $\text{Na}_2(\text{SbO}_3)_2$
Livre d'Angelo Barbini d'Andrea de 1830 + 2%pds CaCO_3	1200°C	Opaque blanc	$\text{Na}_2(\text{SbO}_3)_2$
« Corpo G.M. »	1200°C	Opaque blanc	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

Dans la suite de ce travail, nous avons étudié les caractéristiques physico-chimique du « corpo » fabriqué actuellement à l'usine Orsoni, ainsi que sept tesselles de mosaïque, blanches, turquoise et bleues obtenues par l'ajout de « corpo » dans des verres translucides respectivement incolores, turquoise et bleus. Pour des raisons de confidentialité, nous ne sommes pas en mesure de communiquer les compositions chimiques exactes des tesselles.

II. NOTRE ETUDE DES VERRS OPAQUES DE LA FABRIQUE ORSONI

Rappelons que le « corpo » Orsoni est opacifié aux antimoniates de calcium et qu'il est préparé dans un four à une température supérieure à 1000°C, par fusion d'un mélange vitrifiable contenant de l'oxyde d'antimoine, de la soude, des carbonates de calcium, de la silice et de l'oxyde de plomb. A la fin de la fusion, la température est montée à 1250°C (température maximale), et est maintenue pendant un temps limité (~ 30 minutes), pour homogénéiser la fusion. Le « corpo » et le verre translucide devant être opacifié (silicate sodique au plomb) sont placés dans un même four dans des creusets différents et sont mis à la même température (~ 930°C). Puis le « corpo » est ajouté au verre translucide, mélangé, et les plaques de verre sont travaillées pour la fabrication de tesselles de mosaïque (partie I, chap. 3-II.3).

Nous présenterons les résultats obtenus sur le « corpo » d'une part et sur les tesselles blanches, turquoise et bleues, d'autre part.

II.1 Le « corpo » de la fabrique Orsoni

La **composition chimique du « corpo »** de la fabrique Orsoni est celle d'un sodosilicate riche avec une forte teneur en plomb (~ 20 %pds), compatible avec les compositions du deuxième type de recettes du 20^{ème} s. (Tableau 36). La teneur globale en Sb₂O₃ est également élevée (~ 10 %pds) et représente presque le double de la teneur en CaO (~ 5 %pds).

Ainsi, même s'il existe une recette de base de « corpo » qui s'est transmise de générations en générations et s'est perpétuée dans l'industrie verrière vénitienne et de Murano, ces analyses montrent bien qu'il existe toujours des variations dans les proportions des ingrédients introduits dues à des ajustements empiriques faits par chaque verrier en fonction de la disponibilité des matières premières ou d'un effet recherché.

Tableau 36 Comparaison entre les compositions chimiques de « corpi » calculées à partir de recettes du 19^{ème} et 20^{ème} s, celles de « corpi » industriels actuels obtenues par Moretti et Hreglich (2005).

	Recettes du 20 ^{ème} s.		« Corpi » industriels actuels	
	« Alabastro in solfuro »	Autres « corpo »	« Corpo » industriel 1	« Corpo » industriel 2
Na₂O	19,6	9,5 ± 0,8	17	16,1
Al ₂ O ₃	0,2	0,2 ± 0,0	1	0,8
SiO ₂	48,7	46,9 ± 0,7	47,3	44,2
CaO	9,3	8,6 ± 1,0	9,4	6,3
Sb ₂ O ₃	12,9	13,2 ± 1,1	12,8	14,4
PbO	9,4	21,6 ± 0,9	12,4	14,4

La microstructure du « corpo » de la fabrique Orsoni est caractérisée par une densité élevée de cristaux, l'intérêt de fabriquer ce verre étant d'obtenir un verre riche en opacifiants. Le taux de cristallisation est évalué à 12,6% par traitement d'images.

Les cristaux ont des formes géométriques polygonales bien définies, sont isolés ou forment de petits agrégats n'excédant pas 10µm de long (Figure 93a). Comme on pouvait s'y attendre, ces observations sont comparables à celles faites dans les verres opacifiés par cristallisation in situ (chapitre 9).

Cependant, on remarque quelques différences entre la microstructure du « corpo » de la fabrique Orsoni et les verres vus précédemment (chapitre 9):

- la répartition de cristaux est plus homogène,
- les bulles sont absentes,
- les agrégats de cristaux sont plus petits,
- et quelques rares zones de verre sont très denses en cristaux de très petite taille (0,2 et 0,5 μm) (Figure 93b). Celles-ci peuvent être dues à des inhomogénéités dans le bain de verre (concentration plus élevée en antimoine, variation locale de température...).

Ces différences avec les verres expérimentaux opacifiés par cristallisation in situ peuvent être liées à une meilleure homogénéisation du « corpo » par brassage mécanique fait avec les moyens industriels actuels, et à la teneur élevée en plomb qui fluidifie le verre.

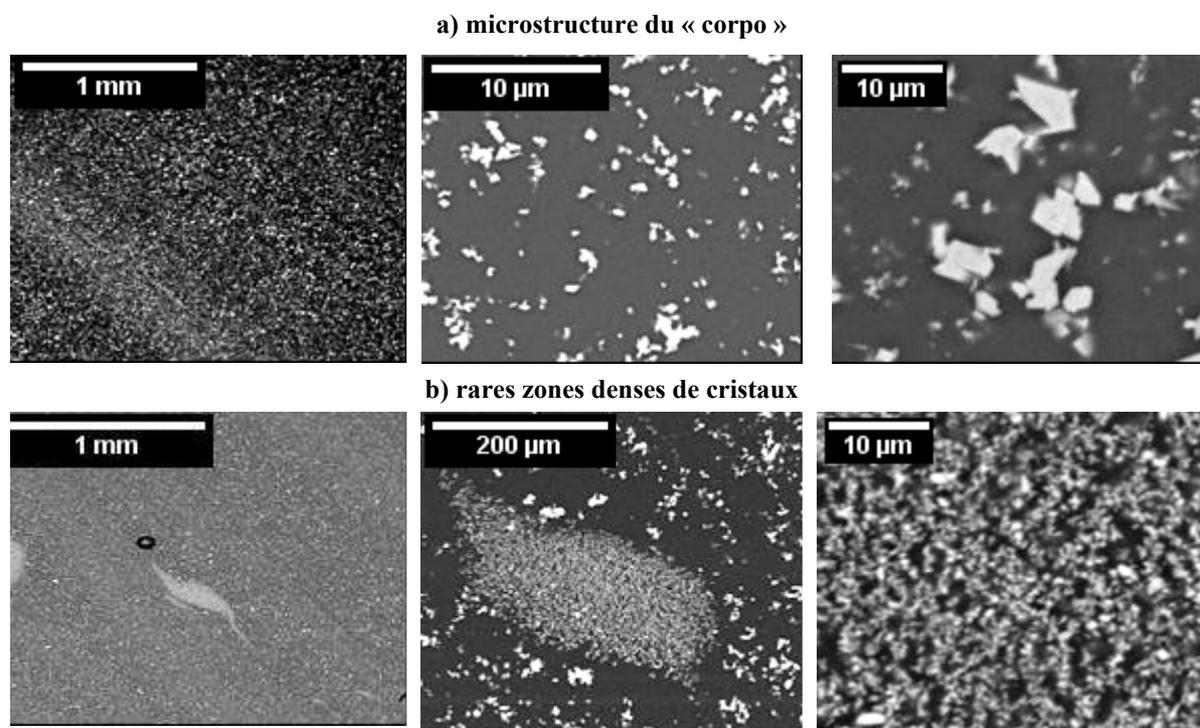


Figure 93 Images MEB-BSE de la microstructure du « corpo » mettant en évidence une distribution homogène de cristaux géométriques d'antimoniates de calcium dans la matrice vitreuse et d'une zone très dense en petits cristaux d'antimoniates de calcium. La photo de droite est un zoom pris dans la zone dense.

Par ailleurs, dans le « corpo » Orsoni comme dans le « corpo G.M » analysé par Moretti et Hreglich (2005) (cf. paragraphe I.1, Tableau 34), la **seule phase cristalline** rencontrée est l'antimoniate de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique (Figure 94), ce qui confirme que ce « corpo » a été fait en une étape de fusion (cf. paragraphe I.2). $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ étant la phase thermodynamiquement stable dans les verres opacifiés par cristallisation in situ (chap. 9-V), cette observation est cohérente avec le fait que le « corpo » a subi un traitement relativement long pour qu'une grande quantité d'opacifiants se forment.

Cependant, nous avons vu qu'après des traitements thermiques de 13 jours, les taux de cristallisation des verres opacifiés par cristallisation in situ sont inférieurs à celui obtenu dans le « corpo », quelle que soit la source d'antimoine utilisée (au mieux ~7,5% dans le verre synthétisé à partir de Sb_2O_4 , chap. 9-V). Sachant que le « corpo » n'a pas subi de traitement thermique d'aussi longue durée, on peut supposer que la présence de plomb dans le milieu et favorise la formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

En effet, les cristaux d'antimoniate de calcium présents dans le « corpo » Orsoni contiennent du plomb en quantité non négligeable (~ 8,9 %pds) (Tableau 38) et provenant probablement de la matrice vitreuse. Ce fait a été attesté par plusieurs moyens :

- 1) Les analyses EDX et EMPA ont été faites sur des cristaux de relativement grande taille ($\sim 20\mu\text{m}^2$ > aires de radiation du faisceau d'électrons de mesures EDX et EPMA) (Tableau 38),
- 2) la moyenne des concentrations de PbO dans les cristaux est très stable pour un grand nombre d'analyses (Tableau 38),
- 3) l'affinement Rietveld du diffractogramme du « corpo » est en accord avec l'incorporation de plomb en substitution du calcium dans la structure des cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. En effet, les paramètres de maille calculés par affinement Rietveld sont plus grands que ceux des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ purs ($a = 7,3000 \pm 0,0001 \text{ \AA}$, $b = 10,2200 \pm 0,0001 \text{ \AA}$, $c = 7,4800 \pm 0,0001 \text{ \AA}$) (chap.7-I), ce qui va dans le sens de l'incorporation d'ions divalents de plus grande taille que Ca^{2+} , comme Pb^{2+} par exemple (chap.7-I). De plus, l'antimoniate de plomb $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ayant une structure cristallographique très proche de celle de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (chap.7-I), il est possible que la substitution du calcium par le plomb dans les cristaux du « corpo » puisse stabiliser cette structure.

Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'aucun cristal d'antimoniate de plomb ne s'est formé malgré la grande quantité de PbO du verre (~ 20,3 %pds). Ainsi, soit la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est plus stable thermodynamiquement que l'antimoniate de plomb $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, soit la cinétique de cristallisation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est beaucoup plus rapide.

Afin de vérifier si les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sont stables à plus haute température, nous avons chauffé des petites quantités de « corpo » (entre 1 et 9mm^3) pendant 2 heures dans un creuset en platine à l'air, à 800, 900, 1000, 1100 et 1200°C. Au-dessus de 1200°C, une série de chauffage de plus courte de durée (~10 min) a été faite tous les 25°C, sur des petits morceaux de « corpo » jusqu'à 1300°C.

Ces essais en laboratoire montrent que la microstructure et la nature des cristaux ne varient pas jusqu'à environ 1250°C. Au-dessus de cette température, les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ commencent à se dissoudre et le verre devient totalement translucide vers 1275°C. Cette température de dissolution, bien qu'un peu plus élevée, est située dans la même gamme que la température de dissolution des cristaux CaSb_2O_6 (chap.9-III.3).

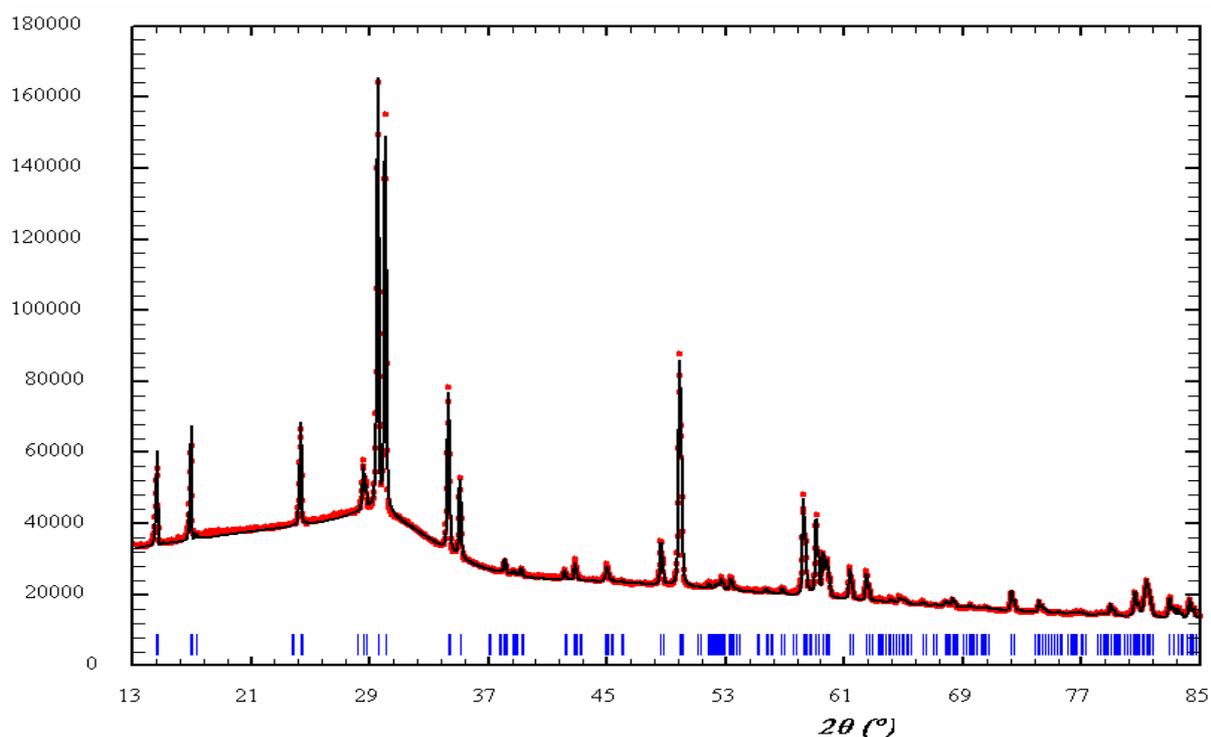


Figure 94 Diffractogramme du « corpo » en rouge. En noir apparaît le diffractogramme simulé par affinement Rietveld. En bleu sont marquées les positions des raies de diffraction de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

La mesure du **degré d'oxydation de l'antimoine** dans la matrice vitreuse met en évidence la présence à la fois de Sb^{III} et de Sb^{V} (Figure 95), ce qui est conforme au fait que ce verre a été obtenu par cristallisation in situ (chapitre 9-V). Cependant, le « corpo » ayant été chauffé à environ 1250°C pendant ~ 30 minutes pour homogénéiser la fusion (partie 1, chap.3-III.3), on s'attendait à ce que la proportion de Sb^{V} dans la matrice vitreuse soit légèrement plus faible (chap.9-III.3) ($\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,29 \pm 0,16$). La présence de plomb en quantité importante dans ce verre pourrait être à l'origine de cette observation.

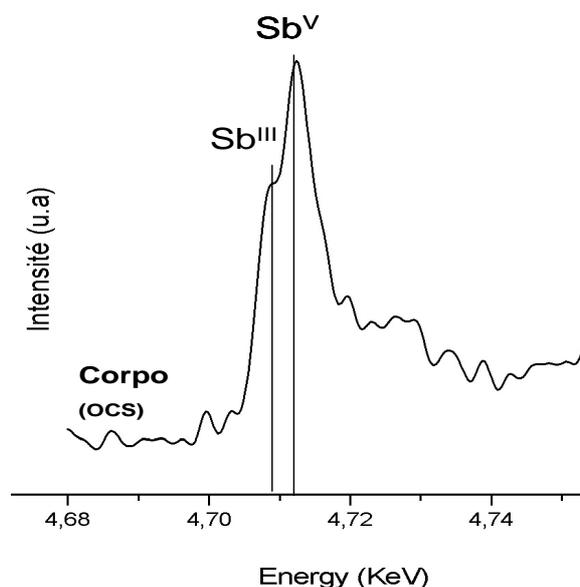


Figure 95 Spectres μ -XANES obtenus dans la matrice vitreuse du « corpo » de Orsoni.

Après avoir déterminé les caractéristiques physico-chimiques du « corpo », nous nous intéressons à celles des tesselles de mosaïque. Rappelons que celles-ci ont été obtenues par mélange de « corpo » avec un verre translucide à environ 930°C. Ainsi, les verres opaques obtenus peuvent être considérés comme des équivalents d'un « corpo » dilué dans un verre.

II.2 Les tesselles de mosaïque de la fabrique Orsoni

II.2.1 La composition chimique

Le « corpo » est mélangé à des silicates sodiques au plomb. Par conséquent, quelle que soit la couleur du verre de départ, les teneurs en CaO et Sb₂O₃ sont toujours inférieures dans les tesselles par rapport au « corpo » (Tableau 37) car ces deux éléments sont apportés essentiellement par les cristaux et la matrice du « corpo » lors de l'opacification du verre. La quantité de « corpo » introduit dans le verre varie en fonction de l'effet recherché (tesselle plus ou moins opaque ou de teinte plus ou moins claire), ce qui entraîne une dispersion des teneurs en CaO et Sb₂O₃ autour de leur valeur moyenne. La teneur en CaO varie de 1,3 à 5,5%pds (moyenne = 2,8%pds) et celle en Sb₂O₃ varie de 2,5 à 10 %pds (moyenne = 5,2%pds).

Ainsi, de même que dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (chap.8-II.2.a), plus l'on ajoute de « corpo » dans le verre translucide, plus les quantités de CaO et Sb₂O₃ sont élevées. Par conséquent, il existe une corrélation linéaire positive entre les teneurs globales en CaO et Sb₂O₃ (Figure 96).

La même évolution suivie pour les teneurs en CaO et Sb₂O₃ dans les matrices vitreuses (Figure 96) 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 elle est introduite. Par conséquent, plus la quantité de « corpo » ajoutée est importante, plus les teneurs en CaO et en Sb₂O₃ de la matrice vitreuse augmentent.

Ainsi, les corrélations entre les teneurs CaO et Sb₂O₃ dans les analyses globales et dans les matrices vitreuses sont directement liées au mode de fabrication des tesselles de mosaïque, et peuvent donc servir de critère analytique d'identification du procédé d'opacification par mélange de « corpo ».

Notons que les verres translucides opacifiés par ajout de « corpo » étant relativement pauvres en CaO, ces tendances sont beaucoup plus nettement observées que dans les verres opacifiés par ajout de cristaux synthétisés précédemment (chap.8-II.2.1.a).

De plus, comme les verres translucides de départ ont des compositions chimiques très proches, les teneurs en CaO et Sb₂O₃ sont corrélées bien qu'elles soient issues de tesselles de couleurs différentes et, par conséquent, n'ayant pas forcément été fabriquées à partir d'un même verre de départ (Figure 96 et Figure 97). Ce cas de figure est cohérent avec le principe

d'opacification par « corpo » basé sur l'efficacité et la productivité : à l'aide d'une seule composition de verre translucide coloré, plusieurs teintes de verres opaques peuvent être produites dans un laps de temps relativement court (partie I, chap.3-II.3). En revanche, dans le cas d'un ajout de cristaux, il est probable que les verriers modifiaient plus souvent la recette des verres translucides qu'ils opacifiaient, ce qui implique que ces corrélations peuvent ne pas être toujours observées (chap.8-II.2.1.a).

Tableau 37 Compositions chimiques globales du « corpo » et des tesselles de mosaïque dérivées, obtenues par analyse EDX (en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté.

Couleur	Corpo N = 1		Blanc N = 3		Turquoise N = 1		Bleu N = 3	
	Globales	Matrices	Globales	Matrices	Globales	Matrices	Globales	Matrices
Na ₂ O	15,5 ± 0,7	12,5 ± 0,9	13,1±2,8	9,9 ± 0.4	14,5 ± 0,6	10,9 ± 1	16,8 ± 1,8	13,7 ± 0.9
SiO ₂	47,3 ± 2,2	54,6± 2,1	54,2 ±4,1	58,9 ± 1	49,8 ± 0,6	53,3 ± 1.2	51,9 ± 1,0	55,1± 1.8
K ₂ O	0,2± 0,1	0,2 ± 0,1	0,1 ±0,1	0,2 ± 0.1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0.1	0,7 ± 0,9	0,7 ± 0.1
CaO	5,5 ± 0,3	3,9 ± 0,2	3,2 ±1,8	2,5 ± 0.3	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0.1	1,6 ± 0,4	1,4 ± 0.3
CuO	nd	nd	nd	nd	1,9 ± 0,1	1,3 ± 0.8	1,3 ± 1,1	1,4 ± 0.3
Sb ₂ O ₃	10,6 ± 1,0	5,7 ± 0,6	6,2 ± 3,4	3,5 ± 0.3	3,4 ± 0,2	2,4 ± 0.3	3,0 ± 0,5	2,3 ± 0.6
PbO	20,3 ± 1,6	22,8 ± 1,8	22,8 ± 1,5	24,4 ± 0.9	25,4 ± 1,4	28,5 ± 0.6	24,0 ± 1,0	25,1 ± 1.6

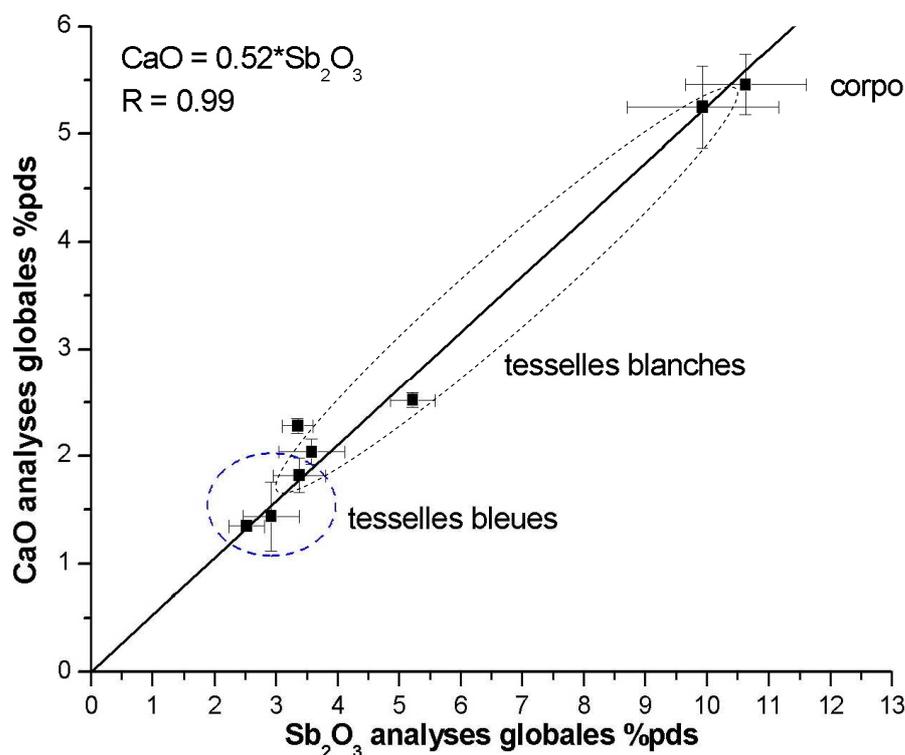


Figure 96 Evolution de la teneur en CaO en fonction de la teneur Sb₂O₃ dans les analyses globales, pour le « corpo », les tesselles blanches et bleues (mesures EDX, %pds). R= coefficient de corrélation linéaire.

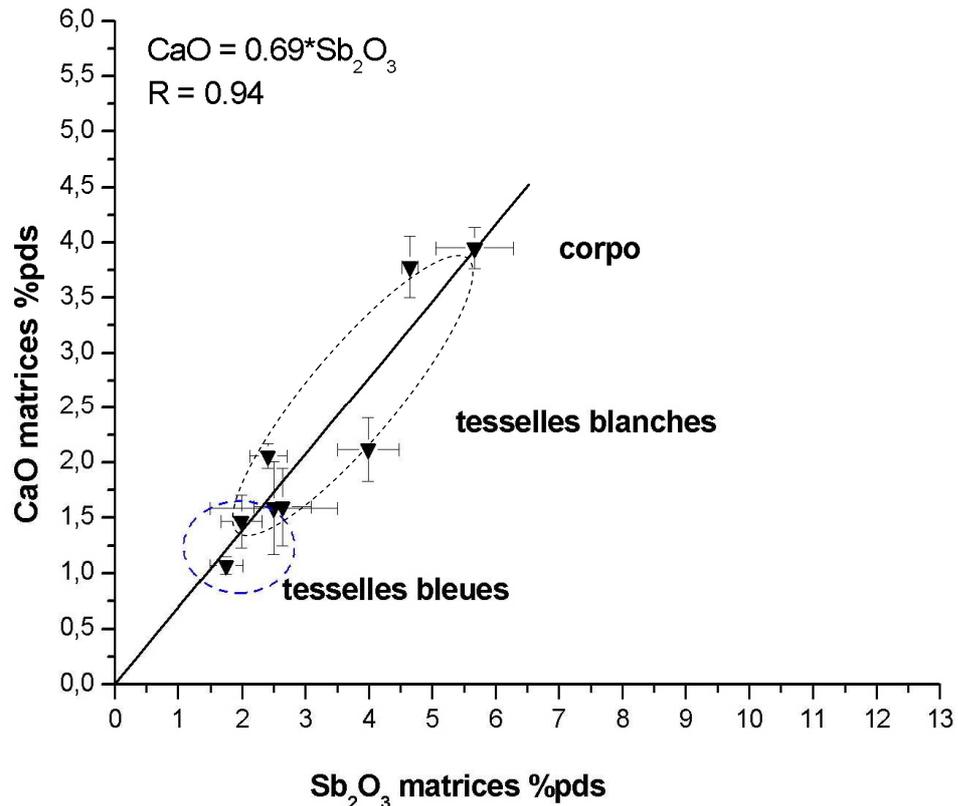


Figure 97 Evolution de la teneur en CaO en fonction de la teneur Sb₂O₃ dans les matrices vitreuses, pour le « corpo », les tesselles blanches et bleues (mesures EDX, %pds). R= coefficient de corrélation linéaire.

De la même manière que les teneurs en CaO et Sb₂O₃, le taux de cristallisation d'une tesselle de mosaïque est directement lié à la quantité de « corpo » ajouté dans le verre translucide. En effet, plus une tesselle est opaque et claire, plus la quantité de « corpo » ajoutée est grande et plus le taux de cristallisation de cette tesselle sera élevé. Par conséquent, le taux de cristallisation varie beaucoup d'un verre à l'autre (entre 2% pour le verre le moins cristallisé (tesselle bleue OB2) et 8,5% pour le verre le plus cristallisé (tesselle blanche OW5) (Annexe 30).

Comme nous avons montré précédemment que les évolutions des teneurs en CaO et Sb₂O₃ étaient liées au mode de fabrication de ces verres, il semble judicieux de lier le paramètre du taux de cristallisation aux mesures de compositions chimiques. En effet, plus l'on ajoute de « corpo » dans le verre translucide, plus les teneurs en CaO et Sb₂O₃ sont élevées et plus le taux de cristallisation augmente. Les teneurs en CaO et Sb₂O₃ dans les analyses globales et les matrices vitreuses sont donc directement corrélées avec le taux de cristallisation (Figure 98 et Figure 99). Ainsi, de la même manière que les corrélations existant entre les teneurs en CaO et Sb₂O₃, l'évolution de ces mêmes teneurs avec le taux de cristallisation peut servir de critère permettant d'identifier un procédé d'opacification par « corpo ».

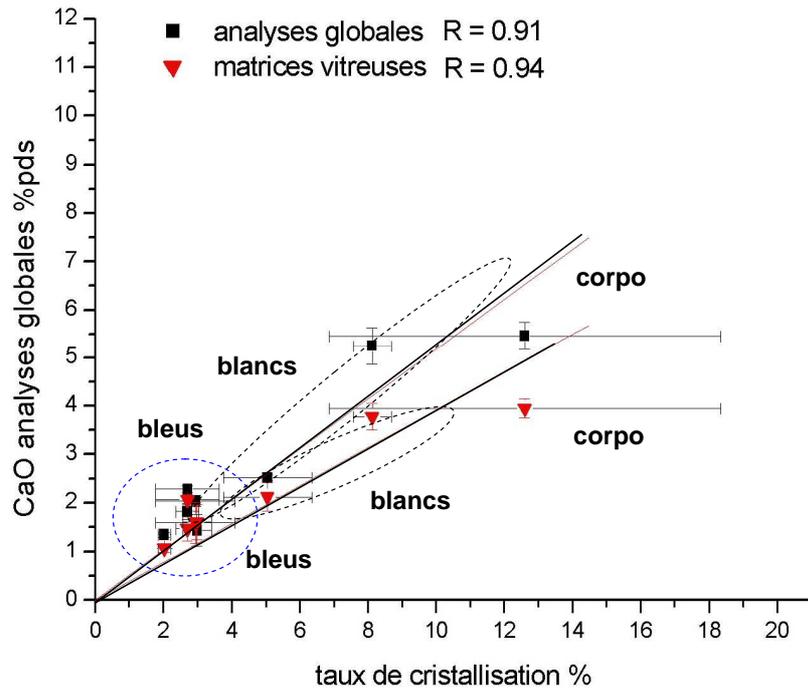


Figure 98 Evolution des teneurs en CaO des analyses globales et des matrices vitreuses avec le taux de cristallisation

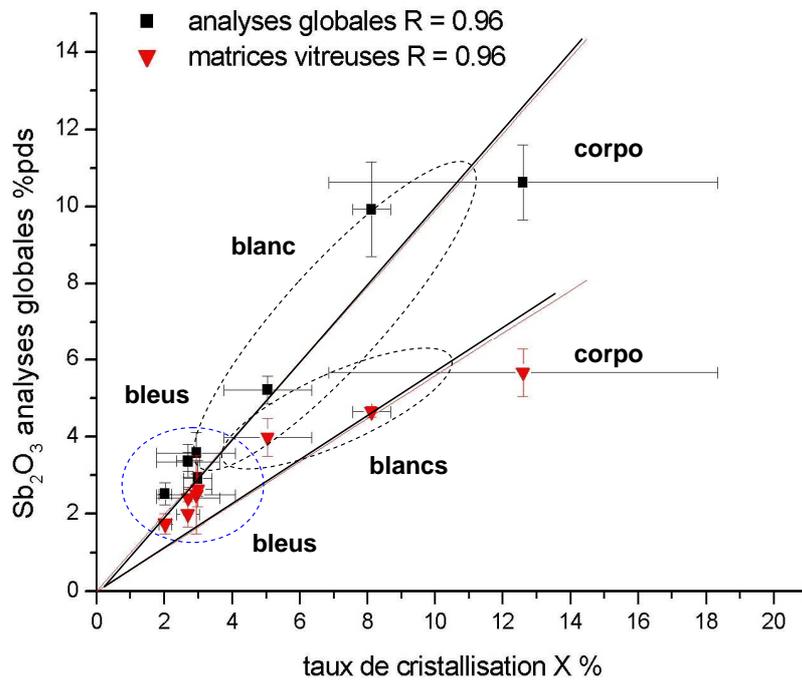


Figure 99 Evolution des teneurs en Sb₂O₃ des analyses globales et des matrices vitreuses avec le taux de cristallisation

Nous avons vu qu'une production de verre opaque obtenue par mélange de « corpo » avec un verre translucide peut être caractérisée par l'évolution des teneurs en CaO et Sb₂O₃ des compositions chimiques globales ou des matrices vitreuses et par celle de ces mêmes teneurs avec le taux de cristallisation. Il est intéressant de voir si ce mode de fabrication a également des répercussions sur la microstructure des verres, c'est-à-dire sur la distribution, la morphologie et la taille des cristaux.

II.2.2 La microstructure

Comme on pouvait s'y attendre, les tesselles de mosaïques obtenues par ajout de « corpo » dans un verre translucide, ont une microstructure très proche de celle du « corpo ». En effet, elle est caractérisée par une distribution relativement homogène de cristaux ayant des formes géométriques polygonales similaires à celles observées dans le « corpo » (Figure 100). A la densité près de cristaux, la microstructure est relativement identique d'une tesselle de mosaïque à l'autre (Figure 100). Il semble donc que l'addition d'un « corpo » dans un verre translucide ne modifie ni la distribution ni la morphologie des cristaux.

Ceci s'explique par le fait que les cristaux introduits dans le verre translucide, sont contenus dans la matrice vitreuse du « corpo » qui est, elle-même, de composition voisine de celle du verre translucide (silicate sodique au plomb). Il n'y a, par conséquent, pas de « choc » entre les coefficients d'expansion thermique des phases en présence lors du mélange des deux verres.

Cette observation a plusieurs conséquences importantes:

- Si la précipitation in situ des antimoniate de calcium continue à se faire dans le verre après mélange du « corpo », nous ne pouvons a priori pas différencier un cristal nouvellement formé d'un cristal apporté par le « corpo ».
- De la même manière, il semble très difficile de distinguer un verre opaque qui serait obtenu par cristallisation in situ d'un verre obtenu par mélange de « corpo », par la seule observation de la distribution et de la morphologie des cristaux.

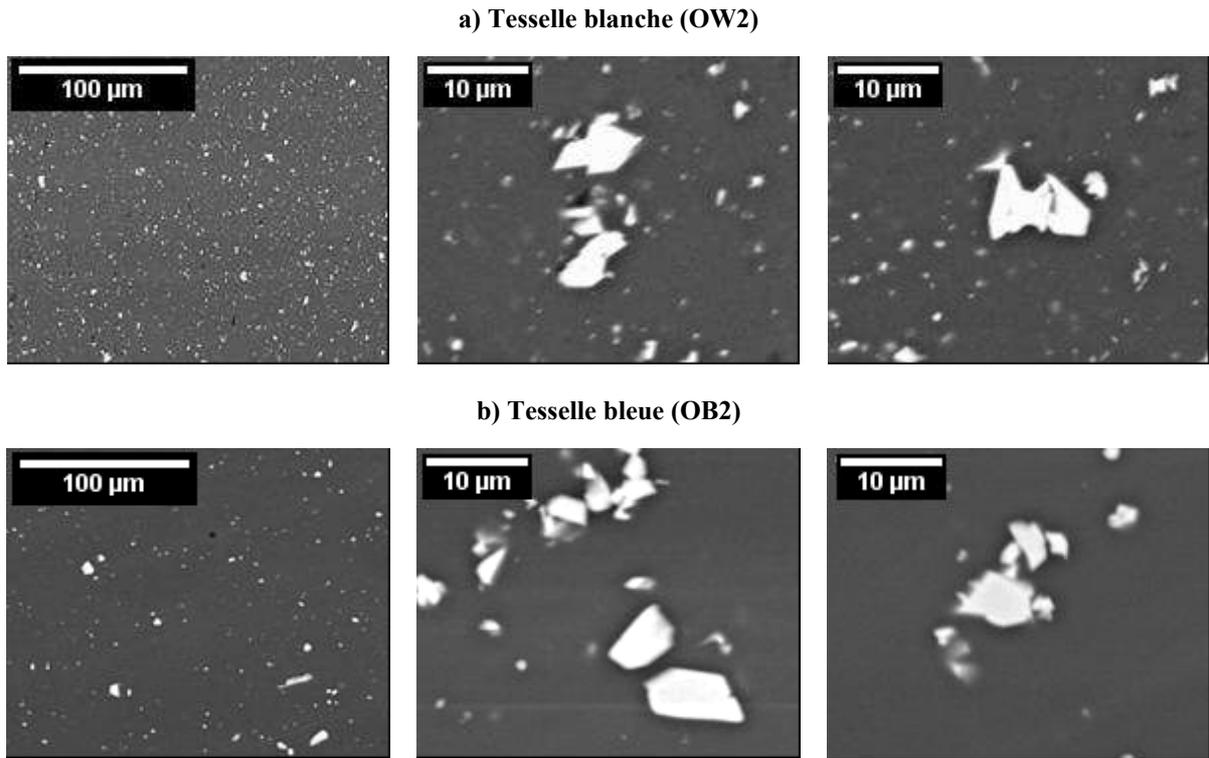


Figure 100 Images MEB-BSE de la microstructure de tesselles blanche (a) et bleue (b) mettant en évidence une distribution homogène de cristaux géométriques d'antimoniates de calcium dans la matrice vitreuse.

Cependant, si dans la plupart des tesselles observées il est clair qu'une bonne homogénéisation par brassage mécanique a été faite lors du mélange de verres, on observe dans quelques échantillons, des hétérogénéités de compositions chimiques (Figure 101). Le « corpo » étant introduit dans un verre translucide, le mauvais brassage de ces deux verres a entraîné la formation de zones plus riches en cristaux, issues du « corpo », et d'autres où les cristaux sont absents, issues du verre translucide.

Les cristaux introduits dans les tesselles de mosaïque subissent des variations thermodynamiques plus importantes que lorsqu'ils étaient dans le « corpo ». Il est intéressant de voir si la nature de ces cristaux évolue lors de leur passage du « corpo » au verre translucide.

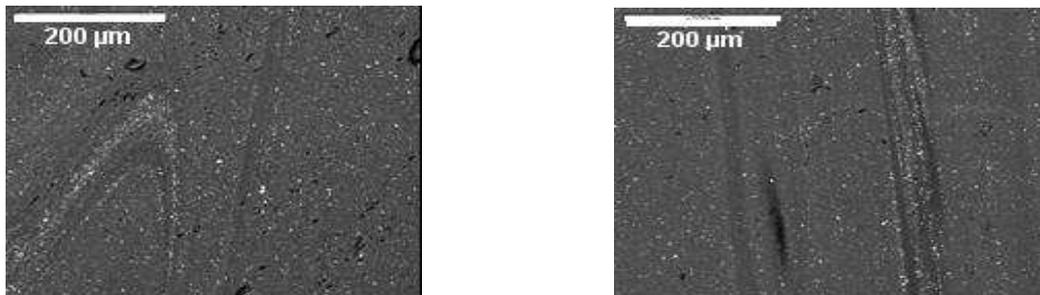


Figure 101 Images MEB-BSE de tesselles de mosaïque où le mélange du « corpo » dans le verre translucide était inhomogène.

II.2.3 Les phases cristallines

Les cristaux analysés dans les tesselles de mosaïque sont, comme dans le « corpo », des antimoniate de calcium de type $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique contenant du plomb ($\sim 9,4 \pm 1,5$ %pds) (Tableau 38). La nature et la composition des cristaux opacifiants ne changent donc pas lorsque le « corpo » est mélangé au verre translucide, et ce, quelle que soit la couleur du verre et la quantité de « corpo » ajoutée.

Cependant, dans trois tesselles sur sept, une blanche (OW7), une turquoise (OB9) et une bleue (OB1), on note la présence de quelques cristaux d'antimoniate de sodium $\text{Na}_2(\text{SbO}_3)_2$ (Annexe 30). Ces cristaux blancs peuvent avoir précipité in situ dans les tesselles en question, ou être issus du « corpo ». Les recettes du 19^{ème} s. mentionnées par Moretti et Hreglich (2005), font allusion à la préparation d'un « corpo » opacifié aux antimoniate de sodium. Il est possible que certaines des tesselles que nous avons observées aient été fabriquées à partir d'un « corpo » légèrement différent de celui analysé, et contenant des cristaux d'antimoniate de sodium, comme il en est question dans les recettes plus anciennes.

Tableau 38 Compositions chimiques des cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ obtenues par analyses EDX dans le « corpo » et les tesselles de mosaïque blanches, turquoise et bleues (%pds).

Couleur	Corpo	Blanc	Turquoise	Bleu	
Nb échantillons	N = 1	N = 3	N = 1	N = 3	
Nb d'analyses	~35	~30	~10	~30	Moyenne
Na_2O	0,4 ± 0,4	1,6 ± 1,6	0,2 ± 0,3	0,5 ± 0,4	0,84 ± 0,6
SiO_2	1,1 ± 0,8	4,2 ± 1,8	1,3 ± 1,0	1,3 ± 0,8	2,33 ± 2,8
CaO	22,0 ± 0,7	21,3 ± 3,4	22,0 ± 1,0	21,7 ± 0,7	21,6 ± 0,5
Sb_2O_3	67,8 ± 1,6	64,1 ± 1,1	66,6 ± 1,2	66,6 ± 1,9	65,8 ± 3,2
PbO	8,9 ± 1,6	9,0 ± 0,9	9,8 ± 1,2	9,9 ± 1,9	9,4 ± 1,5

III. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

La production de référence étudiée est celle des tesselles opaques de mosaïque fabriquées par la compagnie Orsoni, car cette entreprise est l'une des rares compagnies à encore utiliser de l'antimoine pour opacifier une partie de ses verres. Elle utilise un procédé ingénieux d'opacification, hérité des recettes de verriers de Murano du 19^{ème} et 20^{ème} s., basé sur l'ajout, dans un verre translucide coloré, d'un silicate sodique plombifère très riche en cristaux opacifiants, appelé « corpo ». Les tesselles de mosaïque de la fabrique Orsoni sont donc des silicates sodo-calciques riches en plomb opacifiés par des cristaux d'antimoniate de calcium. La présence de plomb provenant de la matrice vitreuse pourrait favoriser la cristallisation de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Nous avons vu que les recettes de « corpo » du 18^{ème} au 20^{ème} s. préconisent l'emploi d'un procédé en une étape pour les plus récentes ou en deux étapes pour les plus anciennes. Lorsque le calcium n'est pas introduit directement avec l'antimoine les autres matières premières (nitrates de sodium, silice et oxyde de plomb), il se forme des cristaux d'antimoniate de sodium, tandis que s'il est introduit avec ces composés, c'est l'antimoniate de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ qui est obtenu.

Nous avons montré que la composition chimique, la microstructure et les phases cristallines présentes dans les tesselles Orsoni, dépendaient directement des caractéristiques physico-chimiques du « corpo » qui a servi à les opacifier.

Le procédé de mélange de « corpo » étant intermédiaire entre l'ajout de cristaux et la cristallisation in situ, les caractéristiques physico-chimiques des verres opacifiés par ce procédé **sont communs soit à l'un soit à l'autre mode de fabrication. C'est la combinaison de l'ensemble de ces critères qui permet de caractériser le procédé d'opacification par mélange de « corpo » :**

- Comme dans les verres opacifiés par cristallisation in situ, la microstructure observée des verres opacifiés par mélange de « corpo » est caractérisée par la présence de cristaux géométriques aux formes polygonales pouvant être isolés ou agrégés dans des amas. Lorsque le « corpo » n'a pas été bien homogénéisé dans le verre translucide, on observe la présence d'hétérogénéités de compositions et de microstructure caractéristiques d'un mélange de verres. En revanche, dans le cas où l'homogénéisation du verre lors du mélange a été bien effectuée, il est très difficile de distinguer un verre opaque opacifié par cristallisation in situ, d'un verre obtenu par ajout de « corpo », par la seule observation de la microstructure.

- Comme dans les verres opacifiés par ajout de cristaux, les corrélations positives entre CaO et Sb₂O₃ dans les analyses globales et les matrices vitreuses, ainsi qu'avec le taux de cristallisation sont directement liées au procédé d'opacification utilisé. En effet, plus l'on ajoute de « corpo » dans le verre translucide, plus les teneurs globales et celles des matrices vitreuses en CaO et en Sb₂O₃ sont élevées et plus le taux de cristallisation augmente. Ce critère est vérifié si ces verres opaques ont été élaborés de la même façon.

- La présence de l'antimoine dans la matrice vitreuse à la fois sous la forme Sb^{III} et Sb^V n'est pas suffisant comme critère seul, pour distinguer un procédé de mélange de « corpo » d'une cristallisation in situ. La présence de plomb pourrait favoriser l'espèce Sb^V.

L'étude des caractéristiques physico-chimiques de verres opaques élaborés dans des conditions expérimentales connues a permis de définir des critères permettant d'identifier les procédés d'opacification par ajout de cristaux (chapitre 8), par cristallisation in situ (chapitre 9) et par mélange de « corpo » (chapitre 10). L'ensemble de ces critères va nous aider à remonter aux technologies d'opacification des verres employées au cours de l'Histoire (partie IV).

Synthèse de la partie III Les critères permettant d'identifier les procédés d'opacification des verres

Dans cette partie, nous avons établi des **critères dont l'ensemble permet de distinguer un ajout de cristaux d'antimoniates de calcium, d'une cristallisation in situ ou d'un mélange de « corpo » avec un verre translucide** (Tableau 39) :

- **Les verres opacifiés par ajout d'antimoniates de calcium** sont caractérisés par des cristaux de très petites tailles ($<1\mu\text{m}$) agglomérés de façon plus ou moins compacte et formant des agrégats aux formes arrondies. Leurs teneurs globales en antimoine et en calcium sont corrélées positivement, et il existe une évolution croissante de ces mêmes teneurs avec le taux de cristallisation. L'antimoine dans la matrice vitreuse, issu de la dissolution partielle des cristaux, est présent uniquement au degré V. La phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est toujours présente dans ces verres, soit seule, soit avec CaSb_2O_6 .

- **Les verres opacifiés par cristallisation in situ** sont caractérisés par des cristaux géométriques de l'ordre du micromètre ou d'une taille supérieure, pouvant être isolés, autour de bulles ou dans des agrégats de tailles variées. Les teneurs globales en antimoine et en calcium ne sont pas forcément corrélées et si c'est le cas, elles le sont négativement. Au sein d'une production homogène de verre, on observe une évolution croissante du taux de cristallisation avec ces mêmes teneurs en CaO et Sb_2O_3 . L'antimoine dans la matrice vitreuse, issu de la dissolution de la source d'antimoine dans le verre, est présent à la fois au degré III et au degré V. La présence de plomb dans le verre semble favoriser la cristallisation de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. En l'absence de plomb, la phase CaSb_2O_6 est souvent présente dans ces verres, soit seule, soit avec $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ si des traitements thermiques entre 2 et 6 jours sont réalisés. Au-delà de cette durée de traitement thermique, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ peut être obtenue seule.

- De même que les verres opacifiés par cristallisation in situ, **les verres opacifiés par mélange de « corpo » dans un verre translucide** sont caractérisés par des cristaux géométriques de l'ordre du micromètre ou d'une taille supérieure, pouvant être isolés ou dans des agrégats, et l'antimoine dans la matrice vitreuse est présent à la fois au degré III et au degré V. En revanche, ce qui les distingue des verres obtenus par cristallisation in situ, c'est l'existence d'une corrélation positive entre les teneurs globales en antimoine et en calcium, comme c'est le cas pour les verres opacifiés par ajout de cristaux. Il existe une évolution croissante de ces mêmes teneurs avec le taux de cristallisation.

Tableau 39 Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des verres opaques élaborés à partir de trois procédés d'opacification différents, permettant d'établir des critères d'identification des procédés.

	Ajout de cristaux	Cristallisation in situ	Ajout de « corpo »
Microstructure	cristaux < 1µm agrégats chapelet	cristaux > 1µm cristaux isolés géométriques	cristaux > 1µm cristaux isolés géométriques
Degré d'oxydation dans la matrice vitreuse	Sb ^V seul	Sb ^{III} seul Mélange Sb ^{III} et Sb ^V	Mélange Sb ^{III} et Sb ^V
Composition chimique	Corrélation positive CaO et Sb ₂ O ₃	Pas de corrélation CaO et Sb ₂ O ₃	Corrélation positive CaO et Sb ₂ O ₃
Phases cristallines	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ ou CaSb ₂ O ₆	CaSb ₂ O ₆ Ca ₂ Sb ₂ O ₇ si t ↗	(Ca _{1-x} , Pb _x) ₂ Sb ₂ O ₇

Partie IV Identification des procédés d'opacification utilisés dans les verres anciens et modernes

<u>Chapitre 11 Les verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie</u>	211
<u>I. Etat des connaissances sur les verres opaques égyptiens</u>	212
<u>II. Notre étude des verres opaques égyptiens de la xviii^{ème} dynastie</u>	216
<u>II.1 La composition chimique</u>	216
<u>II.2 La microstructure et les phases cristallines</u>	220
<u>II.3 Le degré d'oxydation de l'antimoine</u>	230
<u>III. Synthèse du chapitre</u>	231
<u>Chapitre 12 Les tesselles de mosaïque romaines</u>	233
<u>I. Etat des connaissances</u>	234
<u>II. Notre étude des tesselles de mosaïques romaines</u>	239
<u>II.1 Les tesselles de mosaïque bleues et la tesselle rose</u>	239
<u>II.2 Les tesselles de mosaïque turquoise</u>	251
<u>III. Synthèse du chapitre</u>	259
<u>Chapitre 13 Les verres filés dits « de Nevers »</u>	263
<u>I. Etat des connaissances</u>	264
<u>II. Notre étude sur les verres filés dits « de Nevers »</u>	265
<u>II.1 La composition chimique</u>	265
<u>II.2 La microstructure</u>	269
<u>II.3 Les phases cristallines</u>	271
<u>II.4 Le degré d'oxydation de l'antimoine</u>	275
<u>III. synthese du chapitre</u>	278

Chapitre 11 Les verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie

Les verres opaques d’Egypte ancienne de la XVIII^{ème} dynastie ont été le sujet de plusieurs études ces vingt dernières années, car ils constituent la première véritable production d’objets en verre et présentent des qualités esthétiques remarquables (partie I, chap.4-II).

Cette production de verre étant localisée et relativement limitée, et les objets étant facilement authentifiables, les analyses faites sur les verres opaques égyptiens portent souvent sur un grand nombre d’échantillons datés (Lilyquist et Brill, 1995; Mass et al., 2001; Biron et Pierrat-Bonnefois 2002 ; Shortland, 2002 ; Schlick-Nolte et Werthmann, 2003).

Deux de ces études récentes s’intéressent plus particulièrement à l’origine des matières premières et aux procédés de fabrication des verres opaques égyptiens (Mass et al., 2001; Shortland, 2002). Dans ces travaux, les auteurs s’accordent à dire que le procédé d’opacification in situ était employé à cette époque. Cependant, il manque, pour valider cette hypothèse, de nombreuses informations sur les caractéristiques physico-chimiques des verres.

Dans les chapitres précédents, nous avons montré comment l’on pouvait identifier les procédés d’opacification par ajout de cristaux, cristallisation in situ ou par mélange de « corpo ». En s’appuyant sur les critères établis dans la partie III, nous avons comparé les données obtenues sur la composition chimique, la microstructure, les phases cristallines et le degré d’oxydation de l’antimoine des verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie avec celles des verres de référence étudiés précédemment. Grâce à l’ensemble de ces informations, nous avons essayé de déterminer le procédé d’opacification utilisé à l’époque de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne.

I. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES VERRES OPAQUES EGYPTIENS

Nous avons basé ce travail bibliographique sur les données scientifiques publiées dans des études portant sur un grand nombre de verres opaques égyptiens d'une époque donnée (Annexe 31).

L'analyse de **la composition chimique** des verres est quasiment systématique dans les études faites en laboratoire, mais rares sont celles où la composition chimique globale est distinguée de la celle de la matrice vitreuse.

Les verres opaques égyptiens de la 18^{ème} Dynastie sont, à l'image de leurs homologues translucides, des silicates sodo-calciques. La source alcaline utilisée était constituée de cendres de plantes du littoral, des bords de lacs salés ou d'algues marines, ce qui confèrait au verre des teneurs relativement élevées en MgO et K₂O (> 1%pds) (par exemple Turner, 1956 ; Nicholson et Henderson, 2000 ; Shortland, 2000) (partie I, chap.2-I.). Des variations de teneurs d'alcalins et de MgO, Fe₂O₃ et Al₂O₃ sont fréquemment observées dans les verres égyptiens, ce qui atteste que les recettes de fabrication des verres n'étaient pas aussi strictement suivies qu'à l'époque romaine (par exemple Biron et Pierrat-Bonnefois, 2002) (chapitre 12).

En effet, la distribution des teneurs en CaO obtenues par les données de la bibliographie sur une cinquantaine d'échantillons de verres opaques est relativement dispersée : elles varient entre 5,1 et 10,2%pds et la valeur moyenne est de $7,9 \pm 1,2$ %pds (Figure 102).

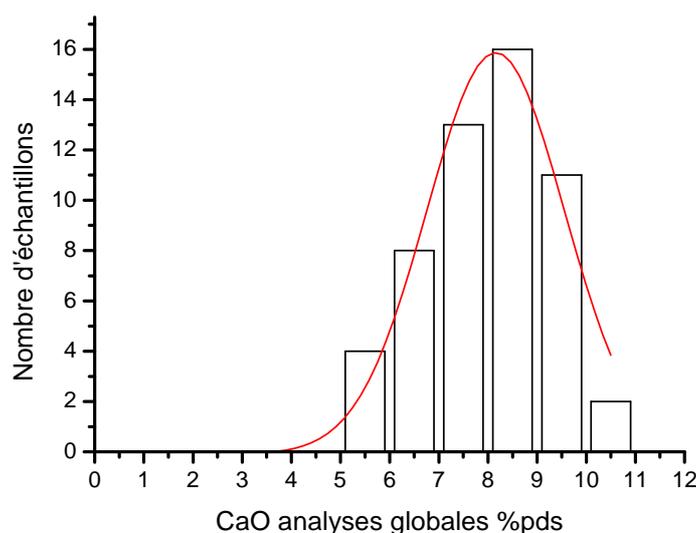


Figure 102 Distribution de la teneur en calcium dans la cinquantaine de verres opaques égyptiens de 6 principales études de la bibliographie (Annexe 31).

Comme toutes les productions étudiées dans cette thèse, les verres opaques d’Égypte ancienne de la XVIII^{ème} dynastie se distinguent des verres translucides de la même époque par leur teneur en antimoine. Nous verrons que celle-ci varie dans une gamme inférieure et plus étroite que celle des verres romains (partie IV, chap.12-I.), témoignant par-là des changements qui se sont opérés dans la technologie verrière, de l’Égypte ancienne à l’époque romaine.

Les données de la bibliographie obtenues sur une cinquantaine d’échantillons de verres donnent une valeur moyenne de $1,7 \pm 0,8\%$ pds, et une dispersion des valeurs de Sb_2O_3 entre 0,3 et 3,8%pds. La distribution des teneurs est centrée autour de la valeur moyenne (Figure 103). On constate que plus de 60% des échantillons ont des teneurs en antimoine inférieures ou égales à 2 %pds. Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les verres opacifiés par cristallisation in situ devenaient opaques au-dessus d’une concentration de 2 à 3%pds (partie III, chap. 9-I.1 et chap. 9-III.3), ce qui laisse présager que, pour les verres égyptiens, un autre procédé d’opacification ou des conditions d’élaboration très différentes des nôtres et de celles de Shortland (2002) (partie III, chap. 9-I.1) ont été utilisées.

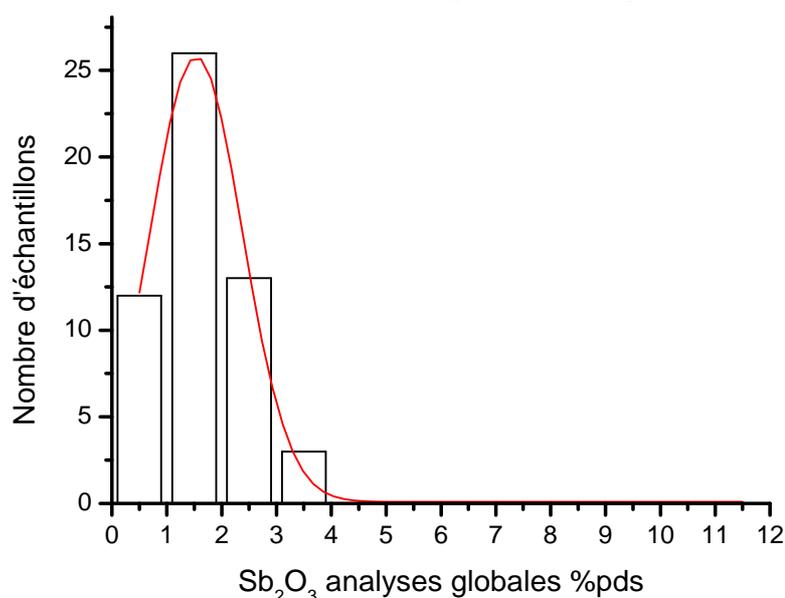


Figure 103 Distribution de la teneur en antimoine dans une cinquantaine de verres opaques égyptiens de 6 principales études de la bibliographie (Annexe 31).

Pour répondre aux questions de l’origine et de la provenance des matières premières utilisées pour la fabrication de verres opaques, plusieurs études se sont intéressées aux éléments traces présents dans les verres par des techniques d’analyse globales (LA-ICP-MS par Shortland, 2002) ou locales (ToF-SIMS par Rutten et al., 2005). Les analyses globales faites sur cinq verres blancs provenant des sites de Malkata et Amarna, ont montré que les teneurs en arsenic, plomb, cuivre et manganèse étaient supérieures à celles mesurées dans les verres translucides (Shortland, 2002), ce qui, d’après l’auteur, indiquerait que la source d’antimoine employée provenait de minerais métalliques. Des traces de plomb et de cuivre

ont été détectées dans quelques cristaux d'antimoniates de calcium d'une perle turquoise datant du 14^{ème} s. av. J.C. et provenant de Pella en Jordanie, ce qui pourrait servir à identifier les sites d'où sont issues les matières premières (Rutten et al., 2005).

Si à l'heure actuelle les travaux s'orientent vers l'analyse fine de la chimie des verres opaques égyptiens, l'étude de **la microstructure**, elle, reste rare et relativement peu détaillée.

D'après Shortland (2002), les cristaux d'antimoniates de calcium sont bien dispersés dans le verre, ont pour la plupart du temps de petites tailles (~ 5µm), et forment rarement des agrégats. Les formes de faucille ou aciculaires sont communes tandis que les faces nettes de cristaux ne sont presque jamais observées. La densité des cristaux est variable d'un échantillon à l'autre et certains verres présentent des zones lacunaires souvent cubiques, qui seraient l'empreinte d'une phase présente préalablement et qui aurait disparu lorsque le verre était au moins en partie solidifié (Shortland, 2002). D'après nos observations de la microstructure des verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie, ces zones lacunaires sont vraisemblablement les cristaux de calco-silicates ou leur « empreinte » laissée dans le verre (cf. paragraphe II.2.2).

L'identification des **phases cristallines** est également encore relativement rare, la plupart des auteurs confirmant l'opacification des verres par des cristaux d'antimoniates de calcium sans spécifier la nature de la phase présente CaSb_2O_6 ou $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Mass et al., 2001; Biron et Pierrat-Bonnefois 2002, Rutten et al., 2005).

Il faut se reporter aux travaux de Turner et Rooksby (1959), pionniers dans l'identification des phases cristallines dans les verres opaques d'Egypte ancienne, pour avoir une idée des phases d'antimoniates de calcium présentes (partie III, chap.7-I., tableau 1). Ils détectent la présence de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ dans des verres bleus et turquoise du 15^{ème} et 14^{ème} s. av. J.C. provenant de Thèbes et Tell Amarna, où ils détectent également la présence d'une phase de calco-silicate sodique $\text{Na}_2\text{O}.2\text{CaO}.3\text{SiO}_2$, attribuée à des « infondus », dans un des verres turquoise.

Dans les verres opaques provenant des sites de Malkata et Amarna, Shortland (2002) souligne le fait que la plupart des cristaux sont trop petits pour être analysés et attribue à la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ les cristaux d'antimoniates de calcium de taille suffisamment importante ($\text{CaO}/\text{Sb}_2\text{O}_3 = 0,39$ %pds).

Des verres plus tardifs, trouvés dans la tombe des prêtres Nésikhons sont, eux, opacifiés par des cristaux d'antimoniate de sodium de formule non définie ($\text{Sb}_2\text{O}_5 = 64$ %pds, $\text{Na}_2\text{O} = 23$ %pds) (Schlick-Nolte et Werthmann, 2003).

Ainsi, dans les deux études récentes portant sur **les modes de fabrication** des verres opaques égyptiens (Mass et al., 2001 et 2002; Shortland, 2002) et pouvant être considérées comme les plus importantes dans le domaine en terme d'échantillonnage et de questions soulevées, les auteurs proposent un procédé d'opacification par cristallisation in situ en s'appuyant essentiellement sur des arguments ayant trait à la composition chimique.

Mass et al. (2001 et 2002), suggèrent qu'en raison des faibles teneurs en Sb_2O_3 (1,4 %pds) mesurées dans les verres bleus opaques, ces derniers auraient été opacifiés grâce à un mélange de verre bleu translucide et de verre blanc. De la même manière, ils concluent que les verres blancs du site de Lisht contenant des teneurs en Sb_2O_3 plus faibles que ceux de Malkata (1,2 %pds contre 2,2 %pds) auraient été fabriqués à partir d'un recyclage de verres blancs provenant d'autres sites. D'après les auteurs, ces faibles teneurs en antimoine pourraient indiquer un commerce de lingots de verre blanc vers l'Égypte, qui, réduits en fragments, étaient dilués dans des verres translucides colorés ou non.

Ces mêmes auteurs ayant donné, dans une publication antérieure, des arguments en faveur de l'utilisation d'un procédé par cristallisation in situ à partir d'ajout de stibine - grillée ou non - pour l'opacification des verres romains (partie IV, chap.12-I.), élargissent cette hypothèse aux verres Égyptiens en basant leur argumentation sur les « similitudes » observées entre ces deux productions de verre. Ils soutiennent donc par-là que le même procédé d'opacification et la même nature de matières premières ont été utilisés par les verriers pendant plus d'un millénaire, de l'Égypte ancienne à l'Empire romain.

De son côté, Shortland (2002) affirme que si des cristaux d'antimoniates de calcium synthétisés préalablement avaient été ajoutés dans le verre, les teneurs en calcium des matrices vitreuses des verres opaques devraient être supérieures à celles des verres translucides de même couleur, ce qui n'est pas le cas des verres de Malkata et Amarna analysés. Par ailleurs, il évince également l'hypothèse de l'opacification des verres bleus par un mélange d'un verre translucide bleu et d'un verre blanc car les teneurs en colorant sont supérieures dans les verres opaques alors que ce devrait être l'inverse dans le cas d'un mélange de verre.

En revanche, Mass et al. et Shortland ne s'accordent pas tout à fait sur **les matières premières** utilisées comme source d'antimoine. Mass et al., (2001 et 2002) en se basant sur les similitudes rencontrées entre les verres romains et égyptiens, proposent la stibine grillée comme source d'antimoine ajoutée dans le verre brut ou dans les matières premières, signalant toutefois, que le manque de données sur la localisation et l'exploitation des minerais d'antimoine ne permet pas de conclure quant à la localisation des sources de stibine.

Shortland (2002), en se basant principalement sur le rapport As/Sb dans les verres blancs, opte pour l'introduction de l'antimoine dans le verre soit sous la forme minérale de stibine, soit sous la forme métallique et propose les minerais du Caucase comme lieu d'exploitation des sources d'antimoine. Il souligne que les analyses de traces mettent en

évidence l'existence de points communs entre les objets en antimoine métallique datant du Bronze ancien et l'antimoine utilisé comme opacifiant dans les verres.

Si ces études nous donnent des éléments sur les caractéristiques physico-chimiques des verres opaques égyptiens, elles nous permettent également d'apprécier les lacunes existant dans l'étude de ces verres et la diversité des arguments émis pour l'hypothèse d'un mode d'opacification par cristallisation in situ. Rappelons que seul Shortland (2002), a tenté quelques expérimentations en laboratoire dans le but de reproduire les verres opaques égyptiens par ce procédé d'opacification (partie III, chap.9-I.1).

C'est dans ce cadre là que nous avons analysé neuf verres opaques bleus, turquoise et blancs et quatre verres bleus translucides de la XVIII^{ème} dynastie datant de 1570 à 1292 av. J.C., afin de confirmer ou non les hypothèses émises par plusieurs auteurs sur le procédé d'opacification employé. Les données obtenues sur la composition chimique, la microstructure, les phases cristallines et le degré d'oxydation de l'antimoine sont présentées et discutées dans la suite de ce chapitre.

II. NOTRE ETUDE DES VERRES OPAQUES EGYPTIENS DE LA XVIII^{ème} DYNASTIE

II.1 La composition chimique

Les verres opaques étudiés ont des compositions typiques des verres égyptiens de la même époque (Tableau 40 et Annexe 32). Ce sont des silicates sodo-calciques avec des teneurs relativement élevées en MgO ($3,6 \pm 0,7$ %pds) et K₂O ($1,6 \pm 0,8$ %pds), ce qui atteste bien de l'utilisation d'une source sodique végétale (Turner, 1956 ; Nicholson et Henderson, 2000 ; Shortland, 2000). D'une manière générale, les compositions des verres égyptiens sont plus variables que celles des verres romains (partie IV, chap.12). On remarque que les teneurs en Na₂O, MgO et K₂O varient de manière non négligeable d'un échantillon à l'autre (Figure 104). Ces éléments étant en partie apportés par les cendres de plantes, ces variations reflètent la variabilité des espèces utilisées et de leur mode de préparation.

Les verres bleus opaques sont ceux qui contiennent les teneurs en Al₂O₃ les plus élevées ($2,5 \pm 1,0$ %pds, Tableau 40), ce qui va dans le sens de l'utilisation d'alun comme source de cobalt pour obtenir la coloration bleue (Shortland et Tite, 2000 citant Kaczmarczyk 1987). La coloration turquoise des verres, elle, est apportée par le cuivre (1,1 %pds).

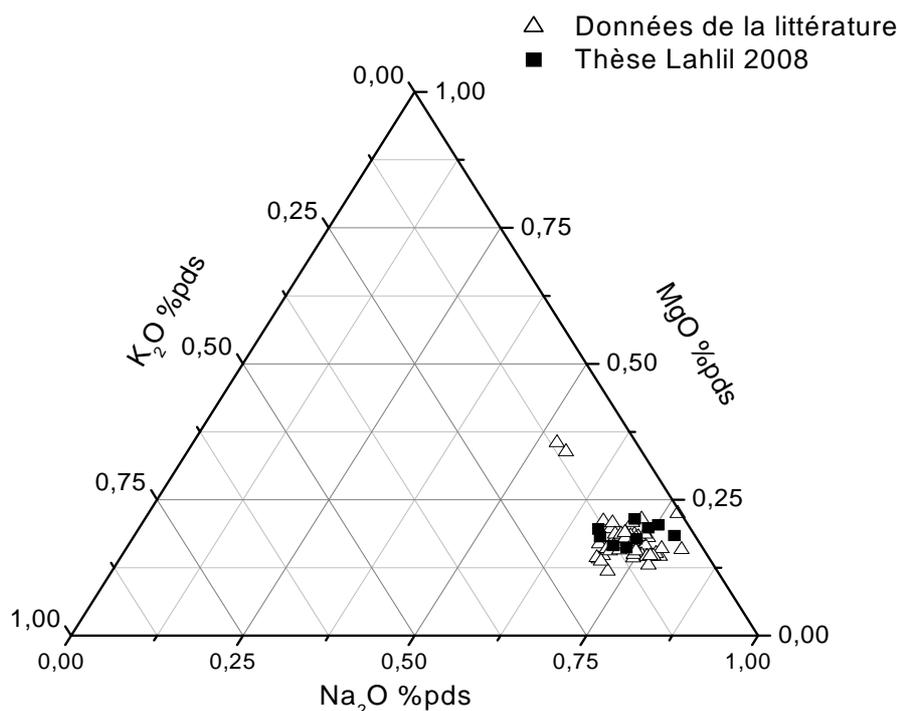


Figure 104 Diagramme ternaire Na_2O - MgO - K_2O de la composition chimique globale des verres égyptiens données dans 6 principales études de la bibliographie (Annexe 31)

Les teneurs en Sb_2O_3 varient de manière non négligeable selon la couleur du verre, que ce soit dans les analyses globales ou dans les matrices vitreuses (Tableau 40 et Annexe 32). Les tesselles bleues sont celles ayant les plus faibles teneurs en Sb_2O_3 tandis que les verres blancs sont ceux ayant les plus élevées, les verres turquoise, eux, ont des teneurs intermédiaires (Tableau 40). Les teneurs globales varient de 0,8 à 3,2 %pds, et la valeur moyenne est de $1,2 \pm 1,1$ %pds (Tableau 40), ce qui est cohérent avec la gamme de composition mesurée dans les verres égyptiens opacifiés par des antimoniate de calcium (cf. paragraphe I.1), mais qui est une valeur inférieure à la concentration minimale pour obtenir des verres opaques par cristallisation in situ (partie III, chap.9-III.3), ce qui indique que soit un autre procédé d'opacification soit des conditions d'élaboration différentes des nôtres ou de celles de Shortland (2002) (partie III, chap. 9-I.1) ont été utilisés. On remarque que les teneurs en Sb_2O_3 des matrices vitreuses sont également relativement faibles (Tableau 40 et Annexe 32), comme dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (partie III, chap.8-II.1).

Par ailleurs, les teneurs en CaO dans la matrice vitreuse des verres bleus translucides ($7,2 \pm 1,1$ %pds) sont compatibles avec celles obtenues par Shortland (2002) dans les verres bleu cobalt (7,4 %pds). Mais, contrairement à lui, ces valeurs sont toujours inférieures à celles mesurées dans les verres opaques (Tableau 40 et Annexe 32). Or, l'argument proposé par l'auteur à l'encontre de l'utilisation d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux est que les teneurs en calcium des matrices vitreuses des verres opaques de Malkata et Amarna sont inférieures à celles des verres translucides de même couleur. Ceci rappelle qu'il faut être prudent avec ce type d'argument.

En traçant l'évolution des teneurs en CaO en fonction des teneurs en Sb₂O₃, il semble qu'elles augmentent conjointement, ce qui évoque les évolutions observées pour les verres opacifiés par ajout de cristaux (partie III, chap.8-II.2.1) et par mélange de « corpo » (partie III, chap.10-II.2.1) (Figure 105). En effet, dans les deux cas, l'évolution des teneurs en CaO et Sb₂O₃ sera telle que plus la quantité d'antimoniates de calcium ajoutée est grande plus les teneurs en CaO et Sb₂O₃ des analyses globales et dans les matrices vitreuses augmentent.

Il semblerait donc qu'un procédé d'opacification différent de celui de cristallisation in situ ait été utilisé pour la fabrication des verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie. Un tel résultat va à l'encontre des hypothèses émises jusqu'à présent dans les études faites sur les verres opaques égyptiens (cf. paragraphe I.). Il est donc important de le valider par d'autres arguments.

Tableau 40 Compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des verres égyptiens (analyse EDX , en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté. L'écart-type sur 4 mesures en moyenne, est donné en italique.

Couleur	Bleu translucide		Bleu				Turquoise				Blanc			
Nombre	N = 4		N = 5				N = 2				N = 2			
Analyses	Globale		Globale		Matrice		Globale		Matrice		Globale		Matrice	
Na ₂ O	15,5	<i>1,1</i>	15,8	<i>1,2</i>	13,7	<i>0,6</i>	13,1	<i>0,7</i>	9,3	<i>1,1</i>	14,2	<i>0,7</i>	13,2	<i>0,6</i>
MgO	3,0	<i>0,4</i>	4,1	<i>0,2</i>	4,4	<i>0,4</i>	3,7	<i>0,0</i>	3,5	<i>1,2</i>	3,2	<i>0,0</i>	3,4	<i>0,2</i>
Al ₂ O ₃	1,6	<i>0,7</i>	2,5	<i>1,0</i>	2,9	<i>1,1</i>	0,6	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,3</i>	0,3	<i>0,3</i>	0,3	<i>0,3</i>
SiO ₂	67,6	<i>1,7</i>	62,6	<i>2,9</i>	65,3	<i>1,6</i>	63,4	<i>0,3</i>	67,8	<i>0,2</i>	63,5	<i>0,3</i>	65,6	<i>1,0</i>
SO ₃	0,4	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,2</i>	0,5	<i>0,1</i>	0,4	<i>0,0</i>	0,5	<i>0,0</i>	0,5	<i>0,0</i>	0,7	<i>0,0</i>
Cl	1,4	<i>0,3</i>	0,9	<i>0,4</i>	1,1	<i>0,3</i>	0,6	<i>0,0</i>	0,8	<i>0,0</i>	0,9	<i>0,0</i>	0,9	<i>0,2</i>
K ₂ O	1,2	<i>0,5</i>	1,2	<i>0,5</i>	1,3	<i>0,6</i>	2,7	<i>0,2</i>	2,8	<i>0,9</i>	2,4	<i>0,2</i>	2,4	<i>0,5</i>
CaO	7,2	<i>1,1</i>	9,8	<i>2,0</i>	8,4	<i>2,0</i>	11,6	<i>0,2</i>	11,3	<i>2,0</i>	11,0	<i>0,2</i>	10,7	<i>0,2</i>
MnO	0,2	<i>0,1</i>	0,4	<i>0,2</i>	0,4	<i>0,2</i>	0,1	<i>0,0</i>	0,1	<i>0,1</i>	0,1	<i>0,0</i>	0,1	<i>0,1</i>
Fe ₂ O ₃	0,8	<i>0,3</i>	0,8	<i>0,3</i>	0,8	<i>0,3</i>	0,5	<i>0,0</i>	0,6	<i>0,2</i>	0,4	<i>0,0</i>	0,4	<i>0,1</i>
CoO	0,1	<i>0,1</i>	0,2	<i>0,2</i>	0,2	<i>0,1</i>	0,1	<i>0,0</i>	0,1	<i>0,0</i>	nd		0,1	<i>0,1</i>
CuO	0,6	<i>0,4</i>	0,3	<i>0,2</i>	0,2	<i>0,1</i>	1,1	<i>0,0</i>	1,5	<i>0,0</i>	0,2	<i>0,0</i>	0,2	<i>0,0</i>
Sb ₂ O ₃	0,05	<i>0,3</i>	0,8	<i>0,5</i>	0,6	<i>0,6</i>	2,1	<i>0,4</i>	1,3	<i>0,5</i>	3,2	<i>0,4</i>	2,7	<i>1,0</i>

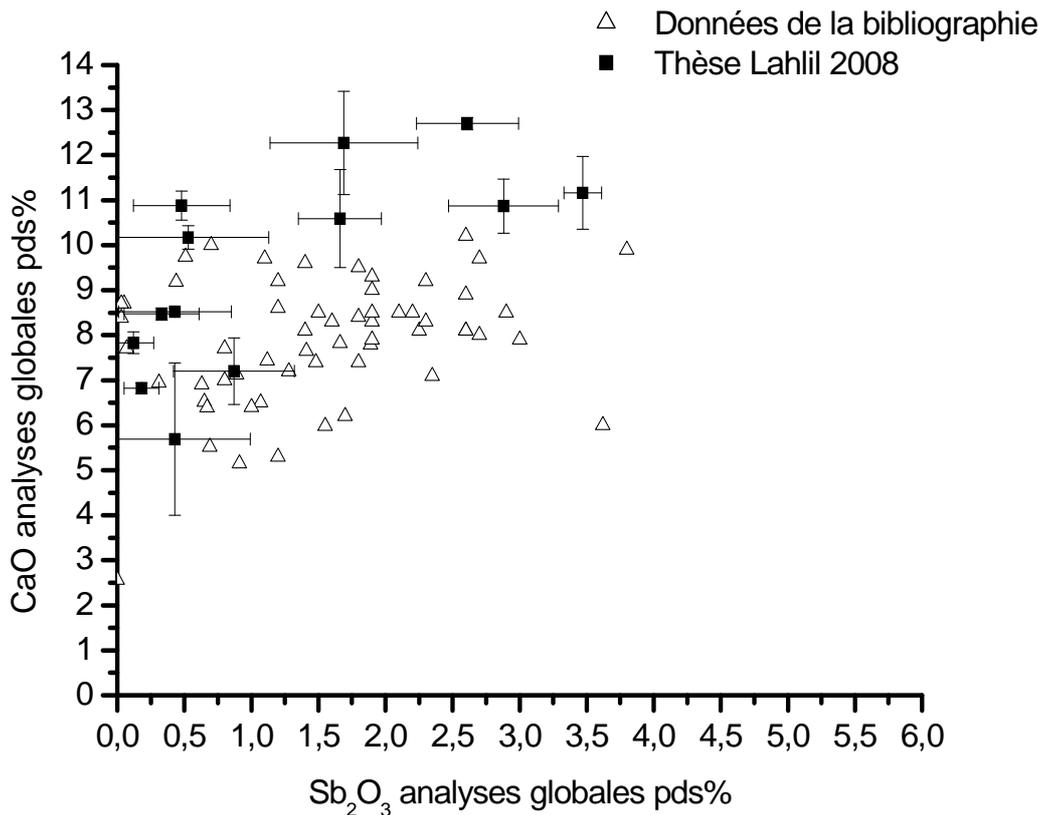


Figure 105 Evolution des teneurs globales en CaO et Sb₂O₃ dans les verres dans les verres opaques égyptiens étudiés et ceux issus de la bibliographie (Annexe 31).

Dans le cas de l'emploi de ces procédés, nous avons vu que les évolutions du taux de cristallisation avec les teneurs en CaO et Sb₂O₃ sont croissantes, car plus la quantité d'antimoniates de calcium ajoutée est grande, plus les teneurs en CaO et Sb₂O₃ augmentent (partie III, synthèse).

Dans les verres égyptiens, le taux de cristallisation varie entre 0,1 et 5,4% et a une valeur moyenne de 1,8% (Annexe 32). Les teneurs en Sb₂O₃ dans les matrices vitreuses étant très faibles (Tableau 40), seule l'évolution des teneurs globales est présentée ici (Figure 106). On observe que plus le taux de cristallisation est élevé plus les proportions de calcium et d'antimoine sont importantes (Figure 106). Une évolution similaire est observée avec les teneurs globales en CaO, mais celle-ci est moins marquée car les verres étant des silicates sodo-calciqes contenant près de 10%pds de CaO, les variations relatives sur ces teneurs sont plus faibles (Figure 106).

Ces évolutions sont donc en bon accord avec l'utilisation d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux (partie III, chap.8-II.2.1) ou par mélange de « corpo » (partie III, chap.10-II.2). Cependant, nous avons vu dans la partie précédente (partie III) que pour trancher entre ces deux hypothèses, les analyses chimiques ne suffisent pas.

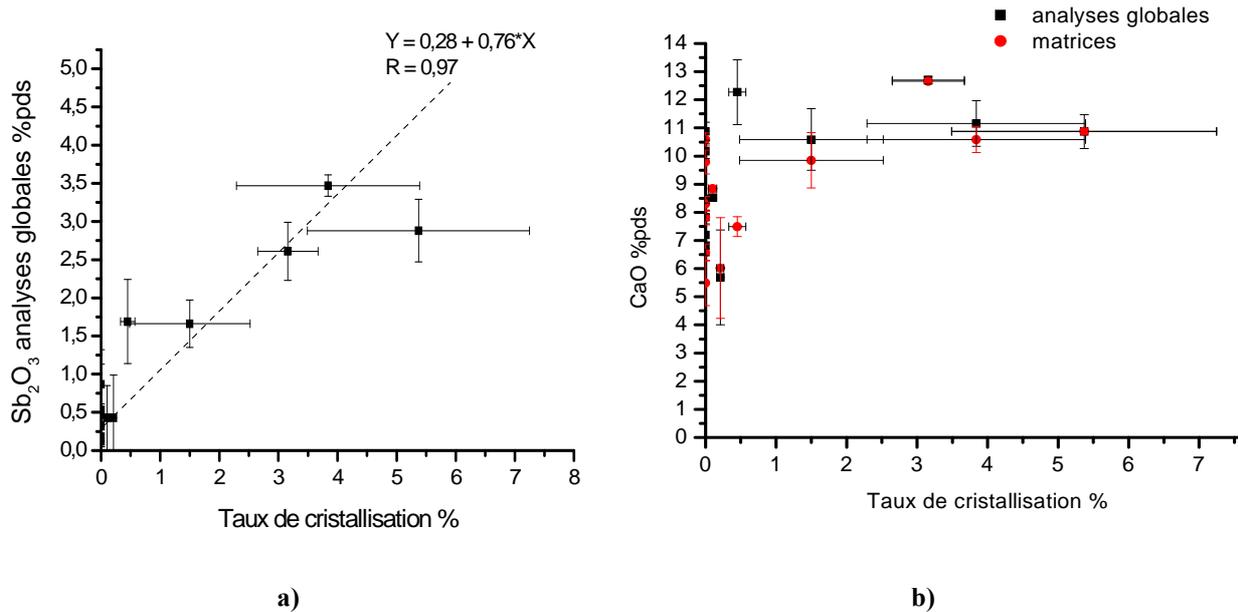


Figure 106 Evolution des teneurs globales et des matrices vitreuses en CaO (a) et Sb_2O_3 (b) avec le taux de cristallisation dans les verres opaques égyptiens (%pds, EDX). R= coefficient de corrélation linéaire.

II.2 La microstructure et les phases cristallines

En revanche, nous avons vu que la microstructure est un outil efficace pour différencier le procédé par ajout de cristaux d'un mélange de « corpo » (partie III, synthèse).

Celle des verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie est très différente de celle observée dans les verres opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap.9) ainsi que de celle des tesselles de mosaïque contemporaines de la fabrique Orsoni opacifiées par mélange de « corpo » (partie III, chap.10-II.2.). En revanche, elle est tout à fait comparable à la microstructure observée dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (partie III, chap.8-II.2.3).

De la même manière que dans le verre opacifié par ajout de cristaux et ayant subi un traitement thermique (partie III, chap.9-II.2.3), les images MEB-BSE mettent en évidence deux types de cristaux (Figure 107):

- des cristaux à contraste blanc correspondant aux antimoniate de calcium
- des cristaux à contraste gris clair correspondant à des calco-silicates de composition proche de celle du verre.

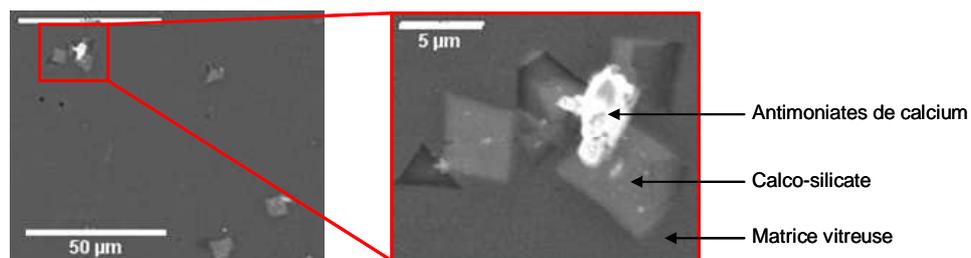


Figure 107 Images MEB-BSE de cristaux d'antimoniates de calcium et de calco-silicates dans un verre opaque bleu égyptien (EB75).

II.2.1 Les antimoniates de calcium

A la différence des autres productions de verres opaques étudiées (partie IV, chapitres 11 et 12), la microstructure des verres égyptiens est caractérisée par une distribution hétérogène de cristaux d'antimoniates de calcium formant la plupart du temps des agrégats aux tailles variées (de 5 à 20 μm) et aux formes arrondies de chapelet de petits cristaux plus ou moins compacts (Figure 106). Ces agrégats relativement nombreux sont formés de cristaux dont la taille trop petite ne permet pas de distinguer leurs formes en microscopie électronique à balayage classique (Figure 106).

Notons que ces observations ne concordent pas avec la description de Shortland (2002) qui évalue à 5 μm la taille des cristaux et qui souligne la rareté des agrégats, ce qui est également contradictoire avec la photo présentée dans sa publication. En outre, compte tenu des différences majeures (distribution, morphologie et taille des cristaux) existant entre les verres égyptiens étudiés et les verres synthétisés par cristallisation in situ à partir de Sb_2O_5 (partie III, chap. 8-II), la comparaison que fait Shortland (2002) entre les images MEB-BSE de ces deux types de verres nous semble discutable (partie III, chap.9-I.1), car elles confirment au contraire que les verres égyptiens n'ont pas été opacifiés par le procédé de cristallisation in situ.

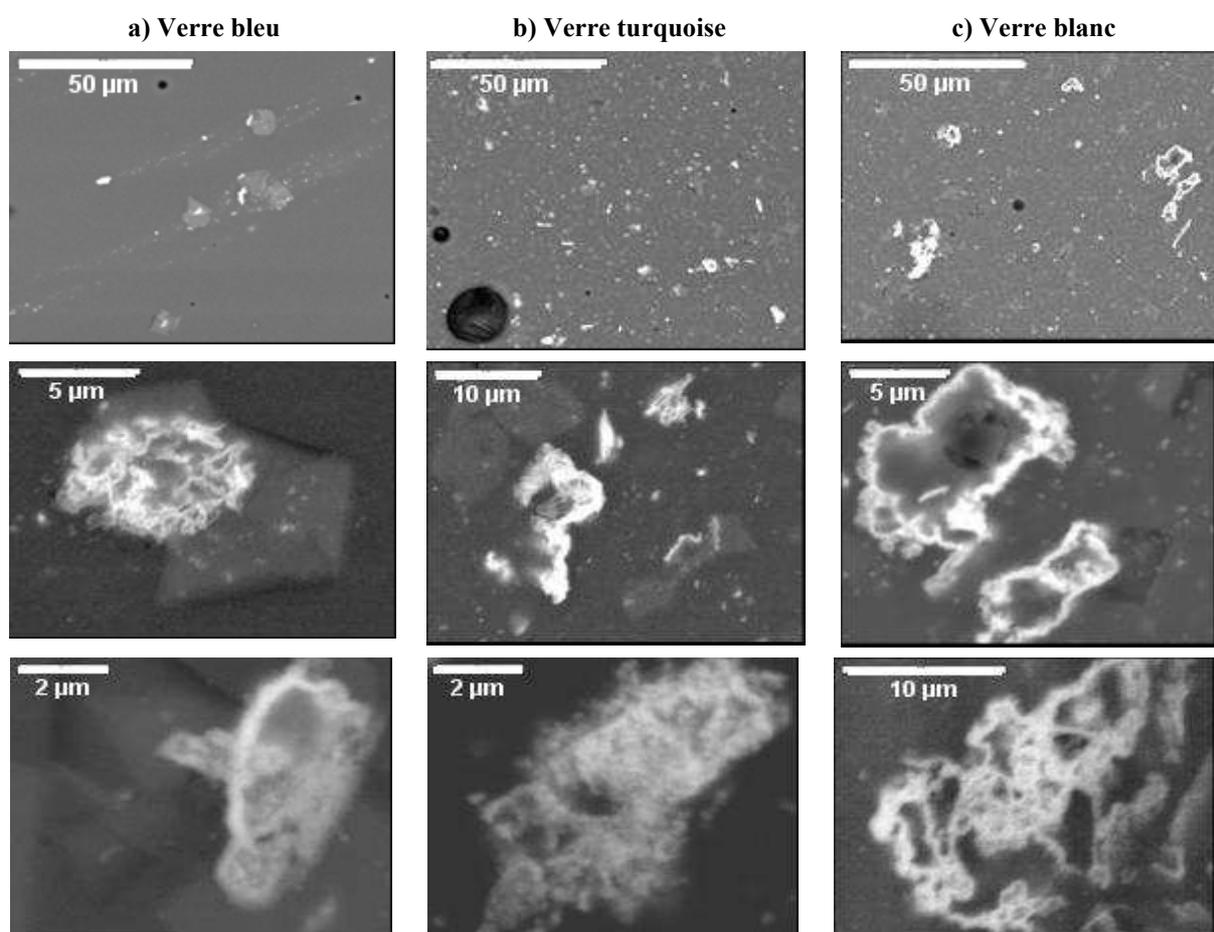


Figure 108 Images MEB-BSE de verres opaques égyptiens bleu (a), turquoise (b), et blanc (c), mettant évidence des agrégats de cristaux.

Afin de définir plus précisément l'organisation et la forme de ces cristaux dans les agrégats, des images ont été réalisées à l'aide d'un microscope à effet de champ (FEG : Field Emission Gun) (Figure 109). Ces images permettent de comprendre que les formes en chapelet des agrégats observés au MEB sont en fait dues à l'agencement aléatoire d'une multitude de petits cristaux dont la taille n'excède pas quelques centaines de nanomètres (Figure 109).

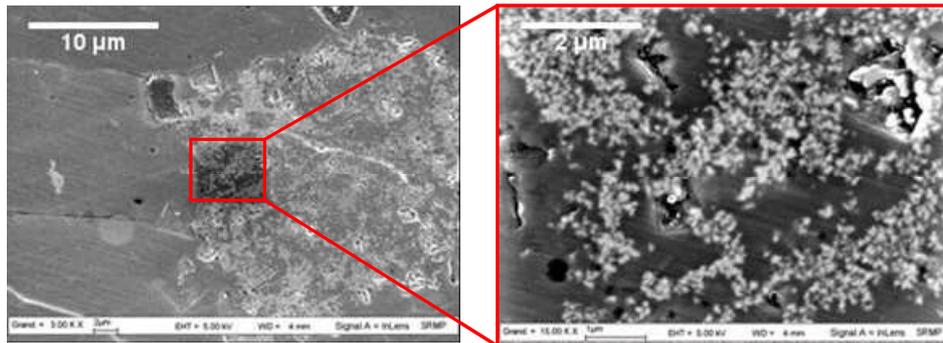


Figure 109 Images en électrons secondaires obtenus par FEG d'un amas de cristaux dans un verre opaque égyptien blanc.

Pour aller plus loin, une lame mince de $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ et de 100nm d'épaisseur a été faite par FIB (Focused Ion Beam), dans un agrégat de cristaux du verre opaque blanc (EW75), et a été observée par microscopie électronique à transmission (Figure 110 et Figure 111).

Les cristaux constituant les figures en chapelet mesurent autour de 100nm de long. Ils sont agrégés de manière compacte et sont agencés aléatoirement les uns sur les autres (Figure 110 et Figure 111). Il semble très peu probable que de tels cristaux aient cristallisé in situ, ce qui confirmerait que ce procédé n'a pas été utilisé. Ces cristaux nanométriques d'antimoniates de calcium observés auraient donc été préalablement synthétisés en dehors du verre puis ajoutés dans le verre ou dans les matières premières.

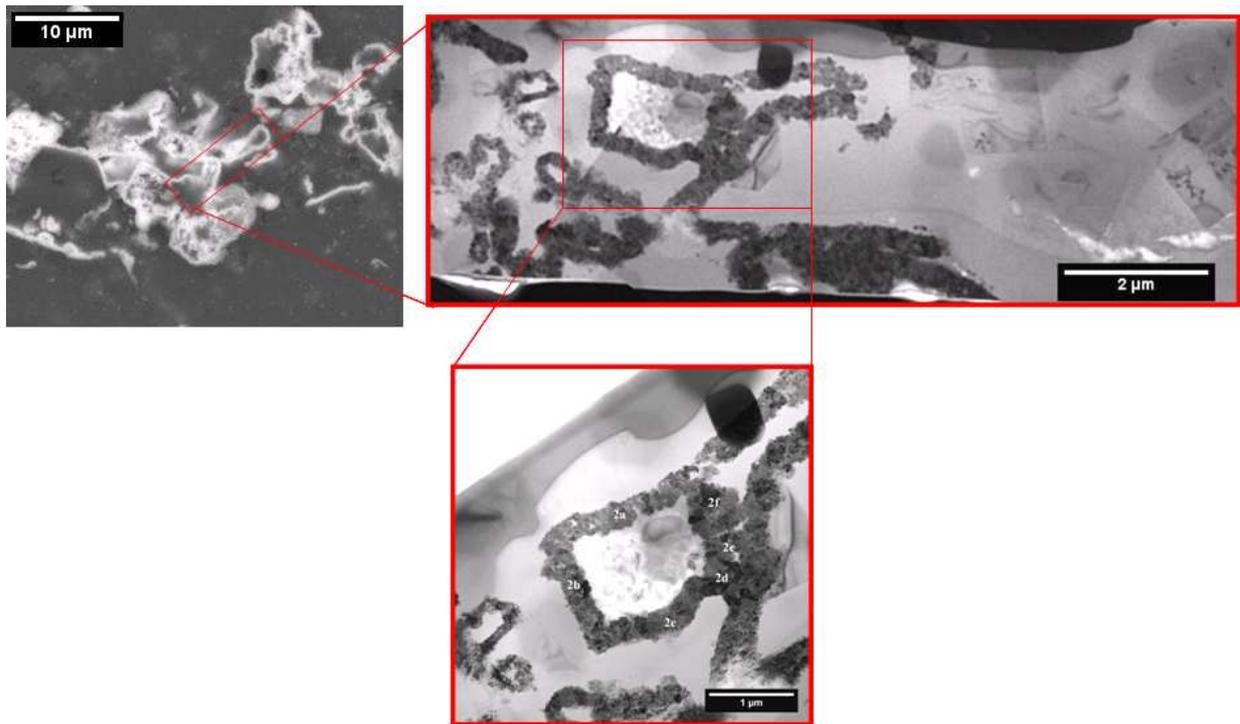


Figure 110 (a) Image MEB-BSE d'un agrégat présent dans le verre opaque blanc EW75 et (b) images MET de la lame FIB effectuée dans cet agrégat.



Figure 111 Images MET à différentes échelles de la lame FIB effectuée dans un agrégat de cristaux de verre blanc égyptien.

La diffraction électronique sur ces amas de petits cristaux donne des clichés équivalents à ceux obtenus par diffraction poudre mais ne sont pas toujours interprétables. En revanche, certains clichés obtenus sur des cristaux de plus grande taille sont compatibles avec la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique (Annexe 32).

La comparaison des spectres μ -XANES aux seuils SbL_1 et CaK obtenus sur plusieurs agrégats de cristaux dispersés dans le verre avec ceux obtenus sur les cristaux en dehors (partie III, chap. 7-II.1.2) et dans le verre opacifié par ajout de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (partie III, chap. 8-II.1.2), a permis de confirmer la présence d'antimoniate de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et la présence unique de Sb^{V} dans ces cristaux (Figure 112).

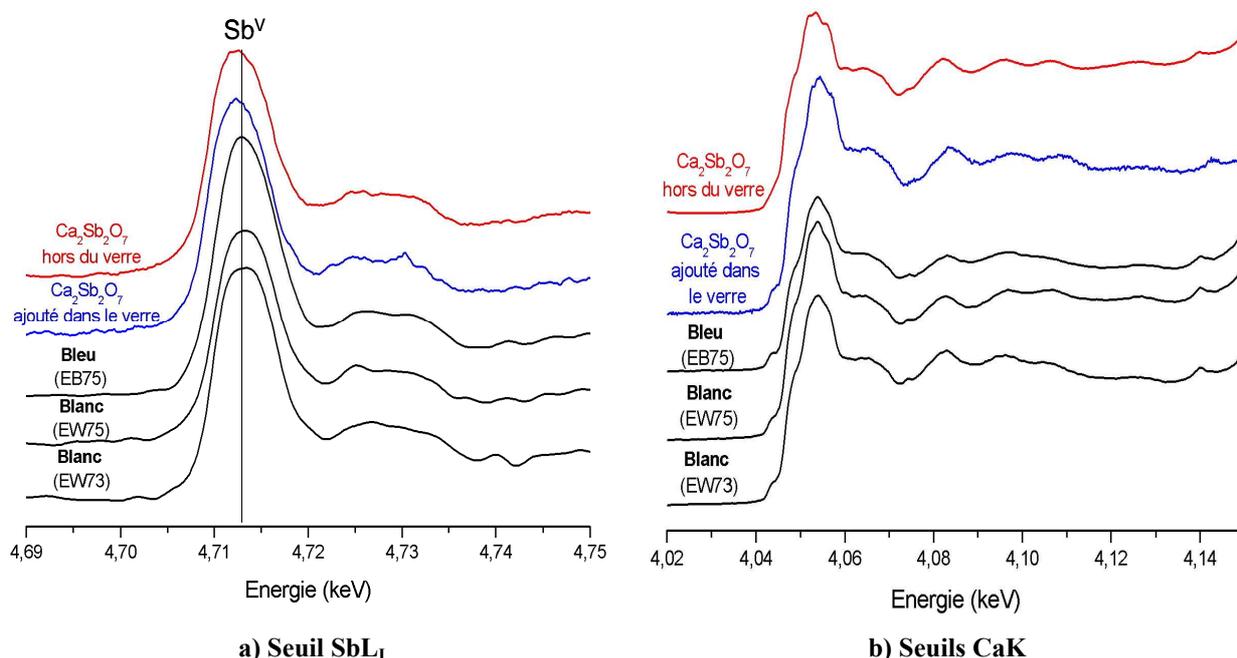


Figure 112 Comparaison des spectres μ -XANES aux seuils SbL_1 (a) et CaK (b) obtenus dans les cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ dans trois verres égyptiens bleu et blancs, dans ceux ajoutés dans le verre SGR (verres V7) et dans ceux synthétisés en dehors du verre.

Ces informations restant très locales (100 nm pour la diffraction électronique, et quelques μm pour le μ -XANES), des analyses par μ -DRX ont été faites afin d'identifier les phases présentes sur des aires d'analyse plus importantes (100 μm). Cependant, les résultats obtenus ne sont pas évidents à interpréter en raison d'une part de la dispersion hétérogène des cristaux qui modifie le rapport des intensités, d'autre part de la taille très petite des cristaux qui ne diffractent pas toujours assez intensément entraînant parfois l'obtention d'un fond amorphe (Annexe 32).

La très petite taille des antimoniates de calcium rend également difficile l'analyse chimique précise de leur composition. En effet, par EDX une partie de la matrice vitreuse environnante est analysée et des valeurs importantes de silice sont détectées (en moyenne $23,1 \pm 8,7$ %pds) (Tableau 41). Cependant, dans l'échantillon où la teneur en silice la plus faible

est détectée (4,8 %pds), le rapport CaO/Sb₂O₃ est égal à 0,35 ce qui est une valeur compatible avec la phase Ca₂Sb₂O₇, et qui est en accord avec les résultats obtenus par Shortland (2002) (cf. paragraphe I).

On constate également que la valeur moyenne du rapport CaO/Sb₂O₃ reste constante quelle que soit la couleur des verres (0,4 ± 0,1) (Tableau 41), ce qui laisse penser que la même phase d'antimoniate de calcium est présente dans l'ensemble des verres étudiés. En raison de la contribution en CaO apportée par la matrice vitreuse, le rapport CaO/Sb₂O₃ est supérieur à ce qu'il devrait être si seuls les cristaux étaient analysés (cf. partie II, chap.5-I.). Ceux-ci pourraient donc correspondre à une phase proche de Ca₂Sb₂O₇ où CaO/Sb₂O₃ = 0,35.

Par ailleurs, des cartographies en analyses élémentaires effectuées sur les agrégats de la lame mince observée précédemment (Figure 113) mettent en évidence la présence de plomb au sein d'un des amas observé. La présence de plomb sous la forme de traces dans les verres blancs égyptiens et même dans les cristaux d'antimoniate de calcium de certains verres a déjà été mentionnée par Shortland (2002) et Rutten et al. (2005), ce qui va dans le sens que l'observation faite dans le verre blanc étudié n'est pas anecdotique. Il est possible que ce plomb provienne des matières premières employées pour la synthèse des cristaux opacifiants.

Tableau 41 Composition chimique des cristaux d'antimoniate de calcium présents dans les verres opaques d'Egypte ancienne. N = nombre d'échantillons, nd = non détecté (%pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique.

Couleur	Bleu		Turquoise		Blanc		Moyenne	
Nombre	N = 4		N = 2		N = 2			
Na ₂ O	5,4	2,5	6,0	1,1	5,3	1,8	5,5	1,9
MgO	1,2	0,7	2,3	0,3	1,5	0,5	1,5	0,7
Al ₂ O ₃	1,3	1,1	nd		0,3	0,2	0,8	1,0
SiO ₂	18,9	9,5	30,5	5,1	24,0	7,4	23,1	8,7
Cl	0,4	0,1	0,5	0,1	0,6	0,2	0,5	0,1
K ₂ O	0,2	0,2	1,0	0,9	1,1	0,4	0,6	0,6
CaO	20,4	3,2	17,4	0,4	19,1	2,0	19,3	2,6
Fe ₂ O ₃	0,3	0,1	0,3	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1
CuO	0,1	0,1	0,5	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2
Sb ₂ O ₃	51,8	11,2	41,8	8,6	47,4	8,5	48,2	9,7
CaO/Sb ₂ O ₃	0,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,0	0,4	0,1

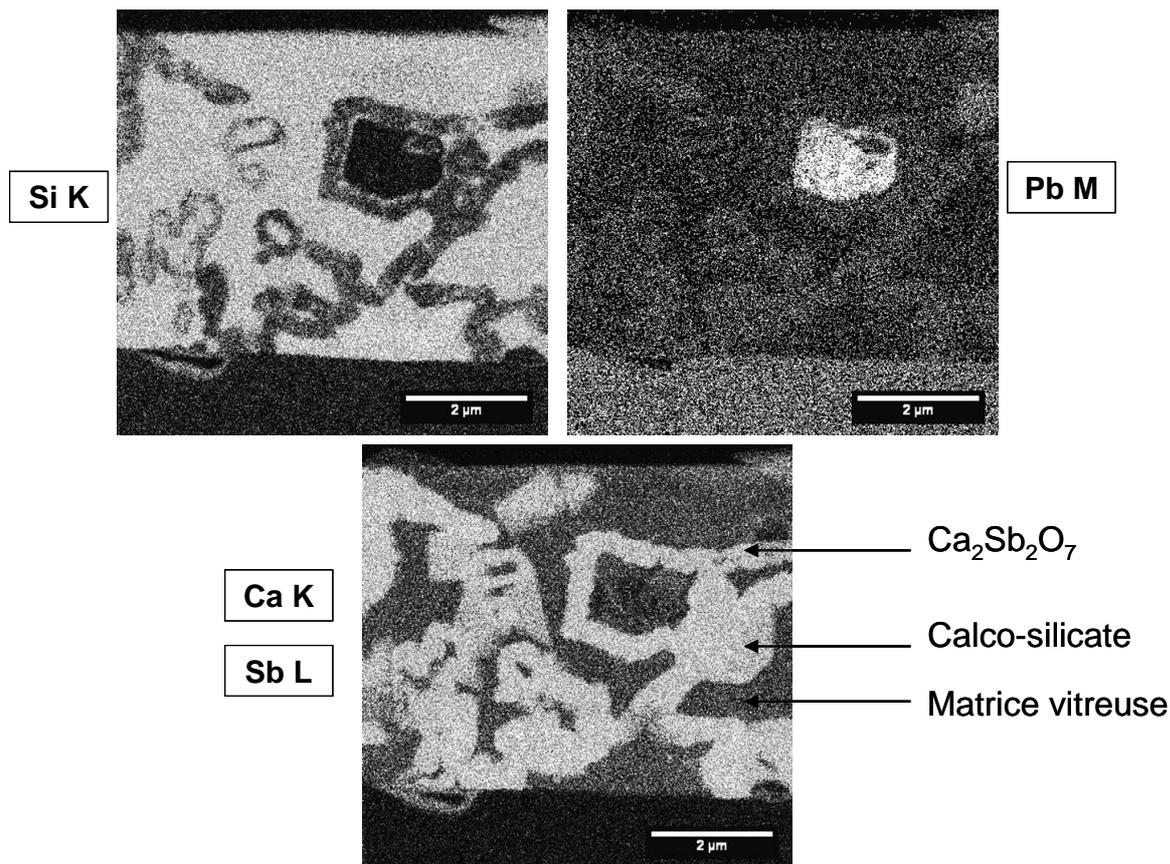


Figure 113 Cartographies élémentaires mettant en évidence la localisation de Si, Pb, Ca et Sb. Les zones claires sont plus concentrées en l'élément désigné.

La phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ semble donc être la phase majoritairement présente dans les verres opaques égyptiens, ce qui est, une fois de plus, un argument en faveur de l'opacification par ajout de cristaux. En effet, nous avons montré que dans un verre sans plomb, l'obtention majoritaire de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ par cristallisation in situ nécessitait des cinétiques très longues (plusieurs jours) et impliquait des tailles de cristaux relativement grande ($> 5\mu\text{m}$) (partie IV, chap.8-IV.1.2 et IV.2.2), ce qui n'est pas le cas dans les verres opaques égyptiens étudiés où la taille des cristaux est nanométrique ($< 500\text{nm}$).

Rappelons que les cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ n'existant pas à l'état naturel, les artisans de l'époque ont dû les synthétiser avant de les ajouter dans le verre. Les sources de calcium les plus probablement employées sont les carbonates de calcium car ce sont celles également utilisées dans l'élaboration du verre (partie I, chap. 2-I).

Nous avons montré à partir des synthèses d'antimoniates de calcium que Sb_2O_3 est une source très efficace pour obtenir $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (partie III, chap. 7-II.2). En effet, une heure de réaction à partir de 900°C suffit pour obtenir un produit pur à 90% minimum, si les matières premières sont introduites de telle manière que le rapport atomique $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$.

L'étude des sources d'antimoine a montré que le trioxyde d'antimoine pouvait être facilement obtenu par oxydation de la stibine ou de l'antimoine métallique (partie III, chap. 6-I.2.3.). La présence de plomb dans les agrégats de cristaux d'antimoniate de calcium laisse penser que l'antimoine métallique a pu être utilisé comme source d'antimoine, comme le suggère Shortland (2002) (cf. paragraphe I.). Mais à la différence de cet auteur, nous proposons son utilisation non pas comme agent opacifiant ajouté directement dans le verre ou les matières premières, mais comme ingrédient servant à la synthèse préalable des cristaux d'antimoniates de calcium en dehors du verre.

II.2.2 Les calco-silicates

Les cristaux de calco-silicates observés dans les verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie ont des compositions proches de celle du verre, ce qui ne les rend pas toujours faciles à distinguer par imagerie MEB-BSE où ils apparaissent avec un contraste gris-clair (Figure 107). Ceci expliquerait que leur présence ne soit qu'exceptionnellement mentionnée dans la bibliographie (cf. paragraphe I, Turner et Rooksby, 1959).

Leur distribution, densité, morphologie, taille et nature varient beaucoup d'un échantillon à l'autre (Figure 114), ce qui montre que leur formation est fonction des conditions locales de cristallisation. On les retrouve essentiellement dans les verres bleus (4 échantillons sur 5) contenant peu d'antimoine mais ils sont également présents dans les verres turquoise (2 échantillons sur 2) et blancs (1 échantillon sur 2).

Le plus souvent de forme géométrique polygonale, ils peuvent avoir des bords arrondis et des morphologies très variées (Figure 114). Il est important de noter que bien qu'ayant un indice de réfraction proche de celui de la matrice vitreuse, ils contribuent certainement à l'opacité du matériau.

On remarque que ces cristaux sont souvent localisés aux mêmes endroits que les cristaux d'antimoniates de calcium (Figure 107, Figure 114 et Figure 115) ce qui étaye l'hypothèse que les cristaux opacifiants ont servi de sites de germination aux calco-silicates (partie III, chap.8-II.2.3). Ceci expliquerait que l'on n'ait observé la présence de tels cristaux dans aucun des verres opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap.9) qui ont pourtant des compositions chimiques très proches de celles des verres égyptiens et qui ont été élaborés dans des gammes de températures voisines.

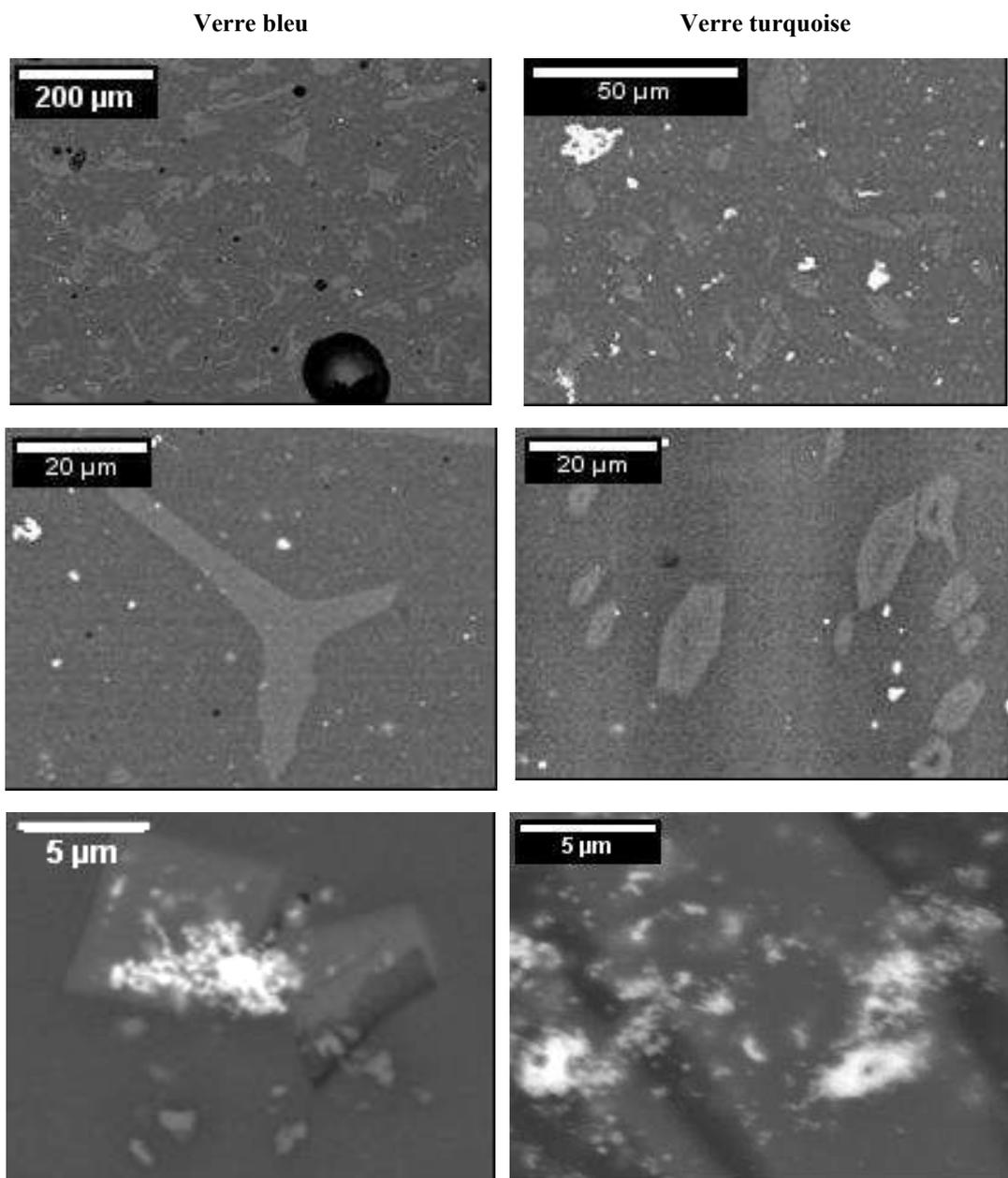


Figure 114 Images MEB-BSE des cristaux de silicates dans les verres opaques Egyptiens bleus et turquoise.

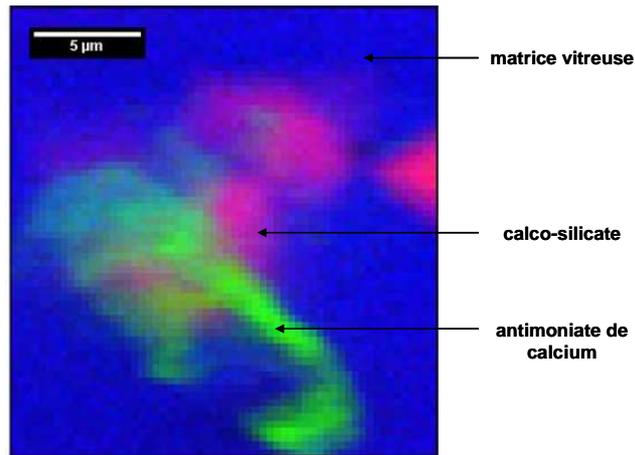


Figure 115 Cartographie élémentaire mettant en évidence la coexistence des antimonates de calcium et de cristaux de calco-silicates (Si : bleu, Ca : rouge, Sb : vert) (XRF, ID21, ESRF).

Deux calco-silicates sodiques ont été identifiés : la combéite (ou phase « 1-2-3 ») $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ et la dévitrite $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Deux phases contenant du magnésium sont attribuées au diopside $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ et à la forstérite $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, et une phase de calco-silicate a été identifiée comme de la wollastonite $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (Tableau 42).

La présence de combéite (phase « 1-2-3 ») dans un verre turquoise du 14^{ème} s. av. J.C. provenant de Tell Amarna a été mentionnée par Turner et Rooksby (1959), qui l'attribuent à des infondus. Cependant, les formes géométriques des cristaux laissent penser qu'ils ont été formés après fusion du verre, lors du refroidissement ou d'un traitement thermique.

La cristallisation de ces calco-silicates (type combéite, dévitrite, diopside etc...) à partir de la matrice vitreuse implique que la teneur en calcium de la matrice vitreuse peut varier considérablement selon le type et la quantité de phase formée. Au vu de ce qui vient d'être dit, l'argument de Shortland (2002), basé sur le fait que les teneurs en CaO des matrices vitreuses des verres opaques sont inférieures à celles des verres translucides (cf. paragraphe I.), n'est donc pas suffisant pour émettre des hypothèses sur le mode d'opacification des verres.

Tableau 42 Compositions chimiques des cristaux à contraste gris-clair contenus dans les verres opaques égyptiens (%pds, EDX). N = nombre d'échantillons dans lesquels la phase est observée. Les écarts-types sont indiqués en italique.

Phase observée	Combéite $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$		Dévitrite $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$		Diopside $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$		Wollastonite $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		Forstérite $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	
Nombre	N = 3		N = 1		N = 2		N = 2		N = 1	
Na₂O	15,2	<i>2,3</i>	9,1	<i>1,3</i>	0,5	<i>0,5</i>	0,5	<i>0,7</i>	0	<i>0,1</i>
MgO	0,9	<i>0,4</i>	1,0	<i>0,3</i>	15,5	<i>1,7</i>	0,9	<i>0,5</i>	54,5	<i>0,5</i>
SiO₂	51,5	<i>2,2</i>	59,1	<i>1,2</i>	54,6	<i>0,9</i>	48,5	<i>0,8</i>	41,0	<i>0,8</i>
CaO	29,9	<i>3,0</i>	26,6	<i>2,2</i>	27,8	<i>1,6</i>	47,3	<i>1,9</i>	1,8	<i>0,5</i>
Fe₂O₃	0,2	<i>0,1</i>	0,1	<i>0,1</i>	1,6	<i>0,6</i>	0,2	<i>0,2</i>	0,7	<i>0,2</i>
Sb₂O₃	1,3	<i>0,2</i>	1,2	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,4</i>	2,1	<i>1,1</i>	nd	

II.3 Le degré d'oxydation de l'antimoine

Nous avons vu dans la partie précédente que le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse pouvait également servir d'indicateur du procédé ou des conditions d'élaboration utilisés (partie III, synthèse). C'est pourquoi quatre échantillons de verre opaque égyptiens ont été analysés par μ -XANES: deux verres blancs (EW73 et EW75), un verre bleu (EB75) et un verre turquoise (ET75).

La matrice vitreuse du verre opaque bleu (EB75) contient très peu d'antimoine et donc il n'a pas été possible de mesurer le degré d'oxydation de l'antimoine dans ce verre. En revanche, dans les deux verres blancs et le verre turquoise, on constate que l'antimoine dans la matrice vitreuse est très homogène au sein de chaque échantillon et se présente uniquement au degré V, ce qui est en accord avec l'utilisation d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux (partie III, chap.8-II.2.2) (Figure 116). L'espèce Sb^{V} proviendrait alors de la dissolution des cristaux d'antimoniate de calcium dans le verre.

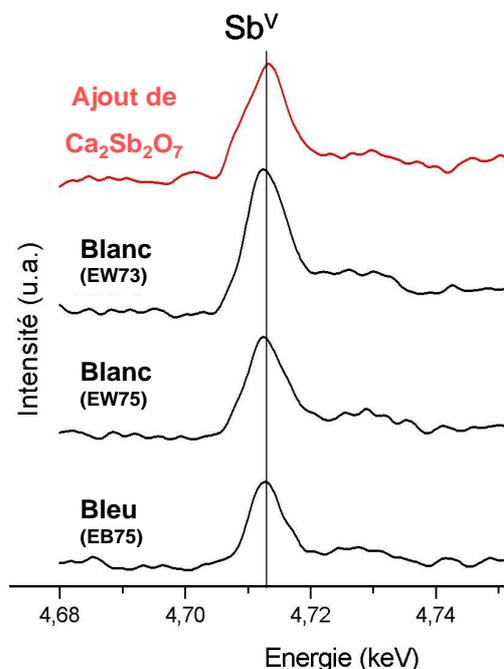


Figure 116 Spectres μ -XANES au seuil SbL_1 obtenus dans les matrices vitreuses des verres égyptiens blancs (EW73 et EW75) et d'un verre turquoise (ET75).

Ainsi, les microstructures observées, corroborées par les analyses de composition chimique et la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse, montrent que les verres égyptiens sont tout à fait comparables aux verres opacifiés par ajout de cristaux. De plus, des phases cristallines de calco-silicates similaires à ceux trouvés dans le verre opacifié par ajout de cristaux et ayant subi un traitement thermique à 900°C (partie III, chap.8-II.2.3), sont souvent rencontrées dans les verres opaques égyptiens.

III. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Nous avons montré que les verres opaques égyptiens étaient en tout point différents des verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ. En revanche, les critères établis pour l'identification d'un **procédé d'opacification par ajout de cristaux** (partie III, chap.9-III) sont tous remplis :

- Les microstructures observées sont caractérisées par des cristaux de très petites tailles ($<1\mu\text{m}$) agglomérés de façon plus ou moins compacte et formant des agrégats aux formes arrondies en chapelet. En effet, l'observation de la microstructure des cristaux au MET a permis de mettre en évidence des amas de cristaux mesurant moins de 100nm de long et dont les morphologies et l'agencement sont incompatibles avec des formes de cristallisation in situ ou d'un ajout de « corpo » (partie III, chap. 9 et 10).

- Il existe une corrélation positive entre les teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 et l'évolution des teneurs globales en Sb_2O_3 en fonction du taux de cristallisation est croissante, ce qui conforme avec le fait que plus on ajoute de cristaux d'antimoniates de calcium, plus les teneurs en CaO et Sb_2O_3 sont élevées.

- L'antimoine est uniquement sous la forme Sb^{V} dans la matrice vitreuse, et on suppose qu'il provient de la dissolution des cristaux dans le verre,

- La phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est présente seule ou est largement majoritaire et les tailles de cristaux sont petites, ce qui est très différent des observations faites dans les verres opacifiés par cristallisation in situ. Par ailleurs, on observe la présence de plomb dans un agrégat. Or, les verres égyptiens ne contenant pas de plomb dans la matrice vitreuse, ceci pourrait être un indice des matières premières utilisées dans la synthèse des cristaux (par exemple antimoine métallique, cf. partie III, chap. 6-I.2).

- Les teneurs en antimoine dans les matrices vitreuses sont relativement faibles, et l'on note la présence d'autres phases cristallines comme des calco-silicates sodiques.

Ce résultat est nouveau dans le domaine des verres anciens et va à l'encontre des hypothèses émises jusqu'à présent sur le mode d'opacification des verres égyptiens, à savoir celui d'une cristallisation in situ.

Par cette étude, nous avons montré non seulement que les arguments cités jusqu'à présent dans la bibliographie basés essentiellement sur la composition chimique des verres n'étaient pas toujours concluants, mais également que l'étude approfondie des verres opaques à l'aide de méthodes d'investigation appropriées permet d'apporter des éléments nouveaux essentiels à la compréhension et l'identification du procédé d'opacification utilisé.

Dans le chapitre suivant, nous étudierons les verres opaques romains afin de savoir si les techniques d'opacification ont évolué au cours de l'Histoire (chapitre 12).

Chapitre 12 Les tesselles de mosaïque romaines

Les verres romains constituent la production ancienne la plus étudiée, en raison du nombre important de sites archéologiques exploités datant de cette époque et de la relativement grande quantité d'objets retrouvés.

Les travaux scientifiques des trente dernières années traitent pour la plupart d'objets ou de fragments de verre opaque trouvés sur des sites archéologiques ou appartenant à des musées et nécessitant une authentification (par exemple Fleming et Swan, 1999 ; Feugère, 2001 ; Fredrickx et al., 2004 ; Galli et al., 2004 ; Gedzevičiūtė et al., 2008). Cependant, certaines études s'inscrivent dans le cadre d'une recherche sur les techniques de fabrication des verres opaques romains et sur la compréhension de l'organisation de cette production (Turner et Rooksby, 1959 ; Bimson et Freestone, 1983 ; Brun et al., 1989 ; Henderson, 1991 ; Mass et al., 1997 ; Moretti et Gratuze, 2002 ; Foster et Jackson, 2005). L'ensemble de ces auteurs s'accorde à dire que le procédé d'opacification par cristallisation in situ était utilisé pour la fabrication des verres opaques romains. Cependant, afin d'être validée, cette hypothèse nécessite des informations complémentaires car, comme nous le verrons, les études faites sont souvent partielles. En effet, la même hypothèse avait été émise pour les verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie, alors que notre étude complète des caractéristiques physico-chimiques de ces verres a montré qu'elle était erronée (chapitre 11).

Les critères que nous avons établi permettant d'identifier un procédé d'opacification par cristallisation in situ (partie III, chap.9-V), vont nous permettre de confirmer ou non l'hypothèse émise dans la bibliographie. Si celle-ci est vérifiée, nous allons pouvoir approcher les conditions d'élaboration employées en comparant les données obtenues sur la composition chimique, la microstructure, les phases cristallines et le degré d'oxydation de l'antimoine des verres opaques romains avec celles des verres de référence étudiés précédemment.

Après avoir présenté l'état des connaissances sur les verres opaques romains, nous étudierons les caractéristiques physico-chimiques de la production de tesselles de mosaïque d'Aquilée et de Rome datant du 1^{er} s. av. au 4^{ème} s. apr. J.C. Dans la suite de ce travail, nous comparerons cette production de verres romains aux verres synthétisés en laboratoire et à la production contemporaine Orsini opacifiée par mélange de « corpo » avec un verre translucide (partie III). Nous verrons également en quoi ces verres opaques diffèrent de ceux de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (chapitre 11).

I. ETAT DES CONNAISSANCES

Nous avons basé ce travail bibliographique sur les données scientifiques publiées dans des études centrées sur un ou plusieurs objets précis, ou dans des études plus générales portant sur un grand nombre de verres opaques (Annexe 33).

Dans tous les travaux auxquels nous faisons référence ici, l'analyse de **la composition chimique** est quasi systématique. Cependant, rares sont ceux distinguant la composition chimique globale du verre de celle de la matrice vitreuse seule.

Les verres opaques romains sont, comme les verres translucides de la même époque, des silicates sodo-calciques. Ils sont élaborés à partir d'une source alcaline minérale appelée communément natron (carbonate de sodium), qui leur confère des teneurs en MgO et K₂O très faibles (< 1%_{pds}) (Turner, 1956).

Le calcium, lui, était apporté par les sables et par éventuellement par l'ajout de coquilles fossiles (partie I, chap. 1). D'après les analyses faites dans les études mentionnées dans l'annexe 33, on peut estimer la teneur moyenne en CaO à $6,20 \pm 1,03$ %_{pds}. Les valeurs varient entre 4,1 et 10,9%_{pds}, avec un maximum d'échantillons situés entre 6 et 7%_{pds} (Figure 117), ce qui est très similaire aux teneurs rencontrées dans les verres romains translucides (Freestone, 1991). Cette distribution est moins dispersée que celle observée dans les verres opaques égyptiens (chap.8-I.), ce qui n'est pas surprenant car les verres romains ont, d'une manière générale, des compositions chimiques extrêmement constantes dans tout l'Empire (partie I, chap.2-I).

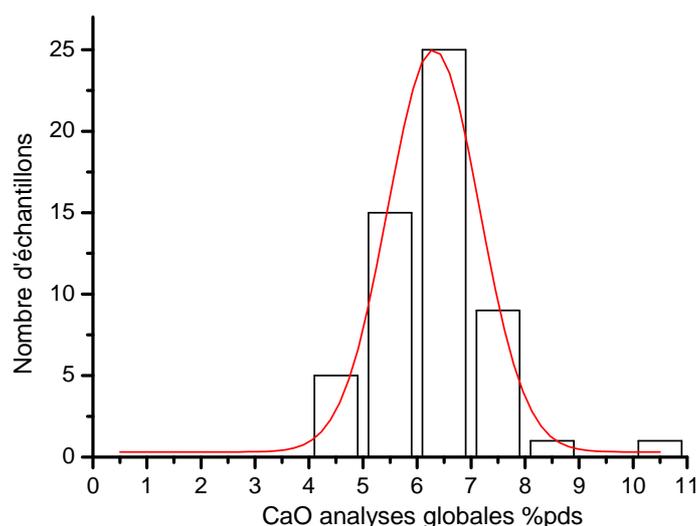


Figure 117 Distribution de la teneur globale en CaO dans les verres opaques romains selon les données de la bibliographie dans l'annexe 33 et d'une étude non publiée de I. Biron (6 études, 56 échantillons).

En revanche, ce qui différencie les verres opaques romains de leurs homologues transparents c'est essentiellement leur teneur en antimoine. Nous avons recensé dans les études mentionnées ci-dessus (Annexe 33) et une étude non publiée de Biron I., 152 échantillons de verre opaque romain analysés. D'après ces données, on estime la concentration moyenne en Sb_2O_3 à $4,03 \pm 1,92$ %pds. Les teneurs varient entre 0,5 et 10,2%pds, avec un maximum d'échantillons situés entre 2,5 et 5%pds (Figure 118).

Cette distribution est décalée vers des teneurs plus grandes que celles mesurées dans les verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie (chap.11-I). L'évolution des distributions des teneurs en antimoine des verres opaques témoigne d'un changement dans les traditions verrières d'opacification au cours de l'Histoire.

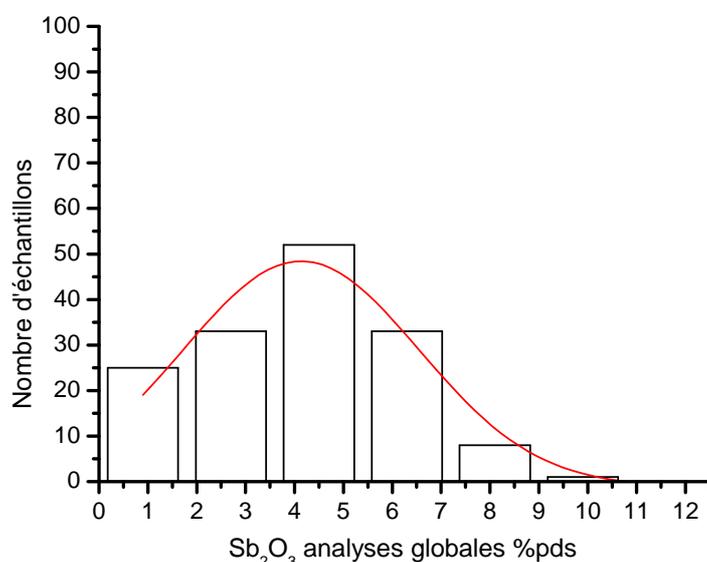


Figure 118 Distribution de la teneur globale en Sb_2O_3 dans les verres opaques romains selon les données de la bibliographie mentionnées dans l'annexe 33 et d'une étude non publiée de I. Biron (8 études, 152 échantillons).

Dans les verres blancs et plus particulièrement dans les verres mosaïqués, les émaux et les éléments de décor, la présence de plomb est souvent mise en évidence (Henderson, 1991; Mass et.al., 1997 ; Fleming et Swan, 1999 ; Moretti et Gratuze, 2002). La teneur en PbO varie beaucoup d'un verre à l'autre et peut aller de 2 à 40%pds. L'addition de cet élément permettant de ramollir le verre, la production de verre blanc à l'époque romaine est dite avoir été encouragée par les besoins des artisans qui fabriquaient les verre –camées et qui voulaient sculpter rapidement des détails dans les décors de verre (Henderson, 1991; Fleming et Swan, 1999). D'après Fleming et Swan, 1999, le plomb augmenterait la solubilité de l'antimoine dans le verre à haute température et favoriserait la précipitation d'antimoniates de calcium. Notons que cette dernière hypothèse pourrait expliquer le taux de cristallisation élevé du « corpo » de la fabrique Orsoni (chap.10-II.1.).

D'une manière générale, les tesselles de mosaïque, elles, ne contiennent pas de plomb. Seuls Brun et al., 1989 mentionnent la présence de plomb dans une tesselle de mosaïque blanche et soulignent le fait que celle-ci ne contient aucun opacifiant d'antimoniates de plomb. A l'inverse, certaines tesselles opacifiées aux antimonies de plomb contiennent, elles, des cristaux d'antimoniates de calcium. Les auteurs suggèrent que l'antimoine dans le verre forme préférentiellement les antimoniates de calcium, au détriment des antimoniates de plomb. L'observation des verres contemporains de la fabrique Orsoni que nous avons étudiés au chapitre 10 va dans le même sens (chap.10-II.1.).

Si l'analyse de la composition chimique des verres opaques romains est devenue commune, l'observation de **la microstructure**, elle, n'est pas toujours de mise. Cependant, les études faites jusqu'à présent semblent s'accorder à dire que les cristaux d'antimoniates de calcium sont dispersés aléatoirement dans la matrice vitreuse ou suivent les mouvements de convection dans le verre fondu. Ils ont des formes géométriques polygonales et forment parfois des agrégats dans des régions données ou autour de bulles (Brun et al., 1989 ; Mass et al., 1997 ; Foster et Jackson, 2005).

Leur taille, décrite comme uniforme par Mass et al. (1997) dans les tesselles de mosaïque d'Antioche et Pompéi, est évaluée à 2-3 μm par Foster et Jackson (2005), dans les jetons de verre blanc, et à 300 nm par Fredrickx et al. (2004) observant au MET une lame mince d'un verre de décor blanc. Selon Foster et Jackson (2005), les différences de tailles observées d'un verre à l'autre pourraient être dues aux conditions d'élaboration et aux durées de refroidissement. Il nous est permis de penser que les différentes appréciations de la microstructure des verres opaques est à l'origine des interprétations variées relatées dans la bibliographie.

De la même manière, l'identification **des phases cristallines** présentes dans les verres opaques romains reste rare. En effet, très peu d'analyses par DRX ou spectroscopie Raman ont été faites sur ce type de matériel et il est donc difficile de savoir si l'une ou l'autre forme $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 sont présentes et si c'est le cas, en quelles proportions. Plusieurs auteurs s'appuient sur les travaux de Turner et Rooksby (1959), qui relatent la présence des deux types d'antimoniates de calcium dans les verres romains (partie III, chap.7-I.), et mentionnent la présence de ces opacifiants sans faire de distinction entre $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 (Mass et al., 1997 ; Moretti et Gratuze, 2002, Foster et Jackson, 2005).

Cependant, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique a été identifiée dans des émaux blancs et bleus de Grande-Bretagne datant du 1^{er}- 4^{ème} s. apr. J.C. (Henderson, 1991) et dans des fragments de verre blanc mosaïqué de la même époque (Gedzevičiūtė et al., 2008). Notons que ces deux types de verres contiennent des teneurs en PbO non négligeables (2-40%pds). Le travail de Brun et al., 1989 lui, a montré que la phase CaSb_2O_6 hexagonale est présente dans

une quarantaine de tesselles de mosaïque blanches ou bleues datant du 1^{er}- 4^{ème} s. apr. J.C. et provenant des verreries des Houis et de Tiltelberg et du site de Saint-Romain-en-Gal. La phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ cubique, beaucoup plus rare que les deux autres, a été identifiée dans un verre de décor blanc de la même époque (Fredrickx et al., 2004). Cette observation se faisant sur une lame mince de $200\mu\text{m} \times 150\text{nm}$, il n'est pas exclu que les autres phases d'antimoniates de calcium soient présentes dans ce verre. De la même manière, il se peut que les verres étudiés par Henderson (1991) ; Brun et al. (1989) ou Gedzevičiūtė et al. (2008), contiennent des cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure cubique mais que la méthode d'analyse utilisée n'ait pas été assez sensible pour les détecter. Il est donc nécessaire de travailler à plusieurs échelles d'analyse afin de ne pas mettre de côté des observations importantes.

Ainsi, par des arguments s'appuyant tantôt sur la composition chimique, tantôt sur la microstructure des verres, les auteurs des études mentionnées s'accordent à dire que les antimoniates de calcium dans les verres opaques romains étaient obtenus par **crystallisation in situ**, et ce, indépendamment de l'époque, du type d'objet ou de la couleur du verre (Turner et Rooksby, 1959 ; Bimson et Freestone, 1983 ; Brun et al., 1989 ; Henderson, 1991 ; Mass et al., 1997 ; Fleming et Swan, 1999 ; Fredrickx et al., 2004 ; Foster et Jackson, 2005).

Par exemple, le fait que la composition chimique des verres opaques se distingue principalement de celle des verres transparents par une teneur plus élevée en antimoine est considéré comme un élément en faveur d'une addition intentionnelle d'un composé contenant de l'antimoine dans un verre. Les cristaux d'antimoniates de calcium n'existant pas dans la nature, les auteurs concluent en faveur d'une cristallisation in situ (Henderson, 1991 ; Mass et al., 1997, Fredrickx et al., 2004). Pareillement, la morphologie des cristaux et leur répartition autour de bulles sont souvent évoquées comme preuves d'une cristallisation in situ ayant lieu lors du refroidissement du verre (Brun et al., 1989; Mass et al., 1997 ; Foster et Jackson, 2005) ou d'un traitement thermique spécifique (Brun et al., 1989).

Par ailleurs, certains auteurs font appel à des arguments fondés sur la nature et la disponibilité des sources d'antimoine à l'époque romaine (Mass et al., 1997 ; Fredrickx et al., 2004 ; Foster et Jackson, 2005). Mass et al., 1997 et Fredrickx et al., 2004 citent le fameux ouvrage de la même époque : l'Histoire Naturelle de Pline l'Ancien (23 - 79 apr. J.C.) où sont décrits la localisation et l'emploi de la stibine (partie III, chap. 6).

Cependant, bien qu'ils évoquent l'utilisation d'une opacification par cristallisation in situ, très peu d'auteurs tranchent entre les deux procédures pouvant avoir été utilisées par les verriers romains, en ce qui concerne l'ajout de la source d'antimoine :

- soit elle était ajoutée directement dans les matières premières (Foster et Jackson, 2005)
- soit elle était ajoutée dans un verre, ou frite de verre, préalablement fabriqués (Henderson, 1991 ; Fredrickx et al., 2004 ; Foster et Jackson, 2005).

De la même manière, deux hypothèses sur **les sources d'antimoine** pouvant avoir été utilisées par les verriers romains sont souvent mentionnées :

- soit les romains utilisaient la stibine (Sb_2S_3) à l'état naturel (Turner et Rooksby, 1959; Fredrickx et al., 2004 ; Foster et Jackson, 2005),
- soit ils procédaient à une étape préalable de grillage de la stibine afin d'obtenir un mélange d'oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 (Bimson et Freestone, 1983 ; Mass et.al., 1997). D'après les résultats obtenus au chapitre 6, ce grillage se ferait aisément entre 300 et 600°C.

L'examen des teneurs en soufre des verres permet le plus souvent d'orienter le choix des auteurs vers l'un ou l'autre type de source. En effet, plusieurs auteurs ont suggéré que l'antimoine était introduit sous la forme de stibine grillée plutôt que sous sa forme naturelle Sb_2S_3 , car les teneurs en soufre dans les verres opaques sont souvent équivalentes à celles trouvées dans les verres transparents où il est apporté par les impuretés du sable (Bimson et Freestone, 1983 ; Mass et.al., 1997).

Au contraire, Turner (1956), se reposant sur le niveau élevé en SO_3 (1,2 %pds) analysé dans un verre opaque du 1^{er} s. apr.J.C., émet l'hypothèse que la forme brute de stibine était utilisée. De la même manière, Fredrickx et al. (2004) montrent qu'il existe une corrélation positive entre les teneurs en antimoine et en soufre dans des verres incolores, datant du 1^{er}-4^{ème} s. apr. J.C., et proposent l'utilisation de stibine Sb_2S_3 comme agent décolorant. Ils suggèrent qu'à une plus forte teneur (> 2,5 %pds), la stibine pouvait également servir à opacifier le verre par réaction avec le calcium formant ainsi les antimoniates de calcium.

Par des expérimentations en laboratoire Foster et Jackson (2005) montrent que des teneurs relativement faibles en SO_3 pouvaient être obtenues dans des verres opacifiés à partir de stibine (0,6%pds) en raison de l'évacuation de la majeure partie du soufre sous la forme de SO_2 lors de la fusion du verre, et que par conséquent ces teneurs ne permettaient pas de trancher en faveur d'une source ou de l'autre (partie III, chap.9-I.2).

Ainsi, nous pouvons voir que les hypothèses émises sur le procédé d'opacification sont en faveur d'une cristallisation in situ des antimoniates de calcium. Le débat des spécialistes se situe donc à un autre niveau, à savoir si la source d'antimoine était ajoutée dans les matières premières ou dans un verre, et si cette source consistait en de la stibine naturelle ou en de la stibine grillée. C'est dans cette optique que Foster et Jackson (2005) ont mené les expérimentations en laboratoire détaillées dans la partie III, chap.9-I.2. Ils en concluent que le grillage de la stibine n'est pas une étape préliminaire nécessaire et que les deux procédés en une ou deux étapes peuvent avoir été utilisés, l'ajout dans le verre permettant toutefois un meilleur contrôle du procédé d'élaboration.

Afin de confirmer ou non les hypothèses émises par plusieurs auteurs sur le procédé d'opacification employé, nous avons analysé cinq tesselles de mosaïque bleues, une rose et deux turquoise datant du 1^{er} s. av. au 6^{ème} s. apr. J.C. provenant d'Aquilée et de Rome (partie I, chap.4-III). Les données obtenues sur la composition chimique, la microstructure, les phases cristallines et le degré d'oxydation de l'antimoine seront présentées et discutées.

II. NOTRE ETUDE DES TESSELLES DE MOSAÏQUES ROMAINES

Les résultats obtenus sur les tesselles de mosaïque bleues et rose d'une part, et turquoise de l'autre, nous incitent à présenter ces données en deux temps. En effet, nous verrons que les tesselles turquoise présentent de nombreuses différences avec les autres tesselles, aussi bien au niveau de leur composition chimique, que de leur microstructure, leurs phases cristallines et leur degré d'oxydation de l'antimoine.

II.1 Les tesselles de mosaïque bleues et la tesselle rose

II.1.1 La composition chimique

Les tesselles de mosaïque bleues et rose étudiées ont des compositions typiques des verres romains de la même époque (Tableau 43 et Annexe 34). Ce sont des silicates sodocalciques avec de faibles teneurs en MgO et K₂O (Tableau 43), ce qui atteste de l'utilisation d'une source minérale sodique comme le natron (Turner, 1956).

Par des analyses chimiques plus fines (PIXE-PIGE), on sait que le cobalt (Co²⁺) et l'or, présents en éléments traces, sont utilisés pour colorer respectivement les tesselles bleues et la tesselle rose¹. Comme on pouvait s'y attendre aucune de ces tesselles ne contient de plomb.

Les teneurs globales en CaO et Sb₂O₃ sont cohérentes avec la gamme de composition mesurée dans les verres romains opacifiés par des antimoniates de calcium (Tableau 43 et Annexe 34) (cf. paragraphe I.1.). Nous avons vu dans la partie III que l'évolution de ces teneurs dans les analyses globales et dans les matrices vitreuses permettait d'avoir une idée sur le procédé d'opacification employé. Il est donc intéressant de tracer ces évolutions pour les tesselles de mosaïque romaines (Figure 119).

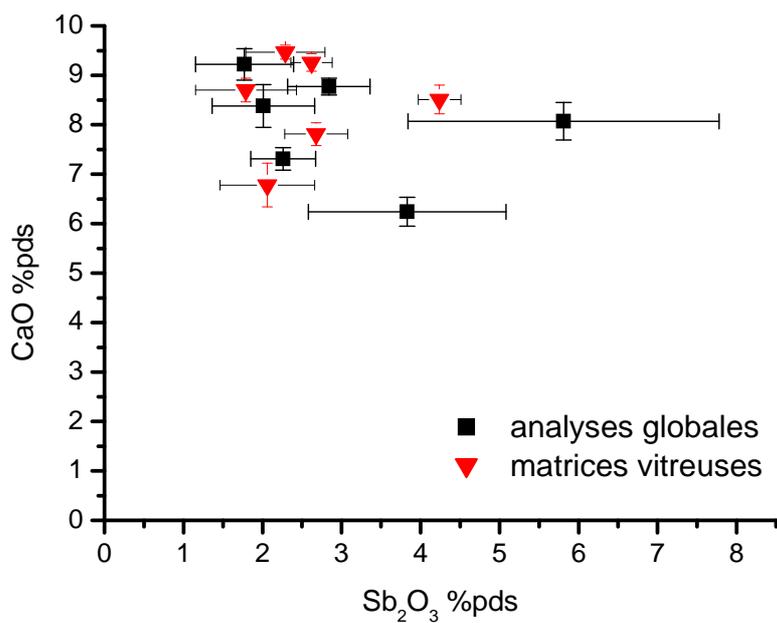
¹ Travaux de recherche de M. Verità.

Tableau 43 Compositions chimiques globales des tesselles de mosaïque romaines, obtenues par analyse EDX (en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté. Les écarts-types sont indiqués en italique.

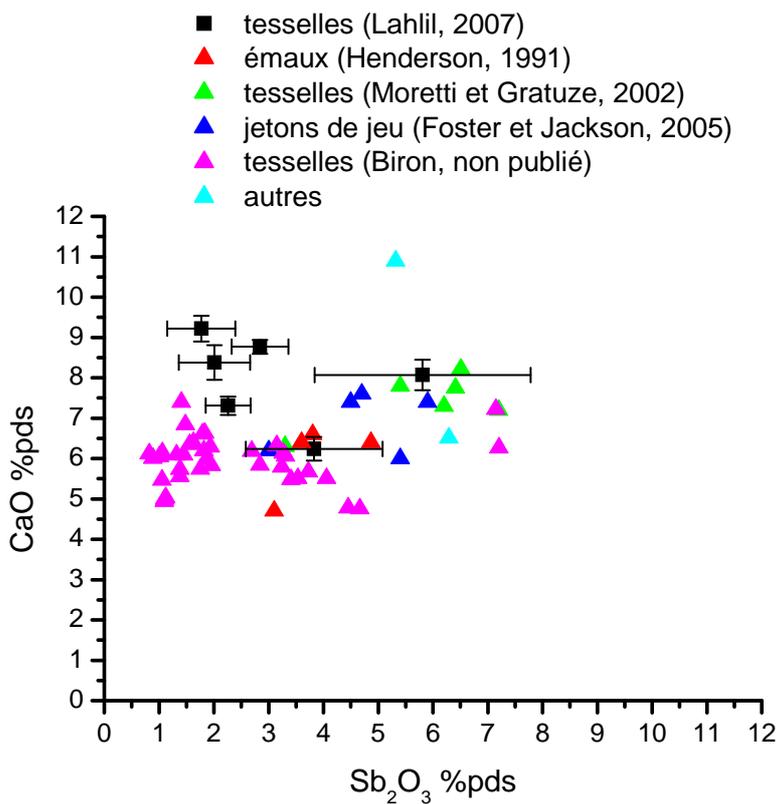
Couleur	Rose		Bleu	
Echantillons	N = 1		N = 5	
Analyses	Globale	Matrice	Globale	Matrice
Na ₂ O	16,8 ± 0,7	14,2 ± 0,9	15,3 ± 0,5	11,1 ± 2,2
MgO	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Al ₂ O ₃	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,1	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,3
SiO ₂	67,3 ± 1,2	71,2 ± 0,9	67,9 ± 0,6	71,0 ± 1,7
SO ₃	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
K ₂ O	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2	0,6 ± 0,1
CaO	6,2 ± 0,3	6,8 ± 0,4	8,2 ± 0,1	8,8 ± 0,7
MnO	nd	nd	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Fe ₂ O ₃	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,2	0,9 ± 0,2	1,0 ± 0,2
CuO	nd	nd	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1
Sb ₂ O ₃	3,8 ± 1,2	2,1 ± 0,6	2,9 ± 0,7	2,7 ± 0,9
PbO	nd	nd	nd	0,1 ± 0,1

On observe une diminution des teneurs en CaO lorsque celles en Sb₂O₃ augmentent (Figure 119a). Cette évolution est très différente de celle obtenue dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (synthétiques chapitre 8 ou égyptiens chapitre 11) ou par mélange de « corpo » (chapitre 10), ce qui va dans le sens de l'utilisation d'un procédé d'opacification différent.

Bien que moins marquée, une telle tendance a été observée dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap. 9-III.3 et synthèse). Le report des données de la bibliographie sur ce graphique (teneurs globales), met en évidence un nuage de points qui montre qu'il n'existe en général pas de corrélation entre les teneurs en calcium et en antimoine dans les verres opaques romains (Figure 119b). Cette absence de corrélation est cohérente avec d'une opacification par cristallisation in situ où les proportions en CaO et Sb₂O₃ étaient ajustées à chaque fois qu'un verre opaque était produit.



a)



b)

Figure 119 Evolution des teneurs en CaO et en Sb₂O₃ dans les analyses globales et les matrices vitreuses (mesures EDX, %pds) pour (a) les tesselles de mosaïque romaines bleues et rose étudiées (Lahlil et al., 2007) et (b) dans les verres opaques romains étudiés dans la bibliographie (Annexe 33) d'une étude non publiée de I. Biron (8 études, 152 échantillons).

De la même manière, il est intéressant de voir quelles sont les évolutions du taux de cristallisation avec les teneurs en CaO et Sb₂O₃ (partie III, synthèse). Dans les tesselles romaines, celui-ci varie entre 0,2 et 3 % et a une valeur moyenne de 1,2% (Annexe 34).

Contrairement aux verres opacifiés par mélange de « corpo » (partie III, chap. 10-II.2), les matrices vitreuses des verres romains ont des teneurs en CaO relativement élevées (entre 6 et 8 %pds) (Tableau 43 et Annexe 34), ce qui implique qu'il faut atteindre un certain taux de cristallisation pour que la contribution en CaO des cristaux ait un impact sur la teneur en CaO mesurée dans les analyses globales. Par conséquent, l'évolution du taux de cristallisation avec les teneurs en CaO n'a pas grand intérêt ici.

En revanche, on remarque que dans l'ensemble des tesselles romaines étudiées, le taux de cristallisation augmente avec la teneur globale en antimoine de la même manière que dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ (Figure 120). En effet, les taux de cristallisation mesurés dans les verres romains sont compatibles avec l'ajout de Sb₂O₅ ou Sb₂O₄¹ dans des concentrations intermédiaires à celles testées.

Nous avons vu au chapitre 9, qu'en ajoutant une source d'antimoine de type Sb₂O₃ dans un verre translucide, un traitement thermique d'au moins 6 heures était requis pour que les opacifiants se forment, et les taux de cristallisation restaient inférieurs à 2% bien que la concentration en antimoine soit relativement élevée (~ 10%pds). Par conséquent, si cette source a été employée seule, on peut supposer que de très longues durées de traitement thermique (> 13jours) ont été utilisées pour obtenir l'évolution mise en évidence à la Figure 120. Notons que ces longues durées de traitement impliquent la formation majoritaire de la phase Ca₂Sb₂O₇ (partie III, chap.9-IV.2.2). Ce point sera discuté plus loin (cf. paragraphe II.1.3).

Par ailleurs, nous avons montré que la température était un facteur déterminant sur la valeur du taux de cristallisation (partie III, chap. 9-III.3 et IV.2.1). Les évolutions obtenues à la Figure 120 dans les tesselles romaines et les verres synthétiques étant très voisines, on peut supposer que les températures d'élaboration le sont aussi (1200°C) ou plus basses. En effet, si les températures d'élaboration des verres romains dépassaient 1200°C, les taux de cristallisation obtenus, pour la même concentration en antimoine, auraient été plus faibles (partie III, chap. 9-III.3 et IV.2.1).

¹ Nous avons vu dans la partie III, chap.9, que des taux de cristallisation comparables étaient obtenus pour les deux sources d'antimoine.

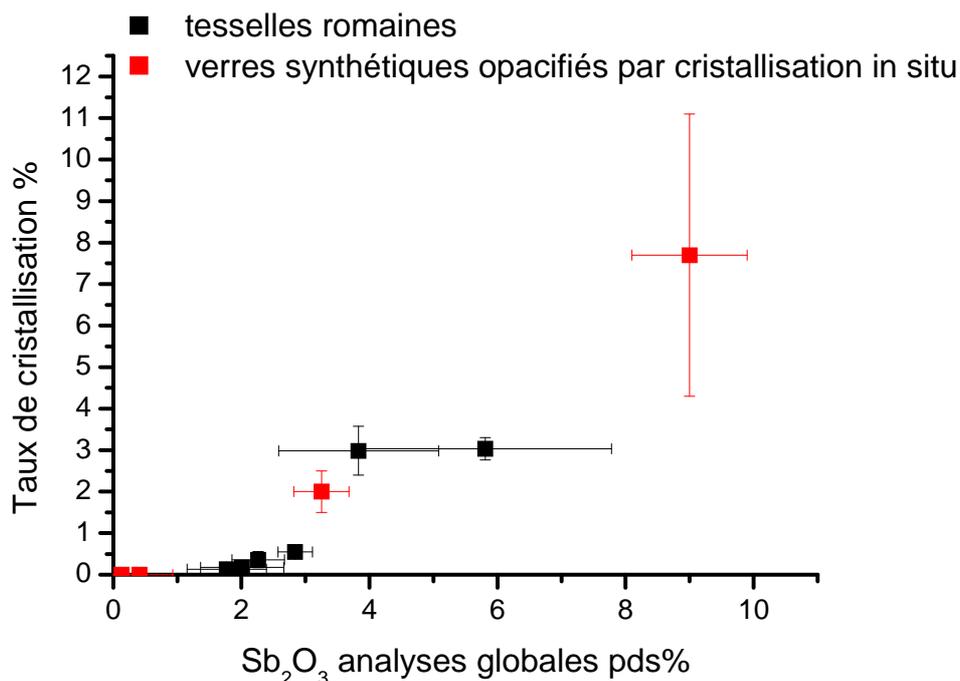


Figure 120 Evolution du taux de cristallisation avec la teneur globale en antimoine dans les tesselles de mosaïque romaines étudiées et dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ par ajout de Sb₂O₅ (partie III, chap. 9-III.3) (%pds, EDX).

II.1.2 La microstructure

L'observation de la microstructure des tesselles romaines bleues et de la tesselle rose étaye l'hypothèse de l'utilisation d'un procédé d'opacification par cristallisation in situ (partie III, chap. 9). En effet, celle-ci est très différente de celle observée dans les verres synthétiques opacifiés par ajout de cristaux (partie III, chap. 8-II.2). Nous confirmons donc les hypothèses émises dans la bibliographie pour les verres opaques romains (cf. paragraphe I.). En revanche, avec les résultats obtenus sur les verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie (chapitre 11), nous démontrons que contrairement aux idées reçues, les procédés d'opacification ont évolué au cours de l'Histoire, de l'Egypte ancienne à l'époque romaine, de l'ajout de cristaux à la cristallisation in situ.

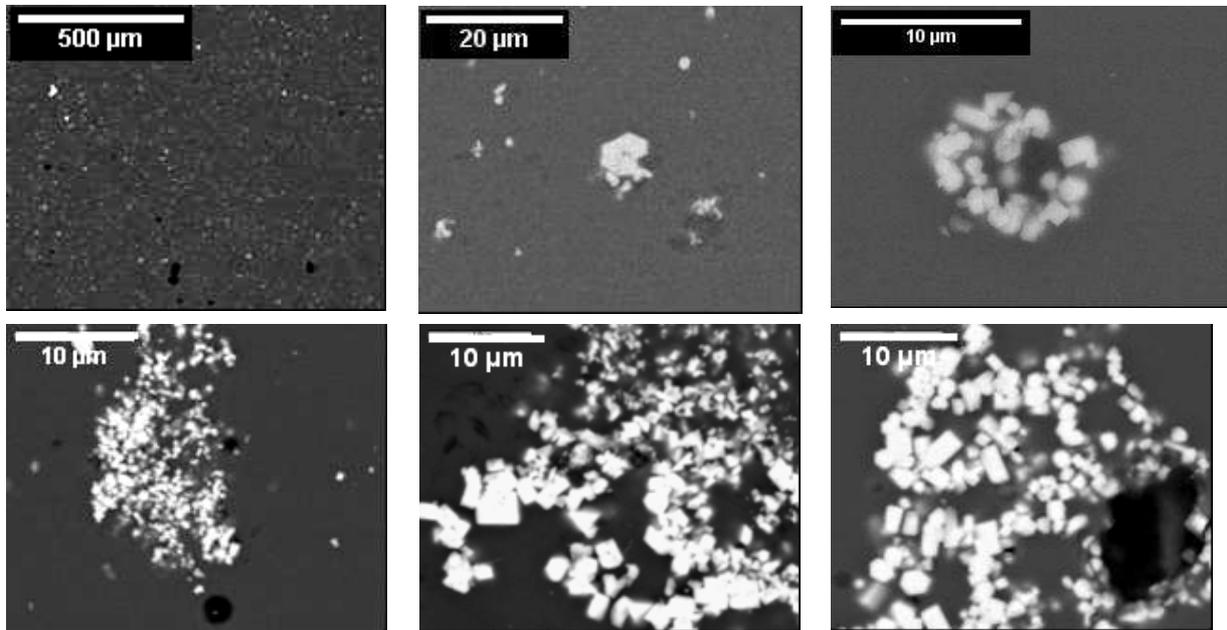
En effet, dans les tesselles de mosaïque romaines, la microstructure est caractérisée par une répartition relativement homogène de cristaux géométriques, souvent hexagonaux ou rectangulaires (Figure 121). Ceux-ci peuvent être isolés, autour de bulles ou dans des agrégats de tailles et formes variées (Figure 121). Ces observations sont en accord avec celles faites dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap.9) et dans les autres études sur les verres opaques romains (Brun et al., 1989 ; Mass et al., 1997 ; Foster et Jackson, 2005).

Cependant, les verres romains diffèrent quelque peu des verres opaques synthétiques obtenus par ajout de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 dans un verre translucide : d'une manière générale, la répartition des cristaux est plus homogène, leur taille est plus petite (de 0,2 à $10\mu\text{m}$ (Figure 121) contre 1 à $40\mu\text{m}$ dans les verres synthétiques (partie III, chap.9-III.1)) et les agrégats sont moins nombreux dans les tesselles de mosaïque romaines, ce qui va dans le sens de conditions d'élaboration relativement différentes de celles que nous avons utilisées (températures plus basse, durée plus courte etc...).

La cristallisation autour des bulles est également moins importante dans les tesselles de mosaïque romaines que dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap.9-III.3). Comme dans les verres synthétiques le gaz qu'elles contiennent est très probablement de l'oxygène obtenu par décomposition des oxydes d'antimoine (partie III, chap.9-III.3), on peut penser que dans les verres romains il est de nature différente (air, SO_2 ou CO_2 ...). Pour expliquer la présence d'agrégats, on peut imaginer comme origine la formation de plusieurs bulles voisines servant de sites de germination préférentiels aux opacifiants, ou des zones où la source d'antimoine introduite se serait moins bien dissoute.

Ainsi, les arguments de Mass et al. (2001) tentant de rapprocher les verres égyptiens des verres opaques romains semblent infondés et ne peuvent pas servir comme critères permettant d'identifier le procédé d'opacification utilisé.

a) Tesselle rose (VP1)



b) Tesselle bleue (RB2)

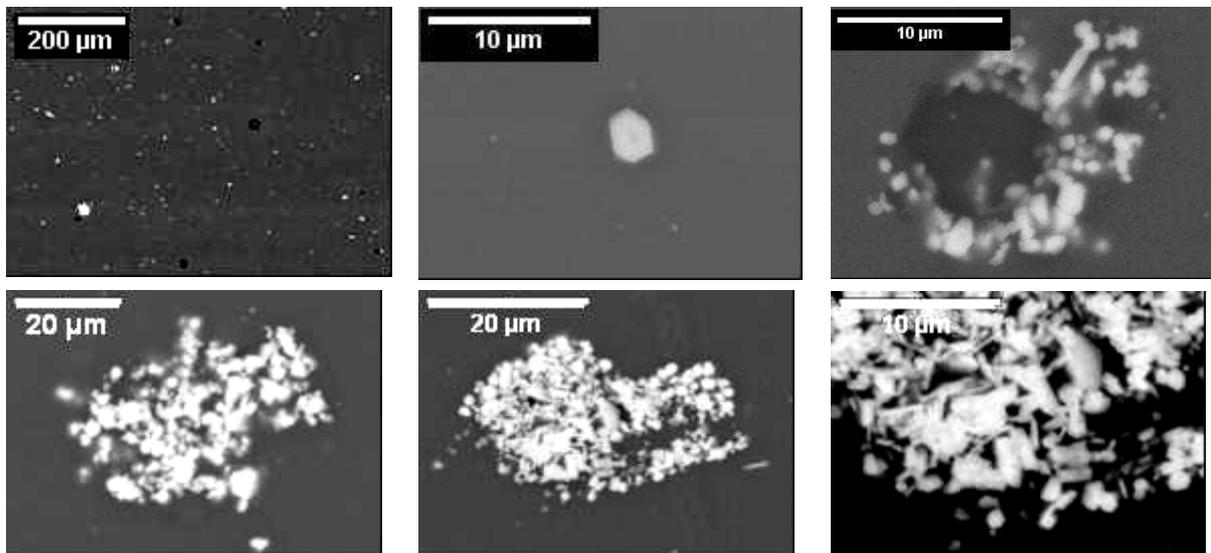


Figure 121 Images MEB-BSE de la microstructure de tesselles romaines rose (a) et bleue (b), mettant en évidence une distribution homogène de cristaux géométriques d'antimoniates de calcium dans la matrice vitreuse.

II.1.3 Les phases cristallines

Deux types d'antimoniates de calcium correspondant à CaSb_2O_6 de structure hexagonale et à $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique ont été identifiés. Dans toutes les tesselles étudiées, la phase CaSb_2O_6 est la phase majoritaire et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ la minoritaire.

Dans la tesselle bleue AB2, par exemple, on évalue les proportions relatives des deux phases à environ 88% de CaSb_2O_6 et 12% de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ par affinement Rietveld (Figure 122). Dans les autres tesselles où le taux de cristallisation est plus faible, la présence importante de la matrice vitreuse n'a pas permis d'obtenir des diffractogrammes de qualité suffisante pour permettre le calcul des proportions de phases cristallines.

Les cristaux de CaSb_2O_6 analysés par EDX (Annexe 34) sont isolés dans la matrice vitreuse ou forment des agrégats. Ils mesurent entre 3 et $5\mu\text{m}$ et sont donc représentatifs de la population de cristaux de plus grande taille. Comme la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, identifiée par DRX, n'est que très rarement détectée par analyse EDX, on peut penser que cette phase correspond aux cristaux de plus petite taille ($\sim 0,2 - 1\mu\text{m}$) dispersés dans la matrice vitreuse (cf. paragraphe II.1.2). En effet, les seuls cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ identifiés dans les tesselles bleues RB2 et ABD ont des tailles inférieures à $1\mu\text{m}$ (Figure 123). Ces différences de proportion et de taille entre les phases CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sont cohérentes avec le fait que, lors d'une opacification par cristallisation in situ, la phase CaSb_2O_6 est la phase cinétiquement favorisée (partie III, chap.9-IV.1.2 et IV-2.2.).

Dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ, on observe la formation de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ à partir de 21h de traitement thermique (partie III, chap.9-IV.1.2 et IV.2.2). Cette réaction étant principalement dépendante de la vitesse de diffusion du calcium dans le verre, on peut extrapoler ces durées aux verres anciens. En supposant que les gammes de températures employées soient les mêmes, les tesselles de mosaïques étudiées auraient donc subi une fusion ou un traitement thermique d'une durée supérieure à 21 heure, mais suffisamment petite pour que CaSb_2O_6 reste la phase majoritaire (< 13 jours).

Nous avons vu que pour atteindre le même taux de cristallisation que celui mesuré dans les verres romains, de longues durées de traitement thermique sont nécessaires si les verres sont synthétisés à partir de Sb_2O_3 (cf. paragraphe II.1.1). Or, ces longues durées de traitement impliquent la formation majoritaire de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, ce qui est en contradiction avec les observations faites dans les tesselles de mosaïque romaines, à savoir que CaSb_2O_6 est toujours la phase majoritairement obtenue. Il semblerait donc que l'utilisation de Sb_2O_3 comme source d'antimoine par les verriers romains soit peu vraisemblable. En revanche, l'emploi de Sb_2O_4 peut être envisagé.

Brun et al. (1989), ont montré que $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ était la phase unique dans plus d'une quarantaine de tesselles provenant de l'Est de la France. Dans les tesselles de mosaïque que nous étudions, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est présente en faible quantité et correspond à des cristaux de très petite taille. Sa détection nécessite donc une suffisamment grande sensibilité de l'appareil de mesure utilisé (partie II, chap.5-II). Ainsi, il n'est pas improbable que cette phase n'ait pas été identifiée par Brun et al. (1989) pour des raisons techniques.

Cependant, dans plusieurs travaux sur des verres blancs et bleus, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est identifiée comme la phase unique : dans le verre-camée décorant le vase Portland (50 av.- 50 apr. J.C.) (Turner et Rooksby, 1963 ; Freestone, 1991), dans des émaux de Grande-Bretagne (1^{er}- 4^{ème} s. apr. J.C.) (Henderson, 1991), et dans des fragments de verre mosaïqué de la même époque (Gedzevičiūtė et al., 2008). Tous ces verres contenant des teneurs en PbO non négligeables (2 – 40 %pds), on peut penser que, comme dans le cas des verres de la fabrique Orsoni (partie III, chap.10-II), la présence de plomb dans le verre favorise la formation de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ en s'incorporant dans la structure du cristal.

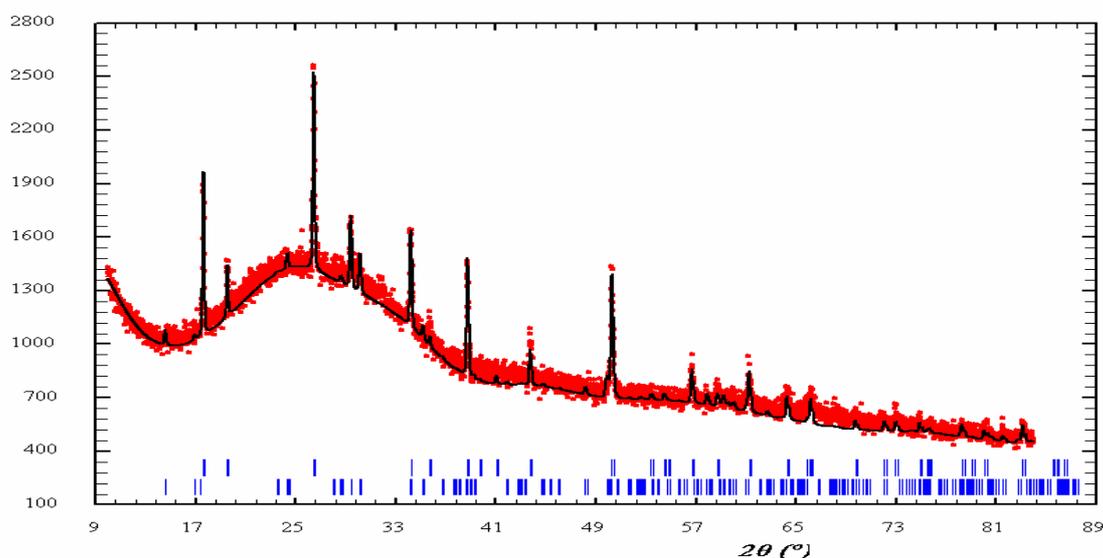


Figure 122 En rouge, diffractogramme expérimental de la tesselle bleue (AB2). En noir apparaît le diffractogramme simulé par affinement Rietveld. En bleu sont marquées les positions des raies de diffraction des phases CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

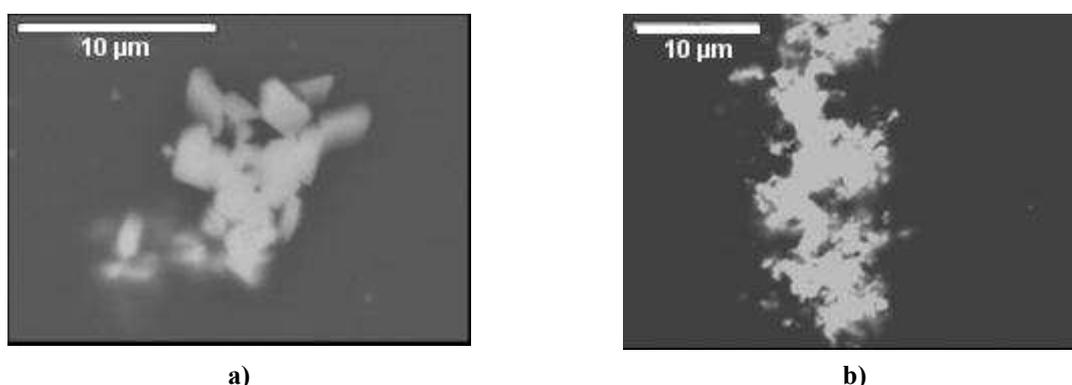


Figure 123 Images MEB-BSE de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ identifiés dans les tesselles bleues RB2 (a) et ABD (b), par EDX.

A ce stade de l'étude, les résultats obtenus mettent en évidence des compositions chimiques proches, des microstructures comparables et des phases cristallines similaires dans l'ensemble des tesselles bleues et rose, ce qui permet d'émettre l'hypothèse, non seulement de l'utilisation d'un même procédé d'opacification, mais également de conditions d'élaboration très proches pour l'ensemble des tesselles étudiées. Le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse dépendant directement de la composition chimique et de la température du milieu, il est important de vérifier s'il varie beaucoup ou non d'un échantillon à l'autre.

II.1.4 Le degré d'oxydation de l'antimoine

Dans les trois tesselles bleues étudiées ici (AB2, AB3 et RB2), Sb^{V} est toujours l'espèce majoritaire et Sb^{III} la minoritaire (Figure 124a). La présence de ces deux espèces est cohérente avec l'utilisation d'un procédé d'opacification par cristallisation in situ (partie III, chap.9-V).

Les rapports $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ varient très peu d'un échantillon à l'autre ainsi qu'au sein de chaque échantillon, témoignant de l'homogénéité des conditions d'élaboration employées pour l'ensemble de la production. Les résultats présentés ci-dessous sous la forme de moyennes faites sur trois mesures par échantillon, sont donc représentatifs du degré d'oxydation de l'antimoine sur l'ensemble de la tesselle (Figure 124) (RB2 : $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,42 \pm 0,18$; AB3 : $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,62 \pm 0,03$; AB2 : $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,67 \pm 0,18$).

Nous avons vu que le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse peut servir d'indicateur de la source d'antimoine utilisée, sous réserve que les verres n'aient pas été chauffés à une température supérieure à 1200°C (partie III, chap. 9-V), et que le verre ne contienne pas d'éléments à valence mixte pouvant interagir avec l'antimoine. Comme il est très peu probable que de telles températures aient été employées dans les périodes anciennes (partie I, chap. 2-II), nous pouvons comparer les spectres μ -XANES mesurés avec ceux obtenus dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap. 9-III). La Figure 124 montre qu'il est probable que Sb_2O_4 ait été utilisé par les verriers romains, ce qui est en bon accord avec l'hypothèse émise précédemment à partir des considérations faites sur le taux de cristallisation des tesselles (cf. paragraphe II.1.1).

L'emploi de Sb_2O_4 aux périodes anciennes est très possible car il peut être obtenu facilement par grillage de la stibine à partir de 500°C et par oxydation de l'antimoine métallique vers 600°C (partie III, chap.6). En revanche, nous avons montré que l'utilisation de Sb_2O_5 aux périodes anciennes est très peu probable (partie III, chap.6-I.2.3.e), c'est pourquoi nous privilégions l'hypothèse de l'emploi de Sb_2O_4 .

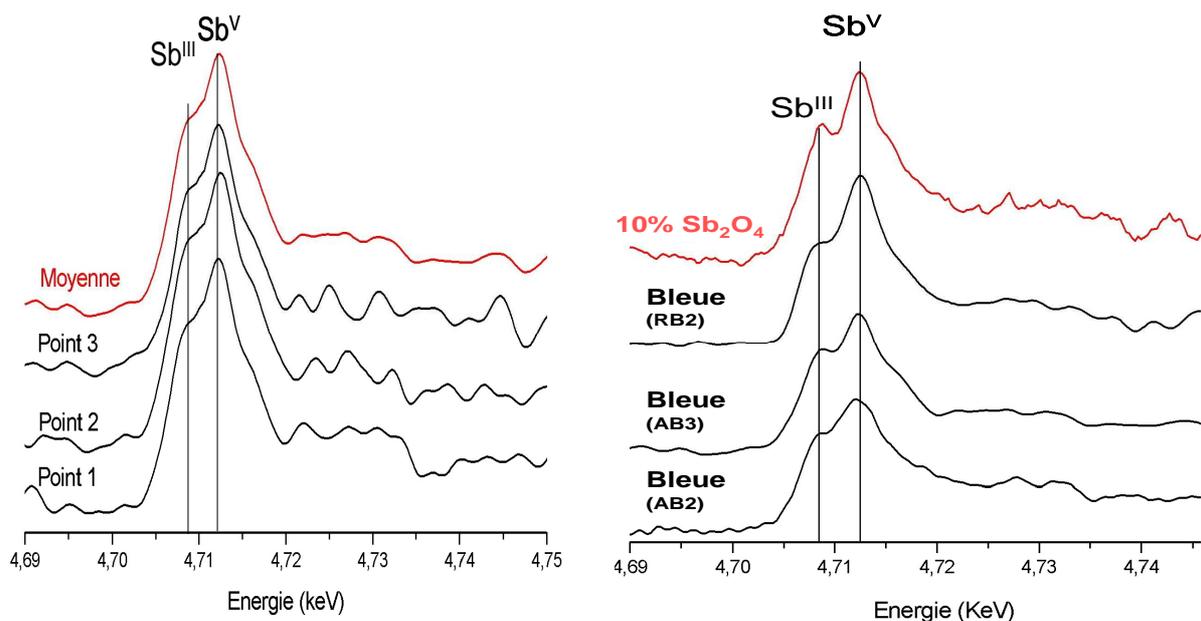


Figure 124 Spectres μ -XANES au seuil SbL_1 obtenus dans les matrices vitreuses des tesselles romaines bleues (RB2, AB3, AB2).

Ainsi, l'antimoine est présent au degré V et au degré III dans la matrice vitreuse, alors qu'il est uniquement au degré V dans les cristaux d'antimoniates de calcium (Annexe 34). Afin de mettre en évidence ou non un phénomène de diffusion des espèces Sb^{III} et Sb^V entre la matrice vitreuse et les cristaux d'antimoniates où l'antimoine est au degré V, un profil a été réalisé dans une tesselle bleue (AB2) sur $8\mu m$, à l'interface entre la matrice vitreuse et un cristal d'antimoniate de calcium $CaSb_2O_6$ (Figure 125). Le profil a été fait avec un pas de $0,2\mu m$ selon une section verticale, car dans cette direction, la taille du faisceau est la plus petite ($0,3\mu m$). Les résultats obtenus montrent qu'aucun gradient de diffusion des espèces Sb^{III} et Sb^V de la matrice vitreuse au cristal n'a été mis en évidence sur quelques micromètres.

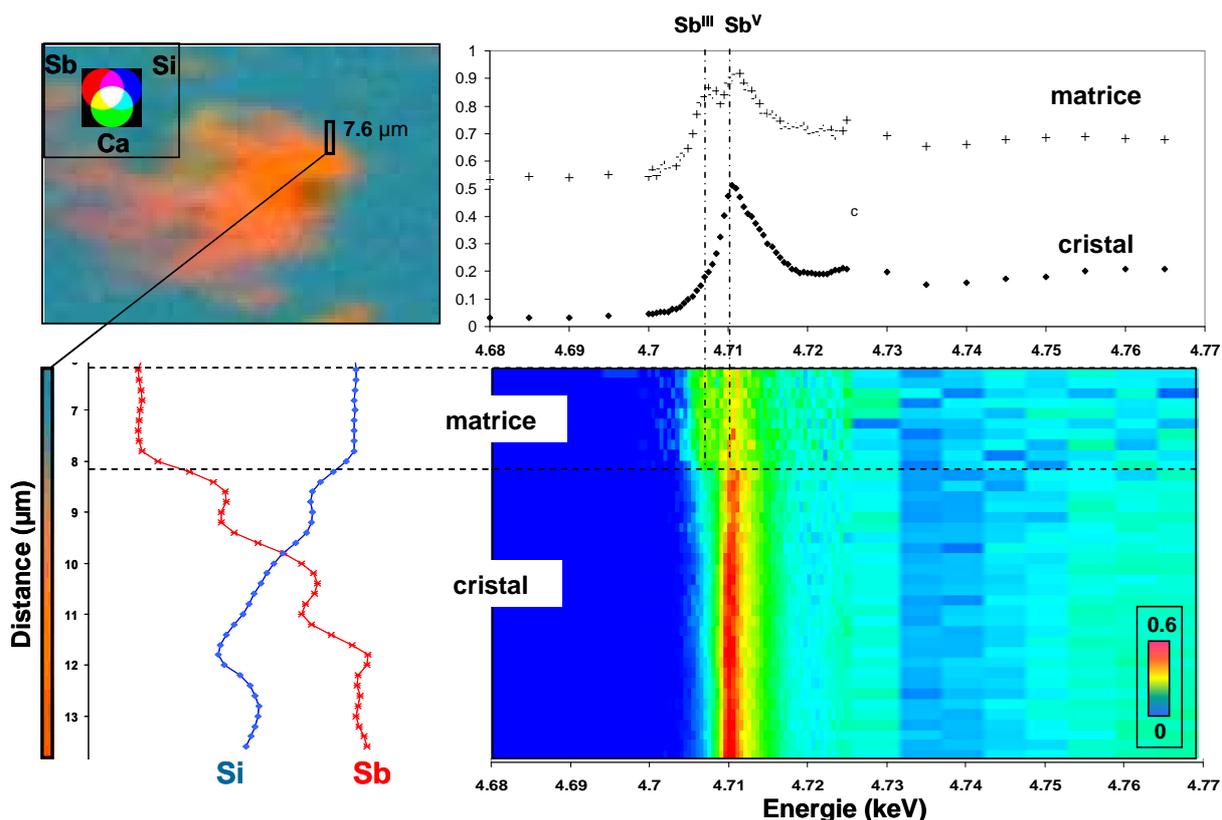


Figure 125 Profil enregistré à l'interface de la matrice vitreuse et d'un cristal d'antimoniate de calcium dans la tesselle de mosaïque bleue AB2. En haut à gauche : cartographie élémentaire d'un cristal CaSb_2O_6 (Sb + Ca : orangé) entouré de matrice vitreuse (Si + Ca : bleu vert). En bas à gauche : suivi des proportions Si et Sb le long du profil de 7,6 μm enregistré à l'interface matrice-cristal. En haut à droite : spectres $\mu\text{-XANES}$ enregistrés dans la matrice (Sb^{III} + Sb^{V}) et dans le cristal (Sb^{V}). En bas à droite : série de spectres XANES enregistrés le long du profil de 7,6 μm à l'interface matrice-cristal (vue 2D).

Ainsi, nous avons vu que les tesselles bleues et la tesselle rose formaient un groupe d'échantillons très homogène et que le procédé d'opacification employé est la cristallisation in situ. Nous allons nous intéresser aux tesselles de mosaïque turquoise, qui se différencient nettement des tesselles observées jusqu'à présent.

Il est important de noter que les particularités chimiques et microstructurales de ces tesselles sont très similaires dans les deux verres turquoise étudiés (AB1 et RB1), bien que ceux-ci proviennent de sites différents, respectivement Aquilée et Rome. Ceci permet d'ores et déjà d'émettre plusieurs hypothèses concernant l'origine de ces différences :

- La présence de cuivre jouant le rôle de colorant dans ces tesselles aurait un effet sur le processus de cristallisation des antimoniates de calcium.
- Un procédé d'opacification différent serait utilisé pour ces tesselles

Nous allons tenter de répondre à ces questions par l'observation fine des caractéristiques physico-chimiques de ces verres opaques.

II.2 Les tesselles de mosaïque turquoise

II.2.1 La composition chimique

Les deux tesselles de mosaïque turquoise étudiées ont une composition chimique typique de verre romain ($\text{MgO} = 0,5 \pm 0,1$ %pds et $\text{K}_2\text{O} = 0,5 \pm 0,1$ %pds), et se différencient des tesselles bleues par la présence de cuivre en quantité non négligeable ($3,7 \pm 0,2$ %) (Tableau 44 et annexe 35). Celui-ci, présent sous la forme Cu^{2+} dans la matrice vitreuse, est l'élément colorant du verre (Pollard et Heron, 1996 ; Veiga et Figueirido, 2006). Le cuivre peut être introduit sous une forme minérale comme la malachite ou les carbonate de cuivre, ou sous une forme métallique comme le bronze. Dans ce dernier cas, le verre contient souvent des teneurs en étain non négligeable car il est l'élément principal du bronze (Freestone, 1991). En effet, contrairement aux autres tesselles (cf. paragraphe II.1), on trouve de l'étain dans la matrice vitreuse et dans certains cristaux des tesselles romaines turquoise (Tableau 44 et annexe 35), ce qui va dans le sens de l'utilisation de bronze pour colorer ces tesselles, ce qui est en accord avec les observations faites sur une tesselle verte d'Aquilée de la même époque¹ (Lahlil et al., 2007). On détecte également la présence de plomb en très faible quantité dans les matrices vitreuses qui pourrait avoir été introduit comme impureté avec le bronze.

En outre, sur l'ensemble des tesselles romaines étudiées, les turquoise sont celles ayant les plus faibles teneurs globales en CaO ($4,5 \pm 0,5$ %pds) et les plus fortes en Sb_2O_3 ($4,1 \pm 0,7$ %pds) (Tableau 44 et annexe 35), ce qui témoigne d'une variation dans la recette utilisée pour fabriquer ces verres. On remarque également que, comme dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (partie III, chap.8-II.2.1), les teneurs en Sb_2O_3 dans les matrices vitreuses ($2,3 \pm 0,9$ %pds) sont particulièrement plus faibles que dans les analyses globales (Tableau 44).

N'ayant à notre disposition que deux échantillons de tesselles turquoise, nous n'avons pas pu tracer l'évolution des teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 et celles des matrices vitreuses.

Tableau 44 Compositions chimiques globales des deux tesselles de mosaïque romaines turquoise, obtenues par analyse EDX (en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté. Les écarts-types sont indiqués en italique.

Analyses	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	MnO	Fe_2O_3	CuO	SnO_2	Sb_2O_3	PbO
Globales	17,8 <i>± 0,5</i>	0,5 <i>± 0,1</i>	1,7 <i>± 0,7</i>	64,8 <i>± 1,8</i>	0,5 <i>± 0,1</i>	0,5 <i>± 0,1</i>	4,5 <i>± 0,5</i>	nd	0,8 <i>± 0,1</i>	3,7 <i>± 0,2</i>	nd	4,1 <i>± 0,7</i>	nd
Matrices	14,6 <i>± 0,4</i>	0,5 <i>± 0,1</i>	2,5 <i>± 1,5</i>	69,8 <i>± 0,9</i>	0,3 <i>± 0,1</i>	0,6 <i>± 0,1</i>	4,3 <i>± 1,1</i>	nd	0,7 <i>± 0,2</i>	3,8 <i>± 0,4</i>	0,3 <i>± 0,1</i>	1,6 <i>± 0,1</i>	0,6 <i>± 0,3</i>

¹ La coloration verte provient de la combinaison de la matrice vitreuse turquoise colorée par le cuivre, et des cristaux jaunes d'antimoniates de plomb (partie I, chap. 3-I).

II.2.2 La microstructure

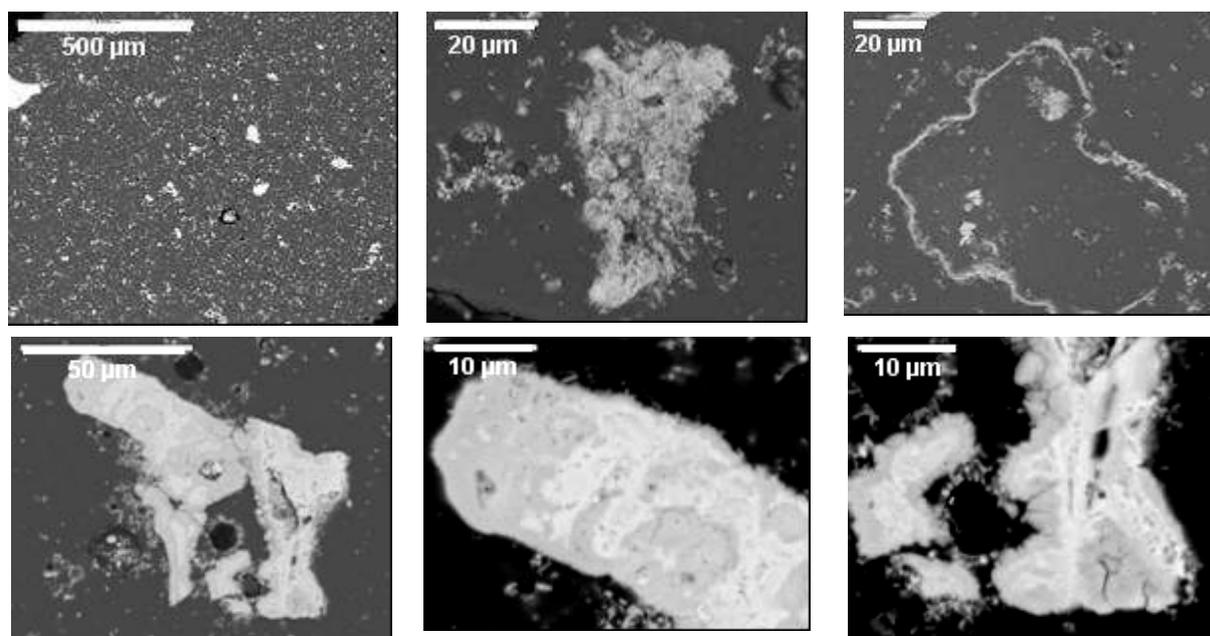
Les microstructures des deux tesselles de mosaïque turquoise sont très similaires et se distinguent nettement de celles des tesselles romaines bleues et rose (cf. paragraphe II.1), ce qui indique qu'un procédé d'opacification différent de la cristallisation in situ a été utilisé. En effet, elles sont également très différentes de celles des verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap.9-III.1) et des verres de la fabrique Orsoni obtenus par mélange de « corpo » dans un verre translucide (partie III, chap.10-II.2). En revanche, ces microstructures se rapprochent de celles observées dans les verres synthétiques opacifiés par ajout de cristaux (partie III, chap.8-II.2.2) et dans les verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie (chap.11-II.2).

En effet, elles sont caractérisées par une répartition relativement hétérogène de nombreux agrégats non géométriques, de tailles et de formes variées plus ou moins compactes, (Figure 126). Ces amas souvent arrondis, sont constitués d'une multitude de petits cristaux dont la taille inférieure au micromètre, ne permet pas d'en distinguer les formes (Figure 126). Ces morphologies particulières et les hétérogénéités de compositions chimiques de certains amas étayent l'hypothèse d'un ajout de cristaux et indiquent qu'ils se seraient en partie dissous dans le verre (Figure 126). L'abondance de ces agrégats et leur taille parfois importante (de 20 à 200µm de long) confère des taux de cristallisation élevés à ces verres en comparaison avec les autres tesselles romaines (cf. paragraphe II.1) (AB1 : $10,6 \pm 1,4$ %; RB1 : $15,7 \pm 2,8$ %).

Afin de déterminer la nature des hétérogénéités apparaissant au sein de gros agrégats (Figure 126), des analyses chimiques à la microsonde électronique ont été effectuées. Elles montrent qu'il existe une corrélation positive entre le sodium et le soufre dans ces amas d'antimoniates de calcium (Annexe 35), ce qui indiquerait que ces éléments ont été apportés ensemble. Les cristaux de contraste gris sont ceux où les teneurs en sodium et soufre sont les plus élevées, tandis que les cristaux de contraste plus clair sont ceux où elles sont plus faibles (Figure 126). Dans ces derniers, les compositions sont compatibles avec des antimoniates de calcium où une partie du calcium est remplacé par du sodium (Annexe 35). Ainsi, la composition de ces agrégats souligne une fois de plus la spécificité de ces tesselles turquoise par rapport aux bleues et rose (cf. paragraphe II.1). Dans le cas où l'hypothèse d'un ajout de cristaux est confirmée par d'autres critères (partie III, synthèse), il semblerait que le calcium, l'antimoine, le sodium et le soufre aient été introduits ensemble dans le mélange réactionnel de synthèse des opacifiants.

Bien qu'il semble que le même procédé d'opacification ait été utilisé, les tesselles romaines turquoise diffèrent des verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie. En effet, dans ces derniers, les taux de cristallisation sont moins élevés (au maximum $5,4 \pm 1,8$), les agrégats sont plus petits et ne présentent pas d'hétérogénéités de composition particulières (chap.11-II.), ce qui laisse penser que des méthodes de préparation des cristaux différentes, et/ou d'autres conditions thermiques ont été employées.

a) Tesselle turquoise d'Aquilée (AB1)



b) Tesselle turquoise de Rome (RB1)

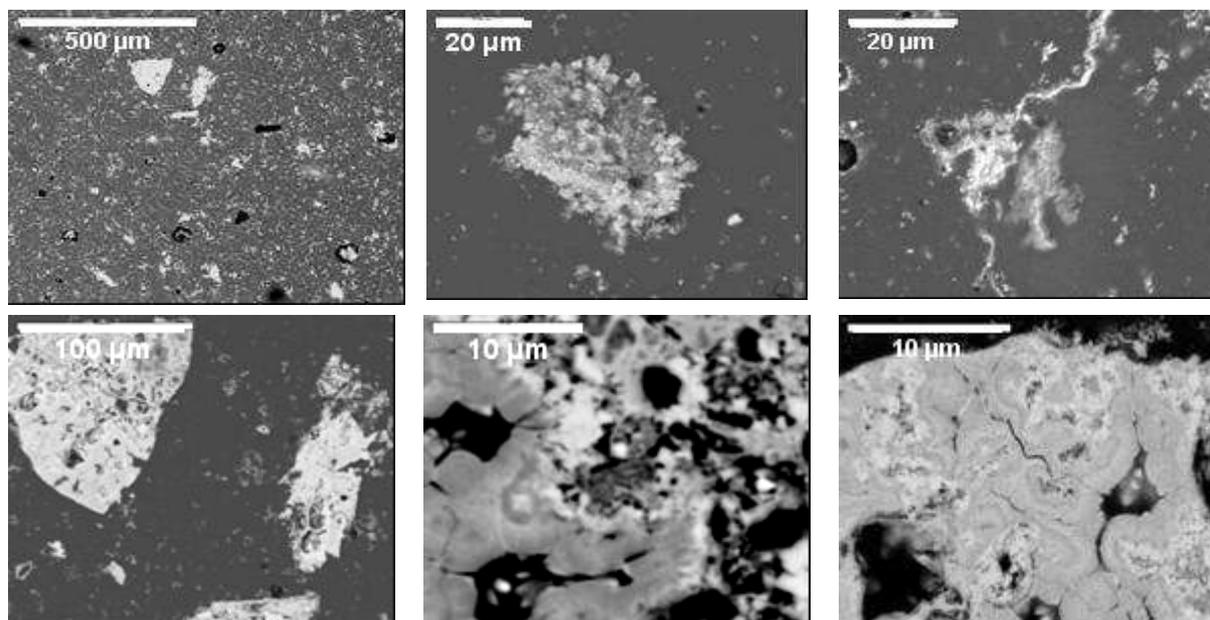


Figure 126 Images MEB-BSE de la microstructure de deux tesselles romaines opaques turquoise contenant de gros agrégats présentant des hétérogénéités de compositions chimiques (contraste gris et blanc) a) tesselle d'Aquilée (1^{er} av. J.C - 4^{ème} apr. J.C) (AB1); b) tesselle de Rome (390 apr. J.C) (RB1).

A notre connaissance, aucun cas de microstructure similaire n'a encore été mentionné dans les études sur les tesselles de mosaïque romaines. Nous avons examiné à une échelle plus fine les cristaux appartenant aux agrégats afin de confirmer, de la même manière que pour les verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie (chap.11-II.2), l'hypothèse de utilisation d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux.

Une lame mince FIB (Focused Ion Beam) de 10µm de long a été faite à l'interface matrice-cristaux de l'agrégat de la tesselle d'Aquilée (AB1) présenté dans la Figure 126 (cristaux de contraste gris). La Figure 127 montre que l'intérieur de l'agrégat est constitué de petits cristaux ($\sim 0,5 \times 0,2 \mu\text{m}^2$) empilés de manière aléatoire, tandis que le bord de l'agrégat est constitué de fins cristaux lamellaires ($1 \times 0,2 \mu\text{m}^2$) disposés les uns contre les autres et alignés dans la même direction. L'absence de verre interstitiel met en évidence la compacité de l'agencement des cristaux dans l'agrégat et est conforme à un procédé d'ajout de cristaux.

La diffraction électronique sur trois cristaux en lamelles voisins est conforme à la structure $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ orthorhombique et montre qu'il existe une « texture », c'est-à-dire que les cristaux sont alignés selon le même axe cristallographique (Figure 128). Ces cristaux peuvent avoir été introduits sous cette forme ou peuvent avoir cristallisé dans le verre selon un gradient de température ou de concentration.

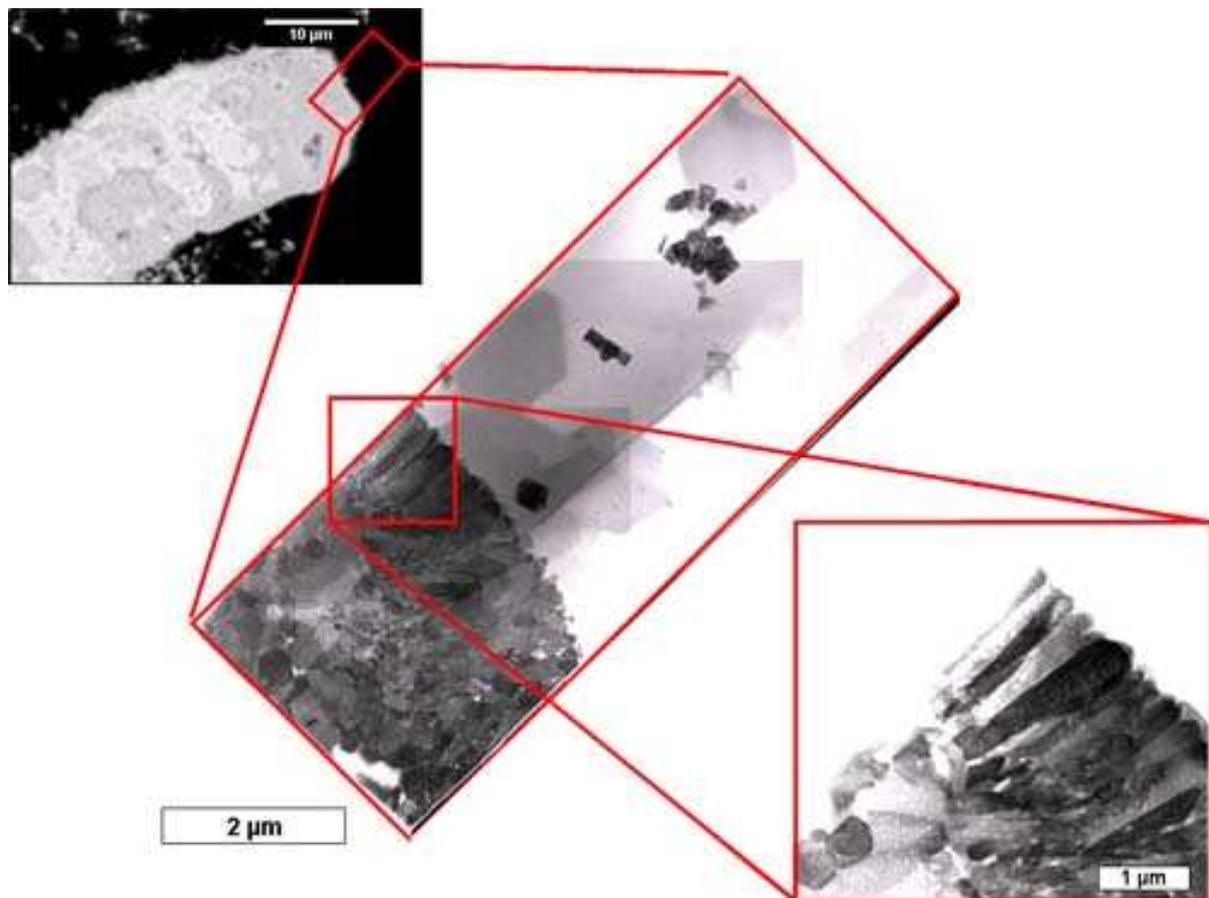


Figure 127 Images de microscopie électronique à transmission d'un agrégat de cristaux de la tesselle turquoise romaine AB1.

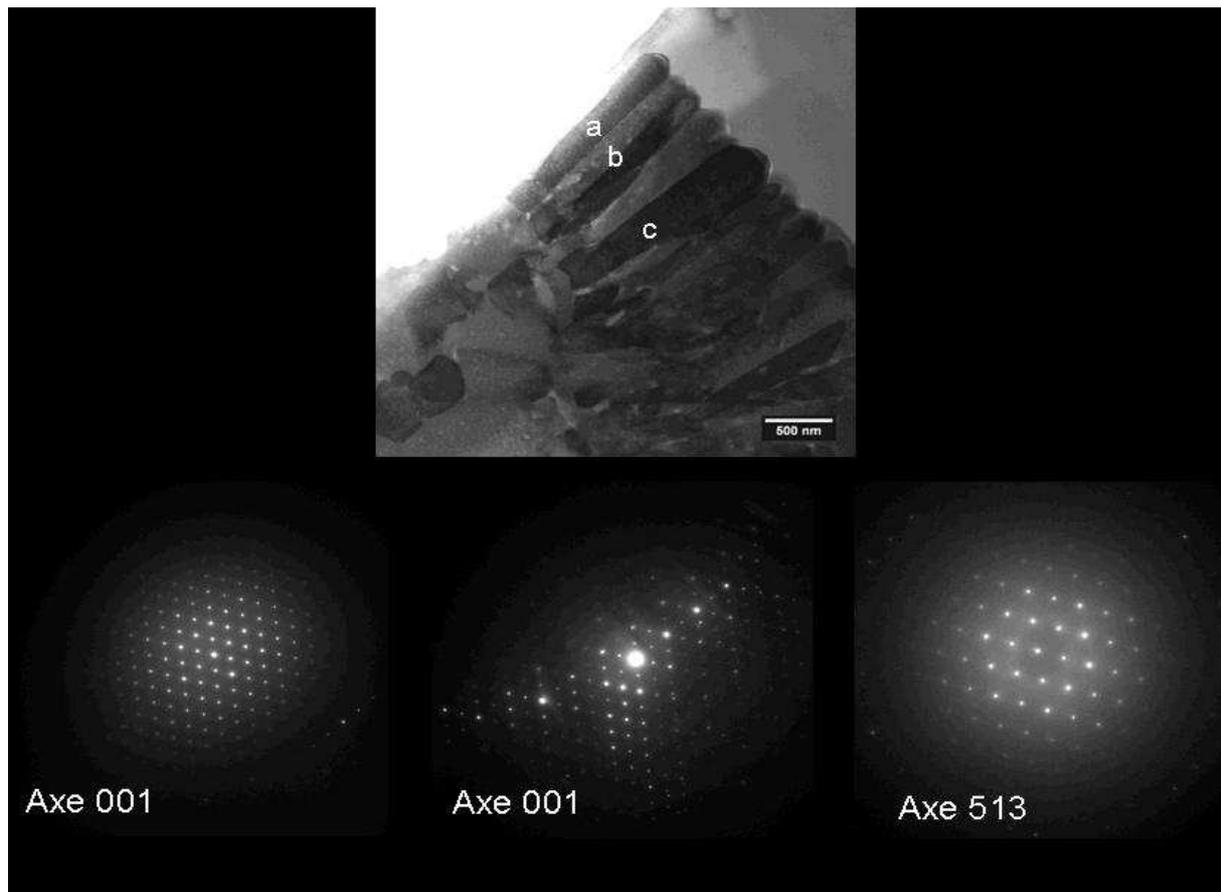


Figure 128 Images de microscopie électronique à transmission et clichés de diffraction électronique des cristaux lamellaires formant le bord d'un agrégat dans la tesselle turquoise romaine AB1. Les axes de zone identifiés sont indiqués en bas à gauche.

II.2.3 Les phases cristallines

Dans le cas d'un ajout de cristaux, la détermination des proportions des phases d'antimoniates de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6 peut nous aider à remonter aux conditions d'élaboration de ces cristaux en s'appuyant sur les résultats obtenus au chapitre 7, si l'on suppose que la présence de sodium et de soufre n'a que peu d'impact sur les conditions de formation de l'une ou l'autre phase.

L'affinement Rietveld des diffractogrammes de ces tesselles montre que contrairement aux verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie (partie IV, chap.11-II.), CaSb_2O_6 est la phase majoritaire (AB1 : $64 \pm 1\%$; RB1 : $70 \pm 1\%$) et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est la phase minoritaire (AB1 : $36 \pm 2\%$; RB1 : $30 \pm 2\%$) (Figure 129), ce qui confirme que des conditions d'élaboration différentes pour la synthèse des opacifiants auraient été employées.

Nous obtenons ces mêmes proportions d'antimoniates de calcium à partir de carbonates de calcium et d'une source d'antimoine par chauffage à 900°C pendant au moins 1 heure, d'un mélange contenant Sb_2O_3 introduit dans une proportion telle que $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$ (partie

III, chap.7-II.2). Il est intéressant de noter que ces conditions sont celles déterminées comme optimales pour la synthèse des antimoniates de calcium. Ainsi, si ces conditions étaient utilisées, les artisans avaient su déterminer empiriquement les meilleures conditions pour obtenir les cristaux opacifiants.

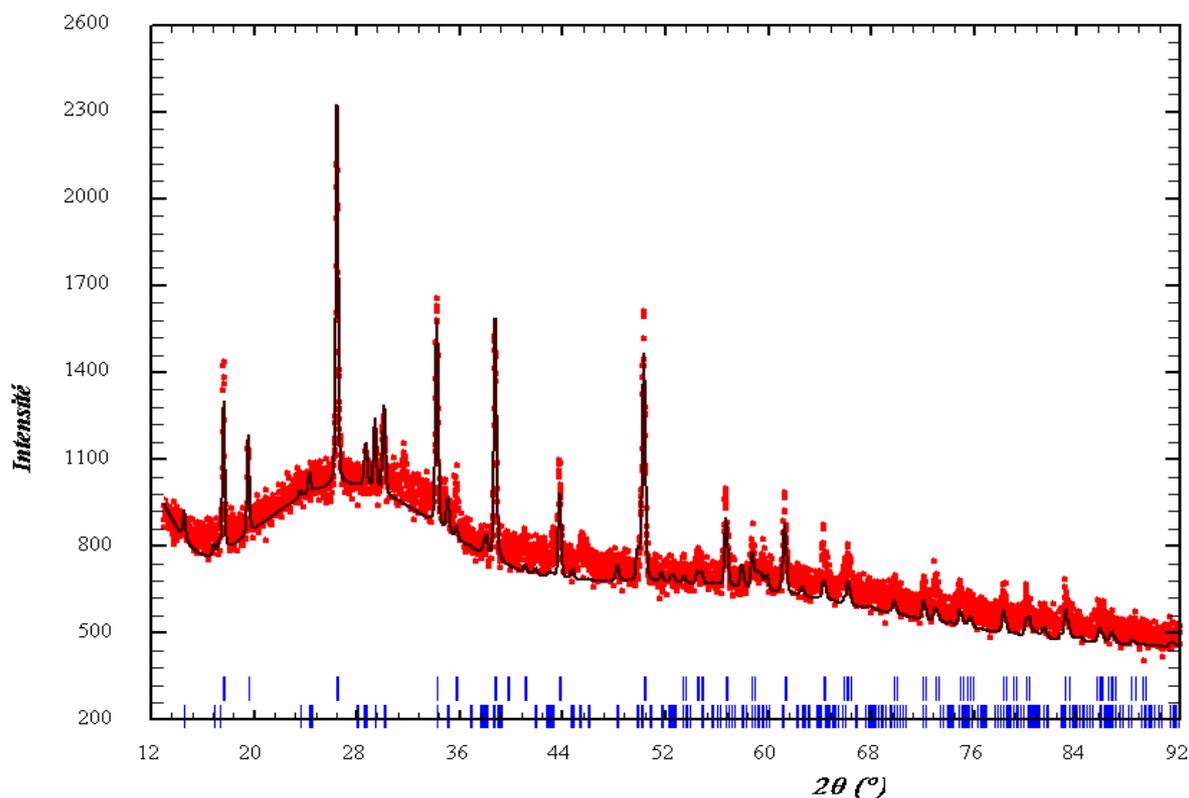


Figure 129 En rouge, diffractogramme expérimental de la tesselle turquoise d’Aquilée (AB1). En noir apparaît le diffractogramme simulé par affinement Rietveld. En bleu sont marquées les positions des raies de diffraction des phases CaSb_2O_6 (au-dessus) et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (en-dessous).

Le procédé d’opacification des tesselles romaines turquoise semble donc différent de celui employé pour les tesselles bleues et pour la tesselle rose, ce qui mettrait ainsi en évidence une spécialisation des procédés de fabrication pour cette couleur de verre opaque fabriqué. Les raisons d’une telle spécificité pour les tesselles turquoise restent à définir. La couleur turquoise de ces verres étant due à la présence de cuivre en quantité non négligeable dans la matrice vitreuse, la particularité de ces verres opaques pourrait être liée à cet élément.

II.2.4 Le degré d'oxydation de l'antimoine

Le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse étant dépendant non seulement des conditions de température mais également des éléments à valence mixte présents, cette donnée pourrait nous aider à comprendre le rôle du cuivre dans les processus de cristallisation.

Contrairement aux tesselles de mosaïque romaines bleues, l'antimoine est uniquement au degré V dans la tesselle turquoise d'Aquilée ($Sb^{III}/Sb^V = 0$) (Figure 130), ce qui confirme l'exception d'élaboration de cette tesselle, et étaye l'hypothèse de l'utilisation d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux (partie III, chap.8-III). Nous avons vu que Sb^V serait apporté dans la matrice vitreuse par la dissolution des antimoniates de calcium $CaSb_2O_6$ et $Ca_2Sb_2O_7$ qui donnent de l'antimoine au même degré d'oxydation que celui qu'ils contiennent (partie III, chap.8-II.2.2).

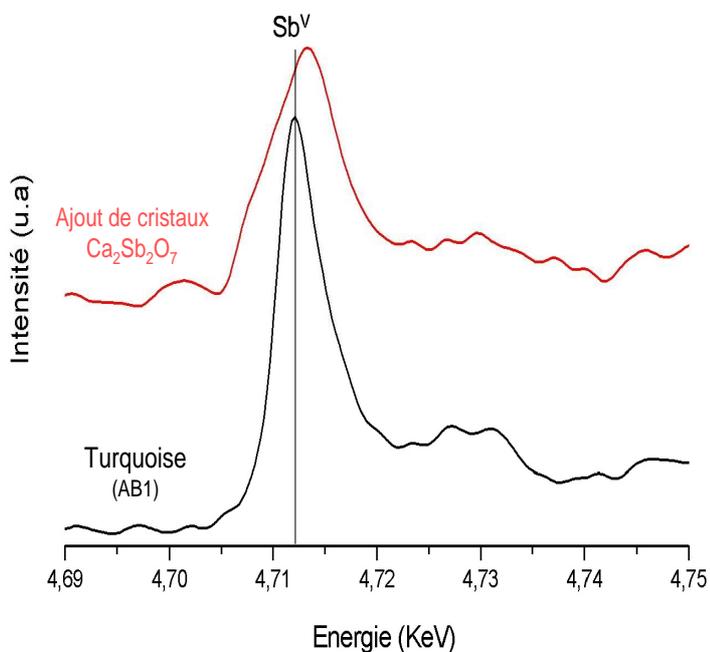


Figure 130 Spectres μ -XANES au seuil SbL_1 obtenus dans la matrice vitreuse de la tesselle romaine turquoise d'Aquilée (AB1).

Les tesselles turquoise ayant été élaborées à partir d'un procédé d'opacification différent des autres tesselles, on peut penser que cette spécificité est liée à des contraintes technologiques liées à la coloration de ces tesselles par le cuivre.

Celui-ci est l'élément à valence mixte majoritaire dans la matrice vitreuse des tesselles turquoise et a un pouvoir oxydant plus faible que le fer, l'antimoine ou le manganèse (Figure 131). Par conséquent, si le cuivre est introduit sous la forme métallique Cu pour colorer le verre (partie I, chap.1-II.1) l'oxydation en Cu^{2+} (élément responsable de la couleur turquoise) peut se faire par réaction d'oxydo-réduction avec un élément plus oxydant présent dans la

matrice vitreuse (Annexe 21). On peut imaginer que si une source d'antimoine oxydée de type Sb_2O_4 était employée, comme c'était vraisemblablement le cas pour les tesselles de mosaïque bleues et rose (cf.paragraphe II.1.3), et que celle-ci était introduite en même temps que le cuivre métallique dans le verre, alors une grande partie de l'antimoine serait passer au degré d'oxydation III par réaction d'oxydo-réduction avec Cu. Par conséquent, la cristallisation des antimoniates de calcium serait alors beaucoup plus difficile à induire in situ (partie III, chap.9-V), ce qui justifierait que les artisans aient eu recours à un autre procédé d'opacification, à savoir l'ajout de cristaux.

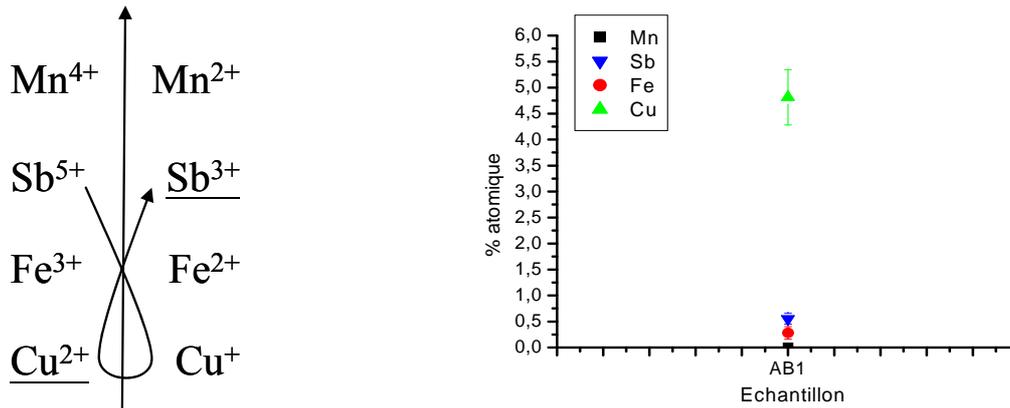


Figure 131 Teneurs en éléments à valence mixte Mn, Sb, Fe et Cu dans la tesselle turquoise romaine AB1 (% atomique).

III. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

Pour les **tesselles de mosaïque bleues et la tesselle rose** d'Aquilée et de Rome datant du 1^{er} s. av. au 4^{ème} s. apr. J.C., nous confirmons les hypothèses émises dans les études précédentes sur le mode d'opacification des verres opaques romains, à savoir **l'utilisation d'un procédé de cristallisation in situ**. En effet, ces tesselles remplissent tous les critères établis au chapitre 9. De plus, la comparaison avec les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ permet également d'émettre des hypothèses sur les conditions d'élaboration employées, qui semblent être très voisines dans l'ensemble du corpus de verre étudié (source d'antimoine, température, durée) (partie III, chap.9-V):

- Les microstructures observées sont caractérisées par des cristaux géométriques, isolés, autour de bulles ou dans des agrégats de cristaux. La meilleure homogénéisation et la plus petite taille de cristaux observées dans les verres archéologiques par rapport aux verres synthétiques, laissent penser que des conditions de température inférieure à 1200°C étaient employées, ce qui est cohérent avec nos connaissances des températures atteintes avec les fours de cette époque.
- La non corrélation entre les teneurs globales en CaO et Sb₂O₃ et l'évolution croissante du taux de cristallisation en fonction des teneurs globales en antimoine sont en accord avec un procédé de cristallisation in situ. De plus, cette dernière évolution est compatible avec celle observée dans les verres synthétiques opacifiés par ajout de Sb₂O₄ ou Sb₂O₅, ce qui laisse penser que les températures de fusion n'excédaient pas 1200°C et que l'utilisation de Sb₂O₃ comme source d'antimoine par les verriers romains est peu vraisemblable. En effet, si une température supérieure était employée, le taux de cristallisation aurait été plus faible en raison de la dissolution des cristaux. Par ailleurs, si Sb₂O₃ était utilisée, il serait très difficile d'obtenir, pour une concentration en antimoine donnée, un verre opaque ayant un taux de cristallisation proche de celui des verres romains.
- L'antimoine est à la fois sous la forme Sb^{III} et Sb^V dans la matrice vitreuse, ce qui est cohérent avec la cristallisation in situ. Les températures de fusion des verres romains ne dépassant pas 1200°C, on peut supposer que le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse est révélateur de la source d'antimoine introduite (partie III, chap.9-V). Les spectres μ -XANES obtenus dans les tesselles romaines étudiées, sont tout à fait comparables à ceux d'un verre opacifié par ajout de stibine grillée de type Sb₂O₄.

- La phase CaSb_2O_6 étant la phase majoritaire, on peut supposer que les tesselles de mosaïque étudiées ont subi une fusion ou un traitement thermique d'une durée supérieure à 21 heures et inférieure à 13 jours pour que CaSb_2O_6 reste la phase majoritaire, sous réserve que les températures employées soient relativement voisines des nôtres (1100-1200°C). Nous confirmons qu'un verre opaque ayant un taux de cristallisation proche de celui des verres romains et contenant les proportions adéquates de CaSb_2O_6 et de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ peut difficilement être obtenu à partir d'un ajout d'une source d'antimoine de type Sb_2O_3 .

Ainsi, nous proposons que les tesselles romaines étudiées étaient opacifiées par ajout d'une source d'antimoine de type Sb_2O_4 (stibine grillée ou antimoine métallique oxydé), élaborées à des températures inférieures à 1200°C pendant une durée d'un ou deux jours. Si la stibine Sb_2S_3 était employée, comme le suggère certaines études (cf. paragraphe I.), on peut supposer qu'elle était introduite dans les matières premières, le chauffage progressif du mélange permettant alors de former des composés de type Sb_2O_3 , Sb_2O_4 (partie III, chap.6-I).

Le mélange de la source d'antimoine dans les matières premières est compatible avec une fabrication dans un atelier dit primaire (cf. partie I, chap.1-II). Il serait intéressant de tester ce mode de fabrication et de le comparer avec nos expériences en laboratoire, dans lesquelles l'antimoine a été ajouté dans un verre translucide déjà élaboré. S'il y avait des différences entre ces deux modes d'élaboration, nous pourrions alors distinguer des verres sortant d'un atelier primaire ou secondaire.

En revanche, nous avons montré que les **tesselles de mosaïque romaines turquoise** d'Aquilée et de Rome datant du 1^{er} s. av. au 4^{ème} s. apr. J.C. ont vraisemblablement été **opacifiées par ajout de cristaux** d'antimoniates de calcium préalablement synthétisés. En effet, malgré le nombre restreint d'échantillon (2), on montre que des critères essentiels à l'identification de ce procédé sont remplis :

- la microstructure est caractérisée par des cristaux de très petites tailles (<1µm) agglomérés de façon très compacte et formant des agrégats en chapelet et aux bords arrondies,
- l'antimoine dans la matrice vitreuse est uniquement au degré V.

Ce résultat est nouveau dans le domaine des verres anciens et met en évidence la **coexistence de deux procédés d'opacification à la même époque** directement liés à la couleur du verre opaque synthétisé. Il est possible que la fabrication des tesselles turquoise se faisait dans des ateliers verriers spécialisés. La nécessité d'employer un procédé d'opacification différent pour ces verres pourrait être lié à la présence de Cu^{2+} comme élément colorant de la matrice vitreuse.

Ainsi, on montre que **les modes d'opacification ont évolué au cours de l'Antiquité** : l'ajout de cristaux, utilisé dans l'Égypte ancienne sous la XVIII^{ème} dynastie, aurait été remplacé par celui de la cristallisation in situ à l'époque romaine, pour la fabrication des tesselles bleues et rose, mais aurait perduré pour les turquoise. Il est intéressant de noter qu'en revanche, le protocole de synthèse des cristaux d'antimoniates de calcium semble, lui, avoir subi des modifications car dans les verres égyptiens, c'est essentiellement la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ qui est majoritaire tandis que dans les tesselles turquoise étudiées, c'est la phase CaSb_2O_6 qui prédomine. D'après les synthèses de cristaux réalisées au chapitre 7, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ se forme préférentiellement lorsque les sources d'antimoine et de calcium sont introduites dans un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 1$, tandis que CaSb_2O_6 dans un rapport $\text{Sb}/\text{Ca} = 2$ (partie III, chap.7-II.).

Chapitre 13 Les verres filés dits « de Nevers »

Les verres filés dits « de Nevers » datant du 18^{ème} s. n'ont encore jamais fait l'objet d'une étude scientifique approfondie concernant leurs procédés d'élaboration. Ces verres sont particulièrement intéressants car ils témoignent du réemploi des antimoniates de calcium comme opacifiant, à une époque où l'oxyde d'étain était le composé le plus utilisé. Rappelons qu'à la même époque, les verriers de Murano utilisaient également l'antimoine pour opacifier leurs verres (partie III, chap. 3-I).

Après avoir fait un bref état des connaissances sur les verres filés dits « de Nevers », nous avons étudié huit échantillons de verre blanc de cette production afin de déterminer le procédé d'opacification employé. Nous avons basé notre étude sur la comparaison des caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble des verres de référence opacifiés par ajout de cristaux, par cristallisation in situ et par mélange de « corpo » (partie III), et des productions anciennes étudiées dans ce travail, les verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie (chapitre 11) et les tesselles de mosaïque romaines (chapitre 12).

I. ETAT DES CONNAISSANCES

Bien que les verres filés dits « de Nevers » datent du 18^{ème} s., nous n'en connaissons pas les modes d'élaboration car ils ont été très peu étudiés. A notre connaissance, seuls deux travaux analytiques sur ce type d'objet ont été mentionnés dans la bibliographie¹. Il s'agit du catalogue sur les verres filés de la collection Robert Lehman du Metropolitan Museum of Art à New York (Lanmon et Whitehouse, 1993), et du rapport de fin d'étude de la restauratrice A. Volka au sujet de six figurines du Musée des beaux-arts d'Orléans (Volka, 1995 et 1997). Les premiers ont fait des analyses qualitatives de fluorescence sur une quinzaine d'objets en verre blanc, et des analyses EDX (M.Wypyski) sur trois verres opaques blancs et un verre translucide de couleur améthyste. La seconde a fait des analyses MEB-EDX (I. Biron, C2RMF) et ICP-MS (B. Gratuze, Ernest Babelon, CNRS, Orléans) sur sept prélèvements de verre dont deux sont translucides de couleur turquoise et émeraude et cinq sont opaques de couleur blanche ou verte.

Les verres filés translucides ont, comme beaucoup de verres d'Europe occidentale de cette époque, une **composition chimique** de silicates mixtes à la fois sodiques et potassiques ou de silicates potassiques (partie I, chap.1-I). Les teneurs en Na₂O et K₂O varient beaucoup d'un verre à l'autre, selon la coloration. Parmi les verres translucides, Volka (1997) distingue trois familles :

- les verres incolores contenant environ 5 %pds de Na₂O et 9 %pds de K₂O et caractérisés par des teneurs relativement élevées en magnésium, aluminium et calcium,
- les verres vert émeraude contenant environ 1 %pds de Na₂O et 20 %pds de K₂O,
- les verres turquoise contenant environ 9 %pds d'alcalins Na₂O et K₂O réunis.

Les deux dernières familles regroupant les verres colorés sont caractérisées par des teneurs faibles en magnésium, aluminium et calcium (Volka, 1997) et de fortes teneurs en plomb, les rendant faciles à travailler à une température relativement basse (Lanmon et Whitehouse, 1993 ; Volka, 1997).

Volka (1997) souligne la grande diversité des verres dits « de Nevers », tant du point de vue de la composition chimique, qui met en évidence une variété dans les recettes de fabrication employées (matières premières, conditions d'élaboration...), que de celui des conditions de mise en forme des objets utilisées par les émailleurs.

Les verres opaques blancs ont des compositions proches des verres incolores mentionnés ci-dessus et contiennent de surcroît de l'antimoine. Les verres blancs de la collection Robert Lehman ayant été analysés contiennent peu ou pas de plomb (Lanmon et Whitehouse, 1993). Volka (1997) mentionne, sans les identifier, des précipités uniformément

¹ De nombreuses analyses ont été faites au laboratoire du C2RMF par I.Biron et sont en cours de publication.

répartis dans la matrice vitreuse. En se basant sur la teneur en antimoine des verres, Lanmon et Whitehouse (1993) supposent que ceux-ci sont opacifiés par des antimoniates de calcium. Tandis que Bellanger (2004) mentionne, elle, l'utilisation d'oxyde d'étain et l'acide arsénieux comme opacifiant de ces verres¹. Sous un rayonnement UV, les verres blancs fluorescent de différentes couleurs, le plus souvent en rose pâle et violet pâle (11/16) et parfois en bleu intense (5/16) (Lanmon et Whitehouse, 1993).

Nous avons étudiés huit verres opaques blancs, prélevés chacun sur des petites figurines de verre filé dit « de Nevers » datant du 18^{ème} s. Aucun de ces objets n'est rattaché à un atelier particulier de fabrication. Parmi ces huit verres blancs, sept sont opacifiés aux antimoniates de calcium, et un est opacifié à l'oxyde d'étain SnO₂². Dans la suite de ce travail, nous ne traiterons pas de ce dernier échantillon, mais il est bon de rappeler qu'à l'époque, l'oxyde d'étain étaient l'opacifiant couramment employé dans la fabrication des verres blancs dans le reste de l'Europe.

II. NOTRE ETUDE SUR LES VERRS FILES DITS « DE NEVERS »

II.1 La composition chimique

Les verres filés dits « de Nevers » sont des silicates calciques alcalins mixtes, contenant du plomb en quantité non négligeable ($4,3 \pm 2,5$ %pds) (Tableau 45 et annexe 36). Les teneurs en Na₂O et K₂O mesurées sont en très bon accord avec les analyses faites par Volka (1997) sur les verres incolores et opaques blancs (~ 5 pds% Na₂O et ~ 9 pds% K₂O) (Tableau 45 et annexe 36). Nous confirmons également que ces verres ont des teneurs relativement élevées en MgO ($2,3 \pm 0,5$ %pds) et CaO ($8,6 \pm 1,7$ %pds). En revanche les teneurs en Al₂O₃ sont très basses ($0,6 \pm 0,4$ %pds), ce qui est révélateur de l'emploi de sources de silices très pures. Les teneurs en PbO varient beaucoup d'un échantillon à l'autre (de 1,2 à 8,4 %pds), ce qui n'est pas surprenant car ces verres étaient travaillés à la lampe pour être filés (partie I, chap.4-IV). En effet, le plomb augmentant la fusibilité du verre, sa teneur devait certainement être ajustée en fonction de la malléabilité de verre recherchée (Lanmon et Whitehouse, 1993 ; Volka, 1997).

D'une manière générale, les teneurs en Na₂O, K₂O, CaO, Sb₂O₃ et PbO varient de façon non négligeable, ce qui témoigne de l'emploi de recettes peu strictes (Tableau 45 et Annexe 36).

¹ Sans analyses.

² Les verres contenant de l'oxyde d'étain sont extrêmement rares dans cette production comme cela a été mis en évidence dans des analyses récentes (I. Biron).

Notons par ailleurs que les teneurs en antimoine sont de deux à trois fois plus élevées que celles des verres opaques romains (partie IV, chap.11), et de deux à cinq fois plus grandes que celles des verres opaques égyptiens (partie IV, chap.10). L'évolution croissante avec le temps des teneurs en Sb_2O_3 dans les verres opaques témoigne, une fois de plus, des changements dans les traditions verrières d'opacification utilisées au cours de l'Histoire.

Tableau 45 Compositions chimiques globales et des matrices vitreuses des verres filés dits «de Nevers», obtenues par analyse EDX (en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté.

Couleur	Blanc			
Echantillons	N = 7			
Analyses	Globales		Matrices	
Na₂O	6,5	± 1,6	5,6	± 1,3
MgO	2,3	± 0,5	2,4	± 0,7
Al₂O₃	0,6	± 0,4	0,6	± 0,4
SiO₂	58,1	± 2,9	61,5	± 3,6
SO₃	0,5	± 0,1	0,5	± 0,2
Cl	0,3	± 0,2	0,4	± 0,2
K₂O	10,8	± 1,3	11,0	± 1,0
CaO	8,6	± 1,7	8,0	± 1,6
MnO	0,2	± 0,1	nd	nd
Fe₂O₃	1,0	± 1,0	0,6	± 0,1
Sb₂O₃	6,4	± 1,0	4,4	± 1,0
PbO	4,3	± 2,5	4,4	± 2,2

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que l'évolution des teneurs en CaO dans les analyses globales et dans les matrices vitreuses en fonction de celles en Sb_2O_3 était un critère efficace pour avoir une idée du procédé d'opacification employé.

En traçant ces évolutions pour les verres filés dits « de Nevers », on constate que la teneur en Sb_2O_3 augmente quand celle en CaO diminue (Figure 132). Notons que les compositions chimiques des matrices vitreuses sont très proches de celles obtenues par analyse globale (Tableau 45) car la densité de petits cristaux est très élevée dans tous ces échantillons, ce qui rend très difficile la mesure des compositions chimiques des matrices vitreuses seules (partie II, chap.5-I).

Cette évolution est très différente de celle obtenue dans verres opacifiés par ajout de cristaux synthétiques ou archéologiques (partie III, chap.8-II ou partie IV, chap.11), ainsi que dans les verres obtenus par mélange de « corpo » (partie III, chap.10.) (Figure 133). En revanche, la similarité des tendances entre les verres filés de Nevers et les tesselles romaines étudiées précédemment (partie IV, chap.12.), laisse penser que le même procédé d'opacification a pu être utilisé, à savoir celui de la cristallisation in situ (Figure 133).

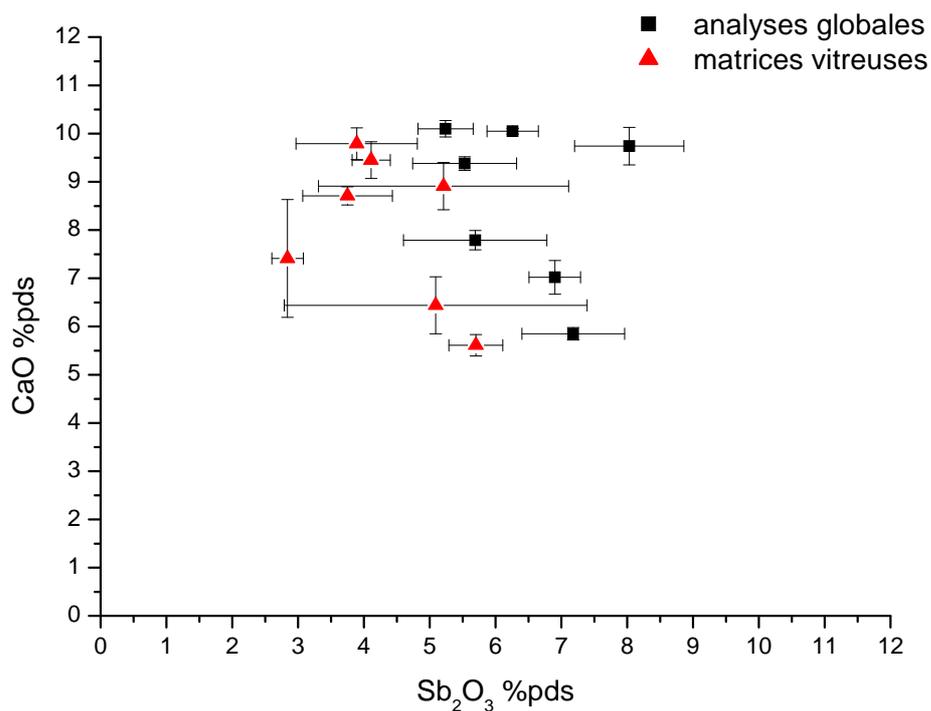


Figure 132 Evolution des teneurs en CaO et en Sb₂O₃ dans les analyses globales et les matrices vitreuses pour les verres filés blancs dits « de Nevers » (mesures EDX, %pds).

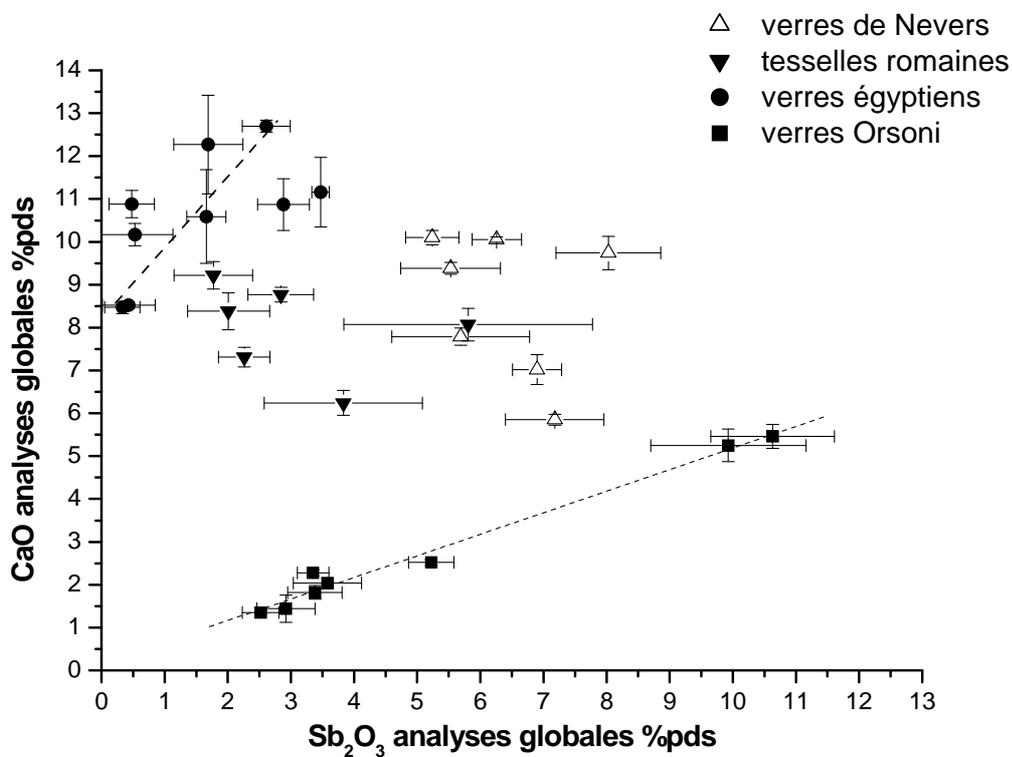


Figure 133 Evolution de la teneur en CaO en fonction de la teneur Sb₂O₃ dans les analyses globales, pour les verres filés blancs dits « de Nevers », les tesselles de mosaïque romaines et les verres Orsoni (mesures EDX, %pds).

Nous pouvons également regarder si l'évolution du taux de cristallisation avec la teneur globale en Sb_2O_3 est comparable à celle rencontrée dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap.9-III.3), et les tesselles romaines bleues et rose (partie IV, chap.11-II.1.1).

D'une manière générale, cette évolution est compatible avec un procédé d'opacification par cristallisation in situ (Figure 134). Les teneurs en Sb_2O_3 sont plus élevées que dans les tesselles romaines et leur taux de cristallisation l'est également (de 3,3 à 22,5%, moyenne = 8,2%) (Annexe 36). Cependant, on remarque que pour l'ensemble des échantillons étudiés, le taux de cristallisation ne varie pas de manière monotone avec la teneur en antimoine introduite (Figure 134). Nous avons vu que, pour une concentration en antimoine donnée, le taux de cristallisation d'un verre opacifié par cristallisation in situ est essentiellement déterminé par la source d'antimoine et la température utilisées (partie III, chap.9-V). Les variations observées dans les verres de Nevers sont donc probablement dues à l'emploi d'une source d'antimoine différente de celles testées précédemment et à des conditions de température différentes.

L'observation de la microstructure peut nous aider à comprendre ces différences.

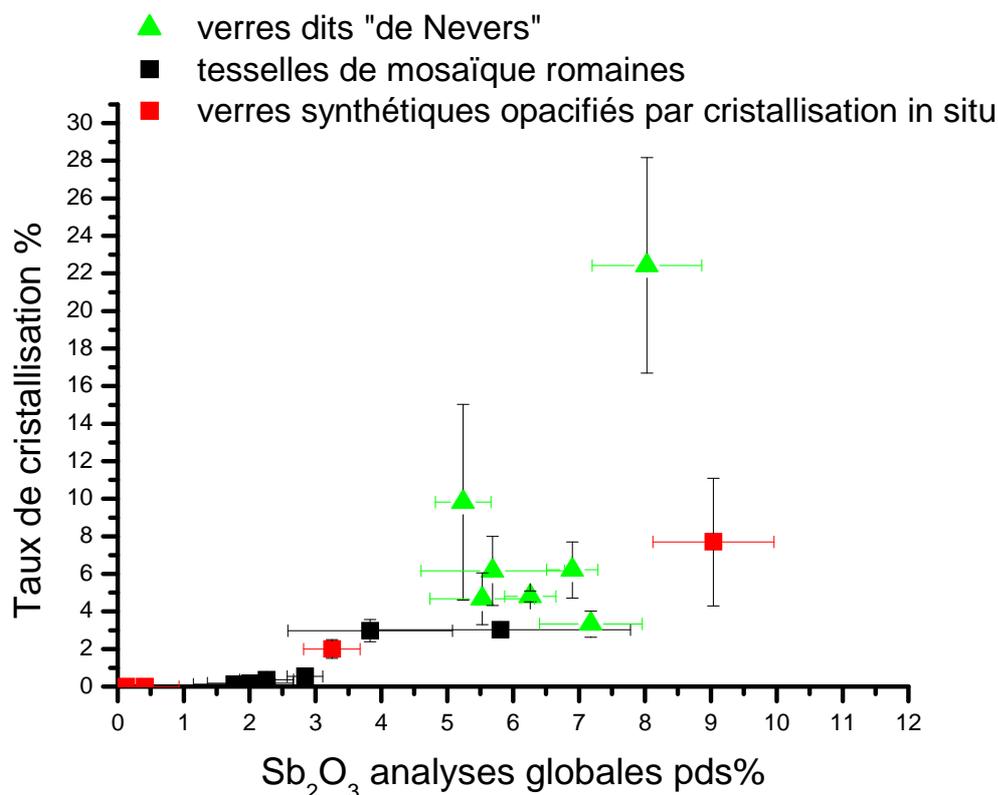


Figure 134 Evolution du taux de cristallisation en fonction de la teneur en antimoine dans les verres filés blancs dits « de Nevers », dans les tesselles de mosaïque romaines étudiées (partie IV, chap.11-II.1.1) et dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ par ajout de Sb_2O_5 à 1200°C (partie III, chap. 9-III.3) (%pds, EDX).

II.2 La microstructure

La microstructure des verres filés dits «de Nevers» est caractérisée par une distribution relativement homogène et très dense de petits cristaux ($<1\mu\text{m}$) (Figure 135 Images MEB-BSE de la microstructure de verres filés blancs dits «de Nevers» (a) homogènes et (b) hétérogènes.a), ce qui est en accord avec les observations faites par Volka (1997).

Cependant, dans 3 échantillons sur 7, on observe des hétérogénéités de composition comparables à celles observées dans les tesselles contemporaines de la fabrique Orsoni (partie III, chap.6-II.2) et caractéristiques d'un mélange de verre (Figure 135 Images MEB-BSE de la microstructure de verres filés blancs dits «de Nevers» (a) homogènes et (b) hétérogènes.b). Dans ces verres, le taux de cristallisation a été calculé dans les zones homogènes de cristaux. Notons que ces hétérogénéités sont cohérentes avec la technique de travail de ces verres (partie I, chap.4-IV). En effet, pour fabriquer les figurines en verre filé, les artisans superposaient le plus souvent sur une armature métallique, des baguettes de verres différents, les verres translucides se trouvant en dessous et celui opaque au-dessus. Ces baguettes étaient alors chauffées, étirées et travaillées à la lampe à des températures variant entre 600 et 700°C, pendant des durées dépendant de l'objet à fabriquer et de la dextérité de l'artisan verrier.

Dans l'ensemble des échantillons, la petite taille des cristaux ne permet pas d'en distinguer les formes (Figure 135 Images MEB-BSE de la microstructure de verres filés blancs dits «de Nevers» (a) homogènes et (b) hétérogènes.). Cependant, des cristaux de plus grande taille (de 5 à 10 μm) sont également présents dans ces verres. Ils ont des formes polygonales plus ou moins régulières, étayant l'hypothèse d'une cristallisation in situ (Figure 136a).

Ces verres ne contiennent pas de bulles, ce qui peut être dû à une température de fusion élevée, à une bonne homogénéisation par brassage, et à la teneur élevée en plomb qui fluidifie le verre, comme pour les verres contemporains de la fabrique Orsoni (partie III, chap.10-II.1).

En revanche, on note, dans presque tous les échantillons, la présence rare d'agrégats de très petits cristaux, aux formes très variées évoquant parfois les agrégats rencontrés dans les verres opacifiés par ajout de cristaux (parties III, chap.8 et IV, chap.11) (Figure 136b).

Les microstructures observées mettent en évidence une importante diversité dans les échantillons étudiés. Ces disparités sont probablement dues à des conditions d'élaboration différentes d'un verre à l'autre. L'ensemble des étapes du travail des verres à la lampe implique des conditions thermiques variées et sont probablement à l'origine des différences de taux de cristallisation mesurées et des diversités de morphologies de cristaux observées. Ces différences par rapport aux verres synthétiques et aux tesselles romaines obtenus par précipitation in situ (partie III, chap.9 ; partie IV, chap.11), pourraient provenir de l'ajout de la source d'antimoine directement dans les matières premières.

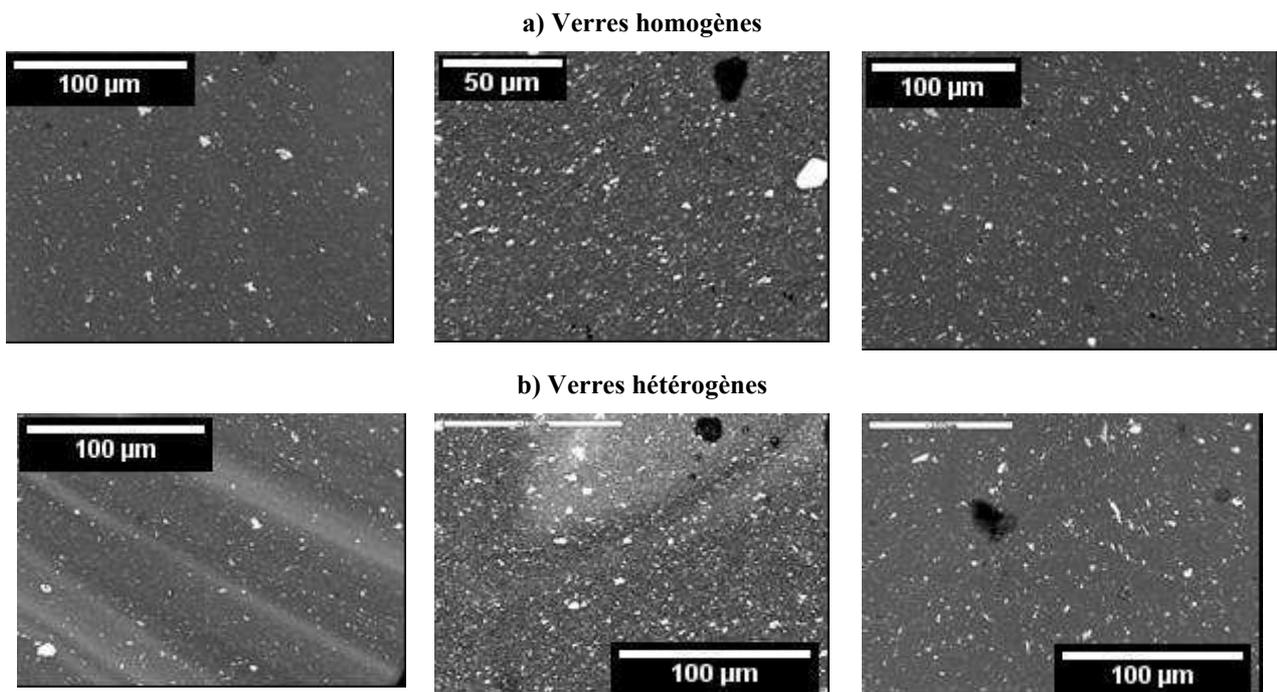
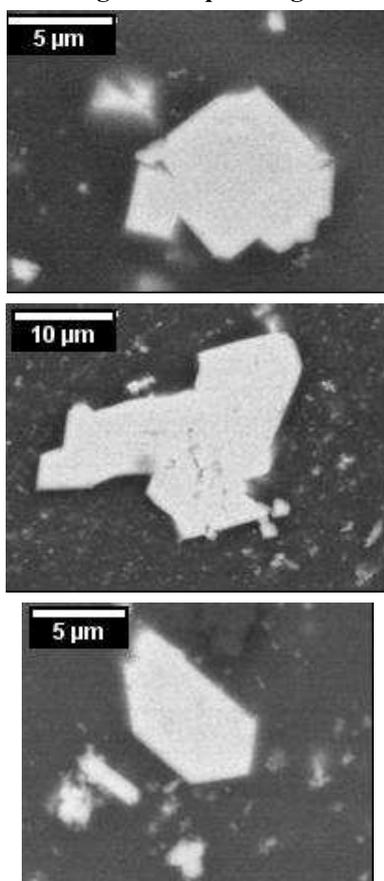


Figure 135 Images MEB-BSE de la microstructure de verres filés blancs dits «de Nevers» (a) homogènes et (b) hétérogènes.

a) Cristaux géométriques de grande taille



b) Agrégats de cristaux aux formes variées

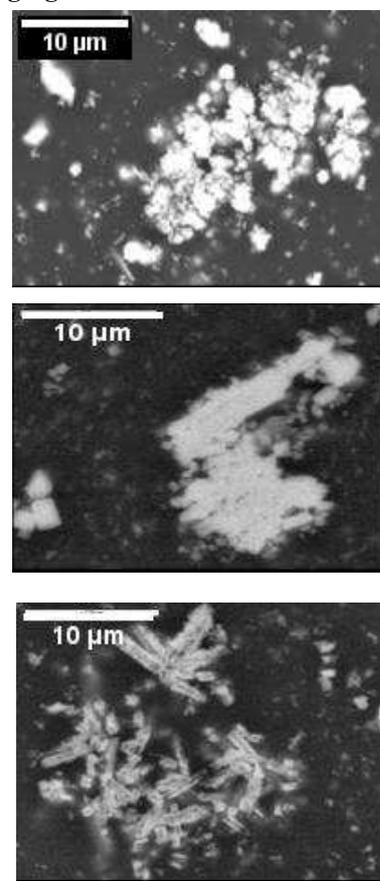


Figure 136 Images MEB-BSE de cristaux d'antimoniates de calcium de grande taille (a) et des agrégats de petits cristaux (b) dans les verres filés blancs dits « de Nevers ».

II.3 Les phases cristallines

Par ailleurs, ces différences microstructurales ne sont pas dues à différentes natures de cristaux. En effet, dans six échantillons sur sept, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ de structure orthorhombique est identifiée comme étant la phase unique ou majoritaire (Annexe 36)¹. Cette observation étaye une fois de plus l'hypothèse selon laquelle la présence de plomb dans le verre favoriserait la formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (partie III, chap.10-II.1 et partie IV, chap.11-II.1).

En effet, de la même manière que dans les verres de la fabrique Orsoni, la présence de plomb a été attestée par analyse EDX dans les cristaux d'antimoniates de calcium de grande taille (Annexe 36). Cette teneur est inférieure à celle des opacifiants des verres contemporains de la fabrique Orsoni (partie III, chap.10-II.2). Cependant, on constate que les rapports entre la teneur en PbO contenue dans les cristaux et la teneur en PbO globale est le même dans ces deux productions (Tableau 47). La quantité de plomb contenue dans les cristaux d'antimoniates de calcium est proportionnelle à la quantité de plomb introduite dans le mélange vitrifiable. Ainsi, il semble que le plomb provenant de la matrice vitreuse environnante s'est incorporé dans la structure des cristaux lors de la cristallisation in situ.

Tableau 46 Comparaison des teneurs en PbO dans les cristaux et dans les analyses globales dans les verres de Nevers et les verres Orsoni (analyses EDX, %pds). Le rapport entre ces deux teneurs est noté $\text{PbO}_c/\text{PbO}_g$. Les écarts-types sont indiqués en italique.

Production	Nevers		Orsoni	
Nb échantillons	N = 7		N = 8	
Nb d'analyses	~ 40		~105	
PbO cristaux	1,7	<i>0,6</i>	9,4	<i>1,5</i>
PbO global	4,3	2,5	23,3	1,8
$\text{PbO}_c / \text{PbO}_g$	0,40		0,40	

Cependant, la situation n'est pas aussi simple qu'elle y paraît. En effet, trois autres phases ont été identifiées dans quatre des sept échantillons étudiés. Il s'agit de quartz, d'un antimoniate de potassium et de l'antimoniate de calcium CaSb_2O_6 .

Dans trois de ces verres, la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est la phase majoritaire tandis que le quartz, l'antimoniate de potassium et CaSb_2O_6 sont respectivement les phases minoritaires de des échantillons NW76B, NW75C et NW75A² (Tableau 47). En revanche, dans le verre NW50, CaSb_2O_6 est la phase majoritaire et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et l'antimoniate de potassium sont les phases minoritaires (Tableau 47). Cette diversité de phases cristallines distingue les verres dits

¹ La proportion de phase amorphe étant relativement importante dans les diffractogrammes obtenus par μ -DRX des échantillons de verre étudiés, nous n'avons pas fait d'affinement Rietveld.

² Voir nomenclature des échantillons à l'annexe 6.

« de Nevers » des autres productions étudiées jusqu'à présent dans ce travail (verres de la fabrique Orsini, verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie, tesselles de mosaïque romaines).

Il est important de relier ces différentes phases cristallines à la microstructure respective de ces cristaux, c'est pourquoi nous allons examiner ces échantillons au cas par cas.

Tableau 47 Phases cristallines rencontrées dans quatre verres filés blancs dits « de Nevers ».

Echantillons	NW76B	NW75C	NW75A	NW50
Phase majoritaire	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	Ca ₂ Sb ₂ O ₇	CaSb ₂ O ₆
Phases minoritaires	Quartz	Antimoniate de potassium	CaSb ₂ O ₆	Antimoniate de potassium et Ca ₂ Sb ₂ O ₇

Dans l'échantillon **NW76B**, les cristaux de quartz ont des tailles variables mais sont relativement importants (de 10 à 200µm) (Figure 137a). Ils ont des formes arrondies qui laissent penser qu'ils ont été introduits dans le mélange de matières premières et n'ont pas fondu en raison d'une température d'élaboration trop basse. Notons que cet échantillon de verre est celui qui a le taux de cristallisation le plus élevé ($22,43 \pm 5,74$ %) et contient beaucoup de petits cristaux (Figure 137b), ce qui atteste que les verriers ont travaillé à relativement basse température, ce qui favorisait la germination des antimoniates de calcium plutôt que leur croissance. Les galets de quartz pilés ont été utilisés dans l'industrie verrière comme source très pure de silice ou comme opacifiant (partie I, chap.1-II). Il est possible que les verriers de Nevers aient eu l'usage du quartz comme source de silice, ce qui est en accord avec les faibles teneurs d'alumine (cf. paragraphe II.1).

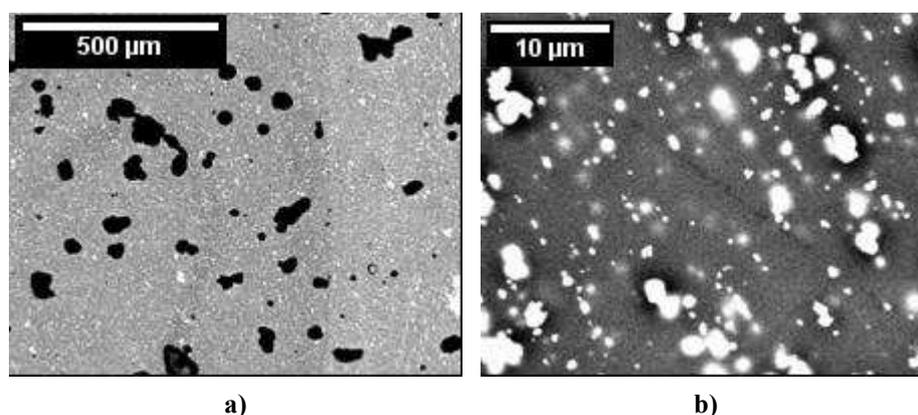


Figure 137 Images MEB-BSE de cristaux de quartz (en noir) (a) et petits cristaux d'antimoniates de calcium Ca₂Sb₂O₇ (b) dans le verre blanc dit « de Nevers » NW76B.

Dans les échantillons **NW75C** et **NW50**, des cristaux d'antimoniate de potassium ont été trouvés. Ces deux verres ont des teneurs en K₂O élevées (NW75C : $11,6 \pm 0,2$ %pds; NW50 : $12,5 \pm 0,3$ %pds), cependant ces teneurs ne sont pas suffisantes à la formation de cette phase cristalline. En effet, d'autres échantillons de verres de Nevers ont également des teneurs élevées en K₂O, mais l'antimoniate de potassium est absent de ces échantillons.

Ces cristaux contiennent principalement de l'antimoine et du potassium mais également beaucoup de silice ($22,5 \pm 1,7$ %pds) (Tableau 48). Ces compositions sont très stables d'un cristal à l'autre et d'un échantillon à l'autre ce qui laisse penser qu'elles correspondent à une phase unique et non à une solution solide des trois oxydes Sb_2O_3 , K_2O et SiO_2 . Cependant, la formule chimique que nous avons déterminée $K_{1,2}(Si_{1,3}Sb_{0,7})O_{6,7}$ n'a pas pu être attribuée à un composé connu, et n'a pas été identifiée par DRX.

Ces cristaux correspondent à des cristaux de taille importante (de 3 à $10\mu m$) et peuvent avoir des formes géométriques bien définies qui laissent penser qu'ils se sont formés par cristallisation in situ (Figure 138). Des cristaux aux bords arrondis ont également été trouvés à plusieurs reprises, attestant de la dissolution relativement aisée de ces cristaux par rapport aux antimoniate de calcium. On sait que l'antimoniate de potassium était utilisé dans la fabrication de colorants pour les verres et les émaux dès le 15^{ème} s. (Baumé, 1773 par exemple; Moretti et Hreglich, 2004) (partie III, chap.6-I.3). Cependant, les morphologies géométriques et la relativement grande taille de ces cristaux montre qu'il est peu probable qu'ils aient été ajoutés dans le verre ou les matières premières.

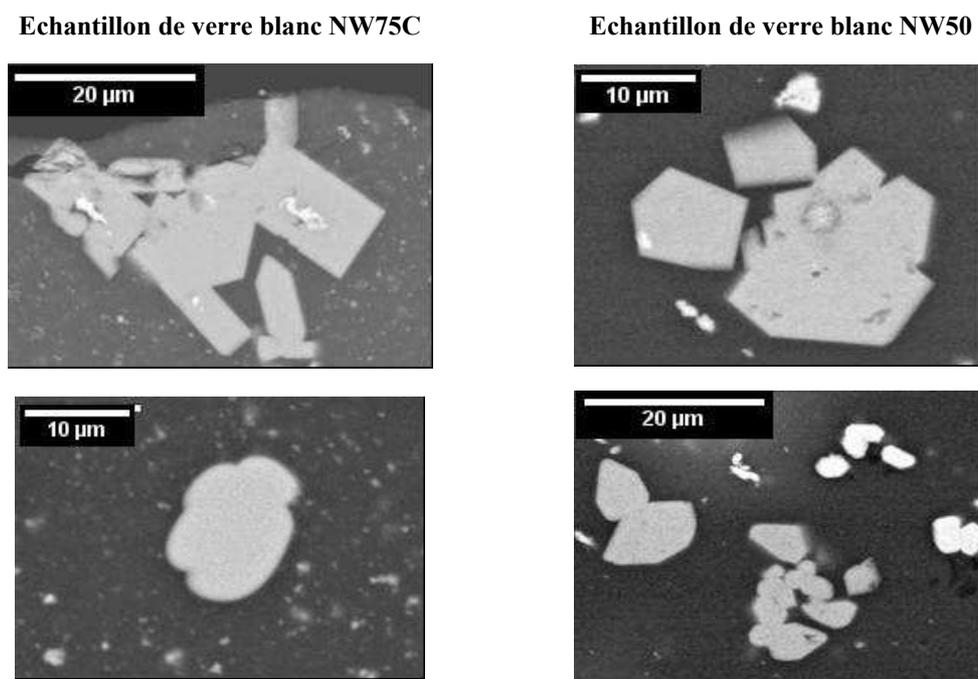


Figure 138 Images MEB-BSE des cristaux d'antimoniate de potassium trouvés dans les verres blancs de Nevers NW75C et NW50.

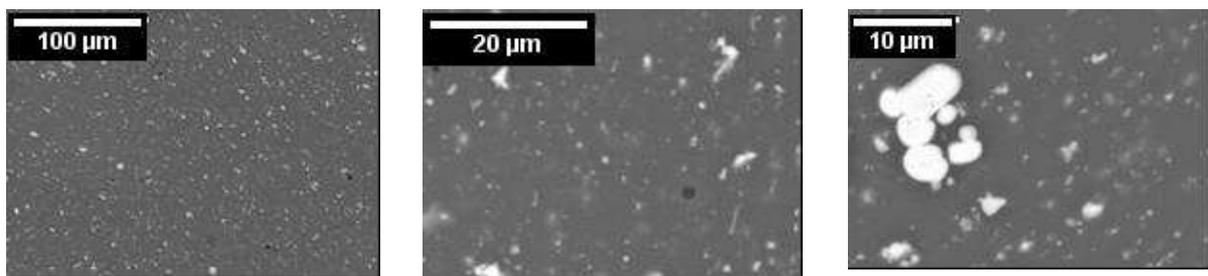
Tableau 48 Compositions chimiques des cristaux d'antimoniate de potassium trouvés dans les verres blancs de Nevers NW75C et NW50.

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	PbO
Verre NW75C	1,5 0,7	0,1 0,2	0,0 0,0	23,6 5,9	0,2 0,2	16,7 1,6	0,0 0,0	0,1 0,2	57,2 5,8	1,7 0,3
Verre NW50	0,9 0,4	0,0 0,0	0,3 0,2	21,3 0,5	0,1 0,1	17,2 0,5	0,6 0,3	0,1 0,1	58,6 0,9	1,0 0,8

Dans les échantillons NW75A et NW50, l'observation de la microstructure permet de d'avoir des informations sur les températures d'élaboration employées. En effet, des cristaux de CaSb_2O_6 ont des formes arrondies qui témoignent de leur dissolution partielle (Figure 139). Au chapitre 9, nous avons vu que ces cristaux se dissolvaient à une température d'environ 1225°C , ce qui impliquerait que ces verres aient été chauffés à relativement haute température.

L'échantillon NW50 est le seul verre de Nevers étudié où CaSb_2O_6 est la phase majoritaire. Les cristaux se différencient de ceux observés précédemment par leur taille plus importante (de 5 à 50 μm) et leurs formes hexagonales et en baguettes évoquant les morphologies observées dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ à partir d'une source d'antimoine Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 (partie III, chap.9-III.1). CaSb_2O_6 étant la phase cinétiquement favorisée (partie III, chap.9-IV.), une fusion ou un traitement thermique de plus courte durée que les autres verres pourrait expliquer que cet échantillon contienne majoritairement des cristaux CaSb_2O_6 . L'hypothèse d'une dissolution partielle des cristaux est cohérente avec le fait que cet échantillon a une densité de cristaux relativement faible par rapport aux autres verres. De plus, son taux de cristallisation ($3,33 \pm 0,70\%$) est du même ordre que celui obtenu dans le verre synthétique opacifié par cristallisation in situ à partir de 10 %pds de Sb_2O_5 et ayant subi deux fusions à 1250°C ($2,06 \pm 1,36\%$).

a) Echantillon de verre blanc NW75A



b) Echantillon de verre blanc NW50

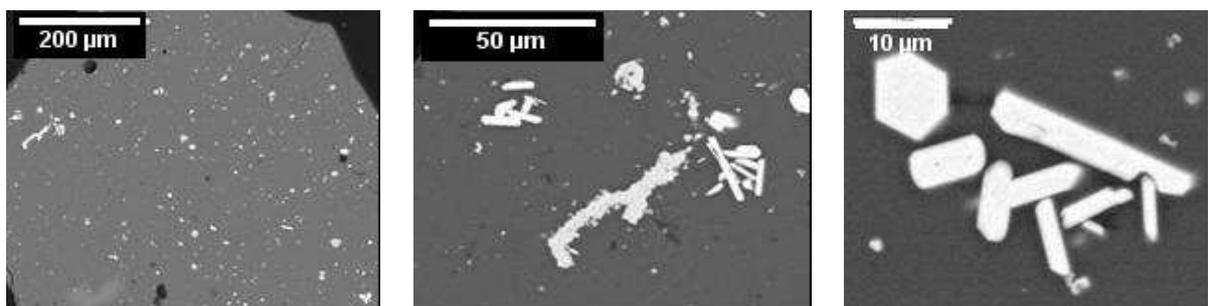


Figure 139 Images MEB-BSE de la microstructure des verres blancs de Nevers NW75A (a) et NW50 (b).

Ainsi, il semblerait que la présence de diverses phases cristallines comme le quartz, l'antimoniate de potassium et l'antimoniate de calcium CaSb_2O_6 soit directement liée aux conditions thermiques mises en jeu. Il est possible que la source d'antimoine introduite et la composition des verres, assez variable dans cette production, jouent également un rôle dans les processus de cristallisation de ces composés.

II.4 Le degré d'oxydation de l'antimoine

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse était un bon indicateur des conditions d'élaboration utilisées (partie III). C'est pourquoi nous avons effectué ces mesures sur quatre échantillons de verres blancs de Nevers

- NW77 et NW70 où $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est la phase unique,
- NW75A où elle est majoritaire et CaSb_2O_6 minoritaire,
- et NW50 où CaSb_2O_6 est la phase majoritaire.

La mesure du degré d'oxydation de l'antimoine dans les matrices vitreuses montre que ces verres contiennent à la fois les espèces Sb^{III} et Sb^{V} (Figure 140), ce qui est en accord avec un procédé d'opacification par cristallisation in situ (partie III, chap9-V) . On distingue deux populations:

- celle rassemblant le plus d'échantillons est celle où la proportion de Sb^{V} est largement supérieure à celle de Sb^{III} (NW75a, NW77, NW70)
- celle où les proportions de Sb^{V} et Sb^{III} sont équivalentes (NW50)

Ces mesures confirment les observations et analyses MEB-EDX et DRX qui soulignent la particularité de l'échantillon de verre blanc NW50 (microstructure et nature des phases cristalline différentes). Comme dans les verres romains, le degré d'oxydation de l'antimoine est très homogène au sein d'un même échantillon (qu'il existe des zones riches en plomb ou non), ce qui atteste d'une bonne homogénéisation des verres. Les résultats présentés ci-dessous sont les spectres moyens et quantifications moyennes faits sur environ cinq mesures par échantillon.

La présence d'antimoine principalement au degré V indique que les verres filés dits « de Nevers » ont été synthétisés à partir d'une source d'antimoine oxydée. La comparaison avec les spectres XANES obtenus sur les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ montre qu'il est probable qu'une source du type Sb_2O_5 ait été utilisée (Figure 140a). Rappelons qu'au 18^{ème} s., cette source d'antimoine était connue et employée (partie III, chap.6-I.2).

Dans l'échantillon NW50, la source utilisée serait la même mais le verre aurait été chauffé à plus haute température, ce qui aurait entraîné une augmentation de la proportion de l'espèce Sb^{III} dans la matrice vitreuse (Figure 140b) et la dissolution partielle des cristaux.

En revanche, il semble peu probable que le verre NW75A ait été chauffé à haute température comme le laissait supposer la morphologie des cristaux CaSb_2O_6 (Figure 140a), car ce verre ne contient que très peu de Sb^{III} ($\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}} = 0,12 \pm 0,05$).

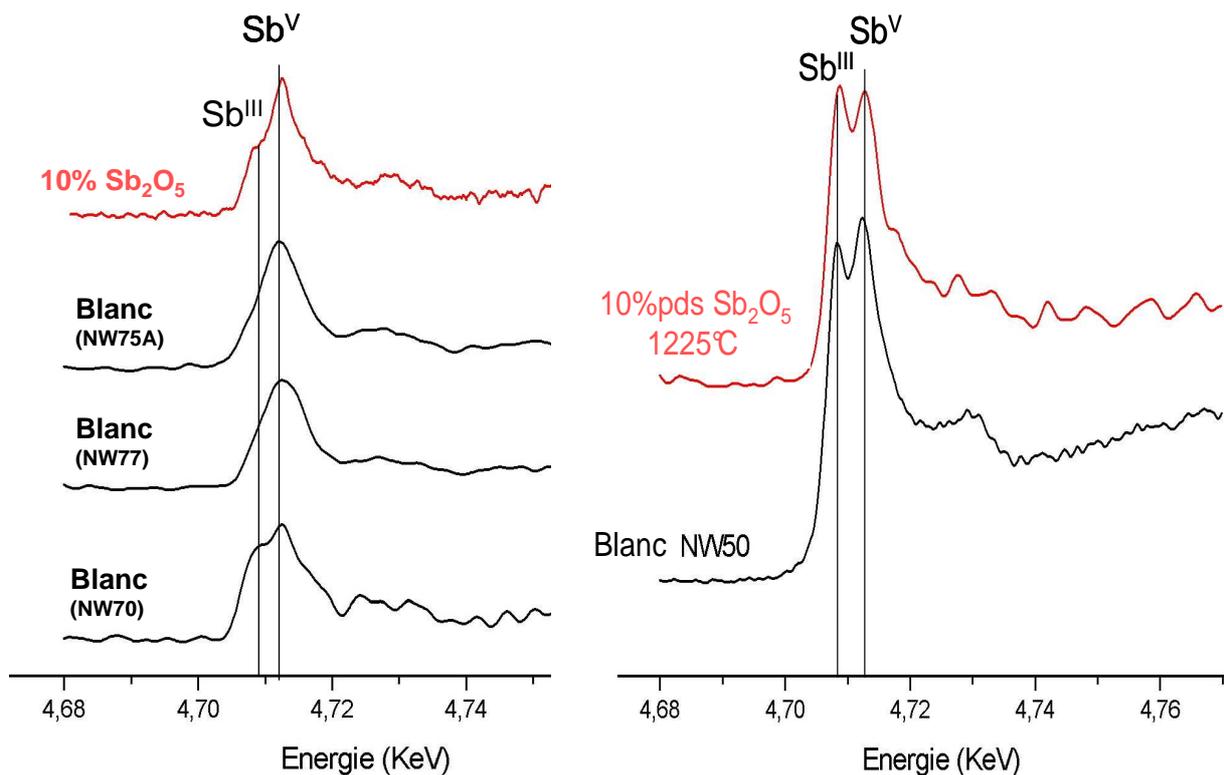


Figure 140 Comparaison entre les spectres μ -XANES obtenus sur les verres filés dits « de Nevers » (NW75A, NW77, NW70 et NW50) et les verres synthétisés par cristallisation in situ par ajout de 10%pds Sb_2O_5 à différentes températures de fusion.

Il est intéressant de noter que la proportion de Sb^{V} dans ces verres est plus élevée que celle mesurée dans les verres romains. Or, les verres filés dits « de Nevers » ont des teneurs en alcalins Na et K très différentes des autres productions : à même teneur en CaO, la teneur globale en Na_2O et K_2O est plus importante dans les verres de Nevers (Figure 141). Ceci pourrait être à l'origine de la proportion de Sb^{V} plus élevée dans ces verres opaques. En effet, Yokoseki et al. (1996) ont montré que dans des verres sodo-silicatés contenant de l'antimoine (0,5 et 1 mole Sb_2O_3), plus la teneur en Na_2O est grande, plus la proportion de Sb^{V} est grande. La différence de composition chimique de ces verres par rapport aux verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ pourrait également être à l'origine de la variation des formes des spectres XANES car l'antimoine dans la matrice vitreuse n'est pas tout à fait dans le même environnement.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que contrairement aux autres productions de verres opaques étudiées, le fer est l'élément à valence mixte majoritaire dans les verres filés dits « de Nevers » (Annexe 36). L'antimoine dans le verre étant principalement au degré V, on en déduit que le fer doit être à l'état Fe^{3+} d'après la règle du gamma (Annexe 21).

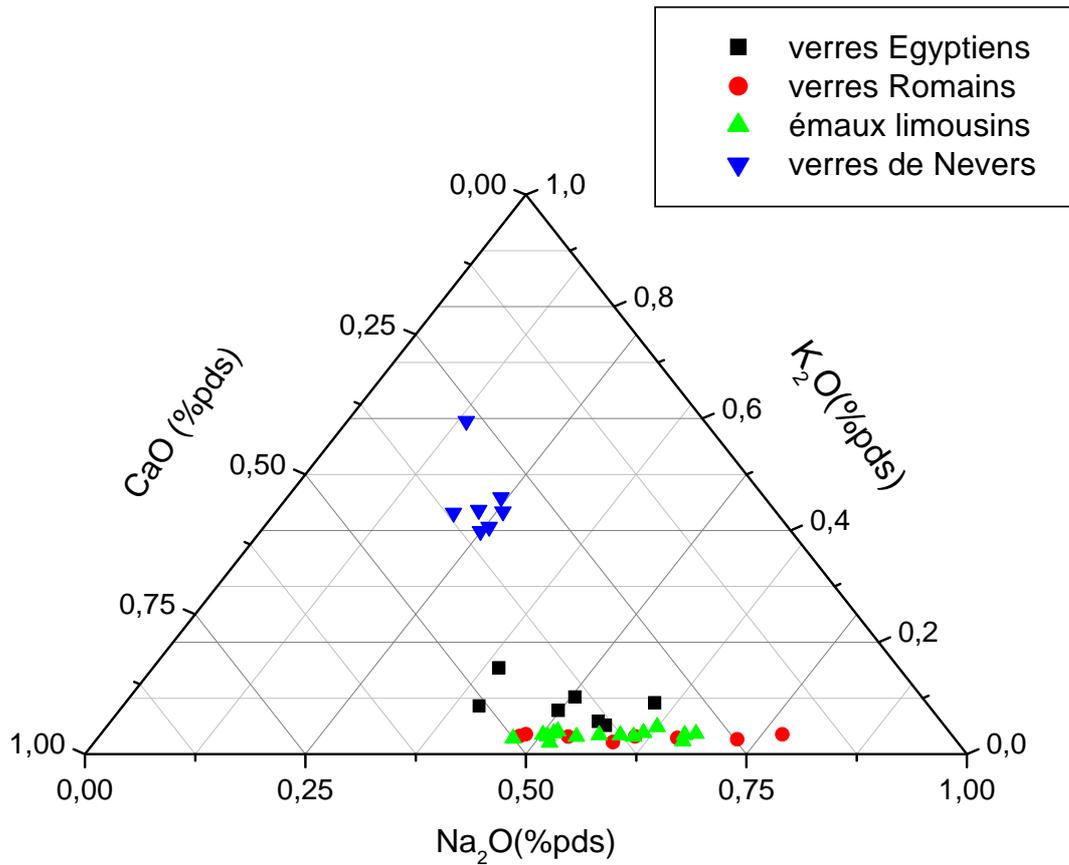


Figure 141 Teneurs en éléments modificateurs (Na₂O, K₂O et CaO) des matrices vitreuses des productions de verres opaques étudiés, exprimées en %pds.

III. SYNTHÈSE DU CHAPITRE

A partir des critères établis dans la partie III pour identifier le procédé d'opacification utilisé, nous avons montré que les verres filés dits « de Nevers » opacifiés aux antimoniates de calcium datant du 18^{ème} s. apr. J.C., n'ont pas été synthétisés par ajout de cristaux ni par mélange de « corpo », mais auraient été obtenus par cristallisation in situ :

- Les microstructures observées sont caractérisées par une densité élevée de petits cristaux ($\sim 1\mu\text{m}$) répartis aléatoirement dans la matrice vitreuse, et par des cristaux géométriques isolés de plus grande taille ($>5\mu\text{m}$).
- L'absence de corrélation positive entre les teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 ainsi que l'évolution du taux de cristallisation avec ces mêmes teneurs, sont conformes aux tendances observées dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ (partie III, chap. 9) et dans les tesselles romaines bleues et rose (partie IV, chap. 11).
- L'antimoine est présent à la fois au degré III et V dans la matrice vitreuse est conforme à l'utilisation d'un procédé par cristallisation in situ. La présence largement majoritaire de Sb^{V} dans la plupart des cas étudiés, laisse penser que des températures inférieures à 1200°C et qu'une source de type Sb_2O_5 auraient été employées (partie III, chap.9). Rappelons que cet oxyde d'antimoine était bien connu et utilisé à cette époque notamment pour la coloration ou l'élaboration des émaux (partie II, chap.6).

Toutefois, cette production présente des différences par rapport aux verres synthétiques (partie III, chap. 9) et aux tesselles romaines obtenus par précipitation in situ (partie IV, chap. 11), par la microstructure et par le taux de cristallisation :

- La présence de quelques rares agrégats de formes variées et constitués de très petits cristaux. Ceci pourrait être dû à l'ajout de la source d'antimoine directement dans les matières premières.
- La diversité des valeurs de taux de cristallisation mesurées dans les différents échantillons peut être liée à l'emploi de recettes d'élaboration peu strictes et/ou à celui de conditions thermiques variables.

- Si la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est le plus souvent seule ou largement majoritaire (peut-être en raison de la présence de plomb dans la matrice vitreuse), on note la présence, dans plusieurs échantillons, d'autres phases cristallines comme l'antimoniate de calcium CaSb_2O_6 , une phase contenant du potassium $\text{K}_{1,2}(\text{Si}_{1,3}\text{Sb}_{0,7})\text{O}_{6,7}$ ou encore des cristaux de quartz. Ces différentes phases pourraient servir d'indicateur permettant d'identifier des ateliers ou maîtres verriers.

L'ensemble de ces disparités peut être dû à la fois à l'emploi de matières premières de nature variées et à une histoire thermique complexe, en rapport avec les modes de fabrication de ces objets qui impliquent un travail à la lampe de plus ou moins longue durée.

Cette première étude approfondie sur les modes de fabrication des verres filés dits « de Nevers » montre que cette production est plus complexe que celles des verres romains. Par conséquent, le procédé d'opacification et les conditions d'élaboration sont plus difficiles à cerner.

Conclusions

Le but de cette étude était de comprendre comment les techniques d'opacification des verres avaient évolué au cours de l'Histoire. Pour ce faire, nous avons réalisé des synthèses de verres opaques en laboratoire et étudié différentes productions de verres opacifiés aux antimoniates de calcium. En comparant les caractéristiques physico-chimiques de verres de référence synthétiques ou contemporains, dont le mode de fabrication est connu, avec celles d'échantillons de verres opaques anciens ou modernes, dont le mode de fabrication est inconnu, nous avons pu déterminer des critères permettant d'identifier les procédés d'opacification des productions de verre étudiées. En effet, nous avons montré que les verres d'Égypte ancienne de la XVIII^{ème} dynastie et les tesselles turquoise de mosaïque romaines ont été opacifiés par ajout de cristaux, tandis que les autres tesselles bleues et roses de mosaïque romaine et les verres filés dits « de Nevers » du 18^{ème} s. apr. J.C. ont été obtenus par cristallisation in situ.

Dans un premier temps, **nous avons établi des critères dont l'ensemble permet de distinguer les trois procédés proposés pour opacifier les verres, à savoir un ajout de cristaux d'antimoniates de calcium, d'une cristallisation in situ ou d'un mélange de « corpo » avec un verre translucide.** Nous avons montré que le couplage des données obtenues par l'observation de la microstructure et par les analyses de la composition chimique, s'avère très utile pour l'identification du procédé d'opacification utilisé. De plus, alors que ce type de données n'apparaissent pas dans les études précédentes sur les verres opaques, nous avons prouvé l'utilité de la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine dans les matrices vitreuses ainsi que celle de l'identification et de la détermination des proportions des phases cristallines CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, pour valider les hypothèses faites sur le mode d'opacification :

- **Les verres opacifiés par ajout d'antimoniates de calcium** sont caractérisés par des cristaux de très petites tailles ($<1\mu\text{m}$) agglomérés de façon plus ou moins compacte et formant des agrégats aux formes arrondies. Leurs teneurs globales en antimoine et en calcium sont corrélées positivement, et il existe une évolution croissante de ces mêmes teneurs avec le taux de cristallisation. L'antimoine dans la matrice vitreuse, issu de la dissolution partielle des cristaux, est présent uniquement au degré V. La phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est toujours présente dans ces verres, soit seule, soit avec CaSb_2O_6 .

- **Les verres opacifiés par cristallisation in situ** sont caractérisés par des cristaux géométriques de l'ordre du micromètre ou d'une taille supérieure, pouvant être isolés, autour de bulles ou dans des agrégats de tailles variées. Les teneurs globales en antimoine et en calcium ne sont pas forcément corrélées et si c'est le cas, elles le sont négativement. Au sein d'une production homogène de verre, on observe une évolution croissante du taux de cristallisation avec ces mêmes teneurs en CaO et Sb₂O₃. L'antimoine dans la matrice vitreuse, issu de la dissolution de la source d'antimoine dans le verre, est présent à la fois au degré III et au degré V. La présence de plomb dans le verre semble favoriser la cristallisation de la phase Ca₂Sb₂O₇. En l'absence de plomb, la phase CaSb₂O₆ est souvent présente dans ces verres, soit seule, soit avec Ca₂Sb₂O₇ si des traitements thermiques entre 2 et 6 jours sont réalisés. Au-delà de cette durée de traitement thermique, la phase Ca₂Sb₂O₇ peut être obtenue seule.

- La méthode d'opacification par « corpo » consiste à la fois à obtenir les opacifiants par cristallisation in situ et à les ajouter dans un verre translucide. Ainsi, de même que les verres opacifiés par cristallisation in situ, **les verres opacifiés par mélange de « corpo » dans un verre translucide** sont caractérisés par des cristaux géométriques de l'ordre du micromètre ou d'une taille supérieure, pouvant être isolés ou dans des agrégats, et l'antimoine dans la matrice vitreuse est présent à la fois au degré III et au degré V. En revanche, ce qui les distingue des verres obtenus par cristallisation in situ, c'est l'existence d'une corrélation positive entre les teneurs globales en antimoine et en calcium, comme c'est le cas pour les verres opacifiés par ajout de cristaux. Il existe une évolution croissante de ces mêmes teneurs avec le taux de cristallisation. La phase Ca₂Sb₂O₇ est présente seule, ce qui pourrait être dû à la présence de plomb dans ces verres comme cela est recommandé dans les recettes de « corpo » du 18^{ème} au 20^{ème} s. apr. J.C.

Nous avons également montré que la microstructure, les analyses de la composition chimique, l'identification des phases cristallines et le degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse, permettent également **d'approcher les conditions d'élaboration des verres opacifiés aux antimoniates de calcium :**

- **Dans le cas d'un procédé d'opacification par ajout de cristaux**, nous avons pu déterminer les conditions d'élaboration des cristaux Ca₂Sb₂O₇ et CaSb₂O₆ car ceux-ci n'existant pas dans la nature, l'emploi d'un tel procédé implique leur synthèse préalable en dehors du verre. A partir de synthèses faites en laboratoire, nous avons montré que l'on obtient relativement facilement ces deux types d'opacifiants par réaction entre des carbonates de calcium et de différentes sources d'antimoine comme la stibine Sb₂S₃, Sb₂O₃ (cubique), Sb₂O₄ et Sb₂O₅. Ces antimoniates de calcium se forment et coexistent dans un même domaine de température, entre 700 et 1200°C et c'est la stoechiométrie du mélange initial qui

détermine la phase formée. Un rapport Sb/Ca =1 favorise la formation de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ tandis qu'un rapport Sb/Ca =2 favorise celle de CaSb_2O_6 . La nature de la source d'antimoine utilisée dans le mélange initial, permet la synthèse plus ou moins facile de chacun des deux antimonates de calcium (chapitre 7). Nous avons montré que lorsqu'un tel procédé est employé, la nature, les proportions et le degré d'oxydation de l'antimoine des cristaux ajoutés sont conservés lorsque ceux-ci sont introduits dans un environnement vitreux (dans cette étude la température d'élaboration est située entre 1000-1200°C) (chapitre 8).

- **Dans le cas d'un procédé d'opacification par cristallisation in situ**, nous avons montré que l'obtention d'un verre opaque n'est pas si aisée, et demande des conditions d'élaboration spécifiques. La nature de la source d'antimoine et la température utilisées jouent un grand rôle sur le processus de cristallisation des antimonates. Le rapport $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$ peut servir d'indicateur de la source d'antimoine utilisée, si l'on s'assure que les températures d'élaboration des verres ne dépassaient pas 1200°C, ce qui est raisonnable pour les périodes anciennes. En effet, le degré d'oxydation majoritaire de l'antimoine dans la matrice vitreuse est alors le même que celui de la source d'antimoine employée (chapitre 9). En revanche, l'utilisation d'une température de fusion ou de traitement thermique supérieure à 1200°C, ou aux températures de dissolution des cristaux (environ 1225°C pour CaSb_2O_6 et 1275°C pour $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ dans un silicate sodo-calcique de type romain) peut modifier considérablement les caractéristiques physico-chimiques des verres (taux de cristallisation, morphologie des cristaux, degré d'oxydation de l'antimoine dans la matrice vitreuse...). Par ailleurs, dans un silicate sodo-calcique de type romain, nous avons montré que la phase CaSb_2O_6 est la phase cinétiquement favorisée et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ est la phase thermodynamiquement stable. Par conséquent, la détermination de la proportion respective de ces deux types de cristaux permet d'avoir une idée de la durée de traitement thermique employée, à une température donnée (chapitre 9). Par exemple, à partir de la source Sb_2O_3 , pour obtenir la phase CaSb_2O_6 seule, un traitement thermique de quelques heures suffit, tandis que pour obtenir la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ seule, plus de 5 jours sont nécessaires à 1100°C.

- Pour ces deux procédés, nous avons vu que **les sources d'antimoine** les plus probablement employées aux périodes anciennes étaient la stibine Sb_2S_3 et les oxydes d'antimoine Sb_2O_3 et Sb_2O_4 , à partir de l'étude de l'Histoire Naturelle de Pline, des traités et écrits de chimie plus modernes, datant du 18^{ème}- 20^{ème} s., des données actuelles, ainsi que des expérimentations en laboratoire. Ces oxydes d'antimoine peuvent être facilement produits par simple chauffage à l'air de la stibine Sb_2S_3 entre 300 et 500°C, ou par celui de l'antimoine métallique entre 500 et 600°C. Le pentoxyde d'antimoine Sb_2O_5 obtenu par attaque acide de l'antimoine métallique peut avoir été utilisé à la période moderne, entre le 18^{ème} et le 20^{ème} s (chapitre 6).

A partir des différents critères établis pour identifier les procédés d'opacification et des éléments permettant d'approcher les conditions d'élaboration, nous prouvons **qu'une connaissance approfondie des modes de fabrication des cristaux d'antimoniates peut enrichir considérablement l'Histoire des techniques verrières :**

- **En effet, nous avons montré que les verres blancs, bleus et turquoise de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.) ont été opacifiés par l'ajout d'antimoniates de calcium** dans un verre translucide, ou dans les matières premières. Ce résultat est nouveau dans le domaine des verres anciens, et s'avère être d'un intérêt certain pour la communauté des chercheurs et des archéologues. En s'opposant aux hypothèses émises jusqu'à présent sur le mode d'élaboration des verres égyptiens, il souligne non seulement la nécessité d'une démarche scientifique rigoureuse pour l'étude des verres opaques, mais il met également en avant un procédé d'opacification jusqu'alors inexploré. Les antimoniates de calcium n'existant pas à l'état naturel, l'utilisation d'un procédé d'ajout de cristaux pour les verres de l'Égypte ancienne a une implication majeure : elle montre que les artisans de l'époque étaient capables de synthétiser les cristaux opacifiant en dehors du verre. Les artisans égyptiens auraient, dès le 16^{ème} s. av. J.C., mis au point une ou des recettes d'élaboration des cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Une fois de plus, l'ingéniosité et le degré d'avancement de cette civilisation sont mis en lumière.

- **Pendant l'Empire romain (1^{er} av.-5^{ème} apr. J.C.), les procédés d'opacification des verres semblent avoir changé durablement. En effet, on montre que les antimoniates de calcium dans les tesselles de mosaïque bleues et rose étaient obtenus par cristallisation in situ.** Ce résultat est, lui, en accord avec les études faites jusqu'à aujourd'hui sur les verres opaques romains. Au cours des siècles, les verriers se seraient peut-être rendus compte que l'ajout de la seule source d'antimoine dans le verre suffisait à obtenir un verre opaque, et qu'une synthèse préalable des opacifiants, comme pour les verres égyptiens, n'était pas nécessaire. Des verres opaques comparables aux verres romains (mêmes taux de cristallisation et proportions de CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), ne sont obtenus que si la source d'antimoine introduite est suffisamment oxydée (elle doit contenir de l'antimoine au degré V), et que si les durées de fusion ou de traitement thermique sont relativement longues (de l'ordre de quelques jours). Les températures de fusion des verres de l'époque se situant probablement entre 1100 et 1200°C, il est possible qu'une source d'antimoine de type Sb_2O_4 , facilement obtenue par chauffage de la stibine Sb_2S_3 entre 500 et 600°C, ait été employée, et que la durée de traitement thermique se situait autour de 2 à 5 jours.

- Toutefois, si ce mode de fabrication des verres opaques était répandu à l'époque romaine, il semble cependant que **le mode d'opacification des verres par ajout de cristaux n'ait pas totalement disparu. En effet, nous avons montré que les tesselles turquoise d'Aquilée et de Rome ont été obtenues par ajout d'antimoniates de calcium dans le verre**, ce qui n'avait encore jamais été mis en évidence. Le cuivre utilisé pour colorer ces verres pourrait être à l'origine de la nécessité d'utiliser un procédé différent de celui utilisé à la même époque pour les tesselles bleues ou roses.

- **Les verres filés dits « de Nevers » du 18^{ème} s. apr. J.C., attestant du ré-emploi des antimoinates de calcium, seraient obtenus par cristallisation in situ.** Il se peut qu'une source de type Sb_2O_5 ait été utilisée. Toutefois, on observe des disparités au sein du corpus de verres étudiés dans la microstructure, la composition chimique et les phases cristallines pouvant être dues à la fois à l'emploi de matières premières de nature variées et à une histoire thermique complexe. Par exemple, si la phase $Ca_2Sb_2O_7$ est le plus souvent seule ou largement majoritaire (peut-être en raison de la présence de plomb dans la matrice vitreuse), on note la présence, dans plusieurs échantillons, d'autres phases cristallines comme l'antimoniate de calcium $CaSb_2O_6$, une phase contenant du potassium $K_{1,2}(Si_{1,3}Sb_{0,7})O_{6,7}$ ou encore des cristaux de quartz. L'histoire thermique complexe est en accord avec les modes de fabrication de ces objets qui impliquent un travail à la lampe de plus ou moins longue durée. Cette production se révèle plus complexe que celles des verres romains.

Cette étude ouvre de nombreuses perspectives :

- Dans un premier temps, il serait intéressant de vérifier les hypothèses émises sur les procédés d'opacification des verres égyptiens et romains, par l'analyse d'un corpus d'échantillons plus important et sur des verres de diverses provenances, afin de savoir s'il n'y a pas eu de variations locales des techniques de fabrication des verres opaques. Une étude plus spécifique axée sur les verres opaques turquoise pourrait peut-être mettre en évidence des sites de production spécialisés.

- Nous avons fait le choix dans les synthèses en laboratoire d'ajouter une source d'antimoine dans un verre translucide. Cette méthode en deux étapes se rapprocherait de celle employée dans un atelier secondaire. Il serait très intéressant de refaire des élaborations en laboratoire en mélangeant directement toutes les matières premières, ce qui correspondrait avec certitude à la pratique d'un atelier primaire.

- Nous avons déjà commencé à étendre cette étude sur les antimoniates de calcium à leur homologues de couleur jaune : les **antimoniates de plomb** (Lahlil et al., 2008). Ces composés suscitent nombre d'interrogations aussi bien dans le domaine des verres anciens que dans celui de la peinture, où ils étaient utilisés comme pigment à partir du 16^{ème} s. apr. J.C. A la lumière du travail qui a été fait, nous pensons pouvoir apporter une méthodologie efficace pour l'investigation de ce type de composé.

- Nous pourrions également aller plus loin dans l'exploration des **productions de verre post-romaines**, comme celles des verres mérovingiens, byzantins ou des émaux limousins. Ces derniers font l'objet d'une étude que nous avons commencée afin de peut-être nous aider à distinguer un réemploi de verres romains d'une production locale. Les critères analytiques établis dans ce travail de thèse peuvent être d'une grande aide dans ce type de productions complexes.

- Enfin, la connaissance approfondie des modes de fabrication des cristaux d'antimoniates peut également aider les scientifiques experts en verres anciens. En effet, une caractérisation toujours plus fine de ces verres ne peut que contribuer à fournir aux laboratoires de recherche sur les objets du patrimoine, de futurs outils pertinents **d'authentification** complémentaires des analyses globales.

Bibliographie et tables des illustrations

Bibliographie

Agrawal, Y.K., Shashimohan, A.L., Biswas, A.B., Thermal analysis of Sb_2O_3 in air, nitrogen and argon, *Journal of thermal analysis*, 7, 635-641, **1975**.

Arletti R, Vezzalini G, Quartieri S, Ferrari D, Merlini M, Cotte M, Polychrome glass from Etruscan sites: first non-destructive characterization with synchrotron μ -XRF, μ -XANES and XRPD, *Applied Physics A- Materials Science & Processing*, 92 (1), 127-135, **2008**.

Badawy, W.A., Preparation and electrochemical behaviour of Sb_2O_5 films, *Thin solid films*, 186, 59-72, **1990**.

Barton, J., Guillemet, C., Le verre, science et technologie, Ed. EDP Sciences, Les Ulis, **2005**.

Baumé, A., Chymie expérimentale et raisonnée, Ed. P.F. Didot le jeune, Paris, **1773**. (disponible sur <http://gallica.bnf.fr>).

Bayliss, P., Nowacki, W., Refinement of the crystal structure of stibnite Sb_2S_3 , *Zeitschrift für Kristallographie*, 135, 308-315, **1972**.

Bellanger, J., Figurines de verre et d'émaux de Nevers, *Verre*, 10 (6), 49-55, **2004**.

Bellanger, J., Verre d'usage et de prestige - France 1500-1800, Paris, Ed. de l'Amateur, **1988**.

Biron, I., Dandridge, P., Wypyski, M., Vandevyver, M., L'oeuvre de Limoges, Ed. Réunion des Musées Nationaux, Paris, 48-62, **1996**.

Biron, I., Pierrat-Bonnefois, G., La tête égyptienne en verre bleu du musée du Louvre : de la XVIIIe dynastie au XXe siècle, *Techne*, 15, 30-38, **2002**.

Biron, I., Beauchoux, S., Ion beam analysis of Mosan enamels, *Measurement Science and Technology*, 14, 1564-1578, **2003**.

Bimson, M., et Freestone, I.C., An analytical study of the relationship between the Portland vase and other roman cameo glasses, *Journal of glass studies*, 25, 55-64, **1983**.

Blasse G., De Paw D. M., Compounds with lead antimonate structure, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2533-2537, **1970**.

Brill, R.H., The scientific investigation of ancient glass, *Proceedings of the 8th International Congress on Glass*, Sheffield, 47-68, **1968**.

Brill, R. H.; Rising, B.A., Chemical analyses of early glasses, *Vol. 1: catalogue of samples. Vol. 2: tables*, Ed. Corning Museum of glass, Corning, New York, **1999**.

Brongniart, *Mémoires d'un émailleur 1790* cité dans « Dictionnaire chronologique et raisonné des découvertes en France de 1789 à la fin 1820 », Ed. L. Colas, Paris, **1823**. (disponible sur <http://gallica.bnf.fr>).

Brugger J., Giere R., Graeser S., Meisser N., The crystal chemistry of romeite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127, 136-146, **1997**.

Brun, N., Pernot, M., Velde, B., Composition et agents colorants de verres opaques Gallo-Romains, *Actes du colloque de Namur Technique et science : les arts du verre*, 97-109, **1989**.

Burchard V.G., Rüdorff, W., Zur Frage nach der Existenz eines kubischen Pyrochlores $Pb_2Sb_2O_7$, *Z. anorg., allg. Chem.*, 447, 149-152, **1978**.

Butler K. H. , Bergin M. J. , Hannaford V. M. B., Calcium antimonates, *Journal of Electrochemical Society*, 117-122, **1950**.

Byström A., The structure of weberite Na_2MgAlF_7 , *Arkiv for kemi, mineralogi och geologi.*, 10 (Band 18 B), 1-7, **1944a**.

Byström A., X-Ray analysis of $Ca_2Sb_2O_7$ and compounds of similar composition, *Arkiv for kemi, mineralogi och geologi.*, 21 (Band 18 A), 1-8, **1944b**.

Carreras Rossell, T., Le verre antique techniques de fabrication et de décoration dans La fragilité dans le temps – le verre dans l'Antiquité, Ed. Museu d'Arqueologia de Catalunya-Barcelona, 21-28, **2006**.

Cascales, C., Rasines, I., The new pyrochlores $Pb_2(M_{0.5}Sb_{1.5})O_{6.5}$, *Mat. Res. Bull.*, 20, 1359-1365, **1985**.

Chaptal, M.J.A., *Chimie appliquée aux arts*, Ed. Deterville, Paris, **1807**.

Choi, B. Nelson, C. Tsunashima Y. and Balter, P., Open source, ImageJ based, web accessible tool for treatment plan evaluation, *Med. Phys.* 34, p. 2477, **2007**.

Chopinnet, M.H., Lizarazu, D., Rocanière, C., L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre, *Compte Rendu de chimie* 5, 939–949, **2002**.

Centers, P.W., Sublimation-controlled oxidation of antimony trioxide, *Journal of solid state chemistry*, 72, 303-308, **1988**.

Claes, P., Decelle, E., Redox chemistry in glass melts out of equilibrium with their gaseous atmosphere, *Journal of non crystalline solids*, 288 (1-3), 37-45, **2001**.

Cody, C.A., DiCarlo, L., Darlington, R.K., Vibartional and thermal study of antimony oxides, *Inorganic chemistry*, 18 (6), 1572-1576, **1979**.

De Boer, B. G., Sakthivel A., Cagle J. R., Young R.A., Determination of the antimony substitution site in the calcium fluoroapatite from X-Ray diffraction data, *Acta Cryst.*, B47, 683-692, **1991**.

De Boer, B. G., X-Ray Rietveld structure refinement of Ca,Sr and Ba meta-antimonates, *Acta Cryst.*, C50, 476-482, **1994**.

Dik J, Janssens K, Van der Snickt G, van der Loeff L, Rickers K, Cotte M, Visualization of a lost painting by Vincent van Gogh using synchrotron radiation based X-ray fluorescence elemental mapping, *Analytical chemistry*, 80 (16), 6436-6442, **2008**.

Du Pasquier, J., Histoire du verre le Moyen Age, Ed. Massin, Paris, **2005**.

Ferrari, D., Le verre pré-romain dans La fragilité dans le temps – le verre dans l'Antiquité, Ed. Museu d'Arqueologia de Catalunya-Barcelona, 29-35, **2006**.

Feugère, M., Plat ou pinax? un verre mosaïque de Narbonne, *Journal of Glass Studies*, 43, 11-19, **2001**.

Figueiredo M.O., Veiga J.P., Silva T.P., Miraõ J.P., Pascarelli, S., Chemistry versus phase constitution of yellow ancient tile glazes: A non-destructive insight through XAS, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 238, 134–137, **2005**.

Fleming, S.J, Swan, C.P, Roman mosaic glass: a study of production processes, using PIXE spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 150, 622-627, **1999**.

Foster, H.E., Jackson, C.M., 'a whiter shade of pale'? Chemical and experimental investigation of opaque white roman glass gaming counters, *Glass technology*, 46 (5), 327-333, **2005**.

Foy, D., Sennequier, G., A travers le verre du Moyen Age à la Renaissance, Musées et Monuments départementaux de Seine-Maritime, Rouen, **1989**.

Foy, D., Ateliers de verriers de l'Antiquité et du Haut Moyen Age en France, *Ateliers de verriers de l'Antiquité à la période pré-industrielle - Actes des 4^{èmes} rencontres de l'AFAV, Rouen*, 55-57, **1991**.

Foy, D., Vallauri, L., Roquefeuille, une verrerie provençale aux XVIIe et XVIIIe siècles, *Ateliers de verriers de l'Antiquité à la période pré-industrielle - Actes des 4^{èmes} rencontres de l'AFAV, Rouen*, 139-152, **1991**.

Foy, D., Produits semis-finis colorés pour mosaïstes, orfèvres et verriers. Antiquité tardive et Moyen Age, premiers résultats d'une enquête en cours, *Bulletin de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre (21^{ème} rencontres Paris, 2006) AFAV*, 43-52, **2007**.

Fredrickx, P., De Ryck, I., Janssens, K., Schryvers, D., Petit, J-P, Döcking, H., EPMA and μ -SRXRF analysis and TEM-based microstructure characterization of a set of Roman glass fragments, *X-Ray Spectrometry*, 33, 326-333, **2004**.

Freestone, I.C., Bimson M., Buckton, D., Compositional Categories of Byzantine Glass Tesserae, *Annales du 11e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre (Bâle 1988) AIHV*, Amsterdam, 271-279, **1990**.

Freestone, I.C, Scientist and the past: chap.3 looking into glass, British Museum press, 37-56, **1991**.

Freestone, I.C., Theophilus and the composition of medieval glass, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 267, 739-745, **1992**.

Freestone, I.C., Composition and origins of glasses from Romanesque champlevé enamels (cite dans Stratford 1993), 37-45, **1993**.

Galli, S., Mastelloni, M., Ponterio, R., Sabatino, G., Triscari, M., Raman and scanning electron microscopy and energy-dispersive x-ray techniques for the characterization of colouring and opaquening agents in Roman mosaic glass tesserae, *Journal of Raman Spectroscopy*, 35 (8-9), 622-627, **2004**.

Gedzevičiūtė, V., Welter, N., Schussler, U., Kiefer, W., Weiss, C., The mosaic glass of , 37th Symposium of Archaeometry Siena, poster, **2008**.

Golunski, S.E., and Jackson, D., Antimony oxides: a guide to phase changes during catalyst preparation, *Applied catalysis*, 48, 123-135, **1989**.

Golunski, S.E., Nevell, T.G., Pope, M.I., Thermal stability and phase transitions of the oxides of antimony, *Thermochimica Acta*, 51, 153-168, **1981**.

Groen, W.A., Ijdo, D.J.W., Distronium diantimonate- a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data, *Acta Crystallographica*, C5 (44), 782-784, **1988**.

Henderson, J., Warren, S.E., Analysis of prehistoric lead glass, *Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*, Eds. A. Aspinall and S.E. Warren, Bradford, 168-180, **1983**.

Henderson, J., Chemical characterization of roman glass vessels, enamels and tesserae, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 185, 601-607, **1991**.

Hill, R.J, Structure of $PbSb_2O_6$ and its relationship to the crystal chemistry of PbO_2 in antimonial lead-acid batteries, *Journal of solid state chemistry*, 71, 12-18, **1987**.

Ivanov, S. A., Zavodnik, V.E., Crystal structure of lead antimonate $Pb_2Sb_2O_7$, *Sov.Phys.Crystallogr.*, 35(4), 494-497, **1990**.

Jansen, M., Die kristallstruktur von antimony (V) oxid, *Acta Crystallographica*, B35, 539-542, **1979**.

Jones, S.A., Fernety, J., Pearce, J., The enantiotropic phase transition of antimony (III) oxide, *Thermochimica acta*, 114, 61-66, **1987**.

Kaczmarczyk, A., The source of cobalt in ancient Egyptian pigment, *Proceedings of the 24th symposium on archaeometry*, Eds. J.S. Olin and Blackman, Washington DC, Smithsonian Press, 369-376, **1987**.

Lahlil, S., Biron, I., Galois, L., Morin, G., Procédés technologiques utilisés au cours de l'histoire pour opacifier les verres à l'antimoine, *Bulletin de l'Association Française pour l'Archéologie du Verre (21^{ème} rencontres Paris, 2006) (AFAV)*, 69-71, **2007**.

Lahlil, S., Biron, I., Galois, L., Morin, G., Rediscovering ancient glass technologies through the examination of opacifiers crystals, *Applied Physics A- Materials Science & Processing*, 92 (1), 109-116, **2008**.

Lanmon, D.P. et Whitehouse, D., Lampworked glass, jewelry and figures, sixteenth to nineteenth century, *The Robert Lehman Collection XI Glass*, Ed. The Metropolitan Museum of Art, New York, 231-266, **1993**

Lilyquist, C., et Brill, R.H., Studies in Early Egyptian glass, Ed. The Metropolitan Museum of Art, New York, **1995**.

Luca, V., Griffith, C.S., Blackford, M.G., Hanna, J. V., Structural and ion exchange properties of nanocrystalline Si-doped antimony pyrochlore, *Journal of materials chemistry*, 15, 564-572, **2005**.

Magneli, A., The crystal structure of lead metantimonate and isomorphous compounds, *Arkiv för Kemi, Mineralogi o. Geologi*, B15 (3), 1-6, **1941**.

Mallarini, A., L'émigration des verriers d'Altare entre le XV^{ème} et le XVIII^{ème} s. et son influence sur l'évolution de la verrerie en France, *Ateliers de verriers de l'Antiquité à la période pré-industrielle - Actes des 4^{èmes} rencontres de l'AFAV, Rouen*, 129-133, **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**.

Mass, J. L., Wypyski, M.T., Stone, R.E., Evidence for the metallurgical origins of glass at 2 ancient Egyptian glass factories, *Material Research Society Bulletin*, 26, 38-43, (1) **2001**.

Mass, J. L., Wypyski, M.T., Stone, R.E., Malkata and Lisht glassmaking technologies: towards a specific link between Second Millennium BC metallurgists and glassmakers, *Archaeometry*, 44, 67-82, (1) **2002**.

Mirti, P., Davit, P., Gulmini, M, Colourants and opacifiers in the seventh and eighth century glass investigated by spectroscopic techniques, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 372, 221-229, **2002**.

Moretti, C., Gratuze, B., Vetri romani di Aquileia e di altri siti europei: analisi chimiche e studio comparativo, *Stazione sperimentale del vetro*, 2, 19-28, **2002**.

Moretti et Hreglich, Opaque glass manufacturing techniques used by Venetian glassmakers between the 15th and 20th centuries, *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro*, 35 (5), 28-32, **2005**.

Morey, G.W., The devitrification of soda-lime silica glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, 13 (10), 683 – 713, **1930**.

Nalin, M.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L.; Poulain, M.; Briois, V. J. *Optoelectron. Adv. Mater.*, 3 (2), 553–558, **2001**.

Natta G., Baccaredda M., Tretrossido di antimonio e antimoniati, *Zeitschrift für kristallographie*, Band 85, 271-296, **1933**.

Nicholson, P.T., Henderson, J., *Glass dans Ancient Egyptian materials and technology*, Ed. P.T. Nicholson et I. Shaw, 195-205, **2000**.

Nicholson, P.T., Glassmaking and glassworking at Amarna: some new work, *Journal of Glass Studies*, 37, 11-19, **1995**.

Nicholson, P.T., Jackson, C.M., Kind of blue: glass of the Amarna Period replicated, Ed. W.D. Kingery and P. McCray, *Prehistory of glass and glass technology*, Columbus: American Ceramic Society, 105-20, **1998**.

Orman, R.G., et Holland, D., Thermal phase transitions in antimony (III) oxides, *Journal of solid state chemistry*, 180, 2587-2596, **2007**.

Orosel, D., Balog, P., Liu, H., Qian, J., Jansen, M., Sb_2O_4 at high pressure and temperatures, *Journal of solid state chemistry*, 178, 2602-2607, **2005**.

Pelouze, T.J., Pelouze, J., Fremy, E., *Traité de chimie générale : comprenant les applications de cette science à l'analyse chimique, à l'industrie, à l'agriculture et à l'histoire naturelle*, Ed. V. Masson, Paris, **1854**. (disponible sur <http://gallica.bnf.fr>).

Pline l'Ancien, *Histoire naturelle : livre XXXIII -l'or et l'argent-*, Ed. Les Belles-Lettres, Paris, 1983. - 252 p.

Pollard, M., Heron, C., *Archaeological chemistry*, Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Angleterre, **1996**.

Randau, P., traduit et annoté par Campagne E.M., *La fabrication des émaux et l'émaillage*, Ed. Dunod, Paris, **1905**.

Rehren, Th., New aspects of ancient egyptian glassmaking, *Journal of glass studies*, 37, 13-24, **2000**.

Rooksby, H.P., Identification by X-Ray diffraction of crystalline inclusions in glass, *Int. Congress on analytical chemistry Section 4: optical methods*, 7, 759-765, **1952**.

Roumegoux, Y., L'établissement de gentilshommes verriers italiens à Nevers à la fin du XVIème siècle, *Ateliers de verriers de l'Antiquité à la période pré-industrielle - Actes des 4^{èmes} rencontres de l'AFAV, Rouen*, 135-137, **1991**.

Rouse R. C., Dunn P. J. , Peacor D. R., Wang L., Structural studies of the natural antimonite pyrochlores, *Journal of Solid State Chemistry*, 141, 562-569, **1998**.

Russel, C., Freude, E., Voltammetric studies of the redox behavior of various multivalent ions in soda-lime silica glass melts, *Physics and chemistry of glasses*, 30 (2), 62-68, **1989**.

Rutten, F., Henderson, J., Briggs, D., Unlocking the secrets of ancient glass technology using ToF-SIMS, *Spectroscopy Europe*, 17, 24-30, (1) **2005**.

Rutten, F., Roe, M., Henderson, J., Briggs, D., Surface analysis of ancient glass artefact with ToF-SIMS: a novel tool for provenancing, *Applied surface science*, 252, 7124-7127, **2006**.

Sato, J., Saito, N., Nishiyama, H., Inoue, Y., Photocatalytic water decomposition by RuO₂-loaded antimonates M₂Sb₂O₇ (M=Ca, Sr), CaSb₂O₆ and NaSb₂O₃ with d¹⁰ configuration, *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 148, 85-89, **2002**;

Sayre, EV, The intentional use of antimony and manganese in ancient glasses, *Proceedings in the 6th congress on glass Advances in technology*, Eds. Matson F.R. Rindone G.E, New York Plenum press, 263-282, **1963**.

Schlick-Nolte, B., Werthmann, R., Glass vessels from the burial of Nesikhons , *Journal of Glass Studies*, 45, 11-33, **2003**.

Scholze, H., Glass, nature, structure and properties, Ed. Springer-Verlag, New York, **1991**.

Selimkhanov, I.R., Sur l'étude du fragment de vase de Tello...et le problème de l'utilisation de l'antimoine dans l'antiquité, *Annales du laboratoire de Recherche des Musées de France*, 45, **1975**.

Shortland, A.J., Vitreous materials at Amarna. The production of glass and faience in 18th Dynasty Egypt, BAR International Series 827. Oxford: Archaeopress. Pigments, **2000**.

Shortland, A. J., The use and origin of antimonate colorants in early Egyptian glass, *Archaeometry*, 44, 517-530, (4) **2002**.

Shortland, A.J., Tite, M.S., Raw materials of glass from Amarna and implications for the origins of Egyptian glass, 42 (1), 141 – 151, **2000**.

Schreiber, H.D., Kozak, S.J., Balazs, G.B., Fritchman, A.L., Schreiber, C.W., *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (9), 1680, **1989**.

Slitine, F., Histoire du verre l'Antiquité, Ed. Massin, Paris, **2005**.

Solé, V.A., Papillon, E., Cotte, M., Walter, Ph., Susini, J., PyMCA: A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray spectra, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (1), 63-68, **2007**.

Stern M., Schlick-Nolte, B., Early Glass of the Ancient World, 1600 BC-AD 50: Ernesto wolf collection, Ed. Verlag Gerd Hatje, **1994**.

Stratford, N., Catalogue of medieval enamels in the British Museum Northern Romanesque Enamel, Londres, 2, **1993**.

Svensson, C., The crystal structure of orthorhombic antimony trioxide Sb₂O₃, *Acta Crystallographica*, B30, 458-461, **1974**.

Theophilus traduit par Hawthorne, J.G., et Stanley Smith, C., The second book “the art of the worker in glass” dans *On divers Arts*, Ed. Dover Publications, New York, **1979**.

Tilquilln, J.Y., Duveiller, P., Glibert, J., Claes, P., Effect of basicity on redox equilibria in sodium silicate melts: An in situ electrochemical investigation, *Journal-of-non-crystalline-solids*, 211 (1-2), 95-104, **1997**.

Tite, M., Pradell, T., Shortland, A., Discovery, production and use of the tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the late iron age onwards: a reassessment, *Archaeometry*, 50 (1), 67-84, **2008**.

Turner, W.E.S., Studies in ancient glasses and glassmaking processes PartIV-V , *Journal of the society of glass technology*, IV/162-V/277, 40 (1), **1956**.

Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., A study of the opalising agents in ancient opal glasses throughout three thousand four hundred years, Sonderband: V. Int. Glaskongreb, VIII/17-VIII/28, **1959**.

Uboldi, M., Verità, M., Scientific analyses of glasses from Late Antique and Early Medieval archeological sites in Northern Italy, *Journal of Glass Studies*, 45, 115-137, **2003**.

Vandenborre M.T., Husson E., Brusset H., Spectres de vibration et calcul du champ de force des antimoniates de structure “type PbSb_2O_6 ”, *Spectrochimica Acta*, 36A, 1045-1052, **1980**.

Veiga JP, Figueiredo MO, Copper blue in an ancient glass bead: a XANES study, *Applied Physics A- Materials Science & Processing*, 83 (4), 547-550, **2006**.

Verità, M., Renier, A., Zecchin, S., Chemical analyses of ancient glass findings excavated in the Venetian lagoon , *Journal of Cultural Heritage*, 3, 261-271, **2002**.

Volka, A., Restauration de six figures en verre filé dit de Nevers, Mémoire de fin d'études de l'IFROA, Paris, décembre **1995**.

Volka, A., Etude et restauration de six figurines en verre filé dit « de Nevers » du Musée des Beaux-arts d'Orléans, *Techne*, 6, 99-102, **1997**.

Wang, C.Y., *Antimony: its history, chemistry, mineralogy, geology, metallurgy, uses, preparation, analysis, production and valuation*, Ed. C. Griffin and company, Londres, **1919**

Werner, A.E., Bimson, M., Some opacifying agents in Oriental glass, *Proceedings in the 6th congress on glass Advances in technology*, Eds. Matson F.R. Rindone G.E, New York Plenum press, 301-305, **1963**.

Werner, A.E., et Bimson, M., Technical report on the glass gaming-pieces, Ed. I.M. Stead, “A la Tène III burial Welwyn Garden city, *Archeologia*, 101, 16-17, **1967**.

Whitehouse, D., *The Corning Museum of Glass a guide to the collections*, Ed. R.W. Price, New York, **2001**.

Wooten, J.B., Long, G.G., Bowen, L.H., An Sb Mössbauer study of metal antimonates, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 2177-2183, **1974**.

Yamashita, H., Yamaguchi, S., Nishimura, R., Maekawa, T., Okada, T., Voltammetric studies of antimony ions in soda-lime-silica glass melts up to 1873 K, *Analytical-sciences*, 17 (1), 45-50, **2001**.

Yokozeke, M., Moriyasu, T., Yamashita, H., H., Meakawa, T., Electrochemical studies of the redox behavior of antimony ions in sodium borate and silicate melts, *Journal of non crystalline solids* 202 (3), 241-247, **1996**.

Zarzycki, J., Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, Paris, **1982**.

Zivkovic, Z., Strbac, N., Grujicic, D., Boyanov, B., Kinetics and mechanism of Sb₂S₃ oxidation process, *Thermochimica Acta*, 383, 137-143, **2002**.

Zyryanov, V.V., Ponomareva, V.G., Lavrova, G.V.; Preparation, structure and electrical conductivity of calcium-antimonate based materials, *Inorganic Materials*, 42,410-417, **2006**.

Ressources internet

- American mineralogist crystal structure database handbook of mineralogy <http://rruff.geo.arizona.edu>
- base de données des minéraux <http://webmineral.com>, <http://mindat.org> (pour les données de localisation), <http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php> (pour les données Icrystallographiques)
- Base de données de livres <http://gallica.bnf.fr> (où nous avons notamment trouvé Archives de la Ville de Nevers, chapitre XXX, p.74.)

Table des figures

Figure 1 Alabastres bleu foncé ornés de filés jaunes et turquoise datant de fin 6 ^{ème} -4 ^{ème} s. av. J.C. Collection particulière (d'après Slitine, 2005).	18
Figure 2 Mosaïques romaines de Pompéi.	20
Figure 3 Gobelet mérovingien décoré de filés de verre blanc, mis au jour dans l'Aisne, deuxième quart du 6 ^{ème} s. apr. J.C. (Du Pasquier, 2005).	21
Figure 4 Plat de reliure (gauche) et détail de figure de Sainte (droite). Emaux de Limoges (Musée du Louvre, © C2RMF).	22
Figure 5 Flacon de verre « laiteux », probablement de Saxe (Allemagne) Dresde, daté de 1710-1720 (© The Corning Museum of Glass).	23
Figure 6 Généalogie simplifiée des verriers de Nevers, 18 ^{ème} s. apr. J.C. (d'après Roumegoux, 1991)	26
Figure 7 Enluminure illustrant le travail des verriers du 15 ^{ème} s. apr. J.C., d'après le manuscrit de Sir John Mandeville's Travels, 1420 (Du Pasquier, 2005).	30
Figure 8 Schéma simplifié du principe l'opacification des verres par les antimoniate de calcium de couleur blanche, et les antimoniate de plomb, de couleur jaune.	31
Figure 9 Chronologie simplifiée des différents opacifiants utilisés au cours de l'Histoire.	34
Figure 10 Schématisation d'un procédé d'opacification d'un verre par ajout de cristaux.	35
Figure 11 Schématisation du principe du procédé d'opacification d'un verre par cristallisation in situ.	36
Figure 12 Schématisation des principes de germination et de croissance des cristaux à partir du verre à l'état de liquide surfondu (cours de D. Caurant, ENSCP).	37
Figure 13 Schématisation de l'évolution des vitesses de germination et de croissance des cristaux en fonction de la température (cours de D. Caurant, ENSCP).	38
Figure 14 Schématisation du procédé d'opacification d'un verre translucide par ajout de « corpo ».	39
Figure 15 (a) Tesselles de mosaïque de différentes teintes obtenues par opacification à l'aide d'un « corpo ». Plus la quantité de « corpo » ajoutée est grande, plus la teinte obtenue est claire ; (b) contrôle visuel de la teinte de verre opaque obtenue par le verrier. (© Orsoni).	40
Figure 16 (a) Tableau mosaïqué exposé par Angelo Orsoni à la Grande Exposition de Paris en 1889 ; (b) actuelle « verrothèque » de la compagnie Orsoni à Venise, réunissant plus de 2000 teintes de verre. (© Orsoni).	42
Figure 17 Flacon en forme de poisson, fond bleu décoré de chevrons opaques blancs et jaunes, provenant de Tell-Amarna (Egypte), XVIII ^{ème} dynastie. Londres British Museum, (d'après Slitine, 2005).	44
Figure 18 Technique de l'enduction sur noyau (dessin M.A. Grau d'après Carreras Rossell, 2006).	44
Figure 19 Tesselles de verre opaque datant du 2 ^{ème} s. apr. J.C. Saint-Germain-en-Gal (Vienne) (d'après Slitine, 2005).	45
Figure 20 Figurines en verre filé dit « de Nevers » du 18 ^{ème} s. apr. J.C. Musée des Arts décoratifs de la ville de Paris (D. Bagault © C2RMF).	46
Figure 21 Zones d'analyse de la composition chimique globale (a) et d'analyses ponctuelles de la matrice vitreuse et des cristaux marquées par une croix rouge (b).	52
Figure 22 Images de microscopie optique d'un verre opaque égyptien aux grossissements x10 et x50, mettant en évidence les cristaux blancs d'antimoniate de calcium.	53
Figure 23 Étapes de traitement des images MEB-BSE pour l'évaluation du taux de cristallisation.	55
Figure 24 XANES aux seuils K du calcium, et L _I , L _{II} , L _{III} de l'antimoine pour les deux phases de référence CaSb ₂ O ₆ et Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (mesure en transmission sur des poudres).	60
Figure 25 Table des matières des passages relatifs à l'antimoine dans la « Chymie expérimentale et raisonnée » de A. Baumé, 1773.	70
Figure 26 Localisation des mines où l'on trouve des cristaux de stibine en Europe (Mindat. com).	72
Figure 27 Cristaux de stibine (gris) de la mine de Le Cetine di Cotorniano, Province de Sienne, Toscane, Italie 10x 5 cm (Photo et collection Paolo Grosso) (mindat.com).	73
Figure 28 Localisation des mines où l'on trouve des cristaux de sénarmontite (a) et cervantite (b) en Europe (Mindat. com)	76
Figure 29 a) Cristaux de sénarmontite (cristaux orangés) sur de la stibine (cristaux gris), trouvés dans la mine de Ty Gardien (Quimper, Finistère, Bretagne, France), b) cristaux de cervantite trouvés dans la mine de Clara (Forêt Noire, Allemagne) (Photo et collection : P. Le Roch).	76
Figure 30 Localisation des minerais d'antimoine métallique en Europe à l'heure actuelle. (Mindat.com)	80
Figure 31 Image MET de la poudre nanocristalline du pentoxyde d'antimoine commercial.	88
Figure 32 Spectres XANES des différentes sources d'antimoine Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₄ et Sb ₂ O ₅ .	89

Figure 33	Diffractogrammes des produits obtenus lors du chauffage de la stibine à 300°C pendant 1h, à 400°C pendant 16h et à 500°C pendant 48h. En noir sont indiquées les positions des pics de diffraction de Sb ₂ S ₃ , en bleu de Sb ₂ O ₃ et en rouge de Sb ₂ O ₄ .	90
Figure 34	Diffractogrammes des produits obtenus lors du chauffage du pentoxyde d'antimoine à 300°C, 600°C et 1000°C pendant 1h. En noir sont indiquées les positions des pics de diffraction de Sb ₂ O ₅ , en bleu de Sb ₆ O ₁₃ et en rouge de Sb ₂ O ₄ .	92
Figure 35	Transformations de phases ayant lieu lors du chauffage de la température ambiante à 1000°C des différentes sources d'antimoine Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₄ et Sb ₂ O ₅ (données expérimentales et de la bibliographie).	94
Figure 36	Diffractogramme expérimental (en rouge) et affinement Rietveld des cristaux de Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (en noir). En vert sont indiquées les positions de pics de diffraction de la phase Ca ₂ Sb ₂ O ₇ .	106
Figure 37	Spectres XANES au seuil SbL ₁ des antimoniates de calcium Ca ₂ Sb ₂ O ₇ et CaSb ₂ O ₆	108
Figure 38	Spectres XANES au seuil CaK des antimoniates de calcium Ca ₂ Sb ₂ O ₇ et CaSb ₂ O ₆	108
Figure 39	Images MEB-BSE de cristaux d'antimoniates de calcium Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (a) et (b) et CaSb ₂ O ₆ (c) obtenus dans les conditions suivantes : (a) Sb/Ca = 1, Sb ₂ O ₅ , T= 1000°C, 1h ; (b) Sb/Ca = 2, Sb ₂ O ₅ , T= 1000°C, 1h, (c) Sb/Ca = 2, Sb ₂ O ₄ , T= 1100°C, 18h .	109
Figure 40	Evolution de la proportion totale d'antimoniate de calcium en fonction de la température de synthèse, pour deux types de mélanges, quatre sources d'antimoine et deux durées.	111
Figure 41	Evolution des proportions de Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (pourpre) et CaSb ₂ O ₆ (bleu mauve) en fonction de la température obtenues à partir de mélanges de carbonates de calcium et de Sb ₂ O ₃ introduits dans les proportions Sb/Ca = 1 et Sb/Ca = 2.	112
Figure 42	Evolution des proportions des phases Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (pourpre) et CaSb ₂ O ₆ (bleu mauve) en fonction de la température, pour deux durées de chauffage (1 heure et 18 heures), pour un mélange de carbonates de calcium et de différentes sources d'antimoine introduites dans un rapport Sb/Ca = 1.	113
Figure 43	Evolution des proportions des phases Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (pourpre) et CaSb ₂ O ₆ (bleu mauve) en fonction de la température, pour deux durées de chauffage (1 heure et 18 heures), pour un mélange de carbonates de calcium et de différentes sources d'antimoine introduites dans un rapport Sb/Ca = 2.	114
Figure 44	Evolution des teneurs des oxydes d'antimoine présents dans le mélange réactionnel (Sb/Ca =1) en fonction de la température a) source d'antimoine Sb ₂ O ₃ .	118
Figure 45	Evolution des teneurs des oxydes d'antimoine présents dans le mélange réactionnel contenant la source d'antimoine Sb ₂ O ₅ en fonction de la température a) Sb/Ca =1 et b) Sb/Ca =2	118
Figure 46	Evolution des teneurs des oxydes d'antimoine présents dans le mélange réactionnel en fonction de la température, source d'antimoine Sb ₂ O ₄ ; a) Sb/Ca =1; b) Sb/Ca =2	119
Figure 47	Rapport Sb/Ca dans les différentes productions de verres opaques étudiées.	120
Figure 48	Protocole d'opacification par ajout de cristaux d'antimoniates de calcium dans un verre translucide.	125
Figure 49	Comparaison des spectres μ-XANES aux seuils SbL ₁ obtenus dans les cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (a) et CaSb ₂ O ₆ (b) ajoutés dans le verre SGR ou en dehors du verre.	128
Figure 50	Evolution des teneurs globales en Sb ₂ O ₃ et CaO en fonction du taux de cristallisation dans les verres opacifiés par ajout de cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ ou CaSb ₂ O ₆ (analyses EDX, %pds).	129
Figure 51	Evolution de la teneur globale en CaO en fonction de la teneur globale en Sb ₂ O ₃ dans les verres où l'on a ajouté différentes proportions de cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ ou CaSb ₂ O ₆ .	130
Figure 52	Images MEB-BSE des verres opacifiés à partir d'un ajout de 10 %pds de cristaux de Ca ₂ Sb ₂ O ₇ et de CaSb ₂ O ₆ .	132
Figure 53	Images MEB-BSE du verre opacifié à partir d'un ajout de 10 %pds de cristaux de Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (SG7) après un traitement thermique de 14 heures à 900°C, mettant en évidence la présence de cristaux de dévitrification (contraste gris).	133
Figure 54	Spectres μ-XANES de l'antimoine obtenus dans les matrices vitreuses d'un verre opacifié par ajout de cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ .	134
Figure 55	Protocole d'opacification des verres par cristallisation in situ : étape de la fusion du mélange de verre SGR avec une source d'antimoine.	142
Figure 56	Protocole de traitement thermique de montée en température de 1100 à 1300°C. La flèche noire indique l'introduction des échantillons dans le four.	145
Figure 57	Protocole de traitement thermique de plus ou moins longue durée de 30 minutes à 13 jours. La flèche noire indique la sortie du four de trois échantillons de chaque type de verre.	145
Figure 58	Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb ₂ S ₃ et Sb ₂ O ₃ , mettant en l'absence de cristaux à l'intérieur des verres.	148

Figure 59 Images MEB-BSE du verre synthétisé à partir de 10%pds de Sb_2O_3 , mettant en évidence la présence de cristaux d'antimoniates de calcium à l'interface verre-air.	148
Figure 60 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2S_3 , et Sb_2O_3 .	149
Figure 61 Images MEB-BSE de la microstructure des verres opaques synthétisés respectivement à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .	152
Figure 62 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 , et Sb_2O_5 .	154
Figure 63 Images MEB-BSE des verres synthétisés respectivement à partir de 0,5, 3 et 10%pds de Sb_2O_3 .	155
Figure 64 Evolution des teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 dans les verres synthétisés à partir de 0,5, 3 et 10%pds de Sb_2O_3 . (%pds, EDX)	155
Figure 65 Spectres μ -XANES des verres synthétisés à partir de différentes teneurs en Sb_2O_3 : 10%pds et 3%pds.	156
Figure 66 Images MEB-BSE mettant en évidence la présence de cristaux d'antimoniates de calcium uniquement à l'interface verre-air dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant été refroidis par trempe ou refroidissement lent.	157
Figure 67 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant subi des vitesses de refroidissement différentes	157
Figure 68 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 , et ayant subi une deuxième fusion à respectivement 1200°C et 1250°C, mettant en évidence l'absence de cristaux à l'intérieur des verres.	158
Figure 69 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant subis des fusions à des températures différentes.	158
Figure 70 (a) Evolution du taux de cristallisation avec la teneur globale en antimoine et (b) évolution des teneurs globales et dans les matrices vitreuses de CaO et de Sb_2O_3 dans les verres synthétisés à partir de respectivement 0,5, 3 et 10%pds de Sb_2O_5 (en %pds, EDX).	159
Figure 71 Images MEB-BSE des verres synthétisés respectivement à partir de 0,5, 3 et 10 %pds de Sb_2O_5 .	160
Figure 72 Spectres μ -XANES des verres synthétisés à partir de différentes teneurs en Sb_2O_5 : 3%pds et 10%pds.	161
Figure 73 Images MEB-BSE mettant en évidence la présence de cristaux d'antimoniates de calcium dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant été refroidis par trempe ou refroidissement lent.	162
Figure 74 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant subis des vitesses de refroidissement différentes.	162
Figure 75 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 , mettant en évidence une dissolution des cristaux $CaSb_2O_6$ des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 lorsque la température de fusion augmente.	164
Figure 76 Spectres μ -XANES obtenus dans les matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant subis des fusions à des températures différentes.	165
Figure 77 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 chauffés entre 1100 et 1300°C pendant 30 minutes, mettant en évidence l'absence de cristallisation.	167
Figure 78 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 chauffés entre 1100 et 1200°C pendant 30 minutes, mettant en évidence la présence de cristaux à l'interface verre-air.	167
Figure 79 Spectres XANES des verres et évolution du rapport Sb^{III}/Sb^V en fonction de la température de traitement thermique, dans les verres synthétisés à partir de 10%pds Sb_2O_3 .	168
Figure 80 Images MEB-BSE de bulles présentes dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 et ayant subi des durées de traitement thermiques différentes à 1100°C.	170
Figure 81 Agrégat de cristaux de type $CaSb_2O_6$ et $Ca_2Sb_2O_7$.	171
Figure 82 Spectres XANES des verres et évolution du rapport Sb^{III}/Sb^V et du taux de cristallisation en fonction en fonction de la durée de traitement thermique, dans les verres synthétisés à partir de 10%pds Sb_2O_3 .	172
Figure 83 Images MEB-BSE d'une section transversale et spectres μ -XANES mesurés aux interfaces verre-air et verre- creuset, ainsi qu'à l'intérieur du verre contenant 10%pds Sb_2O_3 , ayant subi un traitement thermique à 1100°C pendant 6h.	173
Figure 84 Images MEB-BSE des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 chauffés à 1100, 1200 et 1300°C pendant 30 minutes.	175
Figure 85 Evolution du taux de cristallisation avec la température de traitement thermique dans le verre synthétisé à partir de 10%pds de Sb_2O_4 (a) et Sb_2O_5 (b).	175

Figure 86 Images MEB-BSE de bulles, de cristaux isolés et d'agrégats de cristaux d'antimoniates de calcium, présents dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 chauffés à 1100, 1200 et 1250°C.	176
Figure 87 Images MEB-BSE de cristaux isolés, autour de bulles et dans des agrégats, présents dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 chauffés à 1100, 1200 et 1250°C.	176
Figure 88 Spectres XANES des verres synthétisés à partir de 10%pds (a) Sb_2O_4 ou (b) Sb_2O_5 ayant été chauffés entre 1100 et 1300°C et (c) évolution du rapport Sb^{III}/Sb^V en fonction de la température de traitement thermique dans les verres synthétisés à partir de 10%pds Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5 .	177
Figure 89 Images MEB-BSE de la microstructure des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et ayant subi des durées de traitement thermiques différentes à 1100°C.	178
Figure 90 Images MEB-BSE de la microstructure des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 et ayant subi des durées de traitement thermiques différentes à 1100°C.	179
Figure 91 Evolution du taux de cristallisation en fonction de la durée de traitement thermique dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et de Sb_2O_5 .	179
Figure 92 Spectres XANES des verres synthétisés à partir de 10%pds (a) Sb_2O_4 ou (b) Sb_2O_5 ayant été chauffés à 1100 entre 30min et 13 jours (c) évolution du rapport Sb^{III}/Sb^V en fonction de la durée de traitement thermique dans les verres synthétisés à partir de 10%pds Sb_2O_3 (noir), Sb_2O_4 (rouge) et Sb_2O_5 (vert).	181
Figure 93 Images MEB-BSE de la microstructure du « corpo » mettant en évidence une distribution homogène de cristaux géométriques d'antimoniates de calcium dans la matrice vitreuse et d'une zone très dense en petits cristaux d'antimoniates de calcium. La photo de droite est un zoom pris dans la zone dense.	194
Figure 94 Diffractogramme du « corpo » en rouge. En noir apparaît le diffractogramme simulé par affinement Rietveld. En bleu sont marquées les positions des raies de diffraction de la phase $Ca_2Sb_2O_7$.	196
Figure 95 Spectres μ -XANES obtenus dans la matrice vitreuse du « corpo » de Orsoni.	196
Figure 96 Evolution de la teneur en CaO en fonction de la teneur Sb_2O_3 dans les analyses globales, pour le « corpo », les tesselles blanches et bleues (mesures EDX, %pds). R= coefficient de corrélation linéaire.	198
Figure 97 Evolution de la teneur en CaO en fonction de la teneur Sb_2O_3 dans les matrices vitreuses, pour le « corpo », les tesselles blanches et bleues (mesures EDX, %pds). R= coefficient de corrélation linéaire.	199
Figure 98 Evolution des teneurs en CaO des analyses globales et des matrices vitreuses avec le taux de cristallisation	200
Figure 99 Evolution des teneurs en Sb_2O_3 des analyses globales et des matrices vitreuses avec le taux de cristallisation	200
Figure 100 Images MEB-BSE de la microstructure de tesselles blanche (a) et bleue (b) mettant en évidence une distribution homogène de cristaux géométriques d'antimoniates de calcium dans la matrice vitreuse.	202
Figure 101 Images MEB-BSE de tesselles de mosaïque où le mélange du « corpo » dans le verre translucide était inhomogène.	202
Figure 102 Distribution de la teneur en calcium dans la cinquantaine de verres opaques égyptiens de 6 principales études de la bibliographie (Annexe 31).	212
Figure 103 Distribution de la teneur en antimoine dans une cinquantaine de verres opaques égyptiens de 6 principales études de la bibliographie (Annexe 31).	213
Figure 104 Diagramme ternaire $Na_2O - MgO - K_2O$ de la composition chimique globale des verres égyptiens données dans 6 principales études de la bibliographie (Annexe 31)	217
Figure 105 Evolution des teneurs globales en CaO et Sb_2O_3 dans les verres dans les verres opaques égyptiens étudiés et ceux issus de la bibliographie (Annexe 31).	219
Figure 106 Evolution des teneurs globales et des matrices vitreuses en CaO (a) et Sb_2O_3 (b) avec le taux de cristallisation dans les verres opaques égyptiens (%pds, EDX). R= coefficient de corrélation linéaire.	220
Figure 107 Images MEB-BSE de cristaux d'antimoniates de calcium et de calco-silicates dans un verre opaque bleu égyptien (EB75).	220
Figure 108 Images MEB-BSE de verres opaques égyptiens bleu (a), turquoise (b), et blanc (c), mettant évidence des agrégats de cristaux.	221
Figure 109 Images en électrons secondaires obtenus par FEG d'un amas de cristaux dans un verre opaque égyptien blanc.	222
Figure 110 (a) Image MEB-BSE d'un agrégat présent dans le verre opaque blanc EW75 et (b) images MET de la lame FIB effectuée dans cet agrégat.	223

Figure 111 Images MET à différentes échelles de la lame FIB effectuée dans un agrégat de cristaux de verre blanc égyptien.	223
Figure 112 Comparaison des spectres μ -XANES aux seuils SbL_1 (a) et CaK (b) obtenus dans les cristaux $Ca_2Sb_2O_7$ dans trois verres égyptiens bleu et blancs, dans ceux ajoutés dans le verre SGR (verres V7) et dans ceux synthétisés en dehors du verre.	224
Figure 113 Cartographies élémentaires mettant en évidence la localisation de Si, Pb, Ca et Sb. Les zones claires sont plus concentrées en l'élément désigné.	226
Figure 114 Images MEB-BSE des cristaux de silicates dans les verres opaques Egyptiens bleus et turquoise.	228
Figure 115 Cartographie élémentaire mettant en évidence la coexistence des antimoinates de calcium et de cristaux de calco-silicates (Si : bleu, Ca : rouge, Sb : vert) (XRF, ID21, ESRF).	229
Figure 116 Spectres μ -XANES au seuil SbL_1 obtenus dans les matrices vitreuses des verres égyptiens blancs (EW73 et EW75) et d'un verre turquoise (ET75).	230
Figure 117 Distribution de la teneur globale en CaO dans les verres opaques romains selon les données de la bibliographie dans l'annexe 33 et d'une étude non publiée de I. Biron (6 études, 56 échantillons).	234
Figure 118 Distribution de la teneur globale en Sb_2O_3 dans les verres opaques romains selon les données de la bibliographie mentionnées dans l'annexe 33 et d'une étude non publiée de I. Biron (8 études, 152 échantillons).	235
Figure 119 Evolution des teneurs en CaO et en Sb_2O_3 dans les analyses globales et les matrices vitreuses (mesures EDX, %pds) pour (a) les tesselles de mosaïque romaines bleues et rose étudiées (Lahlil et al., 2007) et (b) dans les verres opaques romains étudiés dans la bibliographie (Annexe 33) d'une étude non publiée de I. Biron (8 études, 152 échantillons).	241
Figure 120 Evolution du taux de cristallisation avec la teneur globale en antimoine dans les tesselles de mosaïque romaines étudiées et dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ par ajout de Sb_2O_5 (partie III, chap. 9-III.3) (%pds, EDX).	243
Figure 121 Images MEB-BSE de la microstructure de tesselles romaines rose (a) et bleue (b), mettant en évidence une distribution homogène de cristaux géométriques d'antimoniates de calcium dans la matrice vitreuse.	245
Figure 122 En rouge, diffractogramme expérimental de la tesselle bleue (AB2). En noir apparaît le diffractogramme simulé par affinement Rietveld. En bleu sont marquées les positions des raies de diffraction des phases $CaSb_2O_6$ et $Ca_2Sb_2O_7$.	247
Figure 123 Images MEB-BSE de cristaux de $Ca_2Sb_2O_7$ identifiés dans les tesselles bleues RB2 (a) et ABD (b), par EDX.	247
Figure 124 Spectres μ -XANES au seuil SbL_1 obtenus dans les matrices vitreuses des tesselles romaines bleues (RB2, AB3, AB2).	249
Figure 125 Profil enregistré à l'interface de la matrice vitreuse et d'un cristal d'antimoniate de calcium dans la tesselle de mosaïque bleue AB2. En haut à gauche : cartographie élémentaire d'un cristal $CaSb_2O_6$ (Sb + Ca : orangé) entouré de matrice vitreuse (Si + Ca : bleu vert). En bas à gauche : suivi des proportions Si et Sb le long du profil de 7,6 μ m enregistré à l'interface matrice-cristal. En haut à droite : spectres μ -XANES enregistrés dans la matrice ($Sb^{III} + Sb^V$) et dans le cristal (Sb^V). En bas à droite : série de spectres XANES enregistrés le long du profil de 7,6 μ m à l'interface matrice-cristal (vue 2D).	250
Figure 126 Images MEB-BSE de la microstructure de deux tesselles romaines opaques turquoise contenant de gros agrégats présentant des hétérogénéités de compositions chimiques (contraste gris et blanc) a) tesselle d'Aquilée (1 ^{er} av. J.C - 4 ^{ème} apr. J.C) (AB1); b) tesselle de Rome (390 apr. J.C) (RB1).	253
Figure 127 Images de microscopie électronique à transmission d'un agrégat de cristaux de la tesselle turquoise romaine AB1.	254
Figure 128 Images de microscopie électronique à transmission et clichés de diffraction électronique des cristaux lamellaires formant le bord d'un agrégat dans la tesselle turquoise romaine AB1. Les axes de zone identifiés sont indiqués en bas à gauche.	255
Figure 129 En rouge, diffractogramme expérimental de la tesselle turquoise d'Aquilée (AB1). En noir apparaît le diffractogramme simulé par affinement Rietveld. En bleu sont marquées les positions des raies de diffraction des phases $CaSb_2O_6$ (au-dessus) et $Ca_2Sb_2O_7$ (en-dessous).	256
Figure 130 Spectres μ -XANES au seuil SbL_1 obtenus dans la matrice vitreuse de la tesselle romaine turquoise d'Aquilée (AB1).	257
Figure 131 Teneurs en éléments à valence mixte Mn, Sb, Fe et Cu dans la tesselle turquoise romaine AB1 (% atomique).	258

Figure 132 Evolution des teneurs en CaO et en Sb ₂ O ₃ dans les analyses globales et les matrices vitreuses pour les verres filés blancs dits « de Nevers » (mesures EDX, %pds).	267
Figure 133 Evolution de la teneur en CaO en fonction de la teneur Sb ₂ O ₃ dans les analyses globales, pour les verres filés blancs dits « de Nevers », les tesselles de mosaïque romaines et les verres Orsoni (mesures EDX, %pds).	267
Figure 134 Evolution du taux de cristallisation en fonction de la teneur en antimoine dans les verres filés blancs dits « de Nevers », dans les tesselles de mosaïque romaines étudiées (partie IV, chap.11-II.1.1) et dans les verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ par ajout de Sb ₂ O ₅ à 1200°C (partie III, chap. 9-III.3) (%pds, EDX).	268
Figure 135 Images MEB-BSE de la microstructure de verres filés blancs dits «de Nevers» (a) homogènes et (b) hétérogènes.	270
Figure 136 Images MEB-BSE de cristaux d'antimoniates de calcium de grande taille (a) et des agrégats de petits cristaux (b) dans les verres filés blancs dits « de Nevers ».	270
Figure 137 Images MEB-BSE de cristaux de quartz (en noir) (a) et petits cristaux d'antimoniates de calcium Ca ₂ Sb ₂ O ₇ (b) dans le verre blanc dit « de Nevers » NW76B.	272
Figure 138 Images MEB-BSE des cristaux d'antimoniate de potassium trouvés dans les verres blancs de Nevers NW75C et NW50.	273
Figure 139 Images MEB-BSE de la microstructure des verres blancs de Nevers NW75A (a) et NW50 (b).	274
Figure 140 Comparaison entre les spectres μ -XANES obtenus sur les verres filés dits « de Nevers » (NW75A, NW77, NW70 et NW50) et les verres synthétisés par cristallisation in situ par ajout de 10%pds Sb ₂ O ₅ à différentes températures de fusion.	276
Figure 141 Teneurs en éléments modificateurs (Na ₂ O, K ₂ O et CaO) des matrices vitreuses des productions de verres opaques étudiés, exprimées en %pds.	277
Figure 142 Echantillons de verres opaques de référence de la fabrique Orsoni incluant le « corpo » et des tesselles de mosaïque blanches, bleues et turquoise.	314
Figure 143 Echantillons de tessons de verres opaques égyptiens de la XVIII ^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.).	315
Figure 144 Echantillons de tesselles de mosaïque romaine d'Aquilée et de Rome (1 ^{er} s. av.-4 ^{ème} s. apr. J.C.)	316
Figure 145 Exemple d'un spectre de fluorescence fitté avec PyMca.	317
Figure 146 Exemple d'un fit d'un spectre de fluorescence sans contrainte sur le rapport d'intensité des raies L de l'antimoine.	319
Figure 147 Spectre infrarouge du pentoxyde commercial Sb ₂ O ₅ d'Aldrich (CAS 1314-60-9). La flèche noire indique la bande d'absorption caractéristique de la fonction OH de l'eau.	322
Figure 148 Cliché de diffraction électronique de la poudre nanocristalline du pentoxyde d'antimoine commercial, mettant en évidence une structure monoclinique.	322
Figure 149 Diffractogrammes des produits obtenus lors du chauffage du trioxyde d'antimoine à 300°C, 600°C et 800°C pendant 1h. En bleu sont indiquées les positions des pics de diffraction de Sb ₂ O ₃ et en rouge de Sb ₂ O ₄ .	323
Figure 150 Courbes de la perte de masse (Tg) et du flux de chaleur (μ V) en fonction de la température, obtenues lors du chauffage du pentoxyde Sb ₂ O ₅ de 20°C à 1050°C à la vitesse de 10°C.min ⁻¹ puis refroidi de 1050°C à 20°C à la vitesse de 50°C.min ⁻¹ sous argon.	324
Figure 151 Diagrammes de diffraction des verres synthétisés par ajout de cristaux Ca ₂ Sb ₂ O ₇ , mettant en évidence la présence de cette phase.	328
Figure 152 Diagrammes de diffraction du verre synthétisé par ajout de cristaux CaSb ₂ O ₆ , mettant en évidence la présence de cette phase.	328
Figure 153 Images MEB-BSE des verres opacifiés à partir d'un ajout de 0,5, 3 et 10 %pds de cristaux de Ca ₂ Sb ₂ O ₇ et CaSb ₂ O ₆	330
Figure 154 Protocole de refroidissement lent pour des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb ₂ O ₃ ou de Sb ₂ O ₅ .	333
Figure 155 Protocoles de fusion des verres à partir de deux fusions à 1200°C a) ou à 1250°C b).	333
Figure 156 Schéma des creusets en argile utilisés pour les traitements thermiques.	334
Figure 157 Diffractogrammes des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb ₂ O ₄ ou Sb ₂ O ₅ , mettant en évidence la présence de CaSb ₂ O ₆ (μ -DRX).	335
Figure 158 Règle du gamma, pouvoir oxydant des différents éléments à valence mixte pouvant être présents dans un verre.	336
Figure 159 Images MEB-BSE mettant en évidence une conservation de la microstructure des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb ₂ O ₅ ayant été refroidis par trempe ou refroidissement lent.	338

Figure 160 Evolution du taux de cristallisation en fonction des températures de fusion des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 .	339
Figure 161 Images MEB-BSE de la surface entièrement cristallisée par des cristaux d'antimoniates de calcium $CaSb_2O_6$ dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 et ayant subi des durées de traitement thermiques différentes à 1100°C.	342
Figure 162 Evolution du taux de cristallisation dans e « corpo » et les tesselles de mosaïque Orsoni, calculé par traitement d'images.	347
Figure 163 Taux de cristallisation dans les échantillons de verres opaques Egyptiens.	350
Figure 164 Images MET à différentes échelles et clichés de diffraction électronique pris dans un agrégat de cristaux de verre blanc égyptien.	351
Figure 165 Diffractogrammes des verres opaques égyptiens blanc bleu et turquoise, mettant en évidence la présence de $Ca_2Sb_2O_7$ (raies rouges) et de combéite (raies roses).	351
Figure 166 Evaluation du taux de cristallisation dans chaque échantillon de tesselle romaine étudié.	354
Figure 167 Spectres μ -XANES au seuil SbL_1 obtenus dans un cristal d'antimoniate de calcium $CaSb_2O_6$ de la tesselle romaine bleue (AB2).	354
Figure 168 Teneurs en CuO et SnO_2 dans les cristaux et les matrices vitreuses des tesselles de mosaïque romaines d'Aquilée et de Rome (%pds, microsonde électronique).	356
Figure 169 Evolution des teneurs en soufre et sodium dans les agrégats de cristaux d'antimoniates de calcium dans les tesselles turquoise romaines AB1 et RB1.	356
Figure 170 Evolution du taux de cristallisation dans les échantillons de verres blancs dits de Nevers	358
Figure 171 Diffractogramme obtenu par μ -DRX d'un verre filé blanc dit «de Nevers» (NW77). En bleu sont marquées les positions des raies de diffraction de la phase $Ca_2Sb_2O_7$.	358
Figure 172 Teneurs en éléments à valence mixte Fe et Sb présents dans les verres filés dits « de Nevers » (% atomique).	359

Table des tableaux

Tableau 1 Nombre d'échantillons étudiés par production de verre et par couleur.	41
Tableau 2 Liste des échantillons de références, de verres anciens et synthétiques analysés par XANES au synchrotron de l'ESRF sur ID-21. Le nombre d'échantillons de chaque type est indiqué entre parenthèses.....	65
Tableau 3 Propriétés de la stibine Sb_2S_3 . T_f = température de fusion, T_{ox} = température d'oxydation.	74
Tableau 4 Procédés de synthèse en une étape des oxydes d'antimoine à partir de stibine ou d'antimoine métallique.....	83
Tableau 5 Procédés en deux étapes de synthèse des oxydes d'antimoine à partir de stibine ou d'antimoine métallique.....	83
Tableau 6 Propriétés des oxydes d'antimoine. T_f = température de fusion, T_{ox} = température d'oxydation	86
Tableau 7 Caractéristiques des sources d'antimoine utilisées dans la suite de ce travail.....	89
Tableau 8 Produits obtenus par « grillage » de la stibine entre 300 et 500°C.....	91
Tableau 9 Produits obtenus par chauffage du trioxyde d'antimoine entre 300 et 1000°C.....	91
Tableau 10 Produits obtenus par chauffage du pentoxyde d'antimoine entre 300 et 1000°C.....	93
Tableau 11 Fréquence d'apparition au cours de l'Histoire, des antimoniate de calcium $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$ dans les productions de verres opaques.....	98
Tableau 12 Structures cristallographiques des antimoniate de calcium $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$	99
Tableau 13 Méthodes de préparation des cristaux $Ca_2Sb_2O_7$ de structure orthorhombique.....	101
Tableau 14 Méthodes de préparation des cristaux $CaSb_2O_6$ de structure hexagonale.....	102
Tableau 15 Liste des paramètres testés lors des synthèses des antimoniate de calcium $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$	103
Tableau 16 Paramètres de maille et largeurs à mi-hauteur des raies de plus forte intensité calculés pour les phases $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$ obtenues dans 43 synthèses.....	107
Tableau 17 Composition du verre translucide SGR obtenu comparée à la composition typique d'un verre romain translucide.....	124
Tableau 18 Mélanges de cristaux d'antimoniate de calcium utilisés pour opacifier les verres (conditions d'élaboration, et proportions des différentes phases).....	126
Tableau 19 Composition chimique globales des verres synthétisés à partir d'ajout de 0,5, 3 et 10%pds de cristaux de $Ca_2Sb_2O_7$ ou $CaSb_2O_6$ (en %pds, EDX). L'écart-type des mesures est donné en italique.....	127
Tableau 20 Paramètres de maille des cristaux $Ca_2Sb_2O_7$ et $CaSb_2O_6$ en dehors du verre (chapitre 7-II.1.1) et une fois qu'ils y sont ajoutés (calcul par affinement Rietveld).....	128
Tableau 21 Composition chimique des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 0,5, 3 et 10%pds de cristaux de $Ca_2Sb_2O_7$ ou $CaSb_2O_6$ (en %pds, EDX). L'écart-type des mesures est donné en italique.....	131
Tableau 22 Procédure employée par Foster et Jackson (2005) pour synthétiser des verres opaques opacifiés par cristallisation in situ.....	139
Tableau 23 Résumé résultats des expérimentations réalisées par Foster et Jackson (2005), dans le but de vérifier la faisabilité de fabrication des verres opaques par le procédé de cristallisation in situ.	140
Tableau 24 Paramètres testés pour la synthèse verres opacifiés par cristallisation in situ.....	143
Tableau 25 Composition chimique globales des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2S_3 et Sb_2O_3 (en %pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique.....	147
Tableau 26 Valeurs recensées dans la bibliographie, du rapport Sb^{III}/Sb^V mesuré par des méthodes électrochimiques dans différents types de verres à l'équilibre avec l'air à différentes températures.....	150
Tableau 27 Compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 et Sb_2O_5 (en %pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique.....	150
Tableau 28 Composition chimique globales du verre de base SGR et des verres synthétisés à partir de respectivement 0,5, 3 et 10%pds de Sb_2O_3 (en %pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique. Nd = non détecté	155
Tableau 29 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 0,5, 3 et 10%pds de Sb_2O_5 (en %pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique. Nd = non détecté.....	160
Tableau 30 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses de deux verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 et ayant subi une deux fusions à 1200°C ou 1250°C (en %pds, EDX). 163	

Tableau 31 Résumé des résultats obtenus pour les verres synthétisés à partir de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 . X : taux de cristallisation, T : température, t : durée de traitement.....	185
Tableau 32 Résumé des résultats obtenus pour les verres synthétisés à partir de Sb_2O_3 . X : taux de cristallisation, T : température, t : durée de traitement.....	185
Tableau 33 Textes de recettes pour la fabrication d'un « corpo » tirés du livre d'Angelo Barbini d'Andrea de 1830, et de la « Monografia della vetraria veneziana e Muranese » de Bartolomeo Cecchetti, Vincenzo Zanetti et Eugenio Sanfermo, datant de 1874. lb = abréviation du terme latin libra signifiant la livre (unité de mesure).....	189
Tableau 34 Six recettes de « corpo » datant du 20 ^{ème} s. tirées des manuscrits de Murano où étaient indiquées les proportions d'ingrédients à introduire. Moretti et Hreglich (2005) ont répertorié ces recettes et ont calculé les compositions équivalentes en %pds d'oxyde.....	190
Tableau 35 Résultats obtenus par Moretti et Hreglich (2005) lors d'essais de reproduction de recettes du 19 ^{ème} et 20 ^{ème} s. de « corpo ».....	192
Tableau 36 Comparaison entre les compositions chimiques de « corpi » calculées à partir de recettes du 19 ^{ème} et 20 ^{ème} s, celles de « corpi » industriels actuels obtenues par Moretti et Hreglich (2005) et celle du « corpo » préparé par Orsoni.....	193
Tableau 37 Compositions chimiques globales du « corpo » et des tesselles de mosaïque dérivées, obtenues par analyse EDX (en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté.....	198
Tableau 38 Compositions chimiques des cristaux de $Ca_2Sb_2O_7$ obtenues par analyses EDX dans le « corpo » et les tesselles de mosaïque blanches, turquoise et bleues (%pds).	203
Tableau 39 Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des verres opaques élaborés à partir de trois procédés d'opacification différents, permettant d'établir des critères d'identification des procédés.....	207
Tableau 40 Compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des verres égyptiens (analyse EDX, en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté. L'écart-type sur 4 mesures en moyenne, est donné en italique.....	218
Tableau 41 Composition chimique des cristaux d'antimoniate de calcium présents dans les verres opaques d'Egypte ancienne. N = nombre d'échantillons, nd = non détecté (%pds, EDX). Les écarts-types sont indiqués en italique.....	225
Tableau 42 Compositions chimiques des cristaux à contraste gris-clair contenus dans les verres opaques égyptiens (%pds, EDX). N = nombre d'échantillons dans lesquels la phase est observée. Les écarts-types sont indiqués en italique.....	229
Tableau 43 Compositions chimiques globales des tesselles de mosaïque romaines, obtenues par analyse EDX (en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté. Les écarts-types sont indiqués en italique.....	240
Tableau 44 Compositions chimiques globales des deux tesselles de mosaïque romaines turquoise, obtenues par analyse EDX (en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté. Les écarts-types sont indiqués en italique.....	251
Tableau 45 Compositions chimiques globales et des matrices vitreuses des verres filés dits «de Nevers», obtenues par analyse EDX (en %pds). N= nombre d'échantillons analysés ; nd = non détecté.....	266
Tableau 46 Comparaison des teneurs en PbO dans les cristaux et dans les analyses globales dans les verres de Nevers et les verres Orsoni (analyses EDX, %pds). Le rapport entre ces deux teneurs est noté PbO_c/PbO_g . Les écarts-types sont indiqués en italique.....	271
Tableau 47 Phases cristallines rencontrées dans quatre verres filés blancs dits « de Nevers ».....	272
Tableau 48 Compositions chimiques des cristaux d'antimoniate de potassium trouvés dans les verres blancs de Nevers NW75C et NW50.....	273
Tableau 49 Procédés de synthèse de l'antimoniate de potassium à partir de stibine ou d'antimoine métallique.....	321
Tableau 50 Nomenclature des 64 échantillons synthétisés à partir de mélanges de carbonates de calcium et d'une source d'antimoine. Nous avons testé la stoechiométrie du mélange (Sb/Ca = 1 ou 2), 4 sources d'antimoine (Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5), 4 températures (700, 900, 1000 et 1100°C) et 2 durées (1h et 18h).....	326
Tableau 51 Matières premières pour l'élaboration du verre translucide de type romain (SGR) (silicate sodocalcique) et sa composition calculée en %pds oxyde.....	327
Tableau 52 Composition chimique des cristaux des verres synthétisés à partir d'ajout de 10%pds cristaux de $Ca_2Sb_2O_7$ ou $CaSb_2O_6$ (en %pds, EDX).....	329
Tableau 53 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de cristaux de $Ca_2Sb_2O_7$ (en %pds, EDX). L'écart-type des mesures est donné en italique.....	331

Tableau 54 Composition du mélange d'oxydes servant à l'obtention d'un verre de type égyptien, établie par Shortland (2002).	332
Tableau 55 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses de deux verres contenant 10%pds de Sb_2O_3 et ayant été refroidis par trempé ou par refroidissement lent (en %pds, EDX). 337	337
Tableau 56 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses de deux verres contenant 10%pds de Sb_2O_3 et ayant subi une deuxième fusion à respectivement 1200°C et 1250°C (en %pds, EDX).	337
Tableau 57 Composition chimique globales et celles dans les matrices vitreuses de deux verres contenant 10%pds de Sb_2O_5 et ayant été refroidis par trempé ou par refroidissement lent (en %pds, EDX). 338	338
Tableau 58 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb_2O_3 qui ont été chauffés à 1100, 1150,1200,1250 et 1300°C (en %pds, EDX).....	340
Tableau 59 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb_2O_3 qui ont été chauffés à 1100, 1150,1200,1250 et 1300°C (en %pds, EDX).....	340
Tableau 60 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb_2O_3 qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h, 2jrs, 5jrs et 13jrs (en %pds, EDX).....	341
Tableau 61 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb_2O_3 qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h, 2jrs, 5jrs et 13jrs (en %pds, EDX).....	341
Tableau 62 Composition chimique des cristaux des verres contenant 10%pds de Sb_2O_3 qui ont été chauffés à 1100°C pendant 6h, 21h, 2jrs et 13jrs (en %pds, EDX). Un rapport $CaO/Sb_2O_3=0,2$ indique la présence de $CaSb_2O_6$ et celui de 0,4 la présence de $Ca_2Sb_2O_7$	341
Tableau 63 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb_2O_4 qui ont été chauffés à 1100, 1200, 1250 et 1300°C (en %pds, EDX).....	343
Tableau 64 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb_2O_4 qui ont été chauffés à 1100, 1200, 1250 et 1300°C (en %pds, EDX).....	343
Tableau 65 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb_2O_5 qui ont été chauffés à 1150,1200,1250 et 1300°C (en %pds, EDX).....	344
Tableau 66 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb_2O_5 qui ont été chauffés à 1150,1200,1250 et 1300°C (en %pds, EDX).....	344
Tableau 67 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb_2O_4 qui ont été chauffés à 1100 °C pendant 30 min, 2h, 6h et 2jrs (en %pds, EDX).	345
Tableau 68 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb_2O_4 qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h et 2jrs (en %pds, EDX).	345
Tableau 69 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb_2O_5 qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h et 2jrs (en %pds, EDX).....	346
Tableau 70 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb_2O_5 qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h et 2jrs (en %pds, EDX).	346
Tableau 71 Composition chimique des cristaux des verres contenant 10%pds de Sb_2O_4 qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 6h, 2jrs et 13jrs (en %pds, EDX).....	346
Tableau 72 Composition chimique des cristaux des verres contenant 10%pds de Sb_2O_5 qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h, 2jrs, 5jrs et 13jrs (en %pds, EDX).....	346
Tableau 73 Compositions chimiques des cristaux de $Na_2(SbO_3)_2$ obtenues par analyses EDX dans les tesselles de mosaïque blanche, turquoise et bleue (%pds).	347
Tableau 74 Revue des études portant sur les verres égyptiens opacifiés aux antimoniate de calcium.....	348
Tableau 75 Compositions chimiques globales des verres égyptiens de la XVIII ^{ème} dynastie. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).....	349
Tableau 76 Compositions chimiques des matrices vitreuses des verres égyptiens de la XVIII ^{ème} dynastie. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).....	350
Tableau 77 Revue des études portant sur les verres romains opacifiés aux antimoniate de calcium.....	352
Tableau 78 Compositions chimiques globales des tesselles de mosaïque romaines bleues et rose. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).	353
Tableau 79 Compositions chimiques des matrices vitreuses des tesselles de mosaïque romaines bleues et rose. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).....	353
Tableau 80 Composition chimique des cristaux de $CaSb_2O_6$ obtenues par analyses EDX dans les tesselles de mosaïque romaines rose et bleues (%pds). Le rapport $CaO/Sb_2O_3 = 0,18$ est caractéristique de la forme $CaSb_2O_6$	354
Tableau 81 Compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des tesselles de mosaïque romaines turquoise. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).....	355
Tableau 82 Compositions chimiques des cristaux d'antimoniate de calcium obtenues par analyses EDX dans les agrégats des tesselles de mosaïque turquoise AB1 et RB1 (%pds).....	355

Tableau 83 Compositions chimiques globales des verres filés dits « de Nevers ». Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).....	357
Tableau 84 Compositions chimiques des matrices vitreuses des verres filés dits « de Nevers ». Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).....	357
Tableau 85 Compositions chimiques des cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ obtenues par analyses EDX dans les verres filés blancs dits «de Nevers» (%pds).....	359

Annexes

Annexe 1 : Le travail du verre

Le moulage et la technique de la cire perdue

La technique du moulage est l'une des plus anciennes à avoir été utilisée. Tout au long de l'Antiquité, elle a servi à fabriquer de petits objets (perles, amulettes, éléments d'incrustation...). Les verriers mettaient le verre en poudre dans un moule (argile ou pierre) qu'il réchauffait. Il pouvait aussi presser dans un moule un morceau de verre qu'il fixait au bout d'une tige de céramique ou de métal avant de le ramollir sous l'effet de la chaleur.

La technique de la cire perdue suit le même procédé que pour les métaux. Il s'agissait de remplir les espaces vides laissés par la cire fondue dans le moule, non plus avec du métal mais avec du verre finement broyé mis au four. La pièce adoptait alors la forme en creux du modèle en cire.

Le verre mosaïqué⁴⁴

Cette technique ingénieuse permettant de fabriquer des objets aux décors complexes a été inventée au début du 14^{ème} s. av. J.C., mais c'est surtout à l'époque hellénistique (du 4^{ème} au 1^{er} s. av. J.C.) qu'elle connaît un grand développement.

Des baguettes de verre opaque ou non, de différentes couleurs, étaient fabriquées et ajustées de manière à constituer un motif décoratif. Elles étaient chauffées et ainsi soudées entre elles, le motif d'origine était conservé. La nouvelle tige ainsi constituée était alors découpée dans le sens transversal afin de former des petites pièces rondes que l'on disposait en mosaïque circulaire. Le tout était réchauffé jusqu'à l'adhérence de toutes les plaquettes. Après refroidissement, ce disque était placé dans un moule et était réchauffé à nouveau afin d'en prendre la forme.

Le verre soufflé

Le verre soufflé a révolutionné les productions de verres anciennes, les plaçant alors sur un pied d'égalité avec les autres industries de l'époque, comme la céramique et la métallurgie. Les artisans ont pu fabriquer une bien plus grande variété d'objets. Cette adaptabilité a encouragé les gens à changer leurs goûts et leurs habitudes. Citons pour exemple les verres à boire qui ont rapidement supplanté leurs équivalents en poterie.

Les verres-camée

Ces verres évoquent la gloire des verriers du début de l'époque romaine. Originaires d'Italie, d'Alexandrie ou de Syrie, ces objets exceptionnels ont été produits pendant une très courte période, entre le dernier quart du 1^{er} s. av. J.C. et le milieu du 1^{er} s. apr. J.C. Seul un petit nombre d'entre eux (< 20) est parvenu intact jusqu'à nous.

Leur technique de fabrication reste controversée, mais le principe est la superposition de deux épaisseurs de verre de couleurs différentes. La couche externe, souvent blanche, est gravée ou moulée, figurant ainsi un décor laissant apparaître en fond la couche interne le plus souvent bleue. Les artisans verriers devaient faire preuve de virtuosité pour obtenir des décors d'une grande finesse, aussi ces pièces rares étaient-elles réservées aux personnes importantes de l'Empire.

⁴⁴ Tiré de Carreras Rossell, 2006.

Annexe 2 : Les verres de la fabrique Orsoni étudiés

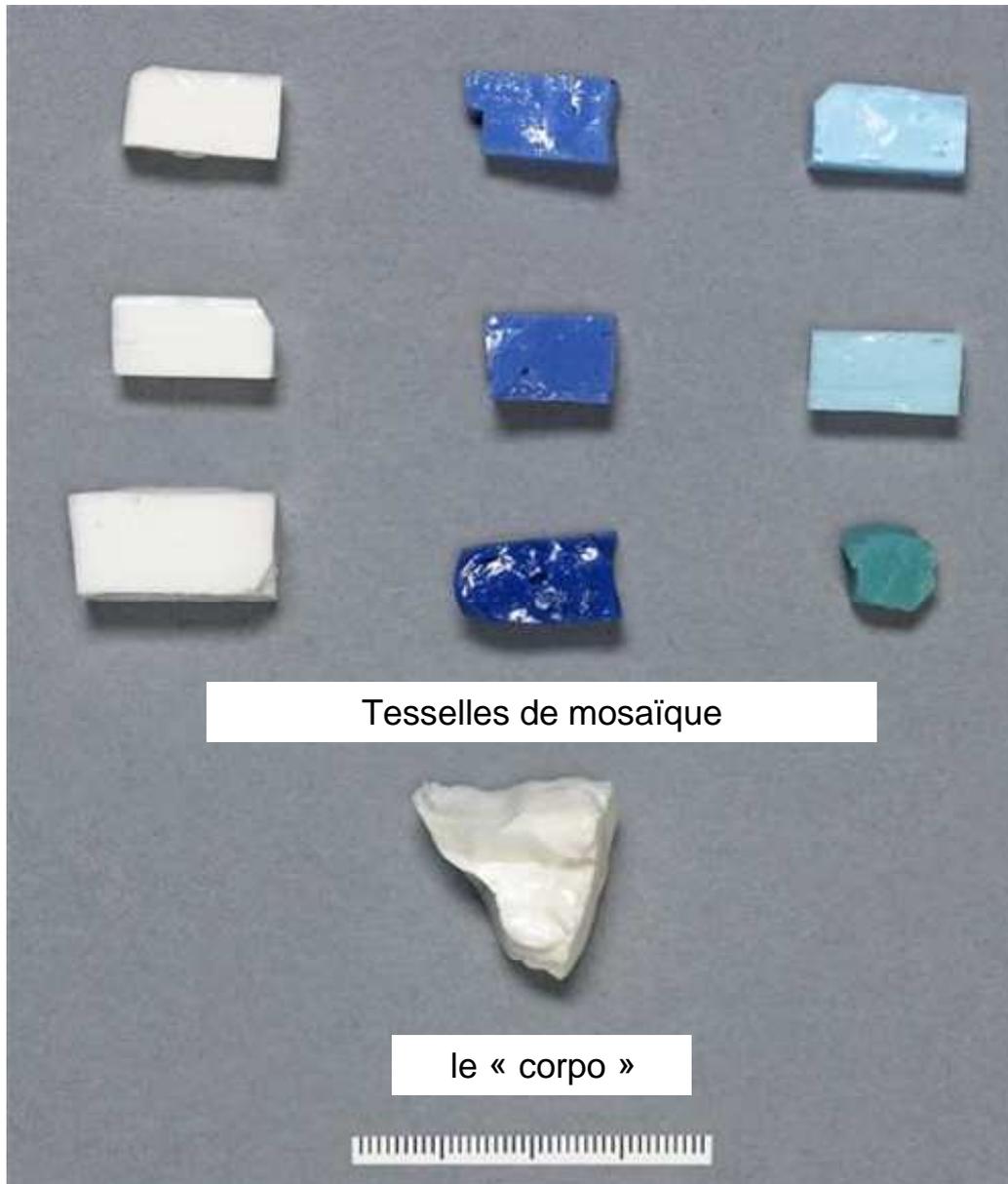
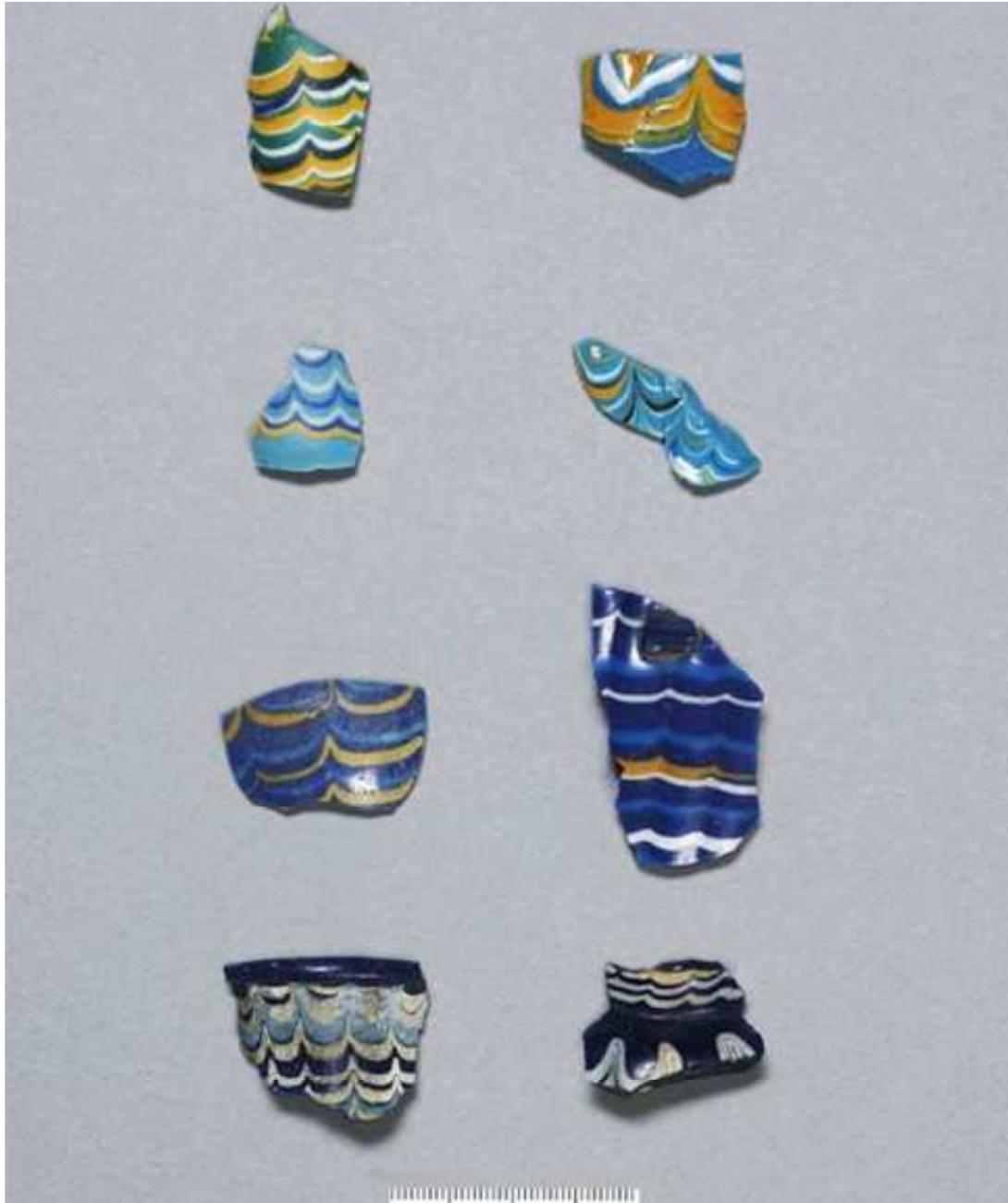


Figure 142 Echantillons de verres opaques de référence de la fabrique Orsoni incluant le « corpo » et des tesselles de mosaïque blanches, bleues et turquoise.

Annexe 3 : Les verres de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.)



4 cm

Figure 143 Echantillons de tessons de verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie égyptienne (1570-1292 av. J.C.).

Annexe 4 : Les tesselles de mosaïque romaines
d'Aquilée et de Rome (1^{er} s. av.-4^{ème} s. apr. J.C.)



4 cm

Figure 144 Echantillons de tesselles de mosaïque romaine d'Aquilée et de Rome (1^{er} s. av.-4^{ème} s. apr. J.C.)

Annexe 5 : Le traitement et l'interprétation des données employées pour l'exploitation des spectres XANES obtenus pour la mesure du degré d'oxydation de l'antimoine (M. Cotte)

LE TRAITEMENT DES DONNEES

- Le traitement semi-quantitatif des spectres de fluorescence

La difficulté principale de ces expériences est liée au fait que les raies d'émission K du calcium et L de l'antimoine interfèrent fortement. Sans un logiciel adapté, il est difficile de distinguer la contribution du calcium de celle de l'antimoine.

Pour séparer ces différentes composantes, nous avons utilisé le programme PyMca, développé à l'ESRF (Solé et al., 2007). Il repose sur l'utilisation de l'algorithme de Levenberg-Marquardt pour fitter les spectres, avec la possibilité de définir et de contraindre plus ou moins certains paramètres (les caractéristiques du détecteur, la géométrie d'acquisition du signal, la composition majeure de l'échantillon⁴⁵, l'énergie d'excitation...).

L'opérateur identifie et choisit les éléments entrant dans la composition de l'échantillon.

Dans le cas présent, le fit des données est particulièrement délicat car les effets de réabsorption ne sont pas négligeables. Autrement dit, la bonne définition des éléments majeurs et de leurs proportions est indispensable pour espérer obtenir un résultat semi-quantitatif.

La démarche a consisté à faire un premier fit, en aveugle, sans matrice. Dans un deuxième temps, la matrice est redéfinie en considérant les éléments majeurs (souvent Si, Ca, Sb, parfois aussi Pb, K...) avec des concentrations estimées d'après le premier fit. Les concentrations sont ensuite affinées manuellement, à chaque nouveau fit, de façon itérative afin de minimiser la différence entre les proportions indiquées dans la matrice et celles calculées (différence tolérée de l'ordre de quelques pourcents pour l'élément majeur).

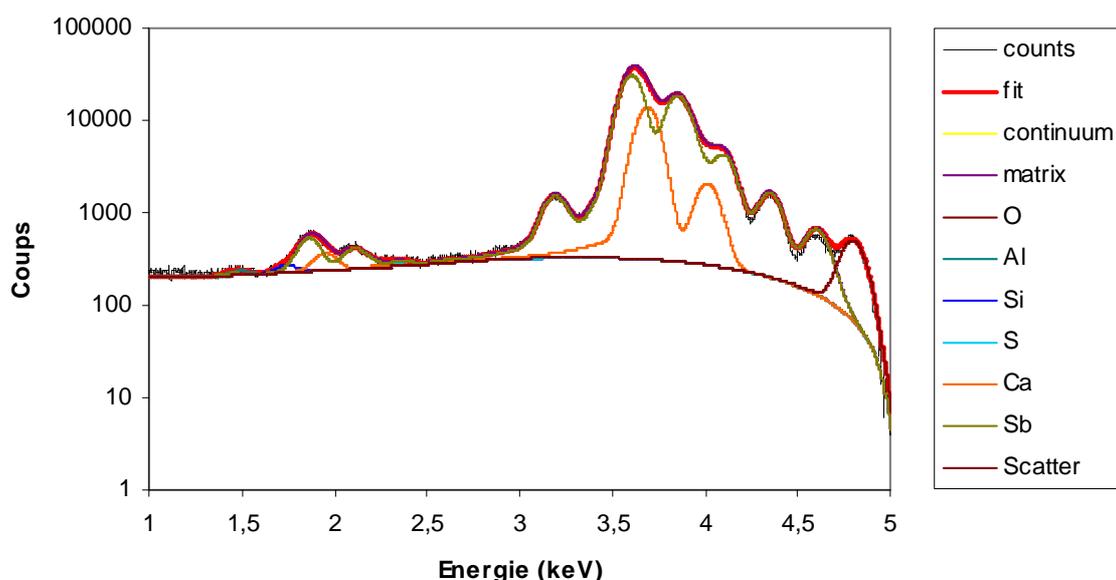


Figure 145 Exemple d'un spectre de fluorescence fitté avec PyMca.

⁴⁵ On parle généralement de « matrice », mais dans le cas présent, pour éviter toute confusion avec la matrice vitreuse, nous parlerons de d'éléments majeurs.

Pour valider la qualité de la démarche et du fit résultant, cette approche a d'abord été appliquée aux poudres de référence. On obtient, avec un traitement totalement en aveugle, un rapport Sb/Ca de 2.03 et 1.02 pour CaSb_2O_6 et $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ respectivement.

PyMca donne le loisir de fixer ou non le rapport d'intensité entre les différentes raies d'un même élément (par exemple les raies K_α et K_β du calcium, et les raies L_1 , L_2 , L_3 de l'antimoine). Dans le mode le plus standard, la série de raie d'émission d'un élément est fitté en prenant en compte des rapports d'intensité théoriques. C'est ce qui a été fait pour l'ensemble des fits des spectres de fluorescence enregistrés à 4.8keV, c'est-à-dire au dessus du seuil L_1 de l'antimoine, et a fortiori au dessus du seuil K du calcium. En revanche, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, le rapport d'intensité a volontairement été laissé libre pour le traitement des données XANES.

- Le traitement des spectres XANES

Quand les échantillons sont présents sous forme de poudre concentrée (comme par exemple pour les références), les spectres sont souvent enregistrés en transmission. Dans le cas des verres, la transmission est nulle, il faut donc mesurer le signal de fluorescence. Pour les expériences, nous avons à disposition deux types de détecteurs de fluorescence : les photodiodes et les détecteurs dispersifs. Les photodiodes sont peu sensibles et ne sont pas dispersives. Elles sont principalement utilisées quand l'élément d'intérêt est très concentré.

A l'inverse, si l'élément d'intérêt n'est pas un majeur, et a fortiori s'il est dans une matrice qui fluoresce à plus basse énergie, les détecteurs dispersifs sont plus appropriés. C'est justement le cas ici, où l'antimoine n'est présent qu'en faible teneur dans une matrice de silicium (sauf bien sûr sur les grains d'antimoniates de calcium). Ces détecteurs permettent ainsi de sélectionner une gamme de rayons X émis, caractéristiques de l'élément d'intérêt, et donc de s'affranchir du signal des autres éléments. On parle souvent de ROI (pour Region Of Interest).

Dans le présent, la difficulté majeure était de définir une ROI caractéristique de l'antimoine. En effet, les très forts recouvrements avec les raies d'émission du calcium obligent soit à considérer des ROI fines (typiquement de 3.77 à 3.92keV) c'est-à-dire entre les raies K_α et K_β du calcium, soit à considérer des ROI beaucoup plus larges (typiquement de 3.43 à 4.49keV), c'est-à-dire regroupant à la fois les raies du calcium et de l'antimoine.

Pour exploiter au mieux les données, une autre approche a été développée : traiter chaque spectre de fluorescence obtenu à chaque pas du spectre XANES (i.e. à chaque énergie), avec PyMca. Pour ce calcul, les rapports d'intensité des raies K_α et K_β du calcium sont fixés par la théorie, mais pas les rapports L_1 , L_2 , L_3 de l'antimoine, puisque ces 3 composantes n'évoluent pas de la même façon au cours du balayage en énergie.

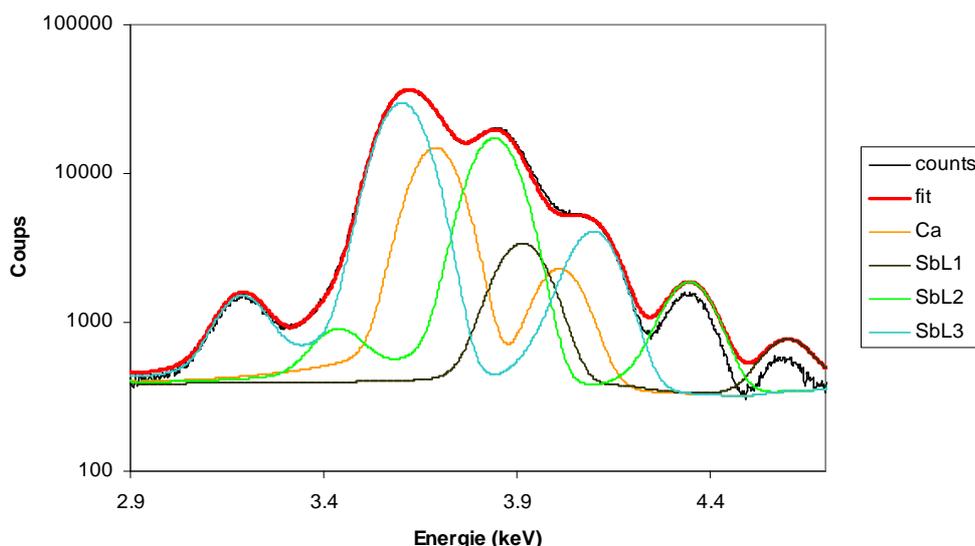


Figure 146 Exemple d'un fit d'un spectre de fluorescence sans contrainte sur le rapport d'intensité des raies L de l'antimoine.

Même si la qualité des spectres XANES résultant n'est pas toujours très bonne, cette stratégie offre un avantage considérable quant à la qualité de la ligne de base : sans correction supplémentaire, le signal sur la composante L_1 est nul avant le seuil L_1 .

L'INTERPRETATION DES SPECTRES XANES

L'idée est de faire un traitement semi quantitatif en complément de l'observation directe des spectres XANES, en particulier de tenter de quantifier les proportions Sb^{III} - Sb^V .

- Avec des gaussiennes

Chaque spectre est fitté comme la somme d'une constante, d'un arctan (à 4.7118keV, entre $Sb(III)$ et $Sb(V)$, FWHM fixe à 0.002keV) et de 2 gaussiennes (autour de 4.708 et 4.712keV, énergie, FWHM et proportion variables).

Problèmes principaux : il est difficile de prendre en compte les formes secondaires après les raies blanches. Sur des composés purs (cristaux), la fonction gaussienne décrit mal la forme réelle de la raie blanche.

- Avec des références poudres

Le premier essai a consisté à décomposer chaque spectre sur la base des spectres enregistrés sur diverses poudres en transmission.

Problème principal : le fit est correct pour l'antimoine $Sb(V)$ mais moins bon pour $Sb(III)$. Ceci vient du fait que Sb_2O_3 , considéré comme référence de degré 3, est un mauvais modèle pour $Sb(III)$ en matrice vitreuse.

Annexe 6: La nomenclature employée dans cette étude pour les verres anciens, modernes et contemporains

Pour la nomenclature des échantillons de verres anciens et contemporains, nous avons utilisé un code à 3 caractères :

- la première lettre désigne la provenance de l'échantillon (« O » pour Orsoni, « E » pour Egypte, « A » pour Aquilée, « R » pour Rome, « N » pour Nevers),
- la seconde désigne la couleur de l'échantillon en anglais (« W » pour white, « B » pour blue, « T » pour turquoise, « P » pour pink),
- le chiffre ou la lettre qui suit est arbitraire et n'a pas de signification particulière, il permet de distinguer deux échantillons de même couleur.

Par exemple, un verre désigné sous le nom de « EW73 » est un verre blanc d'Egypte ancienne.

Annexe 7 : Procédés de synthèse de l'antimoniote de potassium à partir de stibine ou d'antimoine métallique

Tableau 49 Procédés de synthèse de l'antimoniote de potassium à partir de stibine ou d'antimoine métallique.

Source d'antimoine	Protocole de synthèse		Dénomination du produit
	Etape 1	Etape 2	
Stibine Sb₂S₃	Tartrate et chlorure d'ammonium	Calciné	Antimonio per vetro giallo
	1/5 Nitrate de potasse	/	Antimoniote de potasse
	Nitrate de potasse	/	Foie d'antimoine
	1/2 Salpêtre	/	Antimoniote de potasse, antimonite et sulfate de potasse
Sb métallique	Nitrate de potasse	/	Antimoine diaphorétique
	Nitrate de potasse	Lavage à l'eau pure	Antimoine diaphorétique lavé
	Nitrate de potasse	Précipitation dans une solution acide	Céruse d'antimoine ou matière perlée
	Acétate de potasse Bisulfate de potasse	Bouilli dans l'eau	/

Annexe 8 : Caractéristiques du pentoxyde d'antimoine commercial

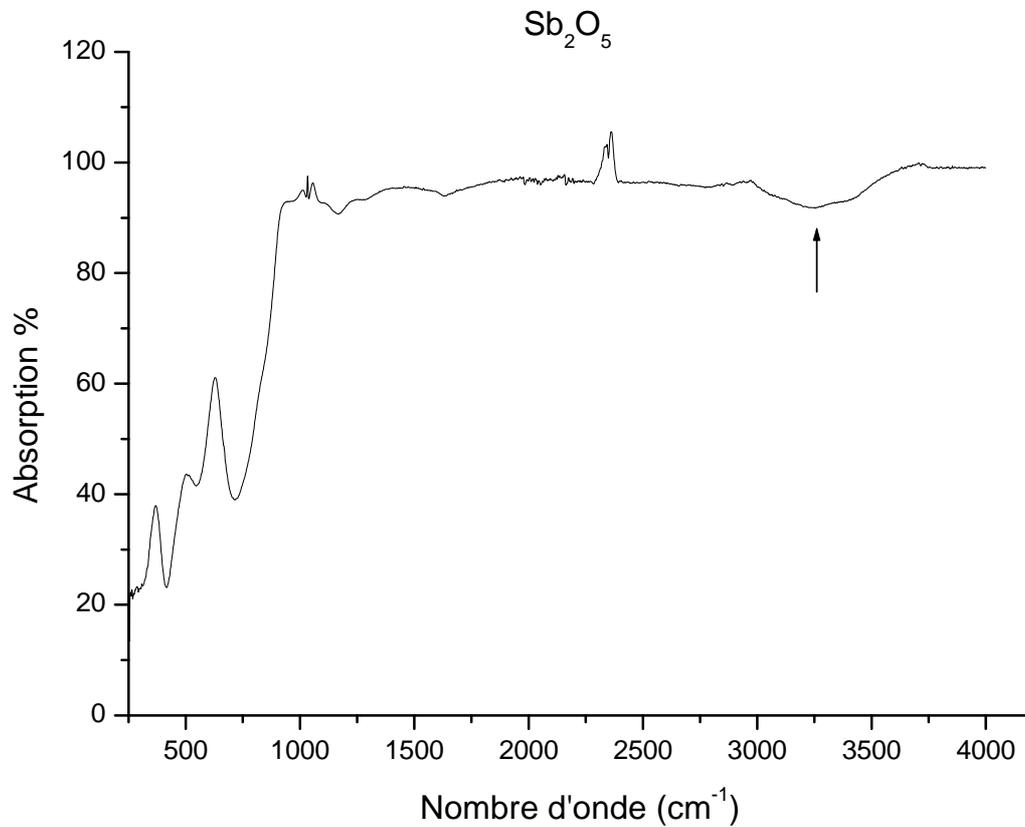


Figure 147 Spectre infrarouge du pentoxyde commercial Sb₂O₅ d'Aldrich (CAS 1314-60-9). La flèche noire indique la bande d'absorption caractéristique de la fonction OH de l'eau.

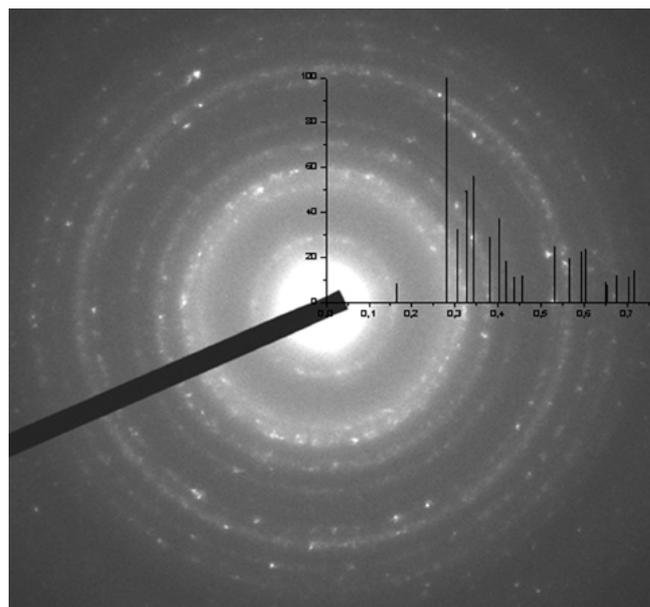


Figure 148 Cliché de diffraction électronique de la poudre nanocristalline du pentoxyde d'antimoine commercial, mettant en évidence une structure monoclinique.

Annexe 9 : Diffractogrammes des produits obtenus lors du chauffage du trioxyde d'antimoine à 300°C, 600°C et 800°C pendant 1h

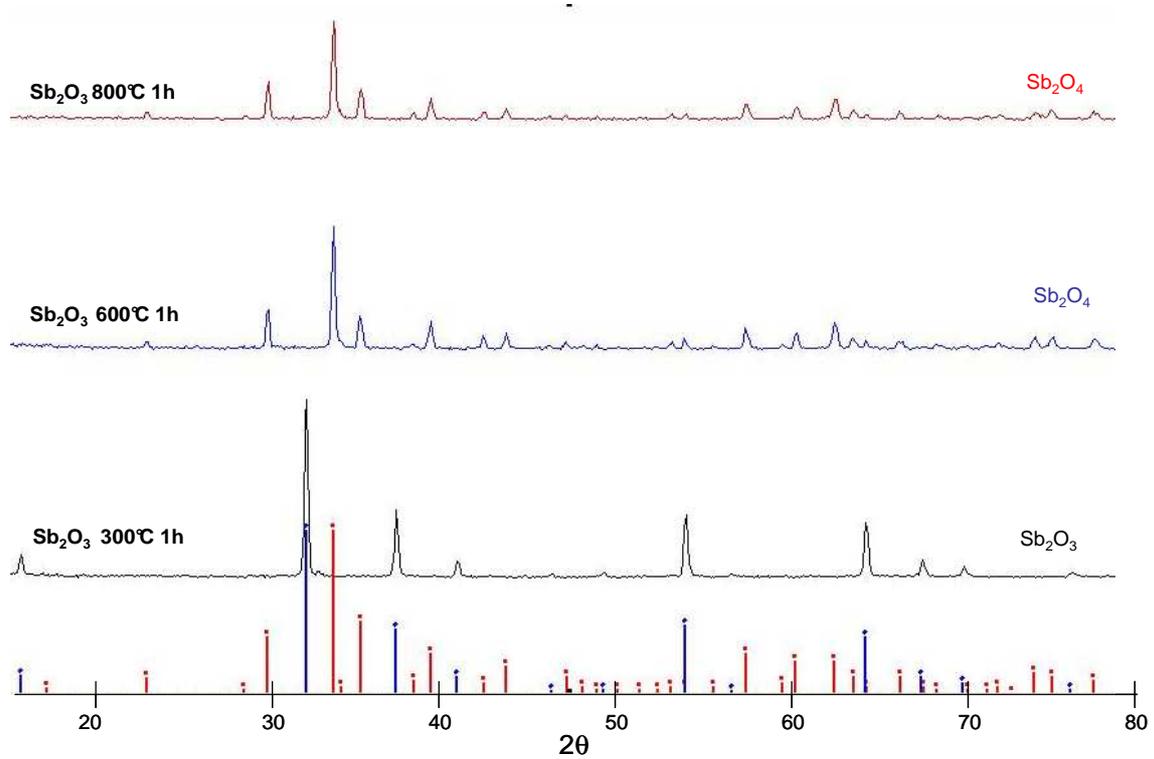


Figure 149 Diffractogrammes des produits obtenus lors du chauffage du trioxyde d'antimoine à 300°C, 600°C et 800°C pendant 1h. En bleu sont indiquées les positions des pics de diffraction de Sb_2O_3 et en rouge de Sb_2O_4 .

Annexe 10 : Analyse par thermogravimétrie du pentoxyde d'antimoine commercial

La courbe de TG (évolution de la perte de masse en fonction de la température) met en évidence une perte de totale de masse de 14% de 20°C à 1050°C. On distingue quatre pics endothermiques:

- Le premier entre 74°C et 200°C est accompagné d'une légère perte de masse (0,5%), qui peut être attribué à une déshydratation de l'échantillon (cohérent avec la réaction : $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Golunski et Jackson, 1989)
- Le deuxième pic, situé entre 723-853°C, est corrélé à une perte de masse de 3,9%. Il peut être attribué à une réduction de l'oxyde (perte de 0,78 oxygène) et par là, à la formation du composé $\text{Sb}_6\text{O}_{13+x}$ (équivalent de $\text{Sb}_2\text{O}_{4,3+x}$) (Golunski et Jackson, 1989).
- Le troisième pic, situé entre 853-965°C (minimum à $T=894^\circ\text{C}$) est accompagné d'une perte de masse totale de 5%, ce qui correspond à la perte d'un oxygène. Il peut être attribué à une deuxième réduction de l'oxyde et à la formation de Sb_2O_4 . Cependant cette gamme de température est un peu basse par rapport à celle relatée par Golunski et Jackson, 1989 ($\sim 950^\circ\text{C}$).
- Le dernier pic, entre 965 et 1050°C est accompagné d'une perte de masse importante 14%. Cette perte de masse est trop importante pour être attribuée à une troisième réduction (équivaldrait à la perte de 2,8 oxygènes). Considéré le domaine de températures, on peut penser que cette perte de masse est due à une sublimation partielle du produit (Cody et al. 1979).

La DRX du produit final restant met en évidence la présence d'une phase unique la cervantite $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ orthorhombique. Cette phase est très certainement formée lors de la montée en température (première phase du cycle) car les courbes DTA et TG du refroidissement montrent qu'aucun phénomène de ce type n'a eu lieu lors de la descente en température.

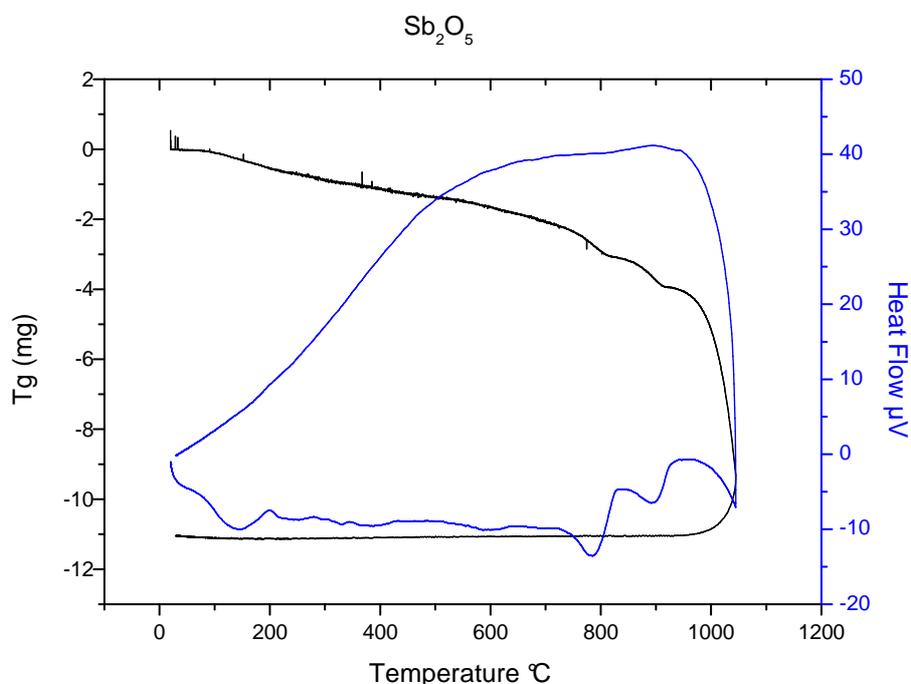


Figure 150 Courbes de la perte de masse (Tg) et du flux de chaleur (μV) en fonction de la température, obtenues lors du chauffage du pentoxyde Sb_2O_5 de 20°C à 1050°C à la vitesse de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ puis refroidi de 1050°C à 20°C à la vitesse de $50^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ sous argon.

Annexe 11 : Nomenclature des produits de synthèse obtenus par réaction de carbonates de calcium avec une source d'antimoine

Les produits obtenus par la réaction de rapport Sb/Ca = 1 sont notés C-7, car ils sont liés à la réaction (1) de synthèse de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, tandis que ceux obtenus par la réaction de rapport Sb/Ca = 2 sont notés C-6, car ils sont liés à la réaction (2) de synthèse de CaSb_2O_6 .

La lettre intermédiaire entre C-6 ou 7 indique la source d'antimoine utilisée :

- V pour « degré d'oxydation V du pentoxyde » $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- SG pour « stibine grillée » $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (cervantite orthorhombique)
- T pour « trioxyde » Sb_2O_3 (sénarmontite cubique)
- S pour « stibine » Sb_2S_3

Par exemple, les échantillons synthétisés dans les conditions de rapport Sb/Ca=2 à partir de $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ commencent donc par le nom CV6.

Le chiffre qui suit indique la température à laquelle les poudres ont été chauffées et le temps qu'a duré la cuisson. Ainsi, un échantillon CV6 chauffé à 900°C pendant 1 heure s'écrira CV691.

Tableau 50 Nomenclature des 64 échantillons synthétisés à partir de mélanges de carbonates de calcium et d'une source d'antimoine. Nous avons testé la stoechiométrie du mélange ($Sb/Ca = 1$ ou 2), 4 sources d'antimoine (Sb_2S_3 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 et Sb_2O_5), 4 températures (700, 900, 1000 et 1100°C) et 2 durées (1h et 18h).

Source d'antimoine	durée	700°C		900°C		1000°C		1100°C	
		2	1	2	1	2	1	2	1
Rapport Sb/Ca									
Sb₂O₅	1h	CV671	CV771	CV691	CV791	CV6101	CV7101	CV6111	CV7111
	18h	CV6718	CV7718	CV6918	CV7918	CV61018	CV71018	CV61118	CV71118
Sb₂O₄	1h	CSG671	CSG771	CSG691	CSG791	CSG6101	CSG7101	CSG6111	CSG7111
	18h	CSG6718	CSG7718	CSG6918	CSG7918	CSG61018	CSG71018	CSG61118	CSG71118
Sb₂O₃	1h	CT671	CT771	CT691	CT791	CT6101	CT7101	CT6111	CT7111
	18h	CT6718	CT7718	CT6918	CT7918	CT61018	CT71018	CT61118	CT71118
Sb₂S₃	1h	CS671	CS771	CS691	CS791	CS6101	CS7101	CS6111	CS7111
	18h	CS6718	CS7718	CS6918	CS7918	CS61018	CS71018	CS61118	CS71118

Annexe 12 : Composition et nature des matières premières du verre translucide de type romain synthétisé à Saint-Gobain Recherche (SGR).

Tableau 51 Matières premières pour l'élaboration du verre translucide de type romain (SGR) (silicate sodo-calcique) et sa composition calculée en %pds oxyde.

Matières premières	Masse (g)	Oxyde	Masse (%pds)
Carbonate de sodium Novacarb T7	118,65	Na₂O	18,54
Carbonate de magnésie Acros	4,31	MgO	0,51
Alumine hydratée SH 500	15,57	Al₂O₃	2,57
Sable de Roncevaux T7	268,23	SiO₂	66,94
Sulfate de sodium Tr7	3,59	SO₃	0,51
Chlorure de sodium	6,8	Cl	1,03
Carbonate de potassium	4,18	K₂O	0,72
Calcaire Saint Germain T1	55,41	CaO	7,72
MnO₂ Recta P25259	2,14	MnO	0,41
Oxyde de fer Aldrich A31005-0	4,11	Fe₂O₃	1,03
<i>Total</i>	<i>482,99</i>		<i>99,98</i>

Annexe 13 : Diffractogrammes des verres synthétisés par ajout de 10% pds de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 .

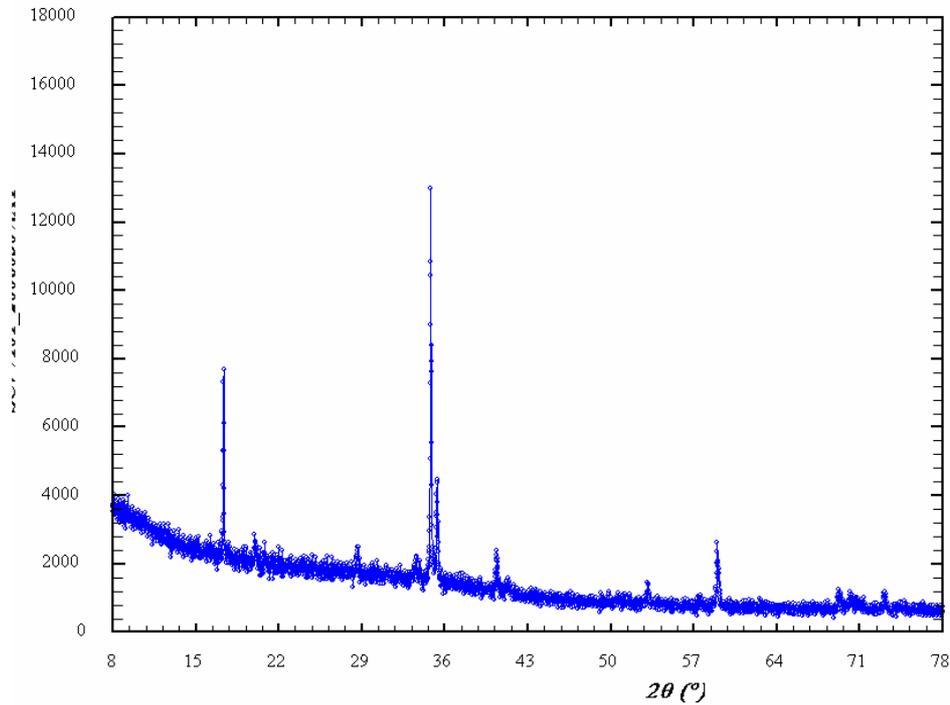


Figure 151 Diagrammes de diffraction des verres synthétisés par ajout de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, mettant en évidence la présence de cette phase.

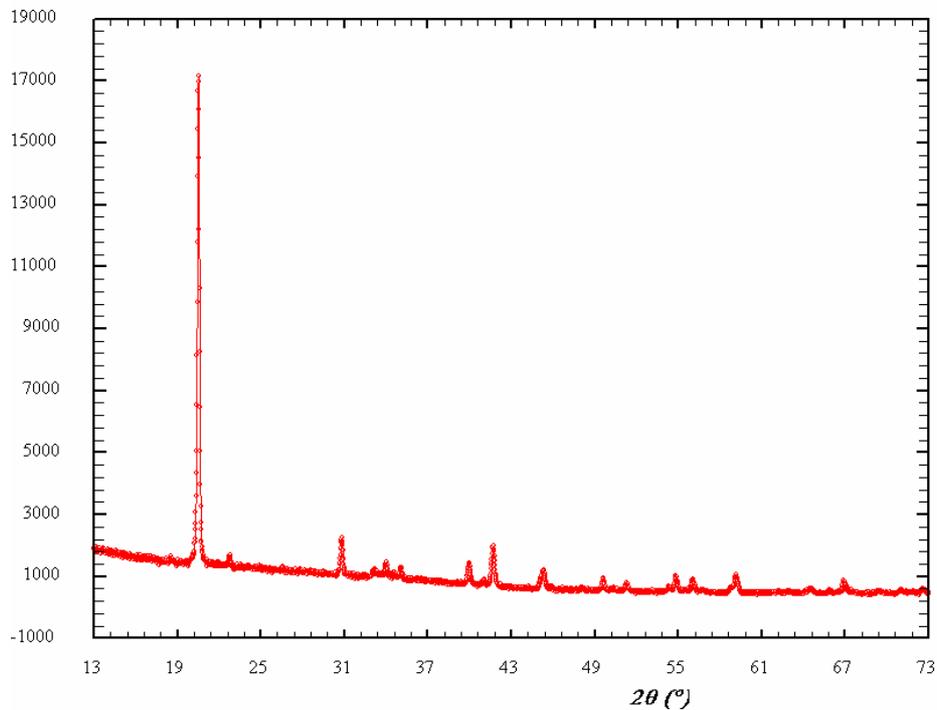


Figure 152 Diagrammes de diffraction du verre synthétisé par ajout de cristaux CaSb_2O_6 , mettant en évidence la présence de cette phase.

Annexe 14 : Composition des cristaux des verres synthétisés par ajout de 10% pds de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 .

Tableau 52 Composition chimique des cristaux des verres synthétisés à partir d'ajout de 10%pds cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 (en %pds, EDX).

Verres contenant les cristaux	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 10\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 90\%$		$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 95\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 0\%$	
	Na_2O	0,7	1,0	0,9
SiO_2	3,1	4,8	4,0	3,8
SO_3	0,1	0,3	0,1	0,1
Cl	0,1	0,1	0,1	0,1
CaO	20,9	1,8	24,7	1,0
Fe_2O_3	0,2	0,3	0,2	0,3
Sb_2O_3	75,0	5,3	70,0	4,5

Annexe 15 : Microstructure des verres synthétisés par ajout de 0,5 et 3% pds de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ou CaSb_2O_6 .

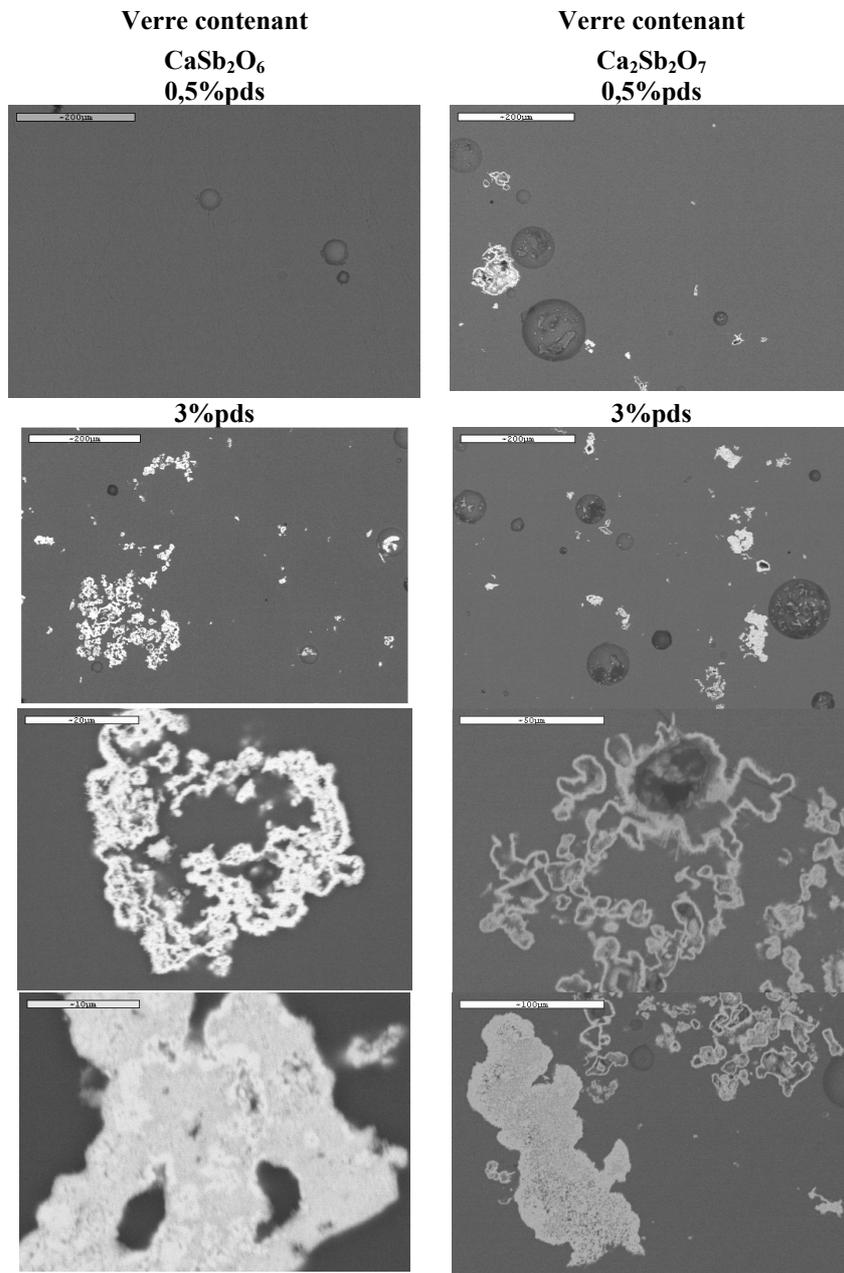


Figure 153 Images MEB-BSE des verres opacifiés à partir d'un ajout de 0,5, 3 et 10 %pds de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ et CaSb_2O_6

Annexe 16 : Composition chimique globale et celle de la matrice vitreuse du verre synthétisé par ajout de 10% pds de cristaux $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (SG7) et ayant subi un traitement thermique à 900°C pendant 14h.

Tableau 53 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (en %pds, EDX). L'écart-type des mesures est donné en italique.

Composition du mélange de cristaux ajoutés	Verre SG7 $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 = 95\%$ $\text{CaSb}_2\text{O}_6 = 0\%$			
Concentration en cristaux %	10			
Sb_2O_3 théorique %pds	6,7			
Opacité	Opaque			
Analyses	Globales		Matrices	
Na_2O	11,4	<i>1,3</i>	6,9	<i>3,1</i>
MgO	nd		nd	
Al_2O_3	6,0	<i>4,6</i>	2,3	<i>0,4</i>
SiO_2	61,3	<i>2,2</i>	64,1	<i>10,9</i>
SO_3	0,5	<i>0,3</i>	0,4	<i>0,2</i>
Cl	0,3	<i>0,1</i>	0,2	<i>0,1</i>
K_2O	2,5	<i>0,3</i>	1,9	<i>0,5</i>
CaO	10,1	<i>1,3</i>	10,5	<i>1,5</i>
MnO	0,4	<i>0,2</i>	0,3	<i>0,2</i>
Fe_2O_3	1,4	<i>0,1</i>	1,3	<i>0,1</i>
Sb_2O_3	6,3	<i>0,7</i>	3,6	<i>1,0</i>

Annexe 17 : Composition du verre translucide de type égyptien synthétisé par Shortland (2002)

Tableau 54 Composition du mélange d'oxydes servant à l'obtention d'un verre de type égyptien, établie par Shortland (2002).

	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	FeO
Verre de base	18	4,5	1	65	2,5	8,5	0,5

Annexe 18 : Protocoles de refroidissement lent et de fusion des verres synthétiques opacifiés par cristallisation in situ

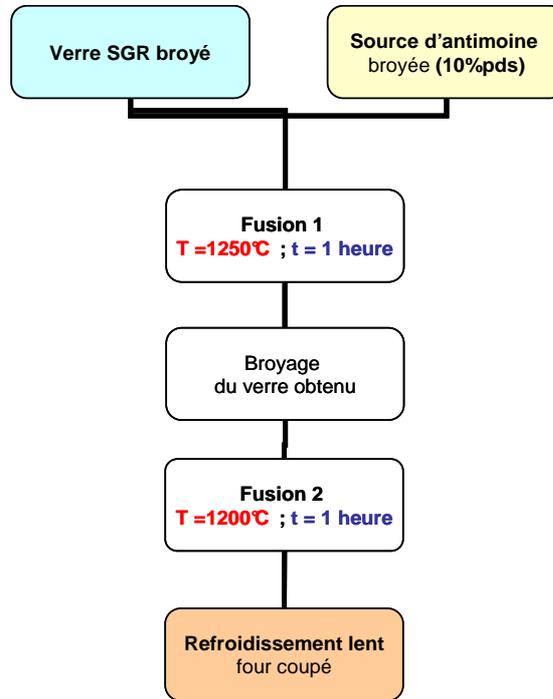


Figure 154 Protocole de refroidissement lent pour des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ou de Sb_2O_5 .

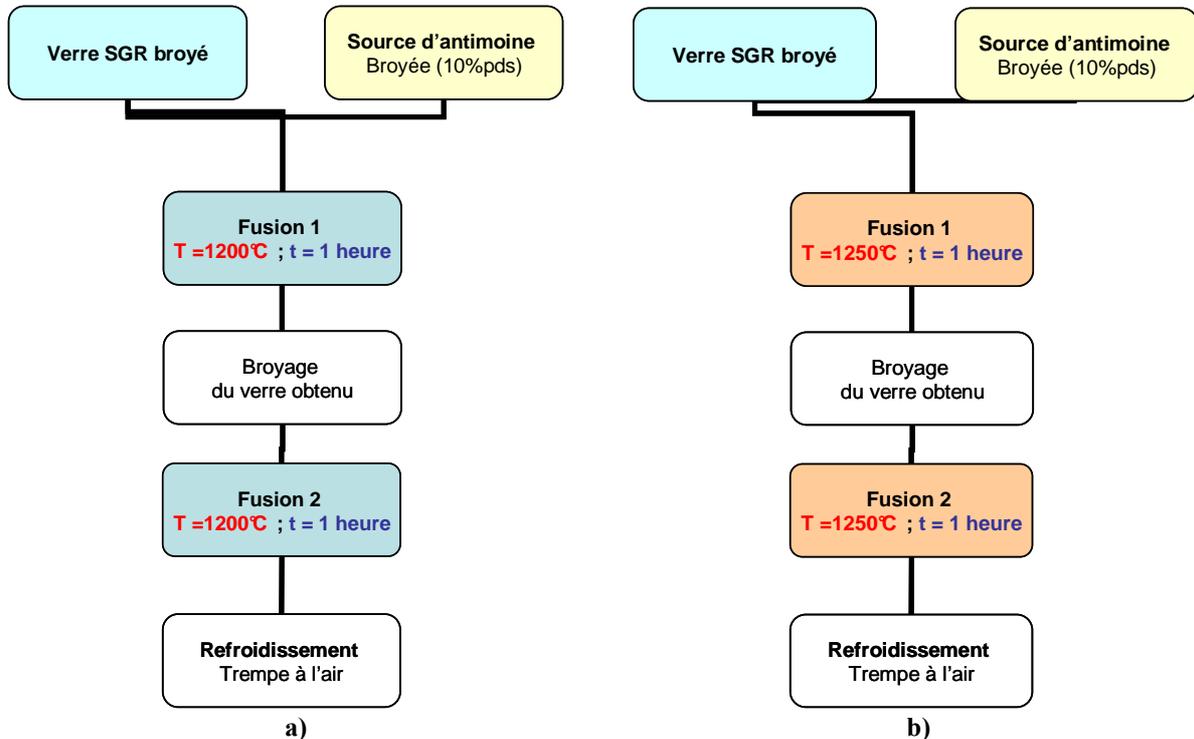


Figure 155 Protocoles de fusion des verres à partir de deux fusions à 1200°C a) ou à 1250°C b).

Annexe 19 : Schéma des creusets en argile utilisés pour les traitements thermiques

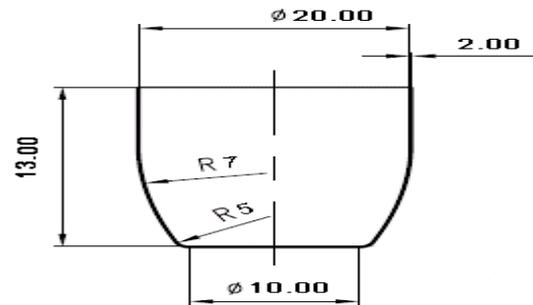


Figure 156 Schéma des creusets en argile utilisés pour les traitements thermiques.

Annexe 20 : Diffractogrammes des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 , mettant en évidence la présence de CaSb_2O_6 (μ -DRX).

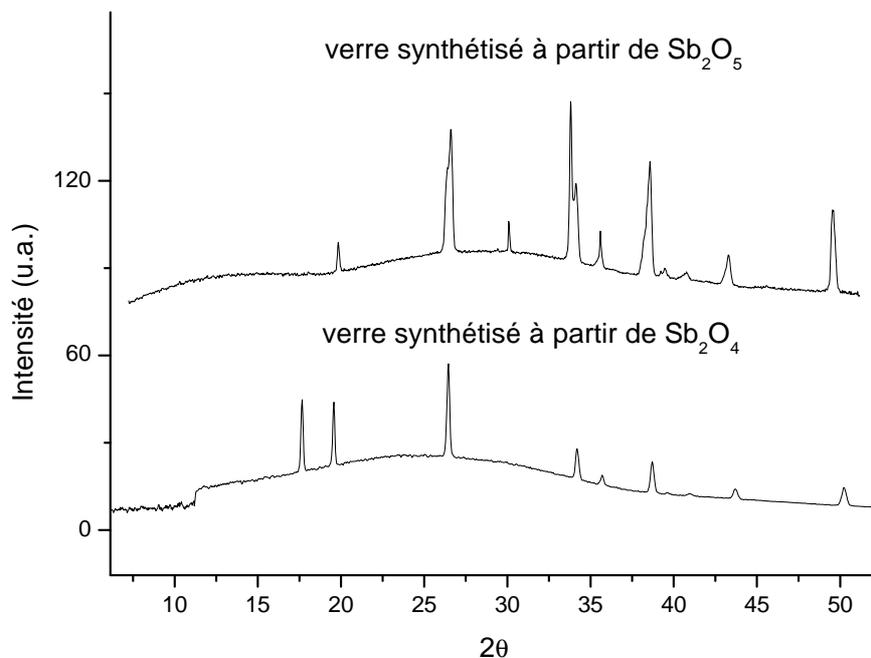


Figure 157 Diffractogrammes des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_4 ou Sb_2O_5 , mettant en évidence la présence de CaSb_2O_6 (μ -DRX).

Annexe 21 : Règle du gamma, pouvoir oxydant des différents éléments à valence mixte pouvant être présents dans un verre

Le schéma suivant permet de savoir quel degré d'oxydation domine lorsque deux éléments à valence mixte sont présents dans le verre. Si un couple particulier d'éléments de transition sont présents (comme l'antimoine et le cuivre par exemple), alors la paire la plus basse dans cette figure (ici le cuivre) tendra à exister sous sa forme oxydée (à gauche de la flèche), tandis que la paire la plus haute sera présente sous sa forme réduite (à droite de la flèche). Cette tendance appelée « règle du gamma » est schématisée par la flèche en forme de gamma. Dans les verres anciens, le fer est présent et tend le plus souvent à être sous la forme Fe^{3+} dès qu'un autre élément à valence mixte plus oxydant est présent (Pollard et Heron, 1996).

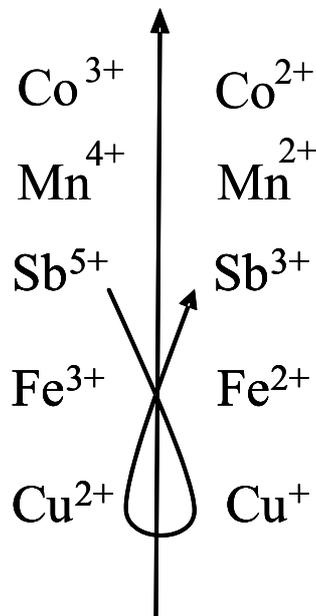


Figure 158 Règle du gamma, pouvoir oxydant des différents éléments à valence mixte pouvant être présents dans un verre.

Annexe 22 : Compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb₂O₃ ayant été refroidis par trempe ou par refroidissement lent, et ceux ayant subi une deuxième fusion à 1200°C et 1250°C

Tableau 55 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses de deux verres contenant 10%pds de Sb₂O₃ et ayant été refroidis par trempe ou par refroidissement lent (en %pds, EDX).

Refroidissement	Trempe				Lent			
	1250°C -1200°C				1250°C -1200°C			
Analyses	Globales		Matrices		Globales		Matrices	
Na₂O	12,8	0,5	8,3	0,3	13,3	0,2	13,3	0,2
MgO	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3
Al₂O₃	1,9	0,0	2,0	0,2	2,0	0,3	2,0	0,3
SiO₂	63,2	0,6	66,6	0,3	61,0	0,8	61,0	0,8
SO₃	0,5	0,0	0,7	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2
Cl	0,6	0,2	0,6	0,1	0,7	0,1	0,7	0,1
K₂O	0,7	0,0	0,7	0,0	1,0	0,2	1,0	0,2
CaO	9,0	0,2	9,4	0,1	8,9	0,2	8,9	0,2
MnO	0,5	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	0,3	0,2
Fe₂O₃	1,4	0,3	1,4	0,3	1,5	0,3	1,5	0,3
Sb₂O₃	9,4	0,2	9,8	0,0	10,6	0,6	10,6	0,6

Tableau 56 Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses de deux verres contenant 10%pds de Sb₂O₃ et ayant subi une deuxième fusion à respectivement 1200°C et 1250°C (en %pds, EDX).

Analyses	1250°C -1200°C				1250°C -1250°C			
	Globales		Matrices		Globales		Matrices	
Na₂O	12,8	0,5	8,3	0,3	12,3	0,2	8,6	0,2
MgO	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Al₂O₃	1,9	0,0	2,0	0,2	1,8	0,1	2,0	0,0
SiO₂	63,2	0,6	66,6	0,3	63,6	0,5	66,8	0,5
SO₃	0,5	0,0	0,7	0,2	0,3	0,4	0,2	0,2
Cl	0,6	0,2	0,6	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1
K₂O	0,7	0,0	0,7	0,0	0,6	0,1	0,5	0,0
CaO	9,0	0,2	9,4	0,1	8,8	0,1	8,9	0,2
MnO	0,5	0,1	0,3	0,1	0,5	0,1	0,6	0,1
Fe₂O₃	1,4	0,3	1,4	0,3	1,2	0,1	1,4	0,1
Sb₂O₃	9,4	0,2	9,8	0,0	10,6	0,5	10,6	0,1

Annexe 23 : Microstructure et compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb₂O₅ ayant été refroidis par trempe ou par refroidissement lent

Tableau 57 Composition chimique globales et celles dans les matrices vitreuses de deux verres contenant 10%pds de Sb₂O₅ et ayant été refroidis par trempe ou par refroidissement lent (en %pds, EDX).

Refroidissement	Trempe				Lent			
Fusion	1250°C -1200°C				1250°C -1200°C			
Analyses	Globales		Matrices		Globales		Matrices	
Na ₂ O	13,0	0,1	9,6	0,0	14,1	0,3	10,8	0,7
MgO	0,1	0,1	0,0	0,1	0,4	0,2	0,2	0,1
Al ₂ O ₃	2,0	0,1	1,9	0,1	1,6	0,2	2,3	0,2
SiO ₂	63,2	0,3	66,3	0,0	60,8	0,7	64,6	0,8
SO ₃	0,4	0,1	0,5	0,4	0,2	0,2	0,3	0,4
Cl	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1
K ₂ O	0,8	0,1	0,7	0,2	0,9	0,3	1,1	0,5
CaO	8,3	0,2	8,9	0,3	8,5	0,3	8,4	0,2
MnO	0,4	0,3	0,7	0,3	0,5	0,1	0,4	0,1
Fe ₂ O ₃	1,4	0,0	1,2	0,1	1,2	0,2	1,5	0,2
Sb ₂ O ₃	10,2	0,1	10,0	0,8	11,6	0,8	10,2	0,7

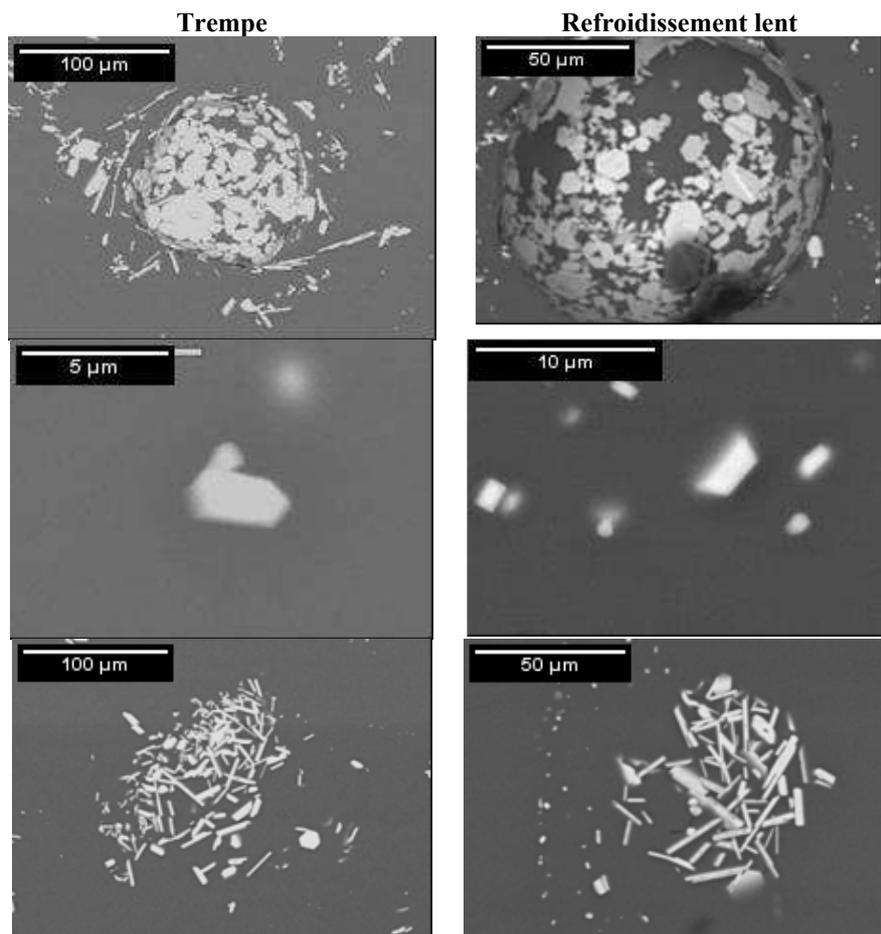


Figure 159 Images MEB-BSE mettant en évidence une conservation de la microstructure des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb₂O₅ ayant été refroidis par trempe ou refroidissement lent.

Annexe 24 : Evolution du taux de cristallisation dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 ayant subi des fusions entre 1200 et 1250°C

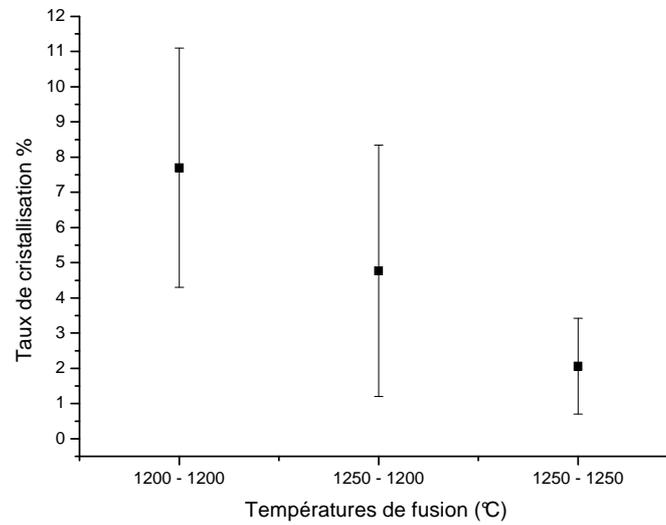


Figure 160 Evolution du taux de cristallisation en fonction des températures de fusion des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_5 .

Annexe 25 : Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb₂O₃ ayant subi un traitement thermique de 1100 à 1300°C pendant 30 minutes

Tableau 58 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb₂O₃ qui ont été chauffés à 1100, 1150,1200,1250 et 1300°C (en %pds, EDX).

	1100°C		1150°C		1200°C		1250°C		1300°C		Moyenne	
Na ₂ O	12,6	0,1	12,2	0,0	11,4	0,0	10,8	0,5	9,2	0,2	11,2	1,4
MgO	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1
Al ₂ O ₃	1,6	0,5	2,0	0,2	1,8	0,1	2,2	0,2	2,5	0,7	2,0	0,3
SiO ₂	64,1	0,9	63,8	0,1	63,8	0,3	64,1	0,0	65,0	0,6	64,2	0,5
SO ₃	0,3	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,5	0,1	0,5	0,1	0,4	0,1
Cl	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0
K ₂ O	0,8	0,1	1,2	0,1	1,7	0,1	2,1	0,0	2,7	0,2	1,7	0,7
CaO	9,0	0,1	8,7	0,0	9,3	0,1	8,8	0,5	9,0	0,6	9,0	0,2
MnO	0,5	0,1	0,5	0,0	0,4	0,1	0,5	0,2	0,4	0,1	0,5	0,1
Fe ₂ O ₃	1,2	0,0	1,1	0,0	1,4	0,0	1,4	0,3	1,4	0,2	1,3	0,1
Sb ₂ O ₃	9,2	0,3	9,1	0,1	9,4	0,0	9,3	0,4	9,1	0,5	9,2	0,1

Tableau 59 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb₂O₃ qui ont été chauffés à 1100, 1150,1200,1250 et 1300°C (en %pds, EDX).

	1100°C		1150°C		1200°C		1250°C		1300°C		Moyenne	
Na ₂ O	7,6	0,2	7,2	0,3	7,1	0,2	8,3	0,3	6,4	0,6	7,3	0,7
MgO	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,4	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1
Al ₂ O ₃	1,7	0,1	1,6	0,0	2,1	0,4	1,8	0,3	2,6	0,2	2,0	0,4
SiO ₂	66,8	1,0	67,1	0,5	66,4	1,1	66,3	1,2	68,3	1,0	67,0	0,8
SO ₃	0,6	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,6	0,1	0,3	0,0	0,4	0,2
K ₂ O	0,8	0,1	1,2	0,1	1,5	0,1	2,0	0,1	2,6	0,3	1,6	0,7
CaO	9,4	0,3	9,3	0,2	9,9	0,1	9,0	0,0	9,3	0,4	9,4	0,3
MnO	0,6	0,3	0,4	0,0	0,7	0,1	0,2	0,0	0,3	0,0	0,5	0,2
Fe ₂ O ₃	1,4	0,0	1,4	0,3	1,3	0,1	1,8	0,2	1,4	0,2	1,5	0,2
Sb ₂ O ₃	10,3	0,6	10,5	0,1	10,6	1,2	9,3	0,9	8,6	0,6	9,9	0,9

Annexe 26 : Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb₂O₃ ayant subi un traitement thermique à 1100°C de 30 minutes à 13 jours

Tableau 60 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb₂O₃ qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h, 2jrs, 5jrs et 13jrs (en %pds, EDX).

	30min		2h		6h		21h		2 jrs		5 jrs		13 jrs	
Na ₂ O	12,6	0,1	12,7	0,1	11,4	0,2	10,3	0,3	9,5	0,4	8,7	0,3	5,6	0,1
MgO	0,3	0,0	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	0,3	0,4
Al ₂ O ₃	1,6	0,5	1,8	0,1	1,9	0,1	2,0	0,2	1,9	0,1	1,8	0,2	2,6	0,1
SiO ₂	64,1	0,9	62,9	0,5	63,7	0,6	64,9	1,1	64,8	0,8	66,4	0,9	63,4	0,3
SO ₃	0,3	0,0	0,3	0,5	0,4	0,1	0,3	0,1	0,5	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
Cl	0,3	0,0	0,6	0,1	0,4	0,0	0,4	0,0	0,5	0,1	0,4	0,0	0,2	0,1
K ₂ O	0,8	0,1	1,3	0,1	2,2	0,2	3,0	0,2	4,4	0,3	5,2	0,0	5,0	0,1
CaO	9,0	0,1	8,9	0,3	8,8	0,2	9,0	0,3	9,3	0,2	9,0	0,2	9,8	0,2
MnO	0,5	0,1	0,3	0,1	0,4	0,0	0,4	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,1
Fe ₂ O ₃	1,2	0,0	1,4	0,4	1,4	0,1	1,4	0,2	1,1	0,1	1,0	0,2	1,5	0,1
Sb ₂ O ₃	9,2	0,3	9,6	0,4	9,3	0,9	8,1	1,0	7,3	0,7	6,0	1,4	10,7	0,6

Tableau 61 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb₂O₃ qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h, 2jrs, 5jrs et 13jrs (en %pds, EDX).

	30min		2h		6h		21h		2 jrs		5 jrs		13 jrs	
Na ₂ O	7,6	0,2	7,7	0,0	7,1	0,1	7,1	0,2	7,3	0,7	7,1	0,8	5,2	0,3
MgO	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,0	0,4	0,0
Al ₂ O ₃	1,7	0,1	1,8	0,0	1,9	0,1	2,2	0,2	3,3	2,7	2,0	0,4	2,5	0,5
SiO ₂	66,8	1,0	66,4	0,1	66,6	1,4	67,3	1,7	66,2	0,7	68,7	0,2	72,1	1,1
SO ₃	0,6	0,1	0,4	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	0,4	0,0	0,4	0,4	0,4	0,2
Cl	0,0	0,0	0,6	0,1	0,6	0,1	0,5	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1	0,2	0,2
K ₂ O	0,8	0,1	1,3	0,0	1,9	0,1	2,9	0,1	4,8	0,2	5,2	0,1	5,7	0,4
CaO	9,4	0,3	9,5	0,2	9,6	0,0	9,2	0,2	7,9	2,9	9,0	0,4	9,5	0,9
MnO	0,6	0,3	0,4	0,1	0,4	0,1	0,6	0,2	0,6	0,3	0,5	0,1	0,5	0,2
Fe ₂ O ₃	1,4	0,0	1,4	0,1	1,3	0,1	1,5	0,3	1,4	0,0	1,3	0,2	1,5	0,1
Sb ₂ O ₃	10,3	0,6	10,1	0,5	10,1	1,1	8,3	1,4	7,7	0,2	5,0	0,3	2,0	1,2

Tableau 62 Composition chimique des cristaux des verres contenant 10%pds de Sb₂O₃ qui ont été chauffés à 1100°C pendant 6h, 21h, 2jrs et 13jrs (en %pds, EDX). Un rapport CaO/Sb₂O₃=0,2 indique la présence de CaSb₂O₆ et celui de 0,4 la présence de Ca₂Sb₂O₇.

	6h		21h		2 jrs		13 jrs	
Na ₂ O	0,6	0,4	2,6	1,4	0,8	1,1	0,3	0,3
MgO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	0,4	0,3	2,0	1,1	0,5	0,3	0,2	0,3
SiO ₂	6,8	3,6	13,2	1,8	3,4	4,8	1,1	0,4
SO ₃	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2
CaO	15,1	0,3	12,9	1,4	26,8	1,4	27,8	0,1
Sb ₂ O ₃	76,6	3,8	68,7	1,9	68,3	4,4	70,5	0,5
CaO/ Sb ₂ O ₃	0,2	0,0	0,2	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0

Annexe 27 : Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 ayant subi un traitement thermique de 1100 à 1300°C pendant 30 minutes

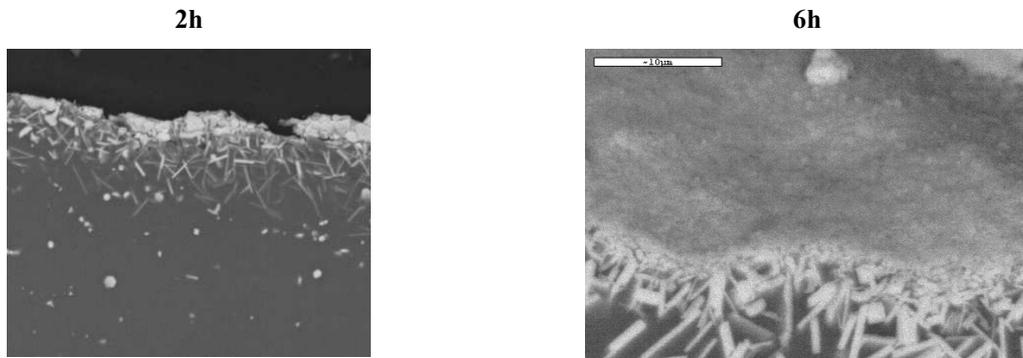


Figure 161 Images MEB-BSE de la surface entièrement cristallisée par des cristaux d'antimoniates de calcium CaSb_2O_6 dans les verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb_2O_3 et ayant subi des durées de traitement thermiques différentes à 1100°C.

Annexe 28 : Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb₂O₄ ou Sb₂O₅ ayant subi un traitement thermique de 1100 à 1300°C pendant 30 minutes

Tableau 63 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb₂O₄ qui ont été chauffés à 1100, 1200, 1250 et 1300°C (en %pds, EDX).

	1100°C		1200°C		1250°C		1300°C		Moyenne	
Na ₂ O	11,7	0,4	11,5	0,3	9,3	0,5	8,2	0,3	10,2	1,7
MgO	0,0	0,0	0,1	0,1	0,3	0,2	0,4	0,5	0,2	0,2
Al ₂ O ₃	2,5	1,2	2,0	0,0	2,7	0,5	3,3	1,7	2,6	0,6
SiO ₂	62,7	2,0	65,2	0,8	64,7	1,0	65,5	1,3	64,6	1,2
SO ₃	0,6	0,2	0,5	0,3	0,5	0,2	0,1	0,2	0,4	0,2
Cl	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0
K ₂ O	2,0	0,2	2,2	0,1	2,8	0,4	3,2	0,1	2,6	0,6
CaO	8,3	0,5	8,3	0,2	8,9	0,5	9,2	1,2	8,7	0,4
MnO	0,5	0,2	0,6	0,3	0,3	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2
Fe ₂ O ₃	1,3	0,2	1,2	0,3	1,4	0,2	1,3	0,2	1,3	0,1
Sb ₂ O ₃	9,6	2,9	8,1	0,5	8,4	1,4	8,0	0,1	8,5	0,8

Tableau 64 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb₂O₄ qui ont été chauffés à 1100, 1200, 1250 et 1300°C (en %pds, EDX).

	1100°C		1200°C		1250°C		1300°C		Moyenne	
Na ₂ O	9,2	0,2	9,3	0,5	7,0	0,5	6,2	0,4	7,9	1,5
MgO	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,0	0,2	0,2	0,2	0,1
Al ₂ O ₃	2,3	0,8	2,0	0,0	3,1	0,4	2,3	0,0	2,4	0,5
SiO ₂	68,7	0,5	68,7	0,2	68,2	0,4	67,1	0,3	68,2	0,8
SO ₃	0,5	0,2	0,7	0,2	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,3
K ₂ O	2,0	0,3	2,2	0,1	3,0	0,0	3,2	0,2	2,6	0,6
CaO	8,0	0,4	8,5	0,5	8,8	0,0	10,0	0,1	8,8	0,8
MnO	0,3	0,4	0,6	0,1	0,4	0,2	0,5	0,1	0,4	0,1
Fe ₂ O ₃	1,4	0,3	1,3	0,0	1,4	0,2	1,5	0,4	1,4	0,1
Sb ₂ O ₃	6,7	1,5	5,9	0,4	7,8	1,2	8,8	0,4	7,3	1,3

Tableau 65 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb₂O₅ qui ont été chauffés à 1150,1200,1250 et 1300°C (en %pds, EDX).

	1150°C		1200°C		1250°C		1300°C		Moyenne	
Na ₂ O	12,1	0,0	11,7	0,4	11,2	0,3	8,0	0,3	10,8	1,9
MgO	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	1,9	0,3	2,1	0,2	2,0	0,1	7,1	0,1	3,3	2,5
SiO ₂	63,3	0,0	63,1	0,6	62,0	0,3	64,4	1,0	63,2	1,0
SO ₃	0,5	0,0	0,4	0,2	0,4	0,2	0,4	0,4	0,4	0,0
Cl	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0
K ₂ O	1,6	0,2	1,6	0,2	1,7	0,2	3,4	0,0	2,1	0,9
CaO	8,8	0,4	8,8	0,2	9,0	0,2	6,6	0,3	8,3	1,1
MnO	0,6	0,0	0,4	0,1	0,6	0,2	0,4	0,3	0,5	0,1
Fe ₂ O ₃	1,1	0,1	1,2	0,4	1,3	0,2	1,2	0,1	1,2	0,1
Sb ₂ O ₃	9,8	0,1	10,4	0,9	11,2	0,3	8,0	0,7	9,8	1,4

Tableau 66 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb₂O₅ qui ont été chauffés à 1150,1200,1250 et 1300°C (en %pds, EDX).

	1150°C		1200°C		1250°C		1300°C		Moyenne	
Na ₂ O	7,9	0,8	7,8	0,1	7,3	0,0	5,8	0,1	7,2	1,0
MgO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	2,1	0,3	2,0	0,2	2,2	0,2	4,7	0,3	2,8	1,3
SiO ₂	67,3	0,8	67,1	0,3	66,3	0,6	67,8	0,7	67,1	0,6
SO ₃	0,6	0,2	0,4	0,1	0,3	0,0	0,2	0,1	0,4	0,1
K ₂ O	1,6	0,1	1,5	0,3	1,9	0,2	2,9	0,3	2,0	0,6
CaO	8,9	0,2	9,2	0,0	9,5	0,2	8,4	0,3	9,0	0,5
MnO	0,5	0,3	0,6	0,1	0,5	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1
Fe ₂ O ₃	1,5	0,1	1,2	0,1	1,3	0,6	1,5	0,1	1,4	0,2
Sb ₂ O ₃	9,3	0,2	10,1	0,1	10,1	0,1	8,1	0,1	9,4	1,0

Annexe 29: Composition chimique globales et celles des matrices vitreuses des verres synthétisés à partir de 10%pds de Sb₂O₄ ou Sb₂O₅ ayant subi un traitement thermique à 1100°C de 30 minutes à 2 jours

Tableau 67 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb₂O₄ qui ont été chauffés à 1100 °C pendant 30 min, 2h, 6h et 2jrs (en %pds, EDX).

	30min		6h		2 jrs	
Na ₂ O	11,7	0,4	11,4	0,0	8,0	0,6
MgO	0,0	0,0	0,3	0,3	0,3	0,1
Al ₂ O ₃	2,5	1,2	1,9	0,3	2,0	0,2
SiO ₂	62,7	2,0	61,9	3,9	58,8	0,9
SO ₃	0,6	0,2	0,4	0,3	0,3	0,2
Cl	0,3	0,0	0,7	0,1	0,5	0,1
K ₂ O	2,0	0,2	2,9	0,2	4,6	0,3
CaO	8,3	0,5	8,5	0,3	9,9	0,7
MnO	0,5	0,2	0,6	0,1	0,6	0,2
Fe ₂ O ₃	1,3	0,2	1,2	0,4	1,5	0,4
Sb ₂ O ₃	9,6	2,9	10,3	3,9	13,7	1,4

Tableau 68 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb₂O₄ qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h et 2jrs (en %pds, EDX).

	30min		6h		2 jrs	
Na ₂ O	9,2	0,2	9,1	0,1	7,6	0,6
MgO	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,2
Al ₂ O ₃	2,3	0,8	2,0	0,2	2,5	0,4
SiO ₂	68,7	0,5	68,9	0,3	68,6	1,5
SO ₃	0,5	0,2	0,3	0,2	0,4	0,1
Cl	0,0	0,0	0,9	0,2	0,5	0,1
K ₂ O	2,0	0,3	3,2	0,1	5,3	0,3
CaO	8,0	0,4	8,5	0,1	8,7	0,3
MnO	0,3	0,4	0,6	0,3	0,5	0,0
Fe ₂ O ₃	1,4	0,3	1,3	0,0	1,2	0,2
Sb ₂ O ₃	6,7	1,5	5,0	1,0	4,3	0,3

Tableau 69 Composition chimique globales des verres contenant 10%pds de Sb₂O₅ qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h et 2jrs (en %pds, EDX).

	30min		2h		6h		21h		2 jrs	
Na ₂ O	12,1	0,1	12,6	0,3	12,1	0,2	9,9	0,0	9,9	0,3
MgO	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,0	0,3
Al ₂ O ₃	1,5	0,4	1,9	0,2	1,8	0,1	2,2	0,5	2,5	0,5
SiO ₂	64,0	0,4	63,4	0,8	64,2	0,6	63,4	1,0	63,8	1,3
SO ₃	0,3	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,0
Cl	0,3	0,1	0,3	0,1	0,3	0,1	0,4	0,3	0,2	0,2
K ₂ O	1,3	0,1	1,2	0,2	1,7	0,1	3,6	0,2	4,0	0,4
CaO	8,9	0,0	8,4	0,2	8,3	0,1	8,5	0,7	8,7	0,4
MnO	0,3	0,0	0,5	0,1	0,5	0,2	0,5	0,1	0,3	0,1
Fe ₂ O ₃	1,3	0,3	1,5	0,2	1,3	0,3	1,2	0,0	1,4	0,1
Sb ₂ O ₃	9,9	0,2	9,8	0,2	9,4	0,2	9,9	0,9	8,7	0,9

Tableau 70 Composition chimique des matrices vitreuses des verres contenant 10%pds de Sb₂O₅ qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h et 2jrs (en %pds, EDX).

	30min		2h		6h		21h		2 jrs	
Na ₂ O	8,3	0,4	9,3	0,1	10,1	0,1	8,0	0,1	7,8	1,2
MgO	0,3	0,2	0,0	0,0	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2
Al ₂ O ₃	1,6	0,1	2,0	0,0	1,7	0,2	1,9	0,0	3,1	1,8
SiO ₂	66,6	1,2	67,0	1,3	66,7	1,0	67,7	1,5	66,9	0,2
SO ₃	0,2	0,1	0,5	0,1	0,4	0,1	0,6	0,2	0,4	0,2
Cl	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
K ₂ O	1,4	0,4	1,2	0,3	1,6	0,3	3,7	0,0	4,3	0,3
CaO	8,8	0,3	8,6	0,0	8,1	0,3	8,8	0,1	7,9	1,4
MnO	0,5	0,2	0,5	0,1	0,6	0,0	0,7	0,1	0,5	0,1
Fe ₂ O ₃	1,5	0,2	1,4	0,1	1,8	0,3	1,3	0,0	1,6	0,1
Sb ₂ O ₃	10,6	1,7	9,3	0,7	8,6	0,6	6,8	1,0	7,1	0,2

Tableau 71 Composition chimique des cristaux des verres contenant 10%pds de Sb₂O₄ qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 6h, 2jrs et 13jrs (en %pds, EDX).

	30min		6h		2 jrs		13 jrs	
Na ₂ O	0,6	1,3	0,5	0,4	0,8	0,8	0,4	0,3
MgO	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1
Al ₂ O ₃	1,2	1,5	1,0	0,6	0,2	0,4	0,2	0,2
SiO ₂	2,8	4,5	2,7	2,0	6,4	8,0	0,2	0,4
SO ₃	0,0	0,1	0,0	0,0	0,5	0,1	0,3	0,0
CaO	15,3	0,6	14,7	0,4	26,1	2,1	28,4	0,2
Sb ₂ O ₃	80,6	6,7	81,3	3,0	66,2	7,5	70,6	0,8
CaO/ Sb ₂ O ₃	0,2	0,0	0,2	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0

Tableau 72 Composition chimique des cristaux des verres contenant 10%pds de Sb₂O₅ qui ont été chauffés à 1100°C pendant 30 min, 2h, 6h, 21h, 2jrs, 5jrs et 13jrs (en %pds, EDX).

	30min		2h		6h		21h		2 jrs		5 jrs		13 jrs	
Na ₂ O	2,2	1,7	2,2	1,5	0,8	0,5	0,7	1,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,0	0,0
MgO	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Al ₂ O ₃	0,4	0,2	0,6	0,5	0,2	0,2	0,6	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	1,6	0,2
SiO ₂	6,8	5,6	6,1	5,8	0,9	0,3	2,2	3,7	0,0	0,0	0,3	0,2	0,9	0,1
SO ₃	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CaO	14,3	1,2	13,9	0,6	14,8	0,2	15,1	0,8	28,7	1,3	27,3	2,1	27,4	1,5
Sb ₂ O ₃	75,9	6,8	77,0	7,4	83,4	0,5	81,6	4,7	71,5	2,5	72,2	2,2	70,1	2,1
CaO/ Sb ₂ O ₃	0,2	0,0	0,2	0,1	0,2	0,0	0,2	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0

Annexe 30: Les verres opaques contemporains de la fabrique Orsoni

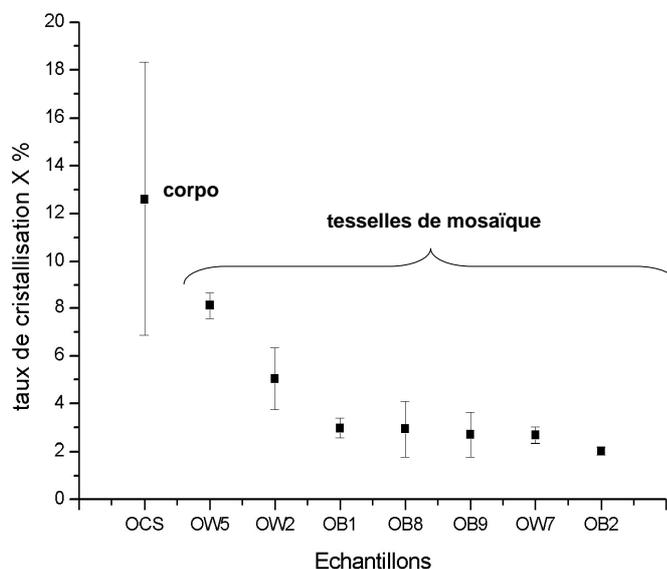


Figure 162 Evolution du taux de cristallisation dans le « corpo » et les tesselles de mosaïque Orsoni, calculé par traitement d'images.

Tableau 73 Compositions chimiques des cristaux de $\text{Na}_2(\text{SbO}_3)_2$ obtenues par analyses EDX dans les tesselles de mosaïque blanche, turquoise et bleue (%pds).

Couleur	Blanc	Turquoise	Bleu
Nom	OW7	OB9	OB1
Na₂O	12,1 ± 1,0	12,5 ± 0,5	15,9 ± 1,2
SiO₂	2,7 ± 3,0	1,2 ± 0,8	1,2 ± 1,1
CaO	0,0 ± 0,0	0,2 ± 0,2	0,0 ± 0
Sb₂O₃	84,6 ± 4,9	81,1 ± 1,4	80,1 ± 3,1
PbO	1,1 ± 0,9	4,7 ± 0,7	3,3 ± 1,7

Annexe 31: Etudes recensées dans la bibliographie sur les verres opaques d’Egypte ancienne

Tableau 74 Revue des études portant sur les verres égyptiens opacifiés aux antimoniates de calcium

Référence	Epoque	Site	Type de verre	Couleur et nombre d'échantillons	Analyses
Rutten et al., 2006	14 ^{ème} s. av. J.C.	Tell el-Amarna (Egypte) Pella (Jordanie)	Verre décoré et perle	Blanc Turquoise	ToF-SIMS MEB-EDX
Rutten et al., 2005	14 ^{ème} s. av. J.C.	Pella (Jordanie)	Perle	Turquoise (1)	ToF-SIMS
Schlick-Nolte et Werthmann, 2003	Nouvel empire 16 ^{ème} -11 ^{ème} s. av. J.C. 10 ^{ème} s. av. J.C.	Egypte Nesikhons	Verre décoré	Blanc (2)	MEB-EDX
Shortland, 2002	Moitié 15 ^{ème} - 14 ^{ème} s. av. J.C.	Malkata Amarna	verre décoré	Blanc (14) Turquoise (13) Bleu (9)	MEB EPMA LA-ICPMS
Mass et al., 2002	14 ^{ème} s. av. J.C. 13 ^{ème} -11 ^{ème} s. J.C.	Malkata Lisht	verre décoré	(61 = 48 Malkata + 13 Lisht)	MEB-EDX
Mass et al., 2001	14 ^{ème} s. av. J.C. 13 ^{ème} -11 ^{ème} s. J.C.	Malkata Lisht	verre décoré	(61 = 48 Malkata + 13 Lisht)	MEB-EDX
Biron et Pierrat-Bonnefois 2002	fin de la 18 ^{ème} Dynastie		verre décoré et perle (22) 13 perles 2 colliers 1 pendentif 7 tessons de flacons 1 scarabée 1 amphore	Turquoise (12) Bleu (8)	PIXE-PIGE
Turner et Rooksby 1959	1450 - 1425 av. J.C. 1370 av. J.C. 1200 av. J.C. 20 ^{ème} dynastie	Thèbes Egypte Tell el Amarna Egypte Thèbes Egypte Egypte	Verres décorés Et tubes ou disques de verres	blanc, bleu et turquoise	DRX

Annexe 32: Les verres opaques égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie étudiés

Tableau 75 Compositions chimiques globales des verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).

Opacité Couleur	Translucide				Opaque								
	Bleu				Bleu					Blanc		Turquoise	
Nom	Eb1	Eb2	Eb3	Eb6	EB4	EB5	EB75	EB74	EB62	EW75	EW73	ET75	ET74
Na ₂ O	16,3 <i>0,8</i>	13,9 <i>1,7</i>	15,0 <i>0,5</i>	16,8 <i>0,0</i>	17,2 <i>0,7</i>	14,7 <i>0,2</i>	16,3 <i>0,2</i>	16,5 <i>0,7</i>	14,2 <i>0,4</i>	14,7 <i>0,7</i>	13,7 <i>0,4</i>	11,1 <i>0,3</i>	15,2 <i>0,3</i>
MgO	3,2 <i>0,2</i>	3,2 <i>0,3</i>	3,0 <i>0,1</i>	2,3 <i>0,1</i>	4,0 <i>0,4</i>	4,0 <i>0,1</i>	4,3 <i>0,0</i>	4,0 <i>0,2</i>	4,3 <i>0,2</i>	3,3 <i>0,2</i>	3,2 <i>0,2</i>	3,0 <i>0,0</i>	4,4 <i>0,3</i>
Al ₂ O ₃	0,8 <i>0,1</i>	2,4 <i>0,5</i>	1,6 <i>0,0</i>	1,4 <i>0,1</i>	3,9 <i>0,3</i>	2,6 <i>0,1</i>	2,4 <i>0,1</i>	2,8 <i>0,3</i>	1,0 <i>0,2</i>	0,5 <i>0,3</i>	0,2 <i>0,5</i>	0,3 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,8</i>
SiO ₂	66,4 <i>0,4</i>	68,9 <i>4,1</i>	69,6 <i>0,5</i>	66,7 <i>0,3</i>	62,0 <i>1,4</i>	63,3 <i>0,7</i>	63,9 <i>0,5</i>	58,0 <i>1,0</i>	65,9 <i>0,8</i>	63,3 <i>0,5</i>	63,7 <i>0,8</i>	65,7 <i>0,7</i>	61,2 <i>1,2</i>
SO ₃	0,3 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,3</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,8 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,0</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,5 <i>0,2</i>
Cl	1,5 <i>0,1</i>	1,2 <i>0,2</i>	1,7 <i>0,0</i>	1,4 <i>0,1</i>	1,5 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,0</i>	0,6 <i>0,1</i>	1,0 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,1</i>	0,9 <i>0,3</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,1</i>
K ₂ O	2,0 <i>0,1</i>	1,5 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,1</i>	0,8 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,8 <i>0,0</i>	1,3 <i>0,1</i>	2,0 <i>0,2</i>	1,4 <i>0,3</i>	2,2 <i>0,3</i>	2,5 <i>0,1</i>	2,3 <i>0,1</i>	3,1 <i>0,1</i>
CaO	7,8 <i>0,2</i>	5,7 <i>1,7</i>	6,8 <i>0,1</i>	8,5 <i>0,1</i>	7,2 <i>0,7</i>	10,9 <i>0,3</i>	8,5 <i>0,1</i>	12,3 <i>1,2</i>	10,2 <i>0,3</i>	10,9 <i>0,6</i>	11,2 <i>0,8</i>	12,7 <i>0,1</i>	10,6 <i>1,1</i>
TiO ₂	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,2</i>	0,0 <i>0,0</i>
MnO	0,3 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,3</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,0 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>
Fe ₂ O ₃	1,0 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,9 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,1</i>	1,2 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,3</i>
CoO	0,0 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,2 <i>0,2</i>
CuO	0,4 <i>0,2</i>	1,3 <i>0,7</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,3</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,4</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,3</i>	1,3 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,5</i>
Sb ₂ O ₃	0,1 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,6</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,3</i>	0,9 <i>0,4</i>	0,5 <i>0,4</i>	0,4 <i>0,4</i>	1,7 <i>0,5</i>	0,5 <i>0,6</i>	2,9 <i>0,4</i>	3,5 <i>0,1</i>	2,6 <i>0,4</i>	1,7 <i>0,3</i>

Tableau 76 Compositions chimiques des matrices vitreuses des verres égyptiens de la XVIII^{ème} dynastie. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).

Opacité	Translucide				Opaque								
Couleur	Bleu				Bleu					Blanc		Turquoise	
Nom	Eb1	Eb2	Eb3	Eb6	EB4	EB5	EB75	EB74	EB62	EW75	EW73	ET75	ET74
Na ₂ O	16,2 <i>1,4</i>	14,8 <i>2,4</i>	14,5 <i>1,1</i>	16,6 <i>0,2</i>	13,6 <i>3,1</i>	13,6 <i>0,3</i>	13,0 <i>0,8</i>	14,6 <i>0,5</i>	13,9 <i>0,9</i>	12,8 <i>0,5</i>	13,6 <i>0,1</i>	10,0 <i>0,2</i>	8,5 <i>1,3</i>
MgO	3,2 <i>0,2</i>	3,2 <i>0,3</i>	3,1 <i>0,2</i>	2,5 <i>0,1</i>	4,9 <i>0,3</i>	4,0 <i>0,1</i>	4,2 <i>0,1</i>	4,8 <i>0,2</i>	4,2 <i>0,3</i>	3,2 <i>0,1</i>	3,5 <i>0,2</i>	2,7 <i>0,1</i>	4,4 <i>0,1</i>
Al ₂ O ₃	0,7 <i>0,2</i>	2,3 <i>0,5</i>	1,6 <i>0,0</i>	1,6 <i>0,1</i>	4,3 <i>0,3</i>	2,7 <i>0,0</i>	2,4 <i>0,1</i>	3,6 <i>0,3</i>	1,5 <i>0,4</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,6 <i>1,4</i>
SiO ₂	66,5 <i>1,2</i>	68,0 <i>4,5</i>	69,9 <i>1,0</i>	66,1 <i>0,4</i>	65,6 <i>1,7</i>	64,7 <i>0,5</i>	66,5 <i>0,7</i>	63,0 <i>1,3</i>	66,9 <i>1,8</i>	66,3 <i>0,5</i>	65,0 <i>1,0</i>	67,9 <i>0,1</i>	67,7 <i>1,5</i>
SO ₃	0,3 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,2</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,3</i>
Cl	1,4 <i>0,1</i>	1,1 <i>0,3</i>	1,7 <i>0,3</i>	1,5 <i>0,1</i>	1,5 <i>0,1</i>	1,0 <i>0,0</i>	1,0 <i>0,0</i>	0,8 <i>0,1</i>	1,1 <i>0,2</i>	1,0 <i>0,1</i>	0,8 <i>0,1</i>	0,8 <i>0,1</i>	0,8 <i>0,3</i>
K ₂ O	1,9 <i>0,1</i>	1,4 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,1</i>	0,9 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,0</i>	1,2 <i>0,0</i>	2,2 <i>0,4</i>	1,5 <i>0,1</i>	2,0 <i>0,2</i>	2,8 <i>0,2</i>	2,2 <i>0,2</i>	3,4 <i>0,3</i>
CaO	7,8 <i>0,3</i>	6,0 <i>1,8</i>	6,6 <i>0,3</i>	8,3 <i>0,3</i>	5,5 <i>0,8</i>	10,6 <i>0,2</i>	8,8 <i>0,1</i>	7,5 <i>0,3</i>	9,8 <i>0,4</i>	10,9 <i>0,1</i>	10,6 <i>0,5</i>	12,7 <i>0,0</i>	9,9 <i>1,0</i>
TiO ₂	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,0 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,0 <i>0,0</i>
MnO	0,3 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,0</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,3</i>	0,3 <i>0,3</i>	0,0 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,0 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,2</i>
Fe ₂ O ₃	1,1 <i>0,4</i>	0,5 <i>0,3</i>	0,6 <i>0,1</i>	1,0 <i>0,1</i>	0,8 <i>0,3</i>	1,0 <i>0,2</i>	1,1 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,3</i>	0,4 <i>0,4</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,0</i>	0,8 <i>0,2</i>
CoO	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,3 <i>0,2</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,4</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,1 <i>0,3</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,1 <i>0,1</i>
CuO	0,4 <i>0,1</i>	1,3 <i>0,5</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,3</i>	0,2 <i>0,3</i>	0,2 <i>0,3</i>	0,2 <i>0,3</i>	1,5 <i>0,3</i>	1,5 <i>0,6</i>
Sb ₂ O ₃	0,0 <i>0,0</i>	0,5 <i>0,5</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,5</i>	1,4 <i>0,6</i>	0,4 <i>0,4</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,6</i>	0,0 <i>0,0</i>	2,0 <i>0,1</i>	3,4 <i>1,4</i>	0,9 <i>0,1</i>	1,6 <i>2,1</i>

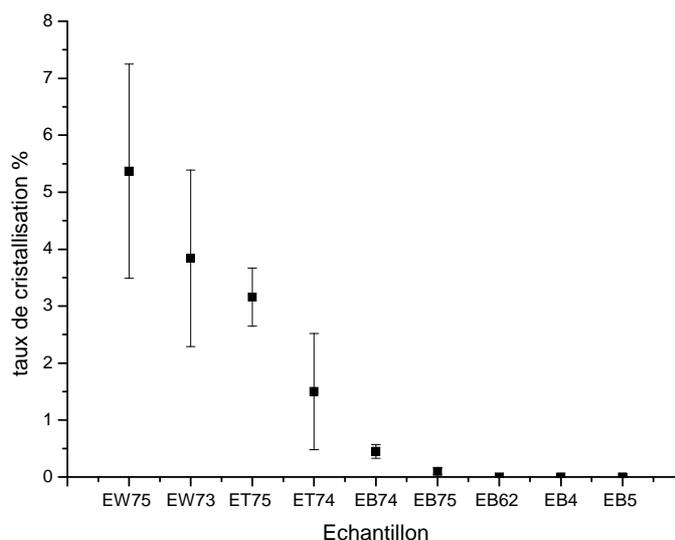


Figure 163 Taux de cristallisation dans les échantillons de verres opaques Egyptiens.

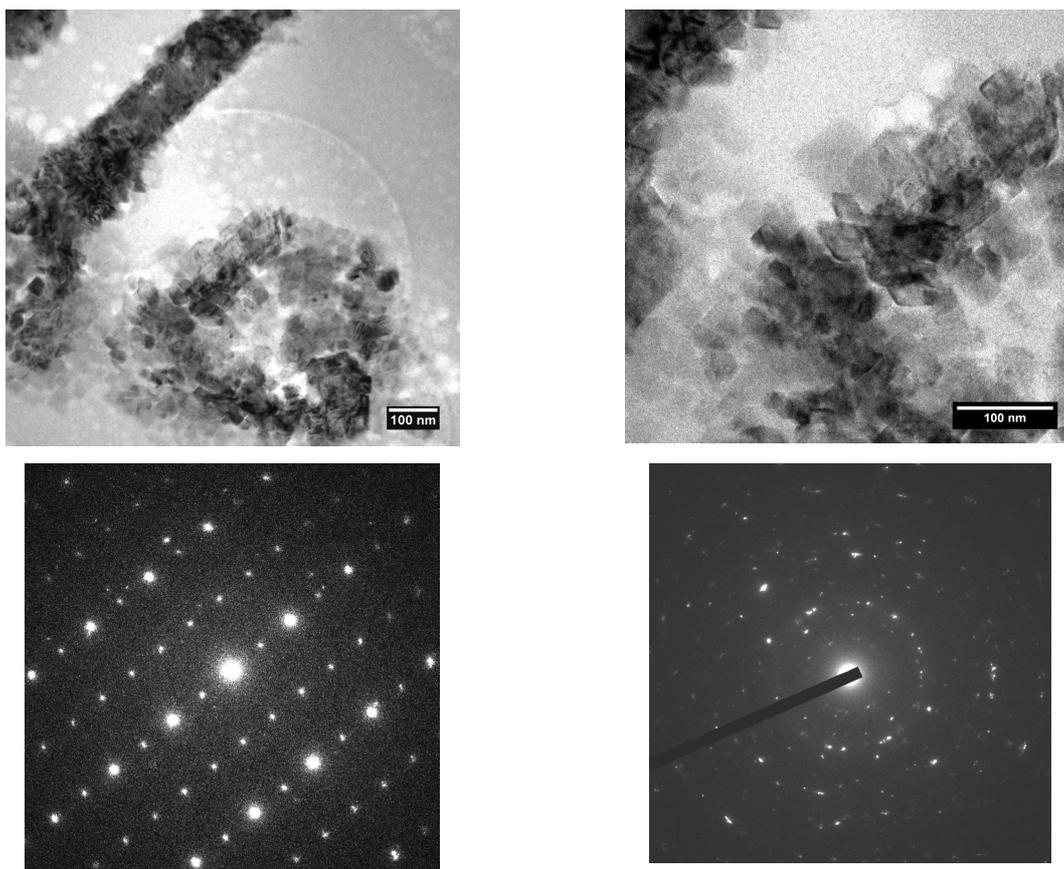


Figure 164 Images MET à différentes échelles et clichés de diffraction électronique pris dans un agrégat de cristaux de verre blanc égyptien.

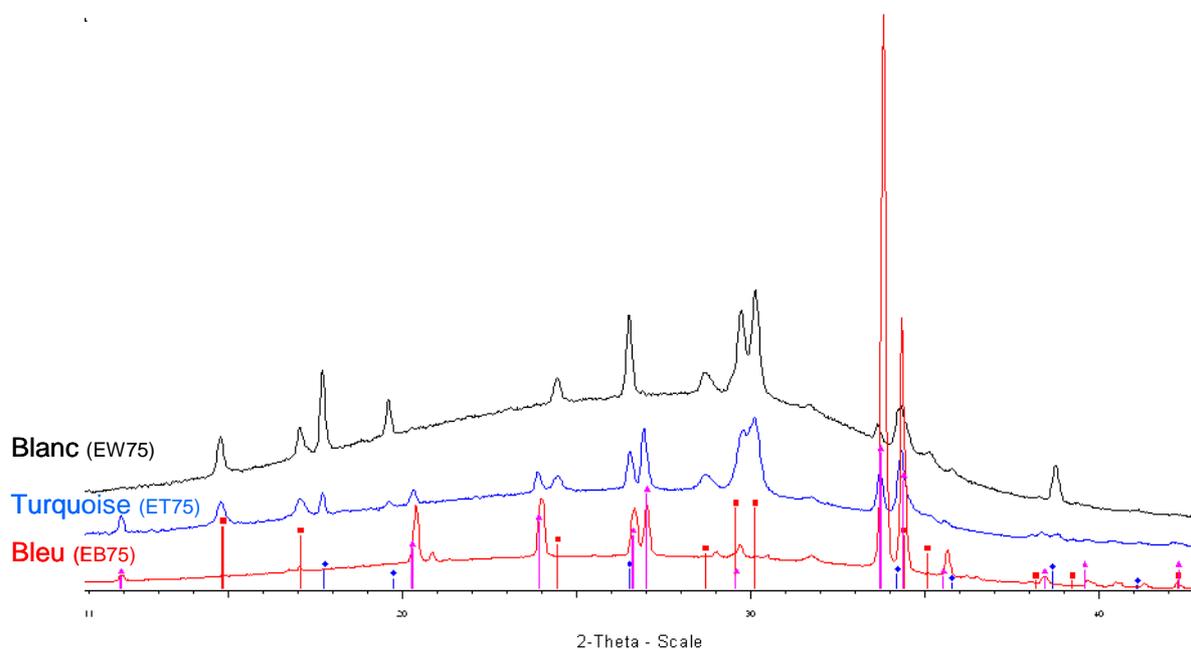


Figure 165 Diffractogrammes des verres opaques égyptiens blanc bleu et turquoise, mettant en évidence la présence de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (raies rouges) et de combeite (raies roses).

Annexe 33: Etudes recensées dans la bibliographie sur les verres opaques romains

Tableau 77 Revue des études portant sur les verres romains opacifiés aux antimoniates de calcium

Référence	Epoque	Site	Type de verre	Couleur et nombre d'échantillons	Analyses
Gedzevičiūtė et al., 2008	1 ^{er} - 4 ^{ème} s. ap. J.C.	Gefäbe (All.)	Verre mosaïqué	Blanc (10)	Raman EPMA
Foster et Jackson, 2005	2 ^{ème} - 4 ^{ème} s. ap. J.C.	Wroxeter (Angl.)	Jeton de jeu	Blanc (5)	MEB-EDX
Galli et al., 2004	2 ^{ème} - 4 ^{ème} s. ap. J.C.	Nord-Est de la Sicile (It.)	Tesselle de mosaïque	Bleu Jaune Vert	Raman MEB-EDX
Fredrickx et al., 2004	1 ^{er} - 4 ^{ème} s. ap. J.C.	Bliesbruck Reinheim (Fr.-All.)	Plat funéraire	Brun et blanc (1)	EPMA MET-EELS μ-SXRF
Moretti et Gratuze, 2002	1 ^{er} av.- 4 ^{ème} s. ap. J.C. -1 ^{er} - 2 ^{ème} s. ap. J.C.	-Aquilée (It.) - Montpellier et Malain (Fr.)	- Verre mosaïqué - Verre mosaïqué	- Blanc (4) - Blanc (9)	LA- ICP- SM
Feugère, 2001	3 ^{ème} s. ap. J.C.	Narbonne	Plat décoratif	Bleu turquoise (1)	/
Fleming et Swan, 1999	1 ^{er} s. ap. J.C.		Verre mosaïqué	Blanc (1)	PIXE
Mass et al., 1997	1 ^{er} - 4 ^{ème} s. ap. J.C.	Antioche Fontaine Piccola à Pompéi	Tesselle de mosaïque Et verre mosaïqué	Blanc et bleu (18)	MEB-EDX WDX
Henderson, 1991	1 ^{er} - 4 ^{ème} s. ap. J.C.	- Grande-Bretagne - Méditerranée	- Email champlévé - Tesselle de mosaïque	Blanc, bleu	MEB-EDX
Brun et al., 1989	1 ^{er} - 4 ^{ème} s. ap. J.C. 2 ^{ème} s. ap. J.C.	- les Houis (Marne) - Titelberg (Lux.) - St Romain en Gal	Tesselle de mosaïque	Blanc, bleu	MEB EPMA DRX
Turner et Rooksby, 1959	30 av. – 100 apr. J.C., 30 av. – 100 apr. J.C., 1 ^{er} s. apr. J.C.	Denderah Egypte Egypte Egypte	Plaque de mosaïque vase Portland Médaillon,	Orange Blancs	DRX

Annexe 34: Les tesselles de mosaïque romaines étudiées, de couleur bleu et rose

Tableau 78 Compositions chimiques globales des tesselles de mosaïque romaines bleues et rose. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).

Couleur	Rose	Bleu				
	VP1	AB2	AB3	AB4	ABD	RB2
Na ₂ O	16,8 <i>0,8</i>	12,6 <i>1,4</i>	14,7 <i>0,4</i>	16,2 <i>0,2</i>	14,8 <i>0,3</i>	12,4 <i>0,3</i>
MgO	1,4 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,2</i>
Al ₂ O ₃	1,7 <i>0,2</i>	2,0 <i>0,6</i>	2,4 <i>0,2</i>	2,5 <i>0,2</i>	2,4 <i>0,1</i>	2,0 <i>0,1</i>
SiO ₂	67,4 <i>1,2</i>	66,5 <i>2,2</i>	68,5 <i>0,8</i>	66,2 <i>0,7</i>	68,0 <i>0,7</i>	69,6 <i>1,0</i>
SO ₃	0,4 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,3</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,1</i>
K ₂ O	0,6 <i>0,1</i>	1,0 <i>0,6</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,0</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,0</i>
CaO	6,2 <i>0,3</i>	8,1 <i>0,4</i>	8,4 <i>0,4</i>	7,3 <i>0,2</i>	9,2 <i>0,3</i>	8,8 <i>0,4</i>
MnO	0,0 <i>0,0</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,1</i>
Fe ₂ O ₃	0,8 <i>0,1</i>	1,2 <i>0,1</i>	1,0 <i>0,1</i>	0,9 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,1</i>	1,1 <i>0,2</i>
CuO	0,0 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,1</i>
Sb ₂ O ₃	3,8 <i>1,2</i>	5,8 <i>2,0</i>	2,0 <i>0,7</i>	2,3 <i>0,4</i>	1,8 <i>0,6</i>	2,8 <i>0,3</i>

Tableau 79 Compositions chimiques des matrices vitreuses des tesselles de mosaïque romaines bleues et rose. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).

Couleur	Rose	Bleu				
	VP1	AB2	AB3	AB4	ABD	RB2
Na ₂ O	14,2 <i>0,9</i>	8,5 <i>0,4</i>	13,1 <i>1,5</i>	13,2 <i>0,7</i>	11,6 <i>0,4</i>	9,0 <i>0,3</i>
MgO	1,3 <i>0,3</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,3</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,1</i>
Al ₂ O ₃	1,7 <i>0,1</i>	1,9 <i>0,4</i>	2,3 <i>0,2</i>	2,4 <i>0,3</i>	2,4 <i>0,1</i>	1,9 <i>0,2</i>
SiO ₂	71,2 <i>0,9</i>	72,5 <i>0,2</i>	70,3 <i>1,3</i>	69,4 <i>0,9</i>	69,9 <i>0,9</i>	73,1 <i>0,5</i>
SO ₃	0,4 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,2</i>
K ₂ O	0,6 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,1</i>	0,7 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,1</i>
CaO	6,8 <i>0,4</i>	8,5 <i>0,3</i>	8,7 <i>0,2</i>	7,8 <i>0,2</i>	9,5 <i>0,1</i>	9,3 <i>0,3</i>
MnO	0,0 <i>0,0</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,0</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,1</i>
Fe ₂ O ₃	0,9 <i>0,2</i>	1,2 <i>0,3</i>	0,8 <i>0,3</i>	0,8 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,1</i>	1,1 <i>0,1</i>
CuO	0,0 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,1 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>
Sb ₂ O ₃	2,1 <i>0,6</i>	4,2 <i>0,27</i>	1,8 <i>0,64</i>	2,7 <i>0,4</i>	2,3 <i>0,5</i>	2,6 <i>0,31</i>

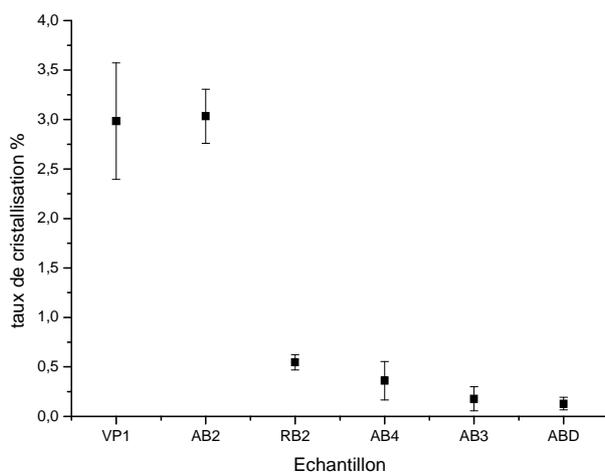


Figure 166 Evaluation du taux de cristallisation dans chaque échantillon de tesselle romaine étudié.

Tableau 80 Composition chimique des cristaux de CaSb_2O_6 obtenues par analyses EDX dans les tesselles de mosaïque romaines rose et bleues (%pds). Le rapport $\text{CaO} / \text{Sb}_2\text{O}_3 = 0,18$ est caractéristique de la forme CaSb_2O_6 .

Couleur	Rose		Bleu		Moyenne
Echantillons	N = 1		N = 5		
Na_2O	0,8	$\pm 0,34$	0,84	$\pm 0,3$	0,83 $\pm 0,27$
SiO_2	1,76	$\pm 1,05$	3,16	$\pm 1,95$	2,92 $\pm 1,83$
CaO	14,91	$\pm 0,56$	14,91	$\pm 0,48$	14,91 $\pm 0,43$
Sb_2O_3	82,39	$\pm 1,55$	80,15	$\pm 2,4$	80,53 $\pm 2,33$
$\text{CaO} / \text{Sb}_2\text{O}_3$	0,18	$\pm 0,36$	0,19	$\pm 0,01$	0,19 $\pm 0,01$

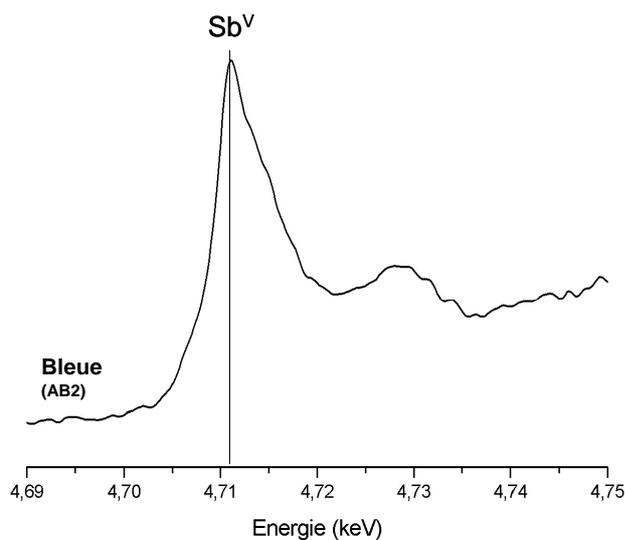


Figure 167 Spectres $\mu\text{-XANES}$ au seuil SbL_1 obtenus dans un cristal d'antimoniote de calcium CaSb_2O_6 de la tesselle romaine bleue (AB2).

Annexe 35 : Les tesselles turquoise de mosaïque romaines d'Aquilée et de Rome

Tableau 81 Compositions chimiques globales et celles des matrices vitreuses des tesselles de mosaïque romaines turquoise. Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).

Couleur	AB1		RB1	
	Globale	Matrice	Globale	Matrice
Na₂O	18,2 <i>0,3</i>	14,9 <i>0,1</i>	17,6 <i>0,6</i>	14,3 <i>0,7</i>
MgO	0,6 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,2</i>
Al₂O₃	1,2 <i>0,2</i>	1,4 <i>0,2</i>	2,2 <i>0,2</i>	3,6 <i>2,2</i>
SiO₂	66,1 <i>0,6</i>	70,4 <i>0,2</i>	63,5 <i>1,2</i>	69,2 <i>0,8</i>
SO₃	0,4 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,4 <i>0,1</i>
K₂O	0,6 <i>0,0</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,0</i>	0,7 <i>0,1</i>
CaO	4,9 <i>0,2</i>	5,1 <i>0,2</i>	4,2 <i>0,1</i>	3,5 <i>0,6</i>
MnO	nd	nd	nd	nd
Fe₂O₃	0,7 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,1</i>
CuO	3,5 <i>0,4</i>	4,1 <i>0,4</i>	3,8 <i>0,2</i>	3,5 <i>0,5</i>
SnO₂	nd	0,3 <i>0,1</i>	nd	0,3 <i>0,1</i>
Sb₂O₃	3,5 <i>0,5</i>	1,6 <i>0,26</i>	4,6 <i>0,7</i>	1,5 <i>0,48</i>
PbO	nd	0,8 <i>0,3</i>	nd	0,5 <i>0,6</i>

Tableau 82 Compositions chimiques des cristaux d'antimoniates de calcium obtenues par analyses EDX dans les agrégats des tesselles de mosaïque turquoise AB1 et RB1 (%pds).

	AB1		RB1		Moyenne	
Na₂O	7,1	± 0,54	6,14	± 2,06	6,62	± 0,68
SiO₂	0,8	± 0,32	2,2	± 1,3	1,5	± 0,99
SO₃	0,42	± 0,21	0,44	± 0,39	0,43	± 0,02
CaO	8,39	± 0,37	6,12	± 1,44	7,25	± 1,6
Sb₂O₃	82,54	± 1,28	81,64	± 2,17	82,09	± 0,64

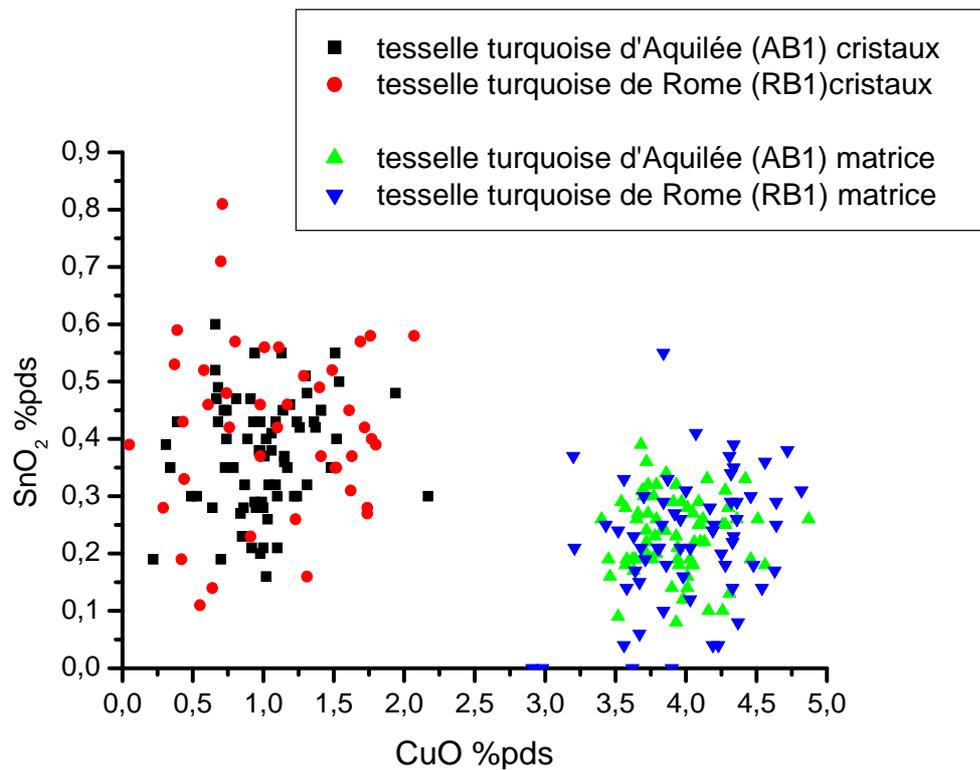


Figure 168 Teneurs en CuO et SnO₂ dans les cristaux et les matrices vitreuses des tesselles de mosaïque romaines d'Aquilée et de Rome (%pds, microsonde électronique).

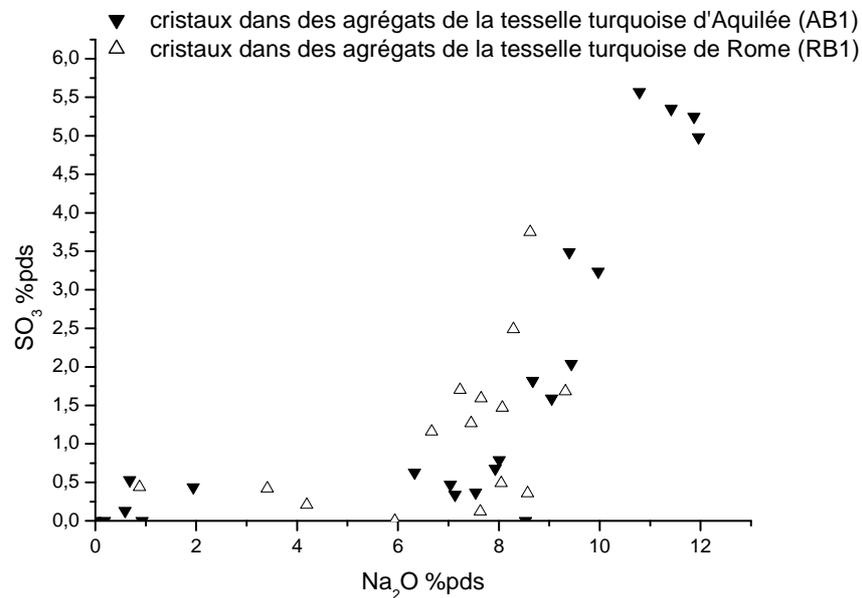


Figure 169 Evolution des teneurs en soufre et sodium dans les agrégats de cristaux d'antimoniates de calcium dans les tesselles turquoise romaines AB1 et RB1.

Annexe 36: Les verres filés dits « de Nevers »

Tableau 83 Compositions chimiques globales des verres filés dits « de Nevers ». Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).

	Nw76B	Nw70	Nw77	Nw69	Nw75a	Nw50	Nw75c
Na₂O	6,9 <i>0,1</i>	6,3 <i>0,3</i>	9,2 <i>0,4</i>	6,6 <i>0,2</i>	6,8 <i>0,3</i>	3,5 <i>0,2</i>	6,4 <i>0,4</i>
MgO	3,1 <i>0,2</i>	2,3 <i>0,2</i>	2,5 <i>0,2</i>	2,2 <i>0,1</i>	2,4 <i>0,3</i>	1,6 <i>0,1</i>	1,9 <i>0,1</i>
Al₂O₃	1,2 <i>0,2</i>	0,9 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,7 <i>0,3</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,1 <i>0,1</i>
SiO₂	57,5 <i>1,2</i>	58,2 <i>1,2</i>	56,9 <i>0,5</i>	56,3 <i>0,1</i>	60,4 <i>4,3</i>	63,3 <i>1,1</i>	54,2 <i>1,6</i>
SO₃	0,5 <i>0,3</i>	0,7 <i>0,3</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,4</i>	0,4 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,4</i>
Cl	0,0 <i>0,0</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,0</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,0</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>
K₂O	9,4 <i>0,7</i>	11,1 <i>0,3</i>	10,6 <i>0,0</i>	11,8 <i>0,0</i>	8,8 <i>0,9</i>	12,5 <i>0,3</i>	11,6 <i>0,2</i>
CaO	9,7 <i>0,4</i>	7,8 <i>0,2</i>	10,1 <i>0,1</i>	10,1 <i>0,2</i>	7,0 <i>0,4</i>	5,9 <i>0,1</i>	9,4 <i>0,1</i>
MnO	0,0 <i>0,0</i>	0,0 <i>0,0</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,5</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,2</i>
Fe₂O₃	0,5 <i>0,3</i>	0,5 <i>0,1</i>	1,0 <i>0,1</i>	0,3 <i>0,1</i>	3,3 <i>5,4</i>	0,9 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,1</i>
Sb₂O₃	8,0 <i>0,8</i>	5,7 <i>1,1</i>	6,3 <i>0,4</i>	5,2 <i>0,4</i>	6,9 <i>0,4</i>	7,2 <i>0,8</i>	5,5 <i>0,8</i>
PbO	3,1 <i>1,7</i>	5,9 <i>0,8</i>	1,2 <i>0,1</i>	5,8 <i>0,5</i>	2,1 <i>0,2</i>	3,6 <i>0,7</i>	8,5 <i>0,5</i>

Tableau 84 Compositions chimiques des matrices vitreuses des verres filés dits « de Nevers ». Les écarts-types sont indiqués en italique (%pds, EDX).

	Nw76B	Nw70	Nw77	Nw69	Nw75a	Nw50	Nw75c
Na₂O	6,7 <i>0,4</i>	6,0 <i>0,3</i>	6,7 <i>1,4</i>	5,4 <i>0,7</i>	5,4 <i>0,2</i>	2,8 <i>0,2</i>	5,9 <i>0,7</i>
MgO	3,6 <i>0,3</i>	2,7 <i>0,1</i>	2,3 <i>0,4</i>	2,2 <i>0,1</i>	2,5 <i>0,2</i>	1,6 <i>0,1</i>	2,0 <i>0,2</i>
Al₂O₃	1,2 <i>0,1</i>	0,9 <i>0,2</i>	0,5 <i>0,2</i>	0,2 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,1 <i>0,2</i>
SiO₂	58,6 <i>1,5</i>	62,0 <i>1,0</i>	60,5 <i>1,5</i>	59,5 <i>0,6</i>	66,2 <i>2,3</i>	66,6 <i>0,9</i>	57,4 <i>1,1</i>
SO₃	0,4 <i>0,2</i>	0,7 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,2</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,4</i>
Cl	0,0 <i>0,0</i>	0,3 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,0</i>	0,6 <i>0,1</i>	0,5 <i>0,1</i>	0,2 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,1</i>
K₂O	10,7 <i>0,6</i>	11,4 <i>0,3</i>	10,7 <i>0,5</i>	11,5 <i>0,1</i>	9,0 <i>0,5</i>	12,4 <i>0,3</i>	11,3 <i>0,3</i>
CaO	8,9 <i>0,5</i>	7,4 <i>1,2</i>	9,5 <i>0,4</i>	9,8 <i>0,3</i>	6,4 <i>0,6</i>	5,6 <i>0,2</i>	8,7 <i>0,2</i>
Fe₂O₃	0,7 <i>0,1</i>	0,6 <i>0,3</i>	0,7 <i>0,1</i>	0,4 <i>0,1</i>	0,9 <i>0,2</i>	0,8 <i>0,2</i>	0,6 <i>0,3</i>
Sb₂O₃	5,2 <i>1,9</i>	2,8 <i>0,2</i>	4,1 <i>0,3</i>	3,9 <i>0,9</i>	5,1 <i>2,3</i>	5,7 <i>0,4</i>	3,8 <i>0,7</i>
PbO	3,6 <i>1,1</i>	4,9 <i>3,3</i>	2,8 <i>3,0</i>	5,7 <i>0,1</i>	2,2 <i>0,5</i>	3,2 <i>1,0</i>	8,6 <i>0,4</i>

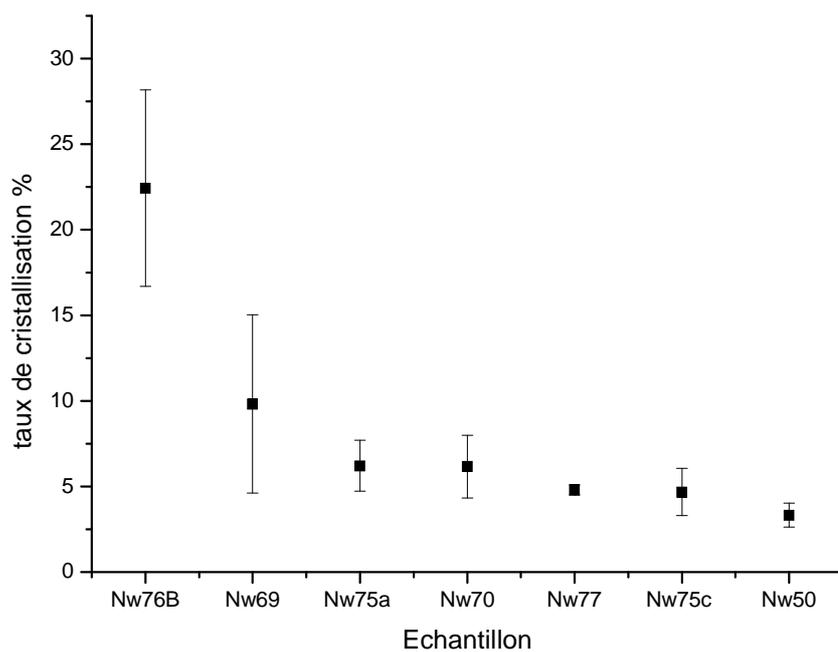


Figure 170 Evolution du taux de cristallisation dans les échantillons de verres blancs dits de Nevers

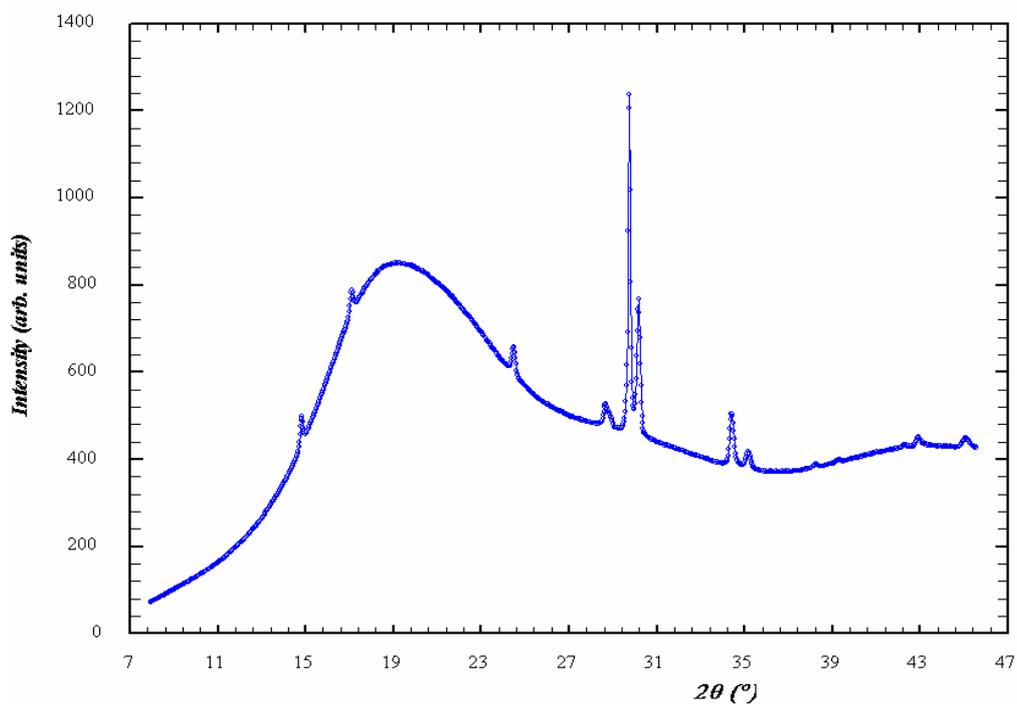


Figure 171 Diffractogramme obtenu par μ -DRX d'un verre filé blanc dit «de Nevers» (NW77). En bleu sont marquées les positions des raies de diffraction de la phase $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$.

Tableau 85 Compositions chimiques des cristaux de $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ obtenues par analyses EDX dans les verres filés blancs dits «de Nevers» (%pds).

Couleur	Blanc	
Nb échantillons	N = 7	
Nb d'analyses	~ 40	
Na_2O	0,3	$\pm 0,2$
SiO_2	2,5	$\pm 2,3$
K_2O	0,5	$\pm 0,4$
CaO	24,8	$\pm 0,5$
Sb_2O_3	69,6	$\pm 2,9$
PbO	1,7	$\pm 0,6$

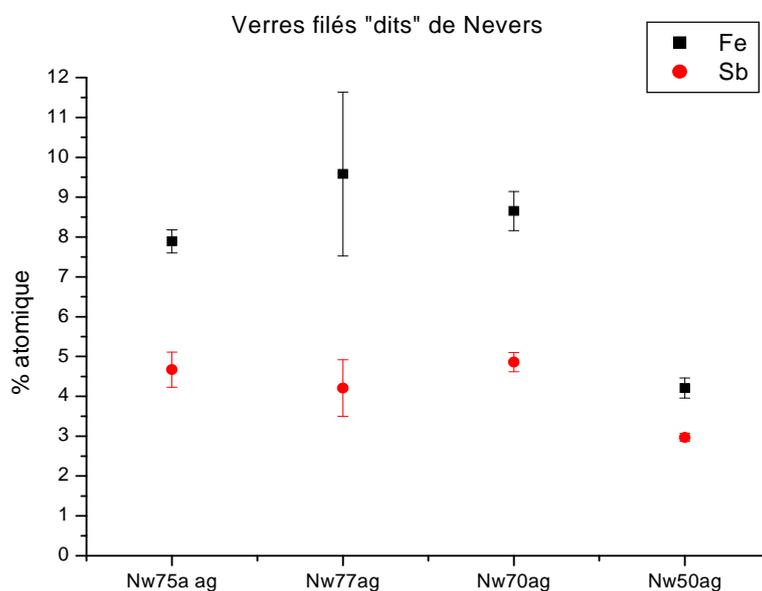


Figure 172 Teneurs en éléments à valence mixte Fe et Sb présents dans les verres filés dits « de Nevers » (% atomique).